

## Tesis de Posgrado

# Estudio experimental de la influencia de los torbellinos controlados en el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica

Español, Carlos Esteban

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Español, Carlos Esteban. (1957). Estudio experimental de la influencia de los torbellinos controlados en el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0953\\_Espanol.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0953_Espanol.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Español, Carlos Esteban. "Estudio experimental de la influencia de los torbellinos controlados en el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0953\\_Espanol.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0953_Espanol.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

I-19.3

Res. 373

50

# FORMA

Se estudia experimentalmente cual es el efecto que la introducción de torbellinos controlados tiene sobre el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica, debido a que en la literatura respectiva es este un problema en discusión pues, si bien la teoría del funcionamiento de las columnas de Clusius y Dickel supone que el flujo de corriente es estrictamente laminar y se admite que el alejamiento de estas condiciones de trabajo origina una disminución del factor de separación de la columna, algunos trabajos experimentales recientes indican que la existencia de torbellinos localizados mejora el rendimiento de la columna en cuanto se obtienen mayores factores de separación y menores tiempos de régimen.

Con este objeto se estudia la separación de argón y anhídrido carbónico en una columna de termodifusión del tipo de filamento caliente de una longitud efectiva de 190 cm.

El filamento caliente ( $T = 720 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ) es de nicrom de 0,3 mm de diámetro y la pared fría está constituida por un tubo de vidrio pirex de 10 mm de diámetro interno.

Para la medición continua de las concentraciones de los componentes de la mezcla gaseosa en ambos extremos de la columna se utilizan "carterómetros" que forman parte de un puente de Wheatstone. El desequilibrio que se origina en el puente se registra en un Speedomax - Tipo G - Leeds Northrup. Co de 10 m.V. de escala total y del gráfico se deduce el tiempo de régimen de la columna.

Las abundancias de ambos componentes en las muestras obtenidas en el pie y en la cabeza de la columna se miden por espectrometría de masa. Se utiliza el espectrómetro de masa analítico modelo Itelectrónica Sp. 21-C de la C.B.F.A.

Se realiza un cálculo previo del factor de separación obtenible en una columna con las características de la utilizada y para los gases citados en las condiciones de la experiencia, siguiendo los siguientes pasos:

- 1- En base a la concordancia de los valores experimentales de las constantes físicas de los gases con los que resultan utilizando las expresiones particulares de los mismos para cada modelo, se asigna a ambos el modelo de potencial Leonard-Jones (12-6).
- 2- Se calculan los valores de las constantes físicas del gas (densidad,

# FOFNA

coeficiente de difusión, viscosidad y coeficiente de difusión térmica) a la temperatura de la pared fría,  $T = 300^{\circ}\text{K}$ , según el modelo elegido.

- 3- Con estos valores y utilizando las fórmulas dadas por Jones y Furry ( Review of Modern Physics 18-171-1946 ) para el cálculo del factor de separación de una columna del tipo cilíndrico extremo, como es nuestro caso, resulta  $q = 4,68$  para la presión de una atmósfera.

Los torbellinos se producen mediante la introducción de espaciadores en forma de espiral, intercalados a distancias variables a lo largo de la columna. Como es necesario comparar los valores de los factores de separación óptimos para cada una de las condiciones experimentales, se determinan los mismos variando la presión.

Del estudio experimental realizado se obtienen las siguientes conclusiones:

- 1- la introducción de torbellinos disminuye el factor de separación de la columna, siguiendo aproximadamente una ley del tipo  $q = e^{-\frac{2A}{L - n\alpha}}$  donde  $n$  es el número de espaciadores,  $L$  la longitud de la columna,  $A$  y  $\alpha$  constantes.
- 2- dicha introducción no modifica apreciablemente el tiempo de régimen de la misma.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

Estudio experimental de la influencia de los torbellinos controlados en el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica.

CARLOS E. ESPAÑOL

TESIS! 050

(Tesis para optar al título de doctor en química)

- Año 1957 - •

240

A MIS PADRES

**Agradezco a todos aquellos que han hecho posible este trabajo, especialmente al doctor Juan A. Me Millan, padrino de tesis, al ingeniero Enrique Silberman y al profesor Carlos R. Carjuna.**

FOTON-BA.  
I N D I C E

1. Consideraciones generales.....	1
2. El fenómeno de difusión térmica:	
a) reseña histórica.....	2
b) introducción teórica.....	3
3. La columna de Clusius - Dickel.....	12
4. Objeto de la experiencia.....	25
5. Descripción del aparato utilizado.....	28
6. Cálculo teórico de la columna:	
Elección del modelo molecular.....	31
Cálculo de las constantes físicas de la mezcla gaseosa...	33
Cálculo del factor de separación de la columna.....	38
7. Resultados experimentales.....	41
8. Conclusiones.....	44



## CONSIDERACIONES GENERALES

Este trabajo se realizó como consecuencia de la necesidad de obtener trifluoruro de boro enriquecido en  $B^{10}$  para la fabricación de contadores de neutrones.

Para la construcción de la planta debía saberse:

- 1) si se trabajaba en régimen laminar o turbulento pues en la literatura respectiva es éste un problema en discusión, como se indica más adelante.
- 2) si se realizaba la asociación en serie-paralelo de las unidades según el método clásico de tubos de convección o mediante el método bascular propiciado por Clusius <sup>(1)</sup>, que ofrecería la ventaja de tener una menor masa muerta y un menor consumo de energía.

Fué para decidir el primer punto que se iniciaron estas experiencias,

En vez de utilizar trifluoruro de boro que se hidroliza con facilidad y es corrosivo se optó por trabajar con una mezcla que no ofreciera estos inconvenientes y que tuviera la ventaja de llegar a su estado de equilibrio en un tiempo breve.

---

(1) XIII th International Congress of Pure and Applied Chemistry - Stockholm, Upsala - Julio - Agosto 1953.

RESEÑA HISTÓRICA

La existencia de la difusión térmica fué observada originalmente en soluciones acuosas de sólidos en líquidos. En 1856 Ludwig describió una experiencia en la cual observó que en el seno de una solución acuosa de sulfato de sodio contenida en un tubo con forma de " U ", una de cuyas ramas estaba calentada con agua hirviente y la otra enfriada con hielo, se originó una mayor concentración de la sal en la rama fría. Con posterioridad, Soret (1879-81) realizó trabajos similares manteniendo durante 55 días un gradiente de temperatura entre los extremos de un tubo recto vertical que contenía soluciones acuosas de diferentes sales, arribando a las siguientes conclusiones:

- 1) la concentración del soluto aumentó en el extremo frío.
- 2) la separación aumentó con la concentración inicial.
- 3) para los cloruros alcalinos la separación fué tanto mayor cuanto mayor era el peso molecular.

Una explicación teórica del fenómeno fué intentada por Van't Hoff (1887): suponiendo una presión osmótica,  $p = cRT$ , constante, en el seno de la solución, debe ser la concentración del soluto mayor en la región fría, lo cual concuerda cualitativamente con los resultados experimentales.

La difusión térmica en gases, por el contrario, fué prevista teórica e independientemente por Enskog (1911, 1912, 1917) y por Chapman (1912, 1916, 1917) y, comprobada experimentalmente por Chapman y Dootson en 1917 quienes observaron que, efectivamente, la introducción de un gradiente de temperaturas en el seno de una mezcla gaseosa homogénea origina la aparición de un gradiente de concentraciones. Trabajando con una mezcla de partes iguales de anhídrido carbónico e hidrógeno contenida en un tubo recto con bulbos en ambas extremidades mantenidos a diferentes temperaturas, lograron un enriquecimiento de hidrógeno en el bulbo más caliente (200°C) de aproximadamente un 2 a 3 % del valor original.

INTRODUCCION TEORICA

La ecuación general de la difusión para una mezcla binaria (1) es:

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_2 = - \frac{1}{N(1-N)} \cdot D_{12} \left[ \text{grad } N + \frac{n_1 n_2 (m_2 - m_1)}{n \rho} \cdot \text{grad } \ln p - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} (F_1 - F_2) + \frac{D_T}{D_{12}} \text{grad } \ln T \right]$$

donde:

$\bar{V}_1; \bar{V}_2$  : velocidad media de las dos especies moleculares.

$N$  : fracción molar del componente más pesado.

$(1-N)$  : " " " " " liviano.

$n_1; n_2$  : número de moléculas de cada especie por unidad de volumen.

$m_1; m_2$  : masas moleculares.

$\rho_1 = n_1 m_1; \rho_2 = n_2 m_2$  densidades parciales de cada uno de los componentes gaseosos.  $\rho = \rho_1 + \rho_2$

$p$  : presión

$F$  : fuerzas exteriores al sistema.

$D_{12}$  : coeficiente de difusión ordinaria.

$D_T$  : coeficiente de difusión térmica.

$$\text{grad } \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} = \bar{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \bar{j} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \bar{k} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (\text{donde } \phi \text{ es un escalar:}$$

concentración, temperatura, presión )

Es decir, que la velocidad de difusión es función de la no homogeneidad de la mezcla en cuanto a la distribución de composiciones, presiones y temperatura, como así también, de la diferencia de efectos acelerativos que las fuerzas exteriores originan sobre cada clase de partículas.

Los coeficientes de difusión ordinaria y térmica son funciones de las concentraciones, masas relativas y naturaleza de las fuerzas de interacción de ambas clases de moléculas.

(1) S. Chapman y T. G. Cowling - The Mathematical theory of non uniform gases - Cambridge 1952 - Pág. 244.

Para una mezcla binaria, de fracciones molares  $N$  y  $(1-N)$ , a presión uniforme, sobre la cual no actúan fuerzas exteriores, pero sí existe un gradiente de temperatura, resulta, llamando  $k_T$  (relación de difusión térmica) a la razón  $D_T / D_{12}$ .

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_2 = - \frac{D_{12}}{N(1-N)} \left[ \text{grad } N + k_T \text{ grad } \ln T \right] \quad (1)$$

Cada uno de los sumandos del corchete representa, respectivamente, la contribución a la difusión del gradiente de concentración y del gradiente de temperatura.

En el equilibrio,  $\bar{V}_1 - \bar{V}_2 = 0$ , de donde

$$\text{grad } N = - k_T \text{ grad } \ln T \quad (2)$$

o sea que la existencia de un gradiente de temperatura origina en el seno de la mezcla gaseosa la aparición de un gradiente de concentración. Si  $k_T$  es constante resultará para dos temperaturas  $T'$  y  $T$  siendo  $T' > T$

$$N' - N = S = - k_T \ln \frac{T'}{T}$$

Esta diferencia de concentraciones existente, por ejemplo, entre las mezclas de gases de los bulbos de la experiencia anteriormente descrita, puede determinarse experimentalmente y de allí calcular el valor de la constante  $k_T$  para una determinada mezcla gaseosa.

Los resultados experimentales obtenidos, en concordancia con la teoría indican que la separación  $S = N' - N$  es función:

- 1- de la relación de masas y diámetros de las dos clases de moléculas, aumentando cuando estas relaciones aumentan.
- 2- de la temperatura siendo proporcional al  $\ln \frac{T'}{T}$
- 3- de las fuerzas intermoleculares, principalmente de las existentes entre moléculas distintas.
- 4- de la proporción relativa de ambos componentes, siendo la separación máxima cuando  $N = 0.5$

Mientras el coeficiente de difusión ordinaria  $D_{12}$  es en primera aproximación independiente de las concentraciones, el coeficiente de difusión térmica  $D_T$  es proporcional al producto de las concentraciones en forma tal que  $k_T$  tiende a cero cuando la concentración de uno de

los componentes del sistema tiende a cero. Esta fuerte dependencia de  $k_T$  con  $N$  obliga a introducir la llamada constante de difusión térmica definida por:

$$\alpha = \frac{k_T}{N(1-N)}$$

que es independiente de la presión como así también, en primera aproximación, de las concentraciones en el caso de isótopos y de la temperatura en ciertos modelos moleculares simples. La experiencia indica la existencia de una dependencia de  $\alpha$  con la temperatura lo que se explica teóricamente con la admisión de modelos moleculares más complejos. A pesar de ello, la introducción del factor  $\alpha$  por Furry, Jones y Onsager tiene importancia por que varía menos que  $k_T$  en función de la composición.

Introduciendo  $\alpha$  en la (2), resulta:

$$\text{grad } N = - \alpha N(1-N) \text{ grad } \ln T \quad (3)$$

cuya integración conduce a:

$$\frac{N}{1-N} = C \cdot T^{-\alpha} \quad \text{donde } C = \text{constante.}$$

Llamando  $R$ , relación de abundancias, a las relaciones  $N/1-N$ . Se define el factor de separación  $q$  como el cociente de las relaciones de abundancias en la zona más concentrada y menos concentrada.

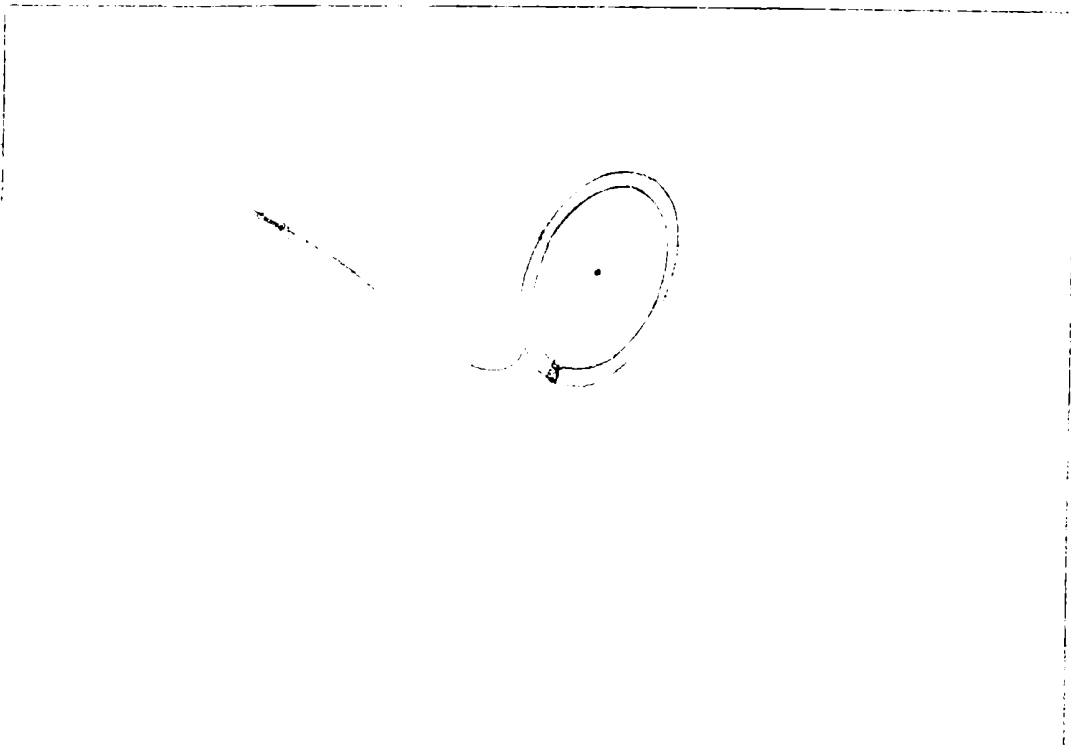
$$\begin{aligned} q &= \frac{R}{R'} = \frac{N/1-N}{N'/1-N'} = \left\{ \frac{T'}{T} \right\}^\alpha = \\ &= \exp \left[ \alpha \ln \frac{T'}{T} \right] \approx 1 + \alpha \ln \frac{T'}{T} \approx 1 + \alpha \frac{\Delta T}{\bar{T}} \end{aligned}$$

donde  $\bar{T}$  es la media aritmética de las temperaturas  $T'$  y  $T$  que corresponden a la zona caliente y fría, respectivamente.

