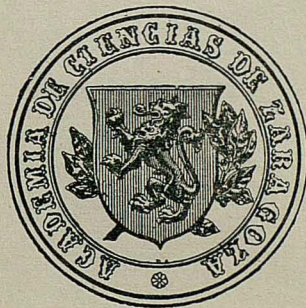


REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2^a

TOMO XXV



1970

INDICE DE MATERIAS

JOSÉ F. LAHULLA. — <i>Movimiento de satélites artificiales. Eliminación de pequeños divisores en una teoría de segundo orden.</i>	5
V. RIERA y R. USÓN. — <i>Reacciones de algunos nitratos metálicos con cloruro de benzoilo</i>	65
E. BERNABEU y M. A. REBOLLEDO. — <i>Cruzamientos de niveles en estado fundamental: Detección por fluorescencia</i>	73
J. A. MADARIAGA, D. GONZÁLEZ-ALVAREZ y J. M. SAVIRÓN. — <i>Aproximación al equilibrio en columnas de difusión térmica. I. Determinación de constantes de la columna en mezclas binarias isotópicas</i>	79
J. A. MADARIAGA, D. GONZÁLEZ-ALVAREZ y J. M. SAVIRÓN. — <i>Aproximación al equilibrio en columnas de difusión térmica. II. Una formulación general para mezclas isotópicas multicomponentes</i>	97
J. C. DE YARZA, D. GONZÁLEZ-ALVAREZ y J. M. SAVIRÓN. — <i>Estudio de la interacción molecular de gases monoatómicos mediante columnas de difusión térmica</i>	111
F. GÓMEZ BELTRÁN y J. M. FORNIÉS MARQUINA. — <i>Estudio cristalográfico por difracción de rayos X de los tres ácidos benceno-tricarboxílicos</i>	183

MOVIMIENTO DE SATELITES ARTIFICIALES. ELIMINACION DE PEQUEÑOS DIVISORES EN UNA TEORIA DE SEGUNDO ORDEN^(*)

JOSÉ F. LAHULLA

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

Summary

In the present paper a revision of the second order solution given by Kozai is derived. The expressions for the secular and periodic perturbations are transformed and obtained in form more available for the elimination of the small divisors.

The equations employed in the von Zeipel's method are developed in invariant form with the aid of the Poisson brackets. This invariance of the equations offers the possibility of carrying out the elimination of the small divisors. Concrete results for the case $e \sim 0$ are given.

I. Prólogo

1. NOTA PREVIA SOBRE EL PROBLEMA PLANTEADO Y CONCLUSIONES OBTENIDAS: Desde el lanzamiento del primer satélite artificial en 1957, puede decirse que ha comenzado una nueva era para la Mecánica celeste, y si bien muchos de los problemas planteados son análogos a los que ya fueron resueltos en el estudio del movimiento de planetas, pequeños planetas, etc., otros han dado lugar a cuestiones específicas, no tratadas hasta entonces, o tratadas insuficientemente. En este sentido, deben citarse los problemas de optimización, casos de resonancia, lanzamiento, etc.

Nuestro trabajo se refiere de forma más concreta al problema de pequeños divisores en una teoría de segundo orden. Como se verá, aparte los trabajos ya clásicos dedicados a esta cuestión, algunos autores (G. HORI, SMITH, LYDDANE, GARFINKEL, MORANDO, CIRI, etc.) han desarrollado recientemente aspectos distintos de esta teoría, aunque por lo regular dedicados a una teoría de primer orden. Por eso, y teniendo en cuenta la precisión alcanzada en los cálculos, parece necesario extender los resultados obtenidos a una teoría de segundo orden.

Así, en este artículo se comienza en el capítulo II por hacer una breve exposición del estado actual del problema de movimiento de satélites, con especial referencia al problema de pequeños divisores. En esta parte nuestra contribución es meramente expositiva.

El capítulo III, reproduce la solución de segundo orden dada por Kozai, en la que el autor reconoce la existencia de posibles errores de cálculo o impresión. Por esta razón, se ha efectuado una cuidadosa revisión de dicho trabajo, esencial para nosotros, en la que los términos seculares y de corto o largo período, se han dado, a veces, en

(*) Memoria de Tesis Doctoral en Ciencias Matemáticas.

forma distinta. Así, pues, nuestra contribución en este capítulo, ha supuesto un enorme trabajo, aunque su originalidad sea menor.