#### Valor teórico de la constante de difusión térmica

Del estudio teórico de los gases en "estado no uniforme" surge que la expresión de la constante de difusión térmica  $\alpha$ , como así también la de los demás coeficientes de transporte ( viscosidad, difusión, conductividad térmica ) están dadas en función de una o más integrales ( integrales de colisión ), las cuales son funciones a su vez de los parámetros que determinan una colisión molecular: la velocidad relativa

g de una molécula respecto de la otra, el ángulo de deflexión  $\chi$  dependiente de la velocidad relativa y de la distancia  $b$  entre una molécula y la dirección de la otra.



Así resulta que el coeficiente de difusión térmica está dado en primera aproximación (1) por:

$$[\alpha]_1 = 5 (C-1) \frac{S_1 N - S_2 (1-N)}{Q_1 N^2 + Q_2 (1-N)^2 + Q_{12} N(1-N)} \quad (4)$$

en donde:

$$S_1 = M_1 E_1 - 4 A M_1 M_2 - 3 M_2 (M_1 - M_2)$$

$$Q_1 = E_1 \left[ C M_2^2 + (5-4B) M_1^2 + 8 M_1 M_2 A \right]$$

$$Q_{12} = 3 (M_1 - M_2)^2 (5-4B) + 4 M_1 M_2 A (11-4B) + 2 E_1 E_2$$

$S_2$  y  $Q_2$  se obtienen permutando los índices de  $S_1$  y  $Q_1$

$$M_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} ; M_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} ; M = M_2 - M_1 \text{ es la diferencia frac-}$$

cional de masas.

A, B y C son relaciones entre los integrales de colisión que son sólo funciones de T y de las interacciones entre moléculas diferentes.

(1) K.E.Grew and T.L. Ibbs - Thermal Diffusion in Gases - Cambridge - 1952 - pág.27.

$$A = \frac{\Omega_{12}^{(2)}(2)}{5 \Omega_{12}^{(1)}(1)} \quad B = \frac{5 \Omega_{12}^{(2)}(2) - \Omega_{12}^{(1)}(3)}{5 \Omega_{12}^{(1)}(1)} \quad C = \frac{2 \Omega_{12}^{(1)}(2)}{5 \Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

$E_1$  y  $E_2$ , son también relaciones entre las integrales de colisión y son funciones de  $T$  y de todas las interacciones entre moléculas, 1-1, 1-2 y 2-2 donde con 1, 2 se indican las diferentes clases de moléculas.

$$E_1 = \frac{2 \Omega_1^{(2)}(2)}{5 (1-M) \Omega_{12}^{(1)}(1)} \quad E_2 = \frac{2 \Omega_2^{(2)}(2)}{5 (1+M) \Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

y los integrales de colisión, son del tipo

$$\Omega_{12}^{(l)}(r) = \pi^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\gamma^2} \gamma^{2r+2} \phi^{(l)} d\gamma$$

en donde:

$$\gamma = \left[ \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2) 2kT} \right]^{1/2} \cdot g; \quad \phi^{(l)} = \int (1 - \cos^l \alpha) g b \cdot db$$

$\underline{l}$  y  $\underline{r}$  son enteros pequeños.

La solución de estas integrales, en la cual radica la dificultad del problema, sólo puede ser intentada cuando se conoce la naturaleza de las fuerzas de interacciones moleculares y solamente se han dado soluciones para los casos de interacciones que siguen leyes sencillas. Valores de las relaciones  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $E_1$  y  $E_2$  para los diferentes modelos moleculares se encuentran tabulados y graficados.

En el caso de moléculas isotópicas, en el cual la misma ley de fuerzas rige para todas las interacciones moleculares, el problema se simplifica y aún en el caso en que la mezcla no es isotópica, pero la diferencia fraccional de masas es pequeña, puede desarrollarse la expresión (4) en una serie de potencias de  $M$ , resultando en primera aproximación (1)

$$[\alpha]_1 = M \cdot 5(C-1) \frac{3(1 + \frac{1}{A})}{(11 - 4B + 8A)} \cdot \left[ 1 - \gamma^M (N - (1-N)) \right]$$

donde: 
$$\gamma = \frac{3(1 - \frac{1}{2}A)}{2(1 + A)} - \frac{2(1 + 4B)}{(11 - 4B + 8A)}$$

(1) S. Chapman Proc. Roy. Soc. A, 177, 38.

Algunos casos de modelos moleculares sencillos para los cuales se han dado soluciones son los siguientes:

1- Modelo de esferas rígidas: en el cual la fuerza es nula o de repulsión infinita si la distancia que separa las moléculas es mayor o igual que la suma de los radios de las mismas, respectivamente.

Los valores de las relaciones A, B, C, E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> han sido dada por Chapman y Cowling.

$$A = \frac{2}{5} ; B = \frac{3}{5} ; C = \frac{6}{5} ; E_1 = \frac{16}{5(1-M)^{\frac{1}{2}}} \cdot \Sigma_1^2 ; E_2 = \frac{16}{5(1-M)^{\frac{1}{2}}} \cdot \Sigma_2^2$$

donde:  $\Sigma_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2} \quad \Sigma_2 = \frac{G_2}{G_1 + G_2} \quad \Sigma = \Sigma_1 - \Sigma_2$

La constante de difusión térmica  $[\alpha]_1$ , resulta:

- 1- función de la diferencia fraccional de diámetros moleculares.
- 2- independiente de la temperatura.
- 3- el valor máximo con respecto al que resulta para cualquier otro modelo molecular.
- 4- para mezcla de moléculas de aproximadamente el mismo diámetro y la misma masa.

$$[\alpha]_1 = \frac{105}{118} \cdot M$$

2- Modelo de potencia inversa: en el cual las fuerzas intermoleculares son de repulsión y varían en relación inversa a la potencia  $\nu$ -ésima de la distancia entre ambas, o sea:

$$F = K r^{-\nu}$$

donde K es la constante de fuerza y  $\nu$  el índice de fuerza.

Jones y Furry <sup>(1)</sup> determinaron el primer término del desarrollo en serie que da el valor de  $\alpha$ , para moléculas isotópicas llegando a la expresión.

$$[\alpha]_1 = \frac{105}{118} M \frac{\nu - 5}{\nu - 1} \cdot c(\nu)$$

donde C ( $\nu$ ) es una función donde intervienen las integrales de colisión  $\mathcal{K}$  que ha sido tabulada para valores de  $\nu$  comprendidos entre 3 y 15

(1) R. Clark Jones - W.H.Furry - Phys. Rev. 57 - 547 (L) (1940).



y para  $\nu = \infty$ . En este último caso  $C(\nu) = 1$  y en todos los casos es positiva. En este modelo, la constante de difusión térmica, resulta:

- 1- independiente de la temperatura.
- 2- nulo para moléculas maxwellianas ( $\nu = 5$ ). Lo cual explica que el fenómeno de difusión térmica no fuera predicho por Maxwell.
- 3- positivo para valores de  $\nu > 5$  y negativo para  $\nu < 5$  lo cual permite prever en que zona se acumulará el isótopo pesado o liviano.
- 4- igual al correspondiente a esferas rígidas de igual diámetro para  $\nu \rightarrow \infty$

### 3- Modelos con campos atractivos y repulsivos.

a) Modelo de Sutherland: considera a la molécula como rígida y además sometida a un campo de atracción del tipo  $F = M r^{-\nu}$  llegando a una expresión de  $\alpha$  que tiene en cuenta su variación con la temperatura. (1)

$$\alpha = \frac{105}{118} M \frac{1 - 0,9679 C/T}{1 + C/T} \cdot \frac{1 + 0,9771 C/T}{1 + 0,9110 C/T}$$

donde C es la constante que aparece en la ecuación de Sutherland para la variación de la viscosidad con la temperatura.

$$\eta \propto T^{\frac{1}{2}} / (1 + C/T)$$

b) Modelo de Lenard - Jones: en este modelo la fuerza entre dos moléculas es la resultante de la superposición de un campo de fuerzas atractivo y otro repulsivo.

$$F = M r^{-\nu} - M' r^{-\nu'}$$

Jones en 1941 consideró el caso  $\nu = 9$  y  $\nu' = 5$  y Hirsch Feldes, Bird y Spatz en 1948 trataron el caso  $\nu = 13$  y  $\nu' = 7$  usando la expresión de la energía potencial de interacción.

$$\psi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

(1) R. Clark Jones. Phys. Rev. 58, 111 (1940).

Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  (que tienen las dimensiones de una longitud y de una energía, respectivamente) son constantes características de cada especie molecular. A grandes distancias ( $r \gg \sigma$ ) el campo atractivo es dominante y las moléculas se atraen con una fuerza inversamente proporcional a la séptima potencia de la distancia.

Inversamente a distancias pequeñas ( $r \ll \sigma$ ) es predominante la componente repulsiva del campo y las moléculas se repelen con fuerzas proporcionales a décimo-tercer potencia de la distancia. Para  $r = \sigma$  la energía potencial es cero o sea,  $\sigma$  es la distancia a la cual las energías potenciales de repulsión y atracción del campo se igualan y  $4\epsilon$  es el valor de cada una de las energías a esta distancia. El parámetro  $\epsilon$  es la máxima energía de atracción de las dos moléculas, la cual corresponde a la distancia  $r = 2^{1/6} \sigma$

Valores de las integrales de colisión y de las relaciones  $A, B, C$  entre las mismas calculadas en función de  $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$  desde  $T^* = 0,30$  a  $T^* = 400$ , con las cuales se pueden obtener los coeficientes de transporte, han sido dadas por Hirsch, Felder, Bird y Spatz para el modelo de potencial L.5(12-6).

El cálculo de  $\alpha$  para distintas temperaturas, tanto en el modelo L.5 (12-6) como en el L.5 (8-4) muestra una inversión del signo de  $\alpha$  en un dado entorno de temperatura, lo cual explica el hecho experimental observado en el trabajo de Watson y Woernly que se cita más adelante.

c) Modelo de pozo cuadrado de potencial: representa una esfera rígida de diámetro  $\sigma$  rodeada de un campo atractivo de intensidad  $\epsilon$  que se extiende hasta la distancia  $R_\sigma$

Existen otros modelos moleculares más complejos como los de potencial Buckingham, Buckingham-Corner, Kihara, Keesom, Stockmayer que presentan mayores dificultades matemáticas en su tratamiento y para los cuales no se han hallado las expresiones de los coeficientes de transporte que son los necesarios en este trabajo.

El cuadro siguiente da la representación gráfica de las funciones potenciales de los modelos citados:



LA COLUMNA DE CLUSIUS-DICKEL

La difusión térmica como proceso físico para la separación de una mezcla de gases o para la separación de isótopos sólo tuvo lugar en 1938 cuando Clusius y Dickel demostraron que la introducción de corrientes de convección convenientes en la masa gaseosa sometida a un gradiente de temperatura permitían obtener factores de separación muchísimo mayores que los obtenidos con el método de los dos balones. En efecto, utilizando una columna de separación de 36 metros obtuvieron un factor de separación del orden de 4.000 en la separación de  $\text{HCl}^{35}$  de  $\text{HCl}^{37}$ , mientras que el obtenido en el aparato de una sola etapa (método de los balones) era 1,01. O sea que la columna en su totalidad equivalía a 800 etapas simples.

La columna de Clusius y Dickel consiste en un largo tubo colocado verticalmente, refrigerado exteriormente mediante una corriente de agua y teniendo en su eje un filamento que es calentado mediante el pasaje de corriente eléctrica. Se establece de esta manera un gradiente de temperaturas radial que origina, primero, difusión térmica en la dirección del gradiente y, segundo, corrientes de convección axiales, el gas sube en la zona caliente cercana al filamento y baja por las paredes frías del tubo. Como generalmente en el proceso de difusión térmica el componente liviano se acumula en la zona caliente (1), resulta en definitiva que como consecuencia de estos dos fenómenos la cabeza de la columna se enriquece en el componente más liviano y el pie de la misma en el componente más pesado. Es evidente que la aparición de gradientes de concentración transversales y longitudinales originará fenómenos de difusión ordinaria que se oponen a este enriquecimiento, y, como consecuencia de estos efectos antagónicos, el enriquecimiento tiene un límite que depende tanto de las características de las columnas, como de las características físicas del gas o mezcla gaseosa en estudio.

---

(1) Watson y Woernly (1943) encontraron que a temperaturas inferiores a 293° Kelvin el  $\text{N}^{15}$   $\text{H}_3$  se concentra en la zona caliente, mientras que a temperaturas superiores sucede a la inversa.

Teoría del funcionamiento de las columnas de Clusius y Dickel.

Waldman<sup>(1)</sup>, Van der Grinten<sup>(2)</sup> y Furry, Jones y Onsager<sup>(3)</sup> en 1939 trataron teóricamente el funcionamiento de una columna de difusión térmica para el caso en que las paredes, la caliente a la temperatura  $T_2$  y la fría a la temperatura  $T_1$ , eran planos de ancho  $b$  y altura  $L$  situados a la distancia  $2\omega$  entre sí, dando soluciones para el caso en que la diferencia de temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$  es pequeña y para el caso de moléculas que se comportan como esferas rígidas ( $\eta = \frac{1}{2}$ ) y moléculas maxwellianas ( $\eta = 1$ ), en los cuales las constantes físicas del gas varían con la temperatura siguiendo leyes sencillas.

La extensión de estas soluciones al caso cilíndrico fue realizada por Furry y Jones (1946)<sup>(4)</sup> quienes trataron el "caso casi plano" y el "caso cilíndrico extremo" dando soluciones únicamente para moléculas maxwellianas.

Se desarrollará en detalle el caso cilíndrico extremo por ser éste nuestro caso, admitiéndose las siguientes hipótesis simplificatorias:

- 1- Ambos componentes tienen masas muy próximas de manera que la densidad de la mezcla no varía como consecuencia de los cambios de concentración.
- 2- La distribución de temperaturas se halla determinada exclusivamente por la conducción.
- 3- El movimiento de las corrientes de convección es laminar.
- 4- Se supone que  $\rho$ ;  $\eta$ ;  $\lambda$  y  $D$  son funciones únicamente de la temperatura. Puede considerarse en primera aproximación que son independientes de las concentraciones por que "la diferencia fraccional" de masas es pequeña y porque, además, las variaciones transversales de concentración, originales en el proceso de difusión térmica, son también pequeñas. No se tienen en cuenta las variaciones de estas constantes con los gradientes longitudinales de concentración que se originan como consecuencia de la superposición de los diversos fenómenos pues el problema se complicaría enormemente.

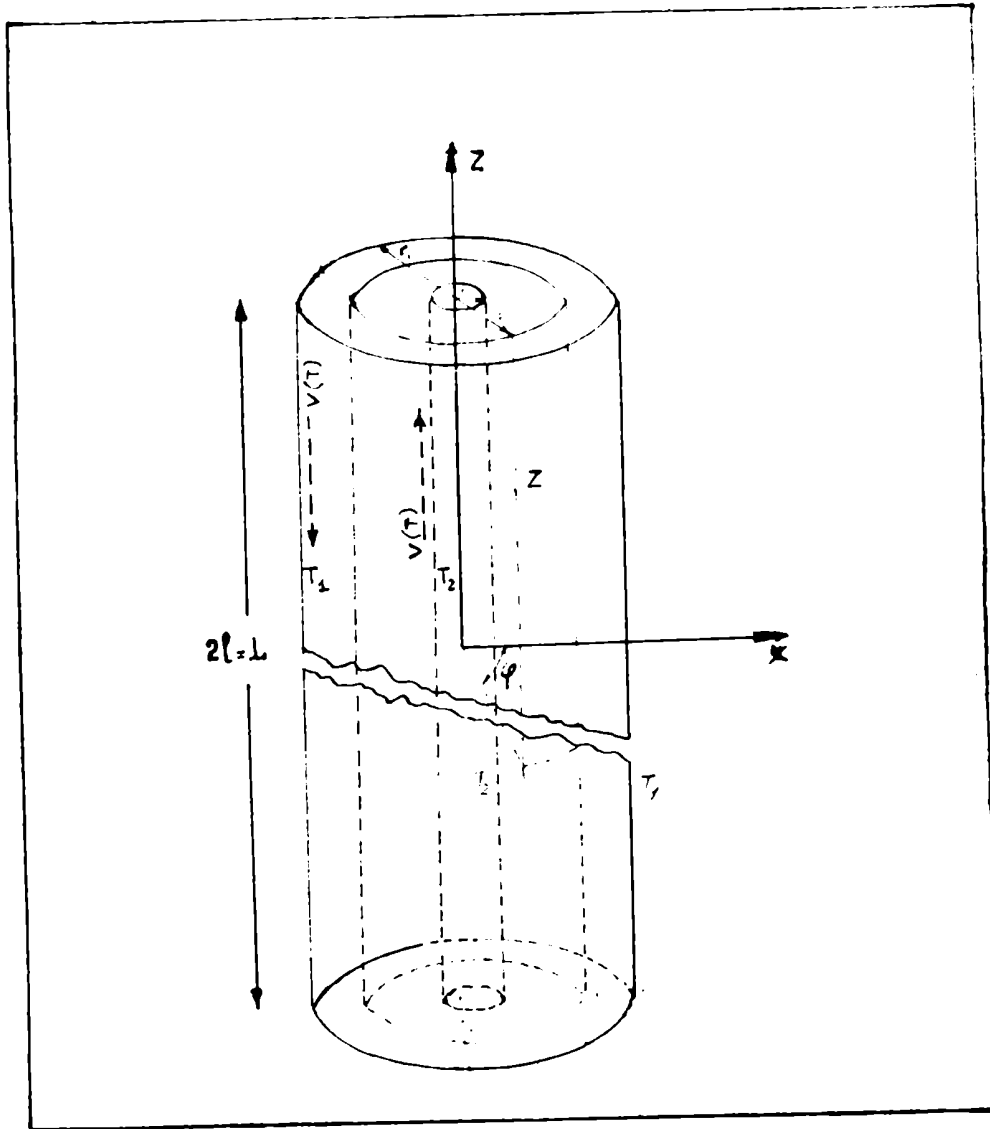
---

(1) L. Waldmann - Zeits. f. Physik. 114 - 53 (1939).

(2) W. Van der Grinten - Naturwiss 27 - 317 (L) 1939.

(3) W.H.Furry, R. Clark Jones, L. Onsager - Phys. Rev. 55-1083 (1939).

(4) W.H.Furry, R. Clark Jones - Phys. Rev. 69 - 459 (1946).



Sea:

$N = N_1$  fracción molar del componente liviano.

$1-N = N_2$  fracción molar del componente pesado.

$r_1 =$  radio del tubo exterior a la temperatura  $T_1$  (fría)

$r_2 =$  radio del tubo interior caliente, a la temperatura  $T_2$

$2\omega = r_1 - r_2$  distancia entre paredes

$2\ell = L =$  longitud total de la columna.

$r =$  coordenada radial

$z =$  coordenada axial

$\lambda =$  coeficiente de <sup>conductividad</sup> ~~difusión~~ térmica

$\eta =$  coeficiente de viscosidad

$D =$  coeficiente de difusión

$\rho =$  densidad

$p =$  presión

$J_1$  y  $J_2 =$  flujo de las especies 1 y 2

$\psi_1$  y  $\psi_2 =$  transporte hacia arriba de las especies 1 y 2

1- Flujo calórico.

El flujo calórico por conducción,  $2 Q$ , por unidad de longitud, está dado en coordenadas cilíndricas por:

$$\Phi \text{ cal. cm}^{-1}\text{s}^{-1} = 2\pi Q = -\lambda 2\pi r \text{ grad. } T$$

como solamente hay variaciones radiales de temperatura, es:

$$Q \cdot \ln \frac{r_1}{r_2} = \int_{T_1}^{T_2} \lambda dT \quad (1)$$

resultando, además,

$$\frac{\partial}{\partial r} = -\frac{Q}{r\lambda} \frac{\partial}{\partial T} \quad (2)$$

la relación entre los operadores indicados que se utilizarán en los cambios de variable.

2- Hidrodinámica del proceso.

Se calculará la convección usando la distribución de temperaturas determinada por conducción solamente.

Esto no es válido en los extremos de la columna, pero en la práctica puede despreciarse la existencia de estas zonas, como así mismo, no hay inconveniente en considerar el flujo laminar pues el número de Reynolds, dado aproximadamente por,

$$Re = \frac{\omega^3 g^2 \rho^2}{24 \eta^2} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = \frac{\nu \rho l}{\eta}$$

toma valores menores que aquéllos para los cuales comienza la turbulencia en el flujo entre paredes planas o cilíndricas.

La ecuación general para el movimiento estacionario y laminar de un fluido viscoso es:

$$\left[ \text{div } \eta \text{ grad} \right] \vec{V} = \text{grad } p - \rho \vec{g}$$

Dado que la convección tiene lugar verticalmente, que el gradiente de presión y las fuerzas de gravedad actúan, también, verticalmente, y que puede considerarse  $\rho = \text{cte}$  pues la variación de la presión con la altura es pequeña, resulta:

$$\left[ \text{div } \eta \text{ grad} \right] v = \frac{dp}{dz} + \rho g$$

o sea:  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \eta \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{dp}{dz} + \rho g$

pues:  $\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial \phi} = 0$

Teniendo en cuenta la (2) y como se ha supuesto que las constantes físicas son solamente funciones de T, resulta la ecuación diferencial.

$$\frac{q^2}{r^2 \lambda} \frac{d}{dT} \frac{\eta}{\lambda} \frac{d}{dT} v = \frac{dp}{dz} + \int g$$

con las siguientes condiciones de borde  $v(T_1) = v(T_2) = 0$

### 3- Balance isotópico.

El flujo de cada una de las especies moleculares en la columna puede descomponerse en:

- a) el flujo en dirección transversal debido al efecto de difusión térmica que tiende a aumentar la concentración del isótopo pesado en la zona de la pared fría y viceversa.
- b) el flujo en dirección longitudinal debido a los corrientes de convección y a la difusión ordinaria que aparece como consecuencia del gradiente longitudinal de concentración que se crea.

La ecuación para el flujo de la especie 1, teniendo en cuenta la ecuación de difusión (1), es:

$$\vec{J}_1 = \int N_1 \vec{V}_1 = \int N_1 \vec{V}_2 + D (- \text{grad } N_1 + \alpha N_1 N_2 \text{ grad. ln } T)$$

Otra análoga existirá para el transporte de la especie 2.

El estado estacionario,  $\frac{\partial N_1}{\partial t} = 0$  en cada punto, se alcanzará cuando el sistema llegue al equilibrio o cuando se extrae uniformemente isótopo concentrado.

Durante la aproximación al equilibrio será  $\frac{\partial N_1}{\partial t}$  en cada punto, despreciable (suposición "cuasi - estacionaria") siempre que los recipientes extremos sean suficientemente grandes respecto del volumen de la columna, más exactamente, siempre que el volumen de cada uno de los recipientes, sea mayor que el volumen de la longitud de columna, necesaria para que la concentración en el equilibrio cambie en un factor e.

Bardeen <sup>(1)</sup> demostró que no es necesaria la suposición cuasi-estacionaria, pero se utiliza pues simplifica el problema. Con esta hipótesis, resulta:

---

(1) J. Bardeen - Phys. Rev. 53 , 94 (L) 1940.



$$\text{div } \vec{J}_1 = \text{div } \vec{J}_2 = 0$$

o sea:

$$\text{div } \vec{J}_1 = \text{div} \left\{ N_1 V \vec{z} + \text{div} \int D \left[ (-\text{grad} \cdot N_1 + \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \vec{r}) \right] \right\} = 0$$

donde, teniendo en cuenta la (2).

$$\text{div} \int N_1 V \vec{z} = V \vec{z} \text{ grad} \int N_1 + \int N_1 \text{ div } V \vec{z} = V \int \frac{dN_1}{dz}$$

$$-\text{div} \int D \left[ \frac{\partial N_1}{\partial r} \vec{r} + \frac{\partial N_1}{\partial z} \vec{z} \right] = \frac{\partial}{\partial r} \int D \frac{\partial N_1}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \int D \frac{\partial N_1}{\partial z} = -\frac{Q^2}{\lambda r^2} \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\rho D}{\lambda} \frac{\partial N_1}{\partial T} - \int D \frac{\partial^2 N_1}{\partial z^2}$$

$$\text{div} \left[ \int D \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \vec{r} \right] \frac{\partial}{\partial r} \int D \alpha \frac{N_1 N_2}{T} \left( -\frac{Q}{\lambda r} \right) = \frac{Q^2}{\lambda r^2} \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\rho D}{\lambda} \frac{\alpha N_1 N_2}{T}$$

Por simplicidad de cálculo, la difusión longitudinal, expresada por:

$-D \frac{\partial^2 N_1}{\partial z^2}$ , se omita y se introducirá luego de calcularla por otro camino.

Reemplazando y agrupando términos, resulta:

$$\frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\rho D}{\lambda} \left[ \frac{\partial N_1}{\partial T} - \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \right] = \frac{\lambda \rho r^2}{Q^2} V \frac{dN_1}{dz} \quad (4)$$

Para resolver esta ecuación, F.J.O, definen una ecuación auxiliar G (Z T) tal que:

$$\frac{\partial N_1}{\partial z} G(ZT) = \frac{r \lambda Q^3}{\rho D} \cdot J_{1,r} = Q^4 \left[ \frac{\partial N_1}{\partial T} - \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \right] \quad (5)$$

donde  $J_{1,r}$ , el flujo radial de la especie 1, está dado por:

$$J_{1,r} = - \int D \frac{\partial N_1}{\partial r} - \int D \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \cdot \frac{Q}{\lambda r} = \frac{Q \rho D}{r \lambda} \left[ \frac{\partial N_1}{\partial T} - \frac{\alpha N_1 N_2}{T} \right]$$

De lo cual la ecuación (4) resulta:

$$\frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\rho D}{\lambda} \frac{\partial N_1}{\partial z} G(ZT) = \lambda \int Q^2 r^2 V \frac{\partial N_1}{\partial z}$$

Suponiendo que  $\frac{\partial N_1}{\partial Z}$  es independiente de T o sea que  $\frac{\partial N_1}{\partial T}$  independiente de Z

F.J.O demuestran que el transporte total en el tubo es nulo y que la función auxiliar es sólo función de T :  $G(ZT) = G(T)$ . Simplificando el factor  $\frac{\partial N_1}{\partial Z}$  en la ecuación anterior, resulta:

$$V(T) = \frac{1}{\lambda \int_0^D r^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^D \frac{D}{\lambda} \cdot G(T) \quad (6)$$

Llevando este valor a la ecuación hidrodinámica, y derivando respecto de T, resulta:

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda r^2} \frac{d}{dT} \frac{\eta}{\lambda} \frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda r^2} \frac{d}{dT} \int_0^D \frac{D}{\lambda} \cdot G(T) = \epsilon \frac{dP}{dT} \quad (7)$$

con las condiciones límites:

$$G(T_1) = G(T_2) = G'(T_1) = G'(T_2) = 0$$

Por otra parte, el transporte a lo largo del tubo,  $\Phi_1$ , estará dado por:

$$\Phi_1 = 2\pi \int_{r_2}^{r_1} \int_{T_1}^{T_2} N_1 V(r) r dr = \frac{2\pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} \int_0^D \lambda r^2 V(T) \cdot dT$$

Sustituyendo la expresión de V(T), resulta:

$$\Phi_1 = \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} N_1 \frac{\partial}{\partial T} \int_0^D \frac{D}{\lambda} \cdot G(T)$$

Integrando por partes, resulta:

$$\Phi_1 = \frac{2\pi}{Q^3} \left\{ \left[ N_1 \int_0^D \frac{D}{\lambda} G(T) \right]_{T_2}^{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \int_0^D \frac{D}{\lambda} G(T) \cdot \frac{\partial N_1}{\partial T} \cdot dT \right\} = - \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \int_0^D \frac{D}{\lambda} G(T) \frac{\partial N_1}{\partial T} \cdot dT$$

y teniendo en cuenta la (5) y considerando que el producto  $N_1 \cdot N_2$  varía muy lentamente con  $T$ , y como  $\frac{\partial N_1}{\partial Z}$  se ha supuesto también independiente de  $T$ , resulta:

$$\phi_1 = N_1 N_2 \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D\alpha}{\lambda T} G(T) dT - \frac{\partial N_1}{\partial Z} \cdot \frac{2\pi}{Q^7} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D}{\lambda} G(T)^2 dT$$

Esta expresión nos da el flujo de la especie (1), pero sin tener en cuenta la difusión ordinaria a lo largo del tubo a causa de haberse omitido el término  $-D \frac{\partial^2 N_1}{\partial Z^2}$ . La difusión ordinaria estará dada por:

$$\phi_{1,d} = -2\pi \int_{r_2}^{r_1} \int Dr dr \frac{\partial N_1}{\partial Z} = -\frac{\partial N_1}{\partial Z} \cdot \frac{2\pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} \lambda \int D r^2 dT$$

luego el transporte total de la especie 1, estará dado por:

$$\phi_1 = N_1 N_2 \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D\alpha}{\lambda T} G(T) dT - \frac{\partial N_1}{\partial Z} \left[ \frac{2\pi}{Q^7} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D}{\lambda} G(T)^2 dT + \frac{2\pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} \lambda \int Dr^2 dT \right]$$

o bien:

$$\phi_1 = N_1 N_2 H - (K_c + K_d) \frac{\partial N_1}{\partial Z} \quad (8)$$

donde:

$$H = -\frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D\alpha}{\lambda T} G(T) dT$$

$$K_c = \frac{2\pi}{Q^7} \int_{T_1}^{T_2} \int \frac{D}{\lambda} \cdot [G(T)]^2 dT \quad (9)$$

$$K_d = \frac{2\pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} \lambda \rho D r^2 dT$$

representan la contribución de la difusión térmica, la convección y la difusión al transporte total de la especie (1).