El capítulo IV constituye la parte más original de este trabajo. En él se comienza reduciendo algunas expresiones a la forma de paréntesis de Poisson, con el fin de estudiar los cambios producidos por transformaciones canónicas en las ecuaciones derivadas del método de von Zeipel. Asimismo se buscan las condiciones que deben verificar los sistemas para que dichas transformaciones sean totalmente invariantes, o la corrección que debe añadirse cuando se usan sistemas que no satisfacen las condiciones anteriores. A continuación se da la forma general de los sistemas canónicos que nos conducen a la eliminación de pequeños divisores en una teoría de segundo orden y finalmente se hace un estudio más detallado, dando la formulación, de un sistema de variables canónicas que elimina la excentricidad como pequeño divisor.

II. Movimiento de un satélite artificial

2. ECUACIONES DEL MOVIMIENTO DE UN SATELITE ARTIFICIAL: Cada elemento material Q , de masa dm , de la Tierra atrae a un punto exterior P , de masa unidad, con una fuerza dada por la ley de Newton.

Sea O el origen de coordenadas, que supondremos interior a la Tierra, y sean (x, y, z) las coordenadas de P y (ξ, η, ζ) las del punto Q ; llamaremos Δ a la distancia QP y G la constante de gravitación universal.

El potencial que ejerce el punto Q es:

$$dU = \frac{G dm}{\Delta} \quad (2.1)$$

y el potencial U debido al conjunto de elementos Q de la Tierra:

$$U = \iiint_V \frac{G dm}{\Delta} \quad (2.2)$$

siendo V el volumen de la Tierra.

Suponiendo que la densidad de Q es $K(\xi, \eta, \zeta)$, la expresión (2.2) podrá ponerse en la forma:

$$U = \iiint_V \frac{G K(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta}{\sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}} \quad (2.3)$$

y las ecuaciones del movimiento de P serán:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x} \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial y} \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial z} \quad (2.4)$$

La integral (2.3) se efectúa por desarrollo en serie.

Llamemos r a la distancia de P al origen de coordenadas, r' a la distancia OQ , θ al ángulo que forman OP y OQ .

Se cumple:

$$\Delta^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta$$

y de aquí:

$$\frac{1}{\Delta} = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{r} (1 + \rho^2 - 2\rho \cos \theta)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

donde

$$\rho = \frac{r'}{r}$$

Ahora bien, si ρ es menor que la unidad, se puede desarrollar (2.5) en serie de potencias de ρ , obteniendo fácilmente aplicando la fórmula binómica:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{r} + \frac{\rho}{r} P_1(\cos \theta) + \frac{\rho^2}{r} P_2(\cos \theta) + \dots + \frac{\rho^n}{r} P_n(\cos \theta) + \dots \quad (2.6)$$

donde los coeficientes $P_n(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre de orden n , definidos por la fórmula de Rodrigues:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n (x^2 - 1)^n}{dx^n}$$

los primeros son:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 & P_1 &= \cos \theta & P_2 &= \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \\ P_3 &= \frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \end{aligned} \quad (2.7)$$

Sustituyendo (2.6) en (2.2), el potencial puede ponerse en la forma:

$$U = \frac{G}{r} \iiint_V dm + \frac{G}{r} \iiint_V \rho P_1(\cos \theta) dm + \dots + \frac{G}{r} \iiint_V \rho^n P_n(\cos \theta) dm + \dots \quad (2.8)$$

Si es m la masa de la Tierra, el primer sumando de (2.8) será:

$$U_0 = \frac{G}{r} \iiint_V dm = \frac{Gm}{r} \quad (2.9)$$

El segundo:

$$U_1 = \frac{G}{r} \iiint_V \frac{r'}{r} P_1(\cos \theta) dm = \frac{G}{r^3} \iiint_V rr' \cos \theta dm$$

pues, por (2.7), $P_1 = \cos \theta$; teniendo en cuenta que $rr' \cos \theta$ es el producto escalar de los vectores OP y OQ :

$$U_1 = \frac{G}{r^3} \left[x \iiint_V \xi dm + y \iiint_V \eta dm + z \iiint_V \zeta dm \right] \quad (2.10)$$

Para calcular

$$U_n = \frac{G}{r} \iiint_V \left(\frac{r'}{r} \right)^n P_n(\cos \theta) dm$$

tomemos como origen O el centro de gravedad de la Tierra, Oxy el plano ecuatorial, siendo Ox la intersección de dicho plano con el plano del meridiano de Greenwich. Llamando φ y λ la latitud y la longitud de P , respectivamente, y φ' y λ' la de Q , se tiene:

$$\cos \theta = \sin \varphi \sin \varphi' + \cos \varphi \cos \varphi' \cos (\lambda - \lambda') \quad (2.11)$$