Sólo cuando se conozca la ley de variación con la temperatura de las constantes físicas del gas podrá hallarse el valor de  $G(T)$  como solución de la ecuación diferencial (7) y el valor del flujo calorífico  $Q$ , y con ellos calcular los coeficientes de la ecuación de transporte (8).

#### 4- El caso maxwelliano.

Furry y Jones han tratado solamente el caso maxwelliano en el cual los constantes físicas del gas varían linealmente con la temperatura, luego son independientes de  $T$ , las siguientes cantidades:

$$\frac{\lambda}{T} ; \frac{\eta}{T} ; \frac{\eta}{\lambda} ; \frac{\rho D}{\lambda} ; \rho T \quad (10)$$

F. y J. introducen la variable adimensional  $t$ , definida por:

$$t = \left( \frac{\lambda}{QT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot T \quad (11)$$

la longitud  $r_0$  dada por:

$$r^2 = r_0^2 \cdot e^{-t^2} \quad (12)$$

y una nueva función adimensional  $\gamma(t)$  definida por:

$$G(T) = - \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{3/2} \frac{\lambda^4 \rho g}{\eta D} \cdot r_0^4 \quad (t) \quad (13)$$

Con lo cual resulta que la ecuación (7) se transforma en una ecuación diferencial de una sola variable. En efecto, colocando en función de  $\gamma(t)$  y teniendo en cuenta las expresiones (10), resulta:

$$- T \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{3/2} \rho r_o^4 \frac{d}{dT} \cdot \frac{1}{Tr^2} \cdot \frac{d^2}{dT^2} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dT} \gamma(t) = \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{T}$$

Sustituyendo (11) y (12) y teniendo en cuenta el cambio de variables,

o sea que:  $\frac{\partial}{\partial T} = \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{1/2} \cdot \frac{\partial}{\partial t}$

resulta:

$$\frac{d}{dT} t^{-1} \cdot e^{t^2} \frac{d^2}{dt^2} e^{t^2} \frac{d\gamma(t)}{dT} = t^{-2} \quad (14)$$

con las condiciones de contorno:

$$\gamma(t_1) = \gamma(t_2) = \gamma'(t_1) = \gamma'(t_2) = 0$$

Procediendo análogamente, los coeficientes de la ecuación de transporte, se transforman sucesivamente, en:

$$H = \frac{2\pi\rho}{Q^3} \frac{D}{\lambda} \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{3/2} \frac{\lambda^4 \rho g}{\eta D} r_o^4 \int_{t_1}^{t_2} \frac{\alpha \gamma(t)}{t} dt = \frac{2\pi\rho^2 g t^3}{\eta} r_o^4 \int_{t_1}^{t_2} \frac{\alpha \gamma(t)}{t} dt$$

$$K_c = \frac{2\pi\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \left( \frac{\lambda}{Q} \right)^7 \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{7/2} r_o^8 \int_{t_1}^{t_2} \gamma(t)^2 dt = \frac{2\pi\rho g^2 t^7}{\eta^2 D} r_o^8 \int_{t_1}^{t_2} \gamma(t)^2 dt$$

$$K_d = 2\pi\rho \frac{D\lambda}{QT^2} \left( \frac{QT}{\lambda} \right)^{3/2} r_o^2 \int_{t_1}^{t_2} t^2 e^{-t^2} dt = 2\pi \frac{\rho D}{t} r_o^2 \int_{t_1}^{t_2} t^2 e^{-t^2} dt$$

Es común escribir estas ecuaciones en forma tal que puedan vincularse a las correspondientes para el caso plano, apareciendo de esta manera ciertos "factores de forma" sin dimensión. Además, los constantes del gas se calculan a la temperatura  $T_1$ , pues la mayor parte del gas se encuentra a la temperatura de la pared fría. Así resulta:

$$H = \frac{2\pi}{6!} \left[ \frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} \right]_1 \cdot r_1^4 \cdot h$$

$$\text{donde: } h = 6! \cdot t_1^3 e^{2t_1^2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\alpha}{\alpha_1} \frac{\gamma(t)}{t} \cdot dt$$

$$9' \quad K_c = \frac{2\pi}{9!} \left[ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right]_1 \cdot r_1^8 \cdot k_c$$

$$\text{donde: } k_c = 9! \cdot t_1^3 e^{4t_1^2} \int_{t_1}^{t_2} \gamma(t)^2 dt \quad 9'$$

$$K_d = 2\pi \left[ \rho D \right]_1 \cdot r_1^2 \cdot k_d$$

$$\text{donde: } k_d = t_1^{-1} e^{t_1^2} \int_{t_1}^{t_2} t^2 \cdot e^{-t^2} dt$$

Como la función  $\gamma(t)$  depende solamente de  $t$ ,  $h$ ,  $k_c$  y  $k_d$  también dependen solamente de  $t$ .

Ahora bien, teniendo en cuenta la (11) y (12) es evidente que los valores  $t_1$  y  $t_2$  quedan determinados por:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$t_2^2 - t_1^2 = 2 \ln \frac{r_1}{r_2}$$

o sea:

$$t_1^2 = \frac{2 \ln r_1/r_2}{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 - 1}$$

$$t_2^2 = \frac{2 \ln r_1/r_2}{1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2}$$

o sea que  $t_1$  y  $t_2$  son funciones de las relaciones de radio  $r_1/r_2$  y temperaturas  $T_2/T_1$ .

El problema reside en calcular los factores de forma para valores dados de estas relaciones, lo cual exige el cálculo de la función  $\gamma(t)$  a partir de (14).

F. y J. (1) después de un laborioso cálculo matemático dan los siguientes valores de los factores de forma para el caso particular en que  $\alpha$  no dependa de la temperatura.

---

(1) N.H.Furry - R. Clark Jones - Phys. Rev. 69 - 459 (1946).

Valores de  $h$  (gas Maxwelliano,  $n = 1$ )

$T_2/T_1$	$r_1/r_2$	15	25	40	60	100
2		0,059	0,059			
3		0,091	0,098	0,100	0,101	0,100
4		0,092	0,103	0,109	0,113	0,116
5		0,075	0,092	0,103	0,108	0,114
6				0,085	0,093	0,102

Valores de  $k_c$  (gas maxwelliano,  $n = 1$ )

$T_2/T_1$	$r_1/r_2$	15	25	40	60	100
2		0,0144	0,0124			
3		0,0095	0,0130	0,0162	0,0183	0,0207
4		0,0045	0,0068	0,0088	0,0105	0,0128
5		0,0022	0,0034	0,0046	0,0056	0,0072
6				0,0025	0,0031	0,0040

Valores de  $k_d$  (gas maxwelliano,  $n = 1$ )

$T_2/T_1$	$r_1/r_2$	15	25	40	60	100
2		0,61	0,60			
3		0,75	0,73	0,70	0,68	0,67
4		0,91	0,87	0,83	0,81	0,78
5		1,03	1,01	0,97	0,94	0,90
6				1,11	1,07	1,03

R. C. Srivastava <sup>(1)</sup>, en 1955, ha dado valores para el caso en que sea una función de la temperatura, del tipo  $\alpha = \alpha_0 (A - \frac{B}{T})$ . Con estos valores y aplicando las ecuaciones (9') se calculan los coeficientes de la ecuación de transporte, en la cual se introduce generalmente un factor aditivo  $K_p$  al término en  $\frac{dN}{dz}$  y que representa el efecto de mezcla debido a irregularidades de la columna o la aparición de componentes longitudinales de gradientes de temperatura locales. Este término sólo puede determinarse en forma experimental. Ahora bien, en el equilibrio será  $\varphi_1 = 0$ , donde resulta.

$$H \cdot N (1-N) = - K \frac{dN}{dz}$$

donde:  $K = K_c + K_d + K_p$

E. Integrando para toda la longitud de la columna, resulta:

$$\ln \frac{N_i (1-N_s)}{N_s (1-N_i)} = \frac{H}{K} L$$

donde  $N_i$  y  $N_s$  son las concentraciones en los extremos inferior y superior de la columna, respectivamente.

Teniendo en cuenta la definición de factor de separación, es:

$$q = e^{2AL} \quad \text{donde: } A = \frac{H}{2K}$$

Es decir que el factor de separación aumenta exponencialmente con la longitud de la columna.

---

(1) Proc. Phys. Soc. A . 68, 294 - 96 (1955) - performance of Hot Wire Thermal Diffusion Columns.



#### 4. OBJETO DE LA EXPERIENCIA

La teoría del funcionamiento de las columnas de Clusius y Dickel, como se ha visto en el párrafo 3, supone que el flujo de las corrientes convectivas es estrictamente laminar y que el alejamiento de estas condiciones de trabajo origina una disminución del factor de separación de la columna. Sin embargo trabajos realizados indican que la existencia de torbellinos controlados mejora el rendimiento en cuanto se obtienen mayores factores de separación. En efecto, Bramley y Brewer, en 1939, <sup>(1)</sup> describen una columna que contiene mezcla de amoníaco y metano y hacen notar que el factor de separación aumenta por el agregado de espaciadores a intervalos de 2,2 cm a lo largo del tubo interior, los cuales al favorecer la formación de remolinos originarían un aumento del factor de separación.

Analizando este trabajo, Jones y Furry en 1946, <sup>(2)</sup> llegan a la conclusión de que probablemente la turbulencia ya existiría inicialmente en el sistema y que la introducción de los espaciadores del tipo utilizado disminuye la separación entre las paredes con el consiguiente aumento del valor de A, suprimiendo de esta manera la turbulencia.

Sin embargo en 1951 Donaldson y Watson, publican un trabajo en el cual afirman que la introducción de torbellinos controlados aumenta marcadamente el factor de separación y el transporte en una columna de difusión térmica. Trabajan con una columna del tipo de filamento caliente de tres metros de longitud y separan los isótopos  $A^{36}$  y  $A^{40}$ . Los torbellinos los originan mediante la intercalación de espaciadores cada 10 y 5 cm respectivamente y también, mediante estrangulaciones en la columna. Los espaciadores utilizados consistían en alambres de níquel soldados perpendicularmente entre sí y al filamento caliente, cubriendo un 5% de la sección de la columna.

Los autores <sup>(3)</sup> hacen notar que ya en 1939, Clusius y Dickel, en la comunicación original <sup>(4)</sup> en la que describen el funcionamiento de su columna, habían observado que la introducción de espaciadores aumentaba la separación de  $HCl^{35}$  y  $HCl^{37}$ , pero no daban detalles.

---

(1) A. Bramley y A.K. Brewer. J. Chem. Phys. 7, 553 (L) (1939).  
(2) R.C. Jones y W.H. Furry. Rev. Modern Phys. 18 - 151 (1946).  
(3) J. Donaldson y W.W. Watson, Phys. Rev. 82 - 6 (1951).  
(4) K. Clusius y G. Dickel, Naturwiss 26, 546 (L) (1938).

Los espaciadores utilizados eran discos de platino perforados de 0,2 mm de espesor y soldados con oro perpendicularmente al filamento de platino (pared caliente).

Con posterioridad, en 1956, Corbett y Watson<sup>(1)</sup> estudian el rendimiento de una columna de metal monel en la cual se extreman las precauciones y detalles técnicos a fin de obtener un perfecto centrado del filamento y afirman que "no se observa el aumento del rendimiento de la columna cuando aumenta el número de espaciadores, informado por Donaldson y Watson".

El objeto del presente trabajo es decidir que influencia tiene la aparición de torbellinos controlados sobre el factor de separación y tiempo de régimen de una columna de difusión térmica. También aquí los torbellinos se obtendrán mediante la intercalación de mayor número de espaciadores que los normalmente necesarios para mantener el filamento centrado.

Es conveniente recalcar que tres condiciones de operación deben respetarse simultáneamente:

- 1) Que el régimen debe ser, antes de la intercalación de los espaciadores, estrictamente laminar, a efecto de que sean exclusivamente aquéllos los responsables de la turbulencia. Esto significa que las condiciones experimentales en cuanto a dimensiones de la columna y características físicas de la mezcla gaseosa deben ser tales que aseguren un número de Reynolds suficientemente bajo.
- 2) Que las diferencias de conductividad de ambos componentes gaseosos sea apreciable pues se desea registrar continuamente el enriquecimiento de la columna en función del tiempo, mediante mediciones de conductividad térmica de las mezclas gaseosas de pie y cabeza de columna enriquecidas en uno u otro componente, respectivamente, como consecuencia de la difusión térmica.
- 3) Que las diferencias de las masas relativas de los componentes sean tales que el factor de separación inicial no sea grande.

Las siguientes mezclas gaseosas, especialmente las tres últimas, podrían llenar satisfactoriamente los dos últimos requisitos:

---

(1) J.W.Corbett - W.W.Watson - Physical. Review 101, 519 (1956).

Mezcla gaseosa	Peso molecular	Conductividad a 0°C.	Mezcla gaseosa	Peso molecular	Conductividad a 0°C.
CO <sub>2</sub>	44	30,7	A	40	38,9
N <sub>2</sub>	28	52,4	O <sub>2</sub>	32	56,3
N <sub>2</sub>	40	38,9	A	40	38,9
A	28	52,4	CO <sub>2</sub>	44	30,7
N <sub>2</sub>	28	52,4	CO <sub>2</sub>	44	30,7
O <sub>2</sub> aire	32	56,3	OC	28	49,9
N <sub>2</sub>	28	52,4	O <sub>2</sub>	32	56,3
O <sub>2</sub>	32	56,3	OC	28	49,9

DE ellas se optó por trabajar con la mezcla A + CO<sub>2</sub> , en virtud de la existencia de los mismos en el laboratorio y de que el cálculo del factor de separación obtenible en una columna de las características que se especifican inmediatamente, daba un valor adecuado.

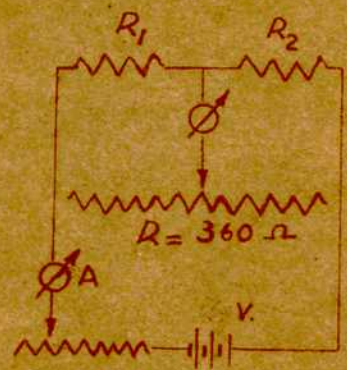
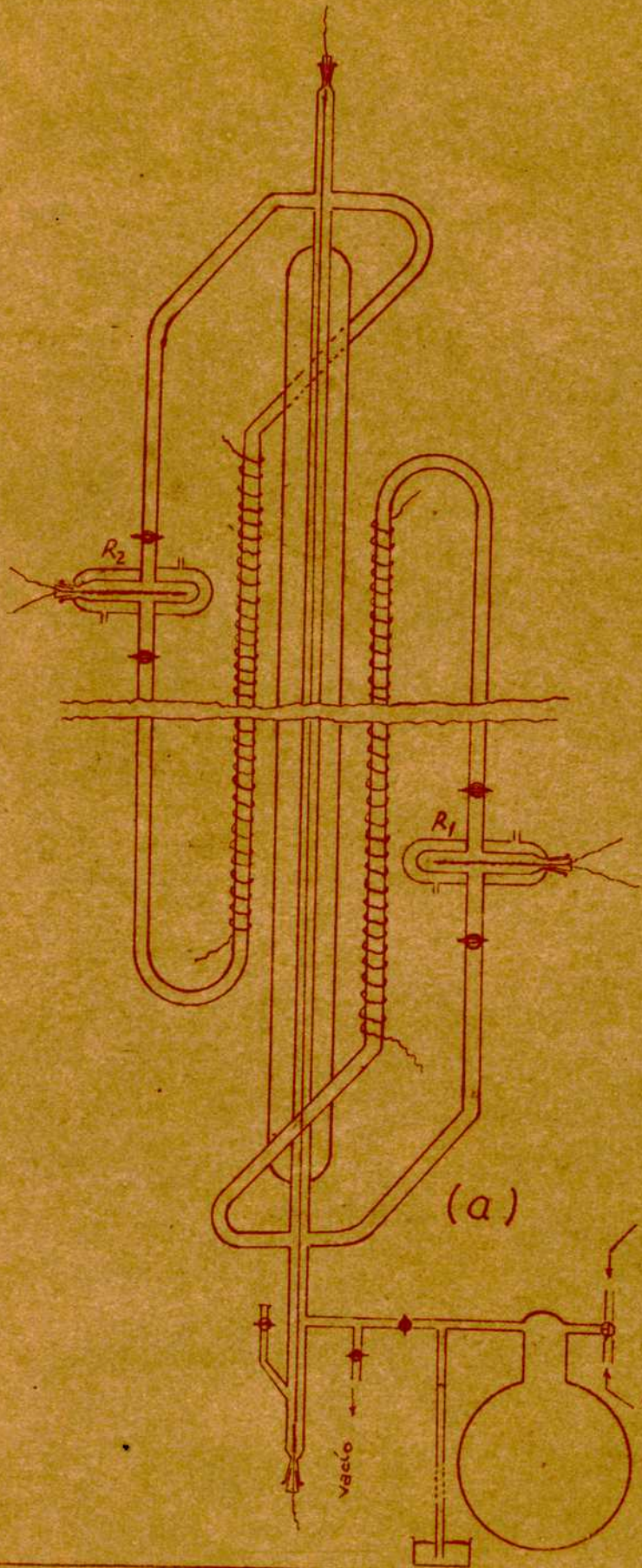
## 5. DESCRIPCION DEL APARATO UTILIZADO

La separación de argón y anhídrido carbónico es estudiada en una columna de termodifusión del tipo de filamento caliente. El filamento es de nicrom de 0,3 mm de diámetro y la pared fría está constituida por un tubo de vidrio pirex de 10 mm de diámetro interno. La longitud efectiva de la columna es de 190 cm.

Con el objeto de tener centrado el filamento se han colocado espaciadores en la cabeza y en el pie de la columna. Estos mismos se utilizan para producir torbellinos intercalándolos a distancias variables entre sí en toda la longitud de la columna. Los espaciadores se han confeccionado con nicrom de 0,3 mm de diámetro y tienen la forma de espiral indicada en la figura 2(b)

Para la medición continua de las concentraciones relativas de los componentes de la mezcla gaseosa en ambos extremos se utilizan "catarómetros" que forman parte de un puente de Wheatstone. El principio de los catarómetros se basa en la variación de la resistencia de un conductor como consecuencia de la variación de la conductividad de la mezcla gaseosa cuando esta se enriquece en uno de los componentes, teniendo estos diferente coeficiente de conductividad. La figura 2 indica la forma de los catarómetros utilizados que consisten en un filamento de platino de 20 cm de largo y 0,1 mm de diámetro arrollados en espiral sobre un alma de vidrio y calentados por el pasaje de una corriente continua de 0,5 amperios. Resulta imprescindible mantener constante la intensidad de la corriente que circula por los filamentos de los catarómetros, a este efecto se colocan en serie dos lámparas de 400 W que al mantenerse en estado semiincandescentes permiten estabilizar la intensidad de corriente.

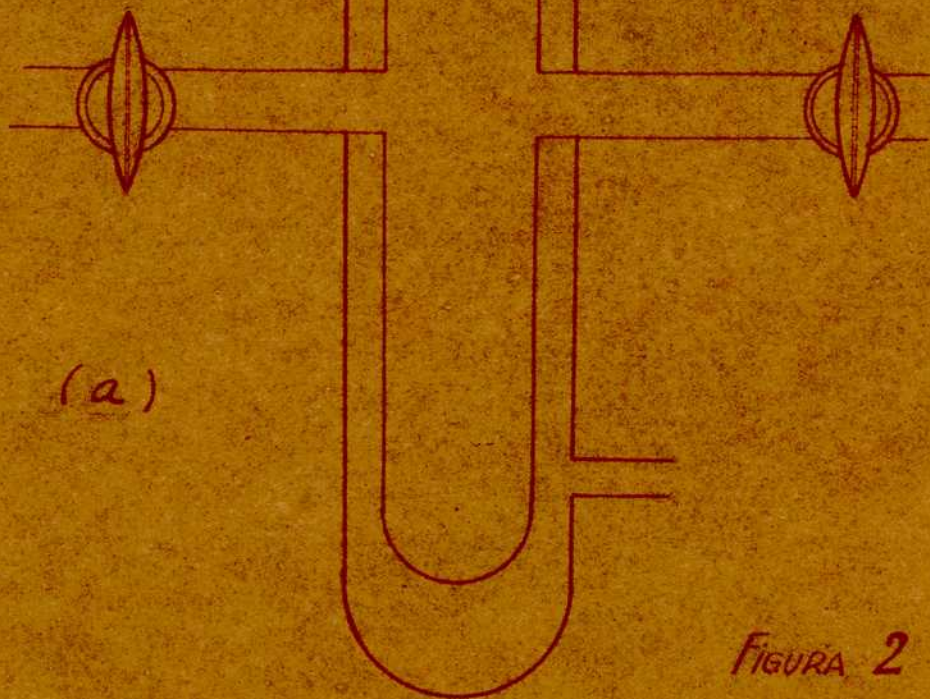
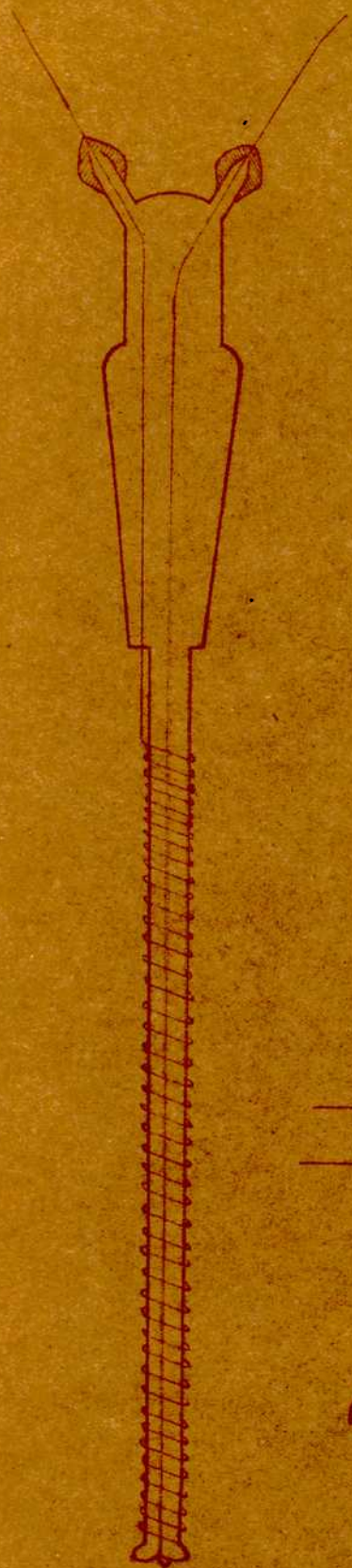
El flujo del gas proveniente de la cabeza y del pie de la columna a través de los catarómetros respectivos se consigue originando una corriente de convección del gas mediante el calentamiento de uno de los tubos laterales que se observan en la figura 1 (a). El otro se mantiene a la temperatura ambiente, La velocidad de estas corrientes de convección para la circulación tienen que ser del mismo orden que la de las corrientes convectivas en el interior del tubo con filamento caliente a fin de no originar perturbaciones en el régimen de estas



(b)

(a)

FIGURA 1

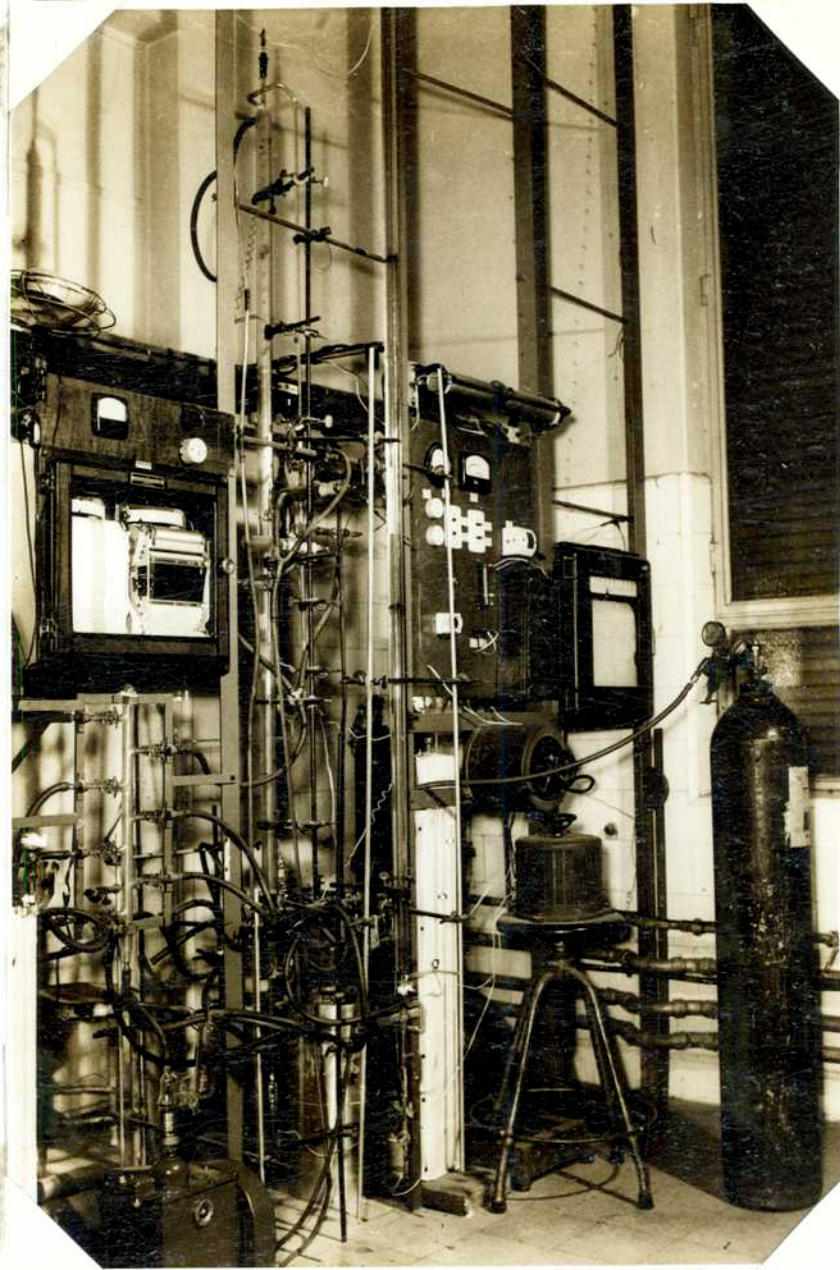


(a)



(b)