Si empleamos como variables las de Delaunay (L, G, H, l, g, h) con:

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{\mu a} & G &= L \sqrt{1 - e^2} & H &= G \cos i & l &= \text{anomalía media} \\ g &= \text{argumento del perigeo} & h &= \text{longitud del nodo ascendente} \end{aligned} \quad (2.19)$$

las ecuaciones del movimiento (2.4) se convierten en:

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial l} & \frac{dG}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial g} & \frac{dH}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial h} \\ \frac{dl}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial L} & \frac{dg}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial G} & \frac{dh}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial H} \end{aligned} \quad (2.20)$$

que forman un sistema canónico con

$$F = \frac{\mu^2}{2L^2} + R$$

y por (2.18):

$$F = \frac{\mu^2}{2L^2} - \frac{Gm}{r} \left[\sum_{n=2}^{\infty} \frac{J_n}{r^n} P_n(\sin \varphi) \right] \quad (2.21)$$

Hasta ahora, se ha considerado únicamente la perturbación debida a la forma de la Tierra, y aunque es la más importante, un satélite está sometido a otras perturbaciones que influyen en su movimiento, entre ellas:

a) **Influencia de la atmósfera:** Si un satélite se mueve en un medio atmosférico, éste ejerce sobre su movimiento una resistencia, en la dirección de la velocidad y de sentido contrario, dada en módulo por:

$$R_a = K S v^2 \rho$$

siendo S la sección, ρ la densidad del aire, que es de la forma $\rho = \rho_0 e^{-\alpha h}$ siendo h la altitud, v la velocidad y K una constante.

La influencia del frenaje atmosférico es despreciable en altitudes superiores a los 500 Kms.

b) **Perturbaciones solares y lunares:** La luna ejerce una atracción sobre el satélite, dando lugar a una perturbación R_L , de valor:

$$R_L = Gm' \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{r \cos S}{r'^2} \right) \quad (2.22)$$

siendo m' la masa de la Luna, r la distancia del origen de coordenadas al satélite M , r' la distancia del origen a la Luna, y S el ángulo que forman OM y OL .

La expresión

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{r'} \left(1 + \frac{r^2}{r'^2} - 2 \frac{r}{r'} \cos S \right)^{-\frac{1}{2}}$$

o tomando el radio ecuatorial como unidad

$$I_{nk} = J_{nk}$$

La expresión del potencial, dada por (2.8), toma la forma:

$$U = \frac{Gm}{r} \left[1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{J_n}{r^n} P_n(\sin \varphi) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=1}^n \frac{J_{nk}}{r^n} P_n^k(\sin \varphi) \cos k(\lambda - \lambda_{nk}) \right] \quad (2.15)$$

Notemos que al tomar como origen el centro de gravedad de la Tierra, se anula el término U_1 , ya que, en la expresión de U_1 dada por (2.10), las tres integrales que aparecen representan las coordenadas del centro de gravedad.

Los términos

$$\frac{Gm}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{J_n}{r^n} P_n(\sin \varphi)$$

se llaman armónicos zonales, y los

$$\frac{Gm}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=1}^n \frac{J_{nk}}{r^n} P_n^k(\sin \varphi) \cos k(\lambda - \lambda_{nk})$$

reciben el nombre de armónicos tesserales.

Si se supone que la Tierra tiene simetría de revolución, los armónicos tesserales se anulan y el potencial se reduce a:

$$U = \frac{Gm}{r} \left[1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{J_n}{r^n} P_n(\sin \varphi) \right] \quad (2.16)$$

Si, además, existe simetría con respecto al plano ecuatorial, sólo aparecen los armónicos pares, ya que, los polinomios de Legendre $P_{2q+1}(\sin \varphi)$ son funciones impares de φ y queda:

$$U = \frac{Gm}{r} \left[1 - \frac{J_2}{r^2} P_2(\sin \varphi) - \frac{J_4}{r^4} P_4(\sin \varphi) - \dots \right]$$

El valor adoptado para J_2 es:

$$J_2 = 1.082,7 \times 10^{-6}$$

y los restantes coeficientes son, por lo menos, del orden de J_2^2 . Los J_{nk} son aún más pequeños, por lo que se desprecian los armónicos tesserales en la expresión (2.15) del potencial.

Las ecuaciones del movimiento del punto P , vienen dadas por (2.4), donde U , dado por (2.16), se puede expresar en la forma:

$$U = \frac{Gm}{r} + R \quad (2.17)$$

con

$$R = - \frac{Gm}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{J_n}{r^n} P_n(\sin \varphi) \quad (2.18)$$

a R se le llama función perturbadora.

Reemplazando $\cos \theta$ en (2.7) por su expresión dada por (2.11), Tisserand, tomo II (1891), obtenemos en general:

$$P_n(\cos \theta) = P_n(\sin \varphi) P_n(\sin \varphi') + 2 \sum_{k=1}^n \frac{(n-k)!}{(n+k)!} P_n^k(\sin \varphi) P_n^k(\sin \varphi') \cos k(\lambda - \lambda') \quad (2.12)$$

donde las funciones $P_n^k(u)$, llamadas funciones asociadas de Legendre, están definidas por:

$$P_n^k(u) = (1-u^2)^{\frac{k}{2}} \frac{d^k}{du^k} [P_n(u)] = \frac{1}{2^n \cdot n!} (1-u^2)^{\frac{k}{2}} \frac{d^{n+k}(u^2-1)^n}{du^{n+k}}$$

Sustituyendo (2.12) en U_n :

$$U_n = \frac{Gm}{r^{n+1}} P_n(\sin \varphi) \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n(\sin \varphi') dm + \quad (2.13)$$

$$+ 2 \frac{Gm}{r^{n+1}} \frac{(n-k)!}{(n+k)!} P_n^k(\sin \varphi) \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n^k(\sin \varphi') \cos k(\lambda - \lambda') dm$$

La integral del primer sumando

$$I_n = \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n(\sin \varphi') dm$$

será una constante, función de la forma de la Tierra y de la distribución de masas, que se suele expresar en la forma:

$$I_n = -J_n a_e^n \quad (2.14)$$

siendo a_e el radio ecuatorial terrestre, y si se toma dicho radio como unidad:

$$I_n = -J_n$$

Análogamente, en el segundo sumando, llamando:

$$2 \frac{(n-k)!}{(n+k)!} \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n^k(\sin \varphi') \cos k \lambda' dm = I_{nk} \cos k \lambda_{nk}$$

$$2 \frac{(n-k)!}{(n+k)!} \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n^k(\sin \varphi') \sin k \lambda' dm = I_{nk} \sin k \lambda_{nk}$$

con I_{nk} y λ_{nk} constantes, se tendrá:

$$2 \frac{(n-k)!}{(n+k)!} \iiint_V \frac{r'^n}{m} P_n^k(\sin \varphi') \cos k(\lambda - \lambda') dm = I_{nk} \cos k(\lambda - \lambda_{nk})$$

y, al igual que (2.14), se puede poner

$$I_{nk} = J_{nk} a_e^n$$

puede desarrollarse en serie de potencias de $\frac{r}{r'}$ obteniendo:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{r'} \left[1 + \frac{r}{r'} P_1(\cos S) + \frac{r^2}{r'^2} P_2(\cos S) + \dots \right]$$

que llevada a (2.22) nos da:

$$R_L = Gm' \frac{r^2}{r'^3} \left(-\frac{3}{2} \cos^2 S - \frac{1}{2} \right)$$

Análogamente se calcula la perturbación R_s debida al Sol.

c) Radiaciones de origen solar: Un satélite está sometido a una presión de radiación proporcional al cociente de la superficie expuesta a la radiación y la masa del satélite, y de dirección paralela a la recta que une el centro de Boleil y el centro de la Tierra.

d) Perturbaciones de muy diversos tipos: Electromagnéticas, choques con meteoritos, etc. que pueden modificar su trayectoria.

3. IDEA DEL MÉTODO DE VON ZEIPPEL: Uno de los métodos más empleados para integrar las ecuaciones del movimiento de un satélite artificial, se debe a von Zeipel (1916).