FIGURA 2



VISTA GENERAL DE LA INSTALACION

- FIGURA 3 -

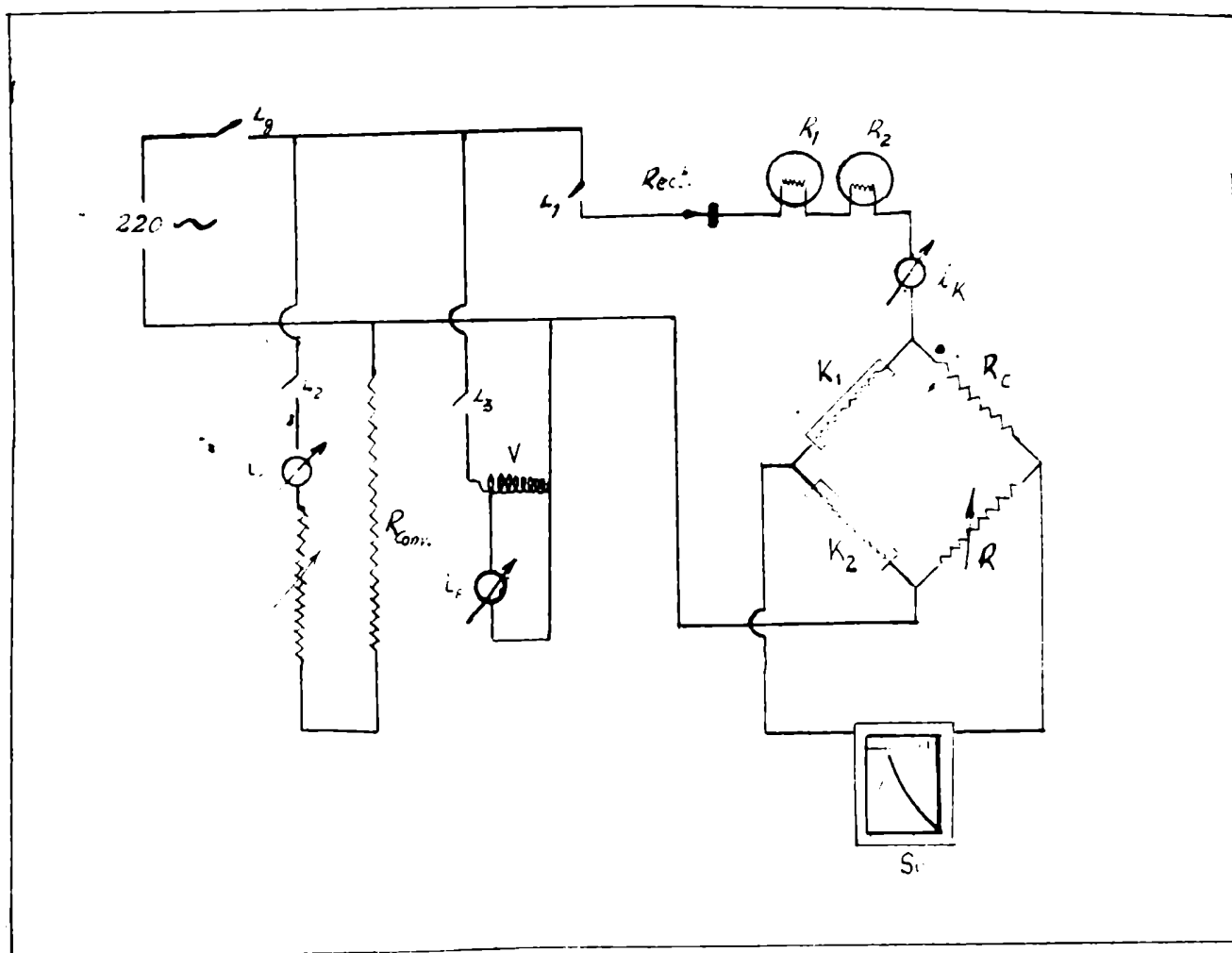
El desequilibrio que se origina en el puente de Wheatstone como consecuencia de la variación en sentidos opuestos de las resistencias de los catarómetros se registra en un Speedomax-TIPO G Leeds-Northrup Co. de 10 mV de escala total.

La temperatura del filamento caliente es de 400 °C determinada en base a la dilatación lineal del mismo.

Con el objeto de que no se modifique la elasticidad del resorte que mantiene tenso al filamento, debido al calentamiento que produce el pasaje de la corriente, se lo ha sumergido en mercurio.

La mezcla argón-carbónico al 50% se prepara en un recipiente previo de 5 litros a fin de obtener una mezcla homogénea. Esto se hizo necesario pues se observaron gradientes de concentraciones a lo largo del aparato cuando se cargaban independientemente ambos componentes. La dificultad residía en el tiempo que trascurría antes de la desaparición total de los mismos. Además, permite utilizar en el mayor número de experiencias exactamente la misma mezcla gaseosa, aunque ello no es indispensable debido a la meseta que presenta la curva de separación en función de la composición en el entorno de  $N = 0,5$ .

ESQUEMA DEL CIRCUITO UTILIZADO





- $L_G, L_1, L_2, L_3$  : llave general e interruptores de circuitos parciales.
- $R_1, R_2$  : resistencias adicionales ( lámparas eléctricas de 400 W ) con el objeto de trabajar con  $i_k = cte$ . Por variación conveniente de las mismas, puede obtenerse la intensidad deseada.
- $R_c$  : resistencia constante de 200 ohmios.
- $R$  : resistencia variable a décadas para equilibrar el puente.
- $K_1, K_2$  : resistencias de los catarómetros.
- $i_k$  : intensidad de corriente en catarómetros.
- $i_c$  : densidad de la corriente para calefacción en los tubos laterales.
- $i_F$  : intensidad de la corriente en el filamento de la columna de termodifusión. El variac V permite regularla.
- $S_p$  : registrador Speedomax "X".

6. CALCULO DEL FACTOR DE SEPARACION DE LA COLUMNA

1- Elección del modelo molecular.

La elección del modelo molecular se realiza comparando los valores experimentales de las constantes físicas de los gases en estudio con los que resultan del cálculo teórico utilizando las expresiones particulares de las mismas para cada modelo. Se elige aquél que presenta mayor concordancia.

De acuerdo a los valores de los coeficientes de viscosidad y autodifusión para los gases argón y anhídrido carbónico y del valor del coeficiente de difusión para la mezcla argón-anhídrido carbónico, puede admitirse para ambos el modelo molecular de potencial Lenard-Jones (12-6). En efecto:

COMPARACION DE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y TEORICOS DEL COEFICIENTE DE VISCOSIDAD Y DE SU VARIACION CON LA TEMPERATURA. <sup>(1)</sup>

$$\eta \cdot 10^7 \text{ g cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Temperatura ° Kelvin	Argón		Anhídrido carbónico	
	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.
80	688	649		
100	839	814		
160	1298	1300		
200	1594	1601	1015	1014
260	2014	2014	1303	1308
300	2270	2269	1495	1495
400		2839		2923
800	4621	4641	3391	3285
1000	5302	5391	3935	3839
1200	5947	6083	4453	4348
1500	6778	6983	5139	5052

(1) Hirschfelder - Curtiss - Bird. Molecular Theory of Gases and Liquids. Pag. 562. Los valores teóricos han sido calculados por Hirschfelder, Birtz y Spatz en 1948.

COMPARACION DE LOS VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DEL  
COEFICIENTE DE DIFUSION (1)

Par de gases	A	°K	T °K	$(D_{12})_1$ Calculado	$D_{12} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ Experimental
A-CO <sub>2</sub>	3,707	153	293,2	D,136	0,14

COMPARACION DE LOS VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DEL  
COEFICIENTE DE AUTODIFUSION A 1 ATMOSFERA (2)

$D_{11} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$			
Gas	Temperatura ° Kelvin	Calculado $(D)_2$	Experimental $D_{11}$
Argón	353,2	0,245	0,249 - 0,003
	273,2	0,154	0,156 - 0,002
Anhídrido carbónico	362,6	0,157	0,1644
	312,8	0,119	0,1248
	273,2	0,0920	0,0970
	194,8	0,0474	0,0516

(1) L.E. Beardman - N.E. Wild, Proc. Roy. Soc. ( London ), A 162, 511, 1937  $(D_{12})_1$  es el coeficiente de difusión de una mezcla binaria expresado en su primera aproximación.

(2) Los valores para el argón fueron calculados por E.B. Minn, Phys. Rev., 80, 1024 (1950). Los valores para el anhídrido carbónico fueron calculados por I. Amdur, J. Irvine Jr, E. Mason y J. Ross, J. Chem. Phys. 20, 436 (52)  $(D_{11})_2$  es el valor del coeficiente de autodifusión calculado en segunda aproximación teniendo en cuenta la variación con la temperatura.



2- Cálculo de las constantes de la mezcla argón-anhídrido carbónico.

Se desarrollará de acuerdo a las expresiones que figuran en H.C.B. (\*)

Siendo la temperatura de la pared fría de la columna  $T_1 = 300$  °K se calcularán las constantes de la mezcla a dicha temperatura. Los valores de las integrales de colisión necesarias para el cálculo se harán a la temperatura reducida  $T^* = kT/E$  y se utilizarán los valores de las constantes  $\epsilon$  y  $\sigma$  que resulten de aplicar la ley empírica de las combinaciones (1):

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2} \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

Los subíndices 1 y 2 corresponden al argón y anhídrido carbónico respectivamente. Así se tienen los valores indicados en la tabla.

	A	Ref.	CO <sub>2</sub>	Ref.	A-CO <sub>2</sub>	Ref.
$\sigma(\text{Å})$	3,418	(a)	3,996	(a)	3,707	(b)
$E/k$ (°K)	124	(a)	190	(a)	153	(b)
$T^*$	2,419		2,1579		1,961	
$\Omega^{(11)*}(T^*)$					1,082	(c)(2)
$\Omega^{(22)*}(T^*)$	1,104	(c)	1,286	(c)	1,184	(c)(2)
$A^*(T^*)$					1,094	(d)(2)
$B^*(T^*)$					1,121	(d)(2)
$C^*(T^*)$					0,883	(d)(2)

(a) H.C.B. Tabla 8.4-1, Pág. 561.

(b) H.C.B. Tabla 8.4-12, Pág. 579.

(c) H.C.B. Tabla I-M Apéndice Pág. 1126.

(d) H.C.B. Tabla I-N Apéndice Pág. 1128.

(1) H.C.B. Pág. 567.

(2) Las cantidades  $A^*$ ,  $B^*$  y  $C^*$  de H.C.B. pág. 528 corresponden a A, B y C de S.Chapman y T.G.Cowling ( The Mathematical Theory of Non Uniform Gases - Cambridge University Press-1952, Pág. 164 ) y K. E.Grew y T.L.Ibbs ( Thermal Diffusion in Gases, Cambridge University Press-1952, Pág. 26 ) divididos por los valores correspondientes al modelo de esfera rígida, es decir:

$$A^* = \frac{A}{0,40}; B^* = \frac{B}{0,6} \text{ y } C^* = \frac{C}{1,2}$$

(\*) Con H.C.B. nos referimos a J.O.Mirschfelder, Ch.F.Curtiss, R.E. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley 1954.

Densidad.  $\rho = \frac{1}{2} (\rho_1 + \rho_2) = 1,711 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$  a 300 °K

Viscosidad.

La viscosidad de una mezcla de gases varía con la composición. Se ha encontrado que el cambio puede no ser continuo y para ciertas composiciones la viscosidad de la mezcla es mayor que la viscosidad de cada uno de los componentes puros. En efecto, sabiendo que  $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l$  y suponiendo  $\eta_{\text{mezcla}} = \sum \rho_i \bar{c}_i l_i \cdot \frac{1}{3}$  donde  $\bar{c}_i$  y  $l_i$  son las velocidades medias y caminos libres medios de las moléculas, sustituyendo éstos por las expresiones dadas por la teoría de Maxwell, resulta:

$$\eta_{12} = \frac{\eta_1}{1 + \mathcal{K}_{12} \frac{\eta_2}{\eta_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \mathcal{K}_{21} \frac{\eta_1}{\eta_2}}$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son las concentraciones expresadas en moles por  $\text{cm}^3$

$\mathcal{K}_{12}$  y  $\mathcal{K}_{21}$  son constantes que dependen del peso y diámetro molecular.

$$\mathcal{K}_{12} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{4\sqrt{2} \sigma_1^2} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_2}}$$

$$\mathcal{K}_{21} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{4\sqrt{2} \sigma_2^2} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1}}$$

Cuando  $n_2/n_1$  es pequeño, resulta:

$$\eta_{12} = \eta_1 + \frac{\eta_2}{\eta_1} \left[ \frac{\eta_2}{\mathcal{K}_{21}} - \eta_1 \mathcal{K}_{12} \right]$$

Si  $\eta_2 > \eta_1 \mathcal{K}_{12} \mathcal{K}_{21}$ , una pequeña adición del segundo gas (aún cuando  $\eta_2 < \eta_1$ ) aumenta la viscosidad.

Si  $\eta_2$  es mayor que  $\eta_1$ , el valor de  $\eta_{12}$  primero aumenta hasta un máximo a medida que  $n_2/n_1$  aumenta, y luego cae al valor final  $\eta_2$  (ver Chapman y Cowling Pág. 238, figura 9 para la mezcla hidrógeno helio).

Para nuestros valores resulta, aplicando la fórmula anterior,

$$\eta_{12} = 1830 \cdot 10^{-7} \text{ g cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

De acuerdo a H.C.B. el coeficiente de viscosidad de una mezcla binaria está dado, en primera aproximación, por:

$$\frac{1}{\eta_{12}} = \frac{X\eta_1 + Y\eta_2}{1 + Z\eta_1}$$

donde:

$$X\eta = \frac{N_1^2}{\eta_1} + \frac{2N_1N_2}{\eta_m} + \frac{N_2^2}{\eta_2}$$

$$Y\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ \frac{N_1^2}{\eta_1} \cdot \frac{M_1}{M_2} + \frac{2N_1N_2}{\eta_m} \cdot \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1M_2} \cdot \frac{\eta_m^2}{\eta_1\eta_2} + \frac{N_2^2}{\eta_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right\}$$

$$Z\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ N_1^2 \frac{M_1}{M_2} + 2N_1N_2 \left[ \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1M_2} \cdot \left( \frac{\eta_m}{\eta_1} + \frac{\eta_m}{\eta_2} - 1 \right) \right] + N_2^2 \frac{M_2}{M_1} \right\}$$

en donde  $N_1, N_2$  : fracciones molares de los gases 1 y 2.

$M_1, M_2$  : pesos moleculares de los gases 1 y 2.

$\eta_1, \eta_2$  : coeficientes de viscosidad de los gases 1 y 2, dados por:

$$\eta = 266,93 \frac{\sqrt{M \cdot T}}{G^2 \Omega^{(22)*} (T^*)} \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}.$$

$\eta_m$  : coeficiente de viscosidad de una sustancia pura hipotética de peso molecular  $2 M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)$  cuyos parámetros potenciales son  $G_{12}$  y  $\epsilon_{12}$ , dado por:

$$\eta_m = 266,93 \cdot \frac{\sqrt{2 M_1 M_2 T / (M_1 + M_2)}}{G_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*} (T_{12}^*)} \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}.$$

Para nuestros valores, resulta:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 2267 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \\ \eta_2 &= 1495 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \\ \eta_m &= 1839 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \\ \eta_{12} &= 1830 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \end{aligned}$$

Este valor resulta concordante con el obtenido mediante la fórmula de Pujol.

$$\eta_{12} = \eta_1 \frac{\sqrt{\left[ p_1 + \frac{M_2}{M_1} \cdot p_2 \right]}}{\left[ p_1 + \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \cdot p_2 \right]^{2/3}} = 1810 \cdot 10^{-7} \text{ poise}$$

donde  $p_1$  y  $p_2$  son las presiones parciales de los gases.

Coefficiente de autodifusión.

En este caso será el coeficiente de difusión  $D_{12}$  de un gas en el otro.

Si bien Waldman ha determinado el valor de  $D_{12}$  para los gases argón y anhídrido carbónico a partir del "efecto térmico de difusión" (diffusion thermo-effect) fenómeno inverso al de difusión térmica (thermal diffusion) encontrando  $D_{12} = 0,14 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$ , no se utilizará este valor por lo siguiente. Aunque las fórmulas que expresan el valor del coeficiente de difusión, en primera aproximación, indican que éste no depende de la presión en que se encuentran ambos componentes en la mezcla, sin embargo, cuando se consideran las expresiones en segunda aproximación, se observa que sí depende de las concentraciones relativas de ambos componentes. En el caso de moléculas maxwellianas ( $\nu = 5$ ) la segunda aproximación es idéntica a la primera. En los otros modelos moleculares la variación del coeficiente de difusión con la proporción relativa de los constituyentes no es mayor que el 13 %. Por otro lado, debe tenerse en cuenta la variación de  $D_{12}$  con la temperatura.