Su fundamento es el siguiente: Se considera un sistema canónico del tipo (2.20), cuyo hamiltoniano F no dependa explícitamente del tiempo t . Entonces, dada una función determinante $S(L', G', H', l, g, h)$ tal que:

$$\begin{aligned} L &= \frac{\partial S}{\partial l} & G &= \frac{\partial S}{\partial g} & H &= \frac{\partial S}{\partial h} \\ l' &= \frac{\partial S}{\partial L'} & g' &= \frac{\partial S}{\partial G'} & h' &= \frac{\partial S}{\partial H'} \end{aligned} \quad (3.1)$$

es bien conocido que esta función determinante transforma el sistema (2.20) en otro sistema canónico:

$$\begin{aligned} \frac{dL'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial l'} & \frac{dG'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial g'} & \frac{dH'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial h'} \\ \frac{dl'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial L'} & \frac{dg'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial G'} & \frac{dh'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial H'} \end{aligned} \quad (3.2)$$

cuyo hamiltoniano, en virtud de la integral $F = \text{constante}$, cumple la condición:

$$F^*(L', G', H', l', g', h') = F(L, G, H, l, g, h) \quad (3.3)$$

Como S es una función arbitraria, von Zeipel la determina de modo que el nuevo hamiltoniano F^* no contenga una de las variables angulares contenidas en F . Reiterando este proceso se llegará a la eliminación de todas las variables angulares.

En el caso que nos ocupa, inicialmente es:

$$F = F(L, G, H, l, g, -) \quad (3.4)$$

por tanto, una función determinante $S(L', G', H', l, g, h)$ nos conducirá a un sistema (3.2) con hamiltoniano

$$F^* = F^*(L', G', H', -, g', -) \quad (3.5)$$

lo que constituye la eliminación de los términos de corto período.

Finalmente, una nueva función determinante

$$S^*(L'', G'', H'', l', g', h')$$

que cumple las condiciones:

$$\begin{aligned} L' &= \frac{\partial S^*}{\partial l'} & G' &= \frac{\partial S^*}{\partial g'} & H' &= \frac{\partial S^*}{\partial h'} \\ l'' &= \frac{\partial S^*}{\partial L''} & g'' &= \frac{\partial S^*}{\partial G''} & h'' &= \frac{\partial S^*}{\partial H''} \end{aligned} \quad (3.6)$$

dará lugar a un sistema:

$$\begin{aligned} \frac{dL''}{dt} &= \frac{\partial F^{**}}{\partial l''} & \frac{dG''}{dt} &= \frac{\partial F^{**}}{\partial g''} & \frac{dH''}{dt} &= \frac{\partial F^{**}}{\partial h''} \\ \frac{dl''}{dt} &= -\frac{\partial F^{**}}{\partial L''} & \frac{dg''}{dt} &= -\frac{\partial F^{**}}{\partial G''} & \frac{dh''}{dt} &= -\frac{\partial F^{**}}{\partial H''} \end{aligned} \quad (3.7)$$

con hamiltoniano

$$F^{**} = F^{**}(L'', G'', H'', -, -, -) \quad (3.8)$$

transformación que recibe el nombre de eliminación de términos de largo período.

Las tres primeras ecuaciones (3.7) al ser los segundos miembros nulos nos dan:

$$L'' = cte \quad G'' = cte \quad H'' = cte$$

y llevando estos valores constantes a las tres últimas se deduce que $\frac{dl''}{dt}$, $\frac{dg''}{dt}$, $\frac{dh''}{dt}$ son también constantes, por lo cual resultan l'' , g'' , h'' funciones lineales del tiempo, que determina los términos seculares en l , g , h .

Por medio de las ecuaciones (3.1) y (3.6) tendremos las variables iniciales L , G , H , l , g , h en función de L'' , G'' , H'' , l'' , g'' , h'' , o lo que es igual, funciones del tiempo y de las constantes de integración.

4. SOLUCIÓN DE PRIMER ORDEN: La solución del problema para el primer orden ha sido dada por BROUWER (1959) basándose en el método anterior.

En esta solución se considera J_2 como un pequeño parámetro y se busca la solución suponiendo que tanto S como F son desarrollables en serie de potencias de J_2 , es decir:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + F_1 + \dots \\ S &= S_0 + S_1 + \dots \\ F^* &= F_0^* + F_1^* + \dots \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde los subíndices indican el orden correspondiente a las distintas potencias de J_2 .

Se comprueba fácilmente que para poder aplicar el método de von Zeipel es condición necesaria que F_0 no dependa de las variables angulares.