Ahora bien, como se desconocen las condiciones experimentales del trabajo de Waldman no pueden realizarse correcciones por concentraciones relativas y temperatura, además, los valores obtenidos por éste ya están afectados de errores por considerar el coeficiente de conductividad térmica,  $\lambda$ , constante, mientras que éste varía a lo largo de la experiencia pues la composición de la mezcla cambia apreciablemente. Se hace necesario, entonces, calcular  $D_{12}$  por otro camino.

H.C.B., da en primera aproximación:

$$D_{12} = 0,0026280 \sqrt{\frac{T^3 \cdot (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}{p G_{12}^2 \Omega_{12}^{(11)*} (T_{12}^*)}}$$

donde  $p$  está expresado en atmósferas. Así resulta:

$$D_{12} = 0,142 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}.$$



Por otro lado, si consideramos la mezcla como isotópica, lo cual es lícito por la circunstancia de que a ambos gases puede asignárseles el mismo tipo de interacciones moleculares <sup>(1)</sup> y que la diferencia relativa de masas  $(M_1 - M_2) / (M_1 + M_2)$  es pequeña en valor absoluto, y que, según Chapman y Cowling, el coeficiente de autodifusión está dado en primera aproximación por:

$$(D_{11})_1 = 3A \frac{[\eta]_1}{\rho}$$

y que los valores obtenidos estudiando la difusión de isótopos indican que se cumple la relación  $\frac{\rho D_{11}}{\eta} = 3A = 1,33$  lo cual da para A el valor de 0,44 que concuerda perfectamente con el calculado para el modelo de potencial Lenard-Jones (12-6) <sup>(2)</sup> para valores de  $kT/\epsilon$  comprendidos entre 0,5 y 10 como es el caso del argón y del anhídrido carbónico, resulta:

$$(D_{11})_1 = 1,33 \cdot \frac{1,830 \cdot 10^{-7} \text{ gr cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}}{1,711 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}} = 0,142 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

#### Coefficiente de difusión térmica.

Por las razones citadas anteriormente se calcula el coeficiente de difusión térmica de la mezcla, en primera aproximación, como si ésta fuera isotópica, utilizando la expresión de H.C.B.

$$\alpha = \frac{15(2\hat{A} + 5) (6\hat{C} - 5)}{2\hat{A} (16\hat{A} - 12\hat{B} + 55)} \cdot \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}$$

de donde resulta  $\alpha = - 0,0118$ .

El valor negativo del coeficiente de difusión térmica significa que el componente 1 ( argón) tiende a acumularse en el extremo superior y el 2 (anhídrido carbónico) en el inferior.

(1) H.B.C. Idem Pág. 542 - K.E.Grew - T.L.Ibbs, Idem Pág. 25 y 28.

(2) Chapman y Cowling, Idem Fig. 16, Pág. 396.

De acuerdo con los resultados experimentales de Waldman (1949).

TOK	$\alpha$
283	0,019
372	0,014

y teniendo en cuenta que la variación de  $\alpha$  con la temperatura sigue una ley del tipo (1).

$$\alpha = \alpha_0 (1 - A/T)$$

como se ha comprobado experimentalmente en muchos casos y también teóricamente en el caso del modelo molecular L-J (12-6), donde  $\alpha_0$  es el límite del valor de  $\alpha$  a altas temperaturas y A es una constante; resultaría:

$$\alpha = - 0,00165 (1 - 3.550/T) = 0,017$$

### 3- Cálculo del factor de separación de la columna.

En resumen, las constantes del gas, que han sido calculadas a la temperatura de la pared fría debido a que se utilizarán las fórmulas dadas por Jones y Furry (2) para el caso cilíndrico extremo en el cálculo del factor de separación de la columna y que en este caso se considera que la mayor parte del gas está a la temperatura de la pared fría, son:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= 1,711 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3} \\ \gamma_{12} &= 1830 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-1} \text{ seg}^{-1} \\ D_{12} &= 0,142 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \\ \alpha &= 0,0113 \end{aligned}$$

Los otros datos necesarios para el cálculo, en nuestras condiciones experimentales son:

---

(1) Grew e Ibbs, Idem Pág. 51

(2) R.Clark Jones - W.H.Furry. Phys. Rev. 69-459 (1946) y Rev. of Modern Physics 18-171 (1956).

Radio interno del tubo exterior . . . . .	$r_1 = 0,350$ cm.
Radio del filamento . . . . .	$r_2 = 0,015$ cm.
Temperatura de la pared fría . . . . .	$T_1 = 300$ °K.
Temperatura del filamento . . . . .	$T_2 = 720$ °K.
Aceleración de la gravedad / . . . . .	$g = 981$ cm seg <sup>-2</sup> .
Longitud efectiva de la columna . . . . .	$L = 190$ cm.

$$\frac{r_1}{r_2} = 23,3 \qquad \frac{T_2}{T_1} = 2,4$$

En el caso cilíndrico extremo,  $r_1/r_2 > 2,718$ , el factor de separación de la columna es:

$$q = e^{2AL}$$

donde:  $2A = \frac{H}{K_c + K_d + K_p}$

siendo H y  $(K_c + K_d + K_p)$  los coeficientes de la ecuación de transporte, dados por:

$$H = \frac{2\pi}{6!} \left[ \frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} \right]_{T_1} \cdot r_1^4 \cdot h$$

$$K_c = \frac{2\pi}{9!} \left[ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right]_{T_1} \cdot r_1^8 \cdot k_c$$

$$K_d = 2\pi \left[ \rho D \right]_{T_1} \cdot r_1^2 \cdot k_d$$

$$K_p = 0,3 K_c$$

Donde h,  $k_c$  y  $k_d$  son valores que dependen de las relaciones  $T_2/T_1$  y  $r_2/r_1$  y que han sido hallados por interpolación en las tablas V-VI y VII que figuran en el artículo citado.

$T_1/T_2$	$r_1/r_2$	$h$	$k_c$	$k_d$	$H$	$K_d$	$K_c$	$K_p$	2AL	$q$ teórico
					$\text{g}\cdot\text{seg}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$		
2,4	23,3	0,074	0,0156	0,654	$1,795\cdot 10^{-6}$	$12,230\cdot 10^{-5}$	$6,166\cdot 10^{-5}$	$1,850\cdot 10^{-5}$	1,670	5,30

## 7- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se ha determinado el factor de separación sin espaciadores y con espaciadores a intervalos de 40 cm, 10cm, 5 cm y 2,5 cm. Para cada una de esas condiciones se ha hallado experimentalmente la curva de factor de separación en función de la presión a fin de comparar los valores óptimos de  $q$  en cada uno de los casos.

Las muestras analizadas corresponden a las fracciones en equilibrio encerradas en los volúmenes de cada uno de los catarómetros, de los cuales se extraen mediante baloncitos de 50 cm<sup>3</sup> al vacío.

Se pueden observar detalles de la "toma de muestras en la fig.4

Este procedimiento de aislación previa en los catarómetros asegura que las muestras analizadas son representativas de las fracciones de cabeza y pie de columna, pues se evita el arrastre eventual de fracciones del interior de la misma.

A efecto de comparar la eficiencia en cada una de las condiciones experimentales en cuanto al tiempo de operación se determina el tiempo de régimen,  $\tau$ , definido como el tiempo necesario para alcanzar  $(1 - \frac{1}{e})$  veces el valor de la separación correspondiente al equilibrio.

### Mediciones.

Inicialmente se trató de medir las concentraciones relativas de los componentes de las mezclas de pie y cabeza de columna, mediante determinación cuantitativa de anhídrido carbónico por absorción del mismo en solución de hidróxido de potasio 1 : 2 ( Orsat ) o por condensación de éste mediante aire líquido. Pero en definitiva el método más conveniente resultó la espectrometría de masa. Se ha utilizado el espectrómetro de masa analítico modelo Italelettronica Sp 21-C de la C.N.E.A.

Las muestras gaseosas obtenidas de la columna son introducidas en el sistema de expansores a fin de reducir la presión del gas a 3-4 mm de mercurio. De allí pasan a través de un "leak" constituido por pequeños orificios que permite un flujo de unos pocos centímetros cúbicos de gas por segundo hacia la cámara de iones. Esta es del tipo Nier de bombardeo electrónico ( tensión de aceleración de electrones: 35 volt ). Los iones positivos producidos son expulsados de la cámara de ionización y acelerados en un campo de 1500 volt penetrando perpendicularmente a un campo magnético en sector de 60° producido por un electroimán. El haz original es dividido en una serie de haces que siguen una trayectoria circular de radios diferentes, siendo éstos función de la masa de iones, la exploración del campo se realiza por variación del campo magnético, recogién dose sucesivamente la corriente iónica de los diversos haces en un colector. La corriente así producida es detectada por una válvula electrométrica y amplificada mediante un amplificador de corriente continua, siendo su intensidad proporcional a la abundancia de la masa en cuestión. La magnitud de esta masa se conoce midiendo el campo magnético mediante un fluxímetro calibrador. El vacío es del orden de  $1.10^{-6}$  mm de mercurio, la resolución del espectrómetro 200 y la aproximación en la medición de abundancias es del 1 %.

Las mediciones fueron realizadas por el Laboratorio de Espectrometría de Masa de la Comisión Nacional de la Energía Atómica.

El cuadro adjunto recopila los valores obtenidos y se ha representado el valor del factor de separación en función de la presión para diferente número de espaciadores ( gráfico 5 ).

El gráfico (6) representa la curva de enriquecimiento registrada en el Speedomax.

	$\Delta p$ en cm de lig	$q_{total}$	$q_{optimo}$	$\Sigma$ horas
SIN ESPACIADORES	18	2,64		
	2	3,10		
	- 11	3,22		
	- 16	3,70		
	- 21	3,92		
	- 24	4,30		
	- 28	4,15		
	- 30	3,84		
	- 37	3,01		
	- 25	4,31	4,31	11,4
ESPACIADORES CADA 40 cm (4 espaciadores)	0	3,10		
	- 10	3,21		
	- 20	3,70		
	- 25	3,92	3,92	10,6
	- 29,5	3,90		
	- 30	3,70		
ESPACIADORES CADA 10 cm (4 espaciadores)	- 5	2,91		
	- 15	3,30		
	- 20	3,60		
	- 23	3,70	3,70	
	- 26	3,47		
	- 32	2,78		
ESPACIADORES CADA 5 cm (17 espaciadores)	0	2,65		
	- 9	2,81		
	- 15	3,07		
	- 19,5	3,30	3,30	9,0
	- 25	3,14		
	- 30	2,7		
ESPACIADORES CADA 2,5 cm (65 espaciadores)	- 10	2,62		
	- 10	2,90	2,90	10,4
	- 25	2,72		

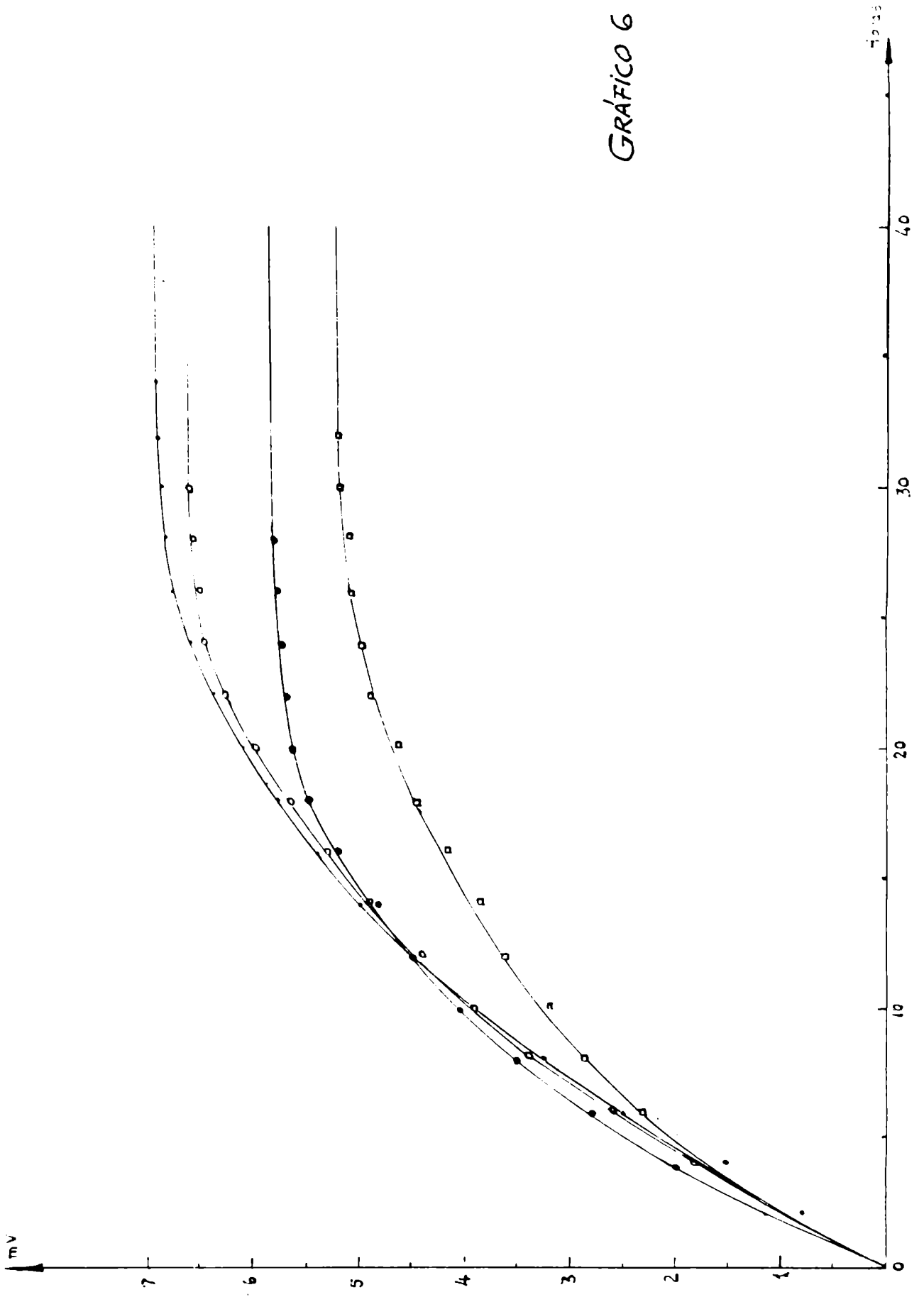


GRAFICO 6



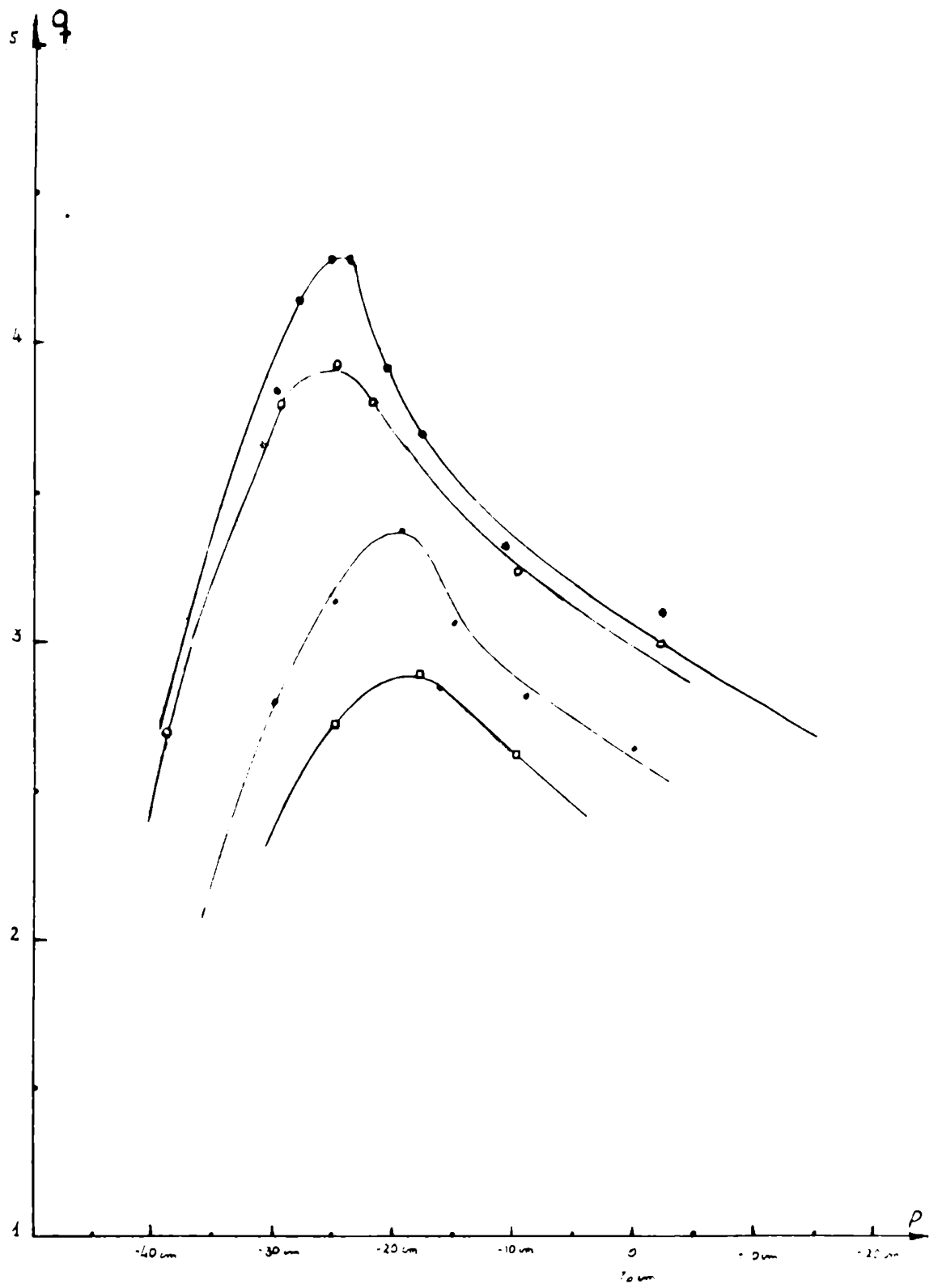


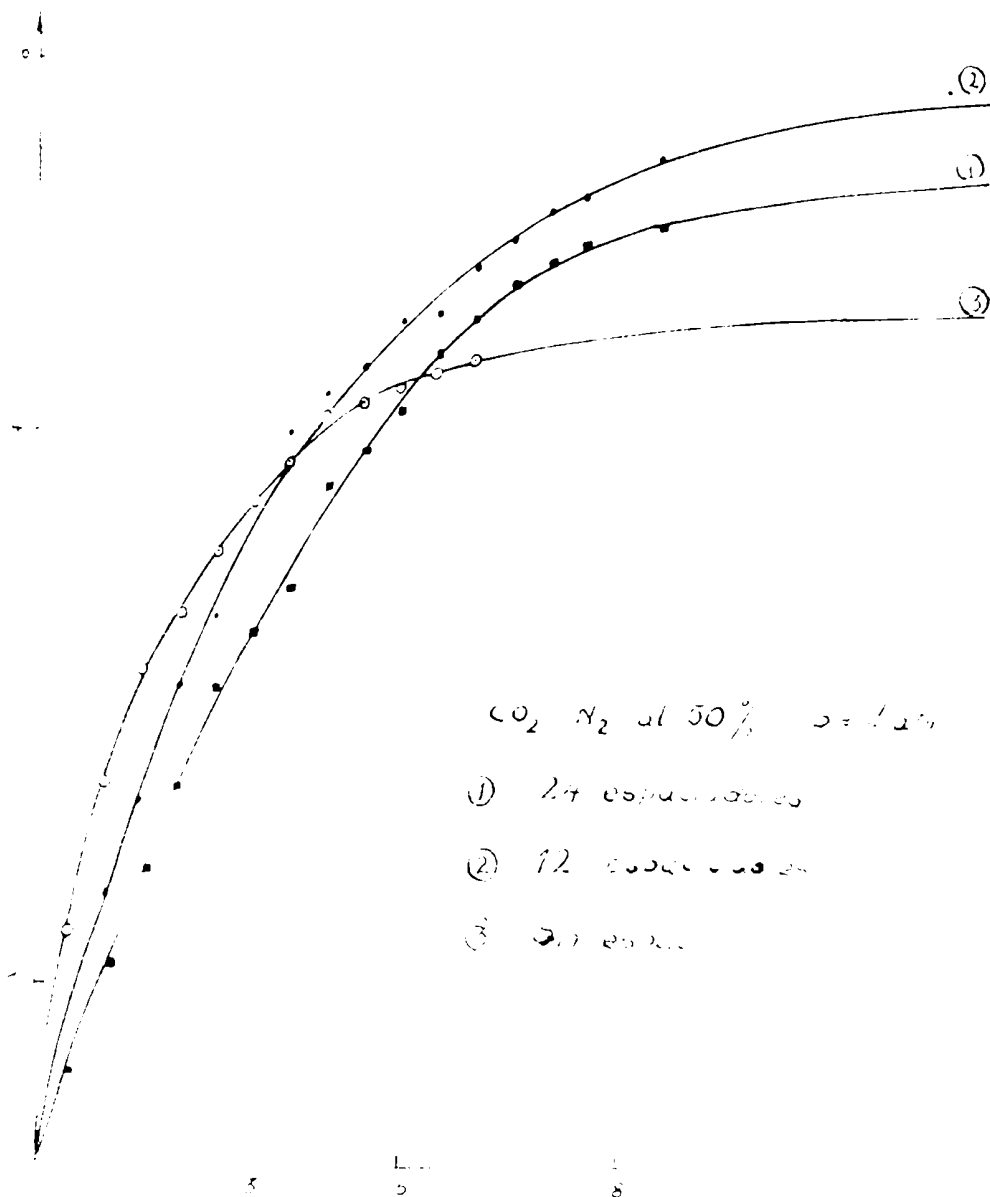
GRÁFICO 5

CONCLUSIONES

Atendiendo a nuestros resultados experimentales se arriba a las siguientes conclusiones:

- 1º - El factor de separación ( medido por espectrometría de masas ) disminuye monótonamente con el número de espaciadores.
- 2º - El tiempo de régimen ( medido por catarometría ) prácticamente no varía.

O sea que, en definitiva la introducción de torbellinos localizados en una columna de difusión térmica origina un menor rendimiento de la misma y suponemos que inicialmente puede mejorar la eficiencia de la misma como consecuencia de un mejor centrado del hilo y no por la influencia de los torbellinos que producen. Esta suposición está abonada por la circunstancia de que en experiencias previas realizadas separando  $N_2$  de  $CO_2$  se encontró un número óptimo de espaciadores.



Interpretación de resultados:

Si suponemos que los torbellinos producidos originan en el entorno de los espaciadores un "remixing" tal que a los efectos de la difusión térmica ese entorno es zona no utilizada, resultaría que la columna está funcionando con una longitud efectiva menor.

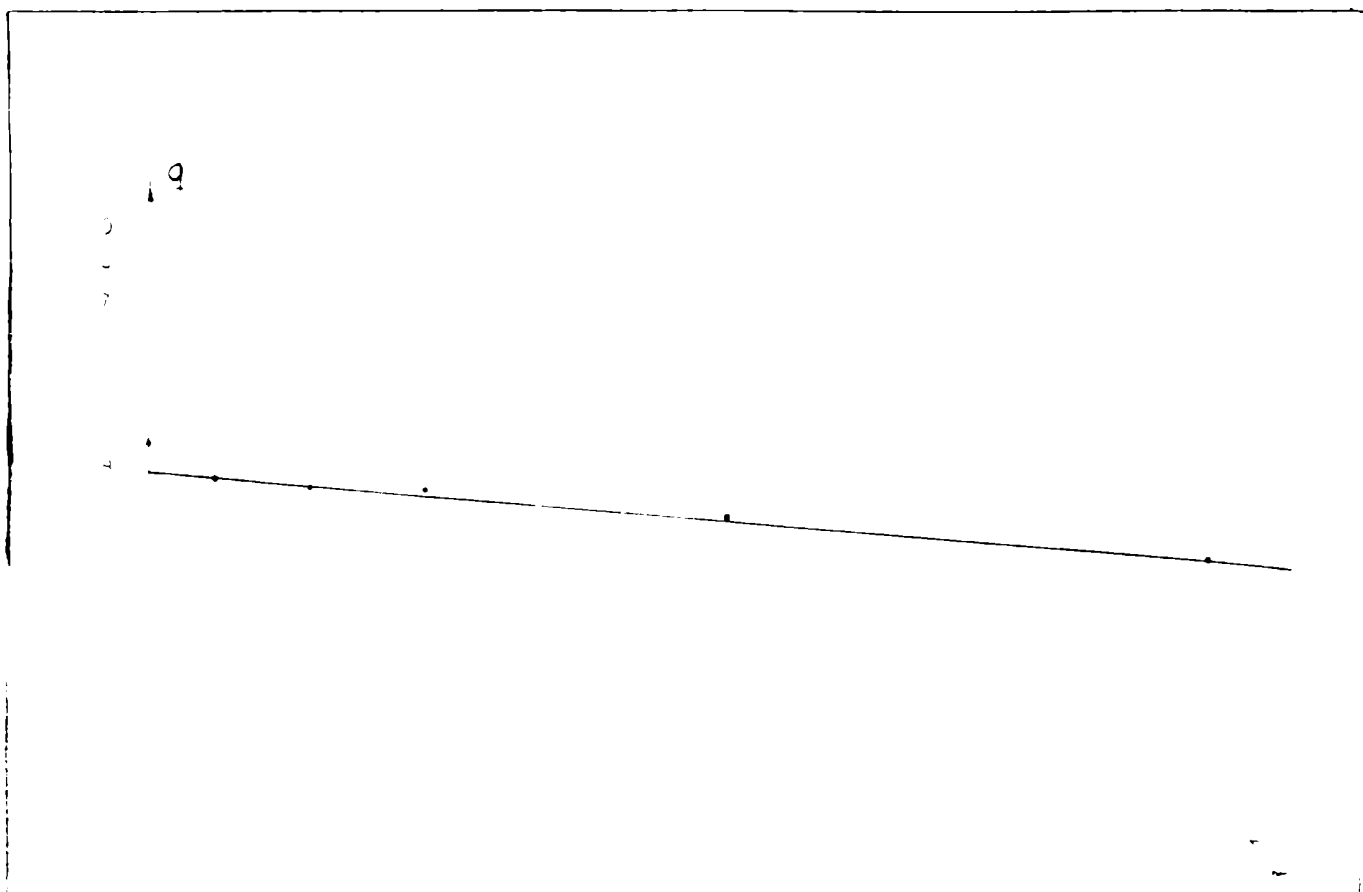
Llamando  $\alpha$  a la longitud de la zona de remixing en el entorno de cada espaciador, el factor  $q_n$  de una columna con  $n$  espaciadores, estará dado por:

$$q_n = e^{-2A (1 - n\alpha)}$$

de donde resulta:

2 A		$\alpha$	$q_{19}$		$q_{65}$	
Calculado con datos experiment.	Teórico		Calculado	Experim.	Calculado	Experim.
$7,2 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,72 cm	3,68	3,70	3,00	2,90

Puede, sin embargo observarse que no todos los puntos experimentales responden a esta interpretación que debe ser verificada.



Debe destacarse que estas conclusiones son discrepantes con las que W. W. Watson y colaboradores informaron, tanto en sus trabajos del Physical Review de 1951 y 1956, como en el reciente Symposium sobre Separación de Isótopos de Amsterdam en abril de éste año, en cuanto a que:

- 1- Según nuestros resultados experimentales el factor de separación disminuye monótonamente con el número de espaciadores, mientras que:
  - a) Donaldson y Watson (1951) determinaron un aumento monótono.
  - b) Corbett y Watson (1956) no observaron efectos significativos en el rendimiento de la columna, cuando se introducen espaciadores, y
  - c) Watson (1957) asegura que la introducción de espaciadores aumenta el factor de separación.
- 2- En estos dos últimos trabajos no se citan conclusiones en cuanto al tiempo de régimen y en el trabajo de 1951 informaron que era menor. De nuestras experiencias surge que el tiempo de régimen prácticamente no varía, pero debe hacerse notar que el registro de nuestras curvas de enriquecimiento muestra intersecciones que no podemos interpretar.

En cuanto al primer punto, W. W. Watson, a cuyo juicio se sometieron nuestros resultados, afirma que estos están afectados por la circunstancia de que, por el tipo de espaciadores utilizados, se cortocircuita el filamento caliente entre los extremos de los mismos. De lo cual surgiría que nuestra columna funcionaría a una temperatura menor en esas porciones. Sin embargo, teniendo en cuenta que la longitud del alambre que forma el espaciador ( que es el mismo que el del filamento caliente ) es aproximadamente 10 veces mayor que la de la porción cortocircuitada, este efecto no debe ser tan apreciable, lo cual se comprobó por observación pirométrica.

Sin embargo, resta la circunstancia de que podrían originarse componentes longitudinales de gradientes de temperatura en las zonas de los espaciadores. Se impone, pues, continuar con la investigación.