Asimismo interesa escoger:

$$S_0 = L'l + G'g + H'h \quad (4.2)$$

por tanto, según (3.1), tendremos:

$$\begin{aligned} L &= \frac{\partial S}{\partial l} = L' + \frac{\partial S_1}{\partial l} + \dots & l' &= \frac{\partial S}{\partial L'} = l + \frac{\partial S_1}{\partial L'} + \dots \\ G &= \frac{\partial S}{\partial g} = G' + \frac{\partial S_1}{\partial g} + \dots & g' &= \frac{\partial S}{\partial G'} = g + \frac{\partial S_1}{\partial G'} + \dots \\ H &= \frac{\partial S}{\partial h} = H' + \frac{\partial S_1}{\partial h} + \dots & h' &= \frac{\partial S}{\partial H'} = h + \frac{\partial S_1}{\partial H'} + \dots \end{aligned} \quad (4.3)$$

Sustituyendo estas expresiones de L , G , H , l' , g' , h' en la igualdad (3.3) y considerando los desarrollos hasta los términos de J_2^2 , se obtiene:

$$\begin{aligned} &F_0 \left[L' + \frac{\partial S_1}{\partial l} \right] + F_1 \left[L' + \frac{\partial S_1}{\partial l}, \quad G' + \frac{\partial S_1}{\partial g}, \quad H' + \frac{\partial S_1}{\partial h}, \quad l, \quad g, \quad - \right] \equiv \\ &\equiv F_0^* + F_1^* \left[L', \quad G', \quad H', \quad -g + \frac{\partial S_1}{\partial G'}, \quad - \right] + F_2^* [L', \quad G', \quad H', \quad -, \quad g, \quad -] \end{aligned} \quad (4.4)$$

Desarrollando cada término en el entorno del punto (L', G', H', l, g, h) por la fórmula de Taylor resulta:

$$\begin{aligned} &F_0(L') + \frac{\partial F_0}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + F_1(L', G', H', l, g, -) + \\ &+ \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} = F_0^* + F_1^*(L', G', H', -, g, -) + \frac{\partial F_1^*}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial G'} + \\ &+ F_2^*(L', G', H', -, g, -) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Identificando los términos del mismo orden en J_2 de ambos miembros, se obtiene el sistema

Orden 0

$$F_0(L') = F_0^*(L')$$

Orden 1

$$\frac{\partial F_0}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + F_1 = F_1^*$$

Orden 2

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} + \frac{\partial F_1}{\partial H'} \frac{\partial S_1}{\partial h} = \\ &= F_2^* + \frac{\partial F_1^*}{\partial g} \frac{\partial S_1}{\partial G'} \end{aligned} \quad (4.6)$$

La primera ecuación (4.6) nos determina $F_0^*(L')$ en la forma:

$$F_0^* = \frac{\mu^2}{2L'^2}$$

Por otra parte, F_1 puede descomponerse en dos sumandos:

$$F_1 = F_{1s} + F_{1p}$$

donde F_{1s} es la parte independiente de l , y F_{1p} la que contiene términos en l . Con esto, la segunda ecuación (4.6) puede desdoblarse en dos; una donde intervienen los términos que contienen la anomalía media l :

$$\frac{\partial F_0}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + F_{1p} = 0 \quad (4.7)$$

y otra que no contiene tal variable:

$$F_1^* = F_{1s} \quad (4.8)$$

Así se obtiene fácilmente de (4.8), la función

$$F_1^* = \frac{\mu^4 J_2}{L'^3 G'^3} \left(-\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{H'^2}{G'^2} \right) \quad (4.9)$$

del mismo modo que la ecuación (4.7) permite determinar por integración respecto de l :

$$S_1 = \int \frac{L'^3}{\mu^2} F_{1p}(L', G', H', l, g, -) dl \quad (4.10)$$

Separando la parte independiente de l de la tercera ecuación (4.6), resulta:

$$F_2^* = \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} \right]_s \quad (4.11)$$

como S_1 , F_0 y F_1 son conocidos podemos hallar F_2^* , que consta de una parte F_{2s}^* función solamente de L' , G' , H' y otra F_{2p}^* dependiente además de g .

Una vez eliminada l se trata de eliminar g , para lo cual se hace un nuevo cambio de variables canónicas del tipo

$$(L', G', H', l', g', h') \rightarrow (L'', G'', H'', l'', g'', h'')$$

donde el nuevo hamiltoniano, es:

$$F^* = F_0^* + F_1^* + F_{2s}^* + F_{2p}^* = \frac{\mu^2}{2L'^2} + \frac{\mu^4 J_2}{L'^3 G'^3} \left(-\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{H'^2}{G'^2} \right) + F_{2s}^* + F_{2p}^*$$

Tomando como función determinante

$$S^* = L'' l' + G'' g' + H'' h' + S_1^*(L'', G'', H'', -, g', -) \quad (4.12)$$

según (3.6), tendremos:

$$L' = \frac{\partial S^*}{\partial l'} = L'' \quad G' = \frac{\partial S^*}{\partial g'} = G'' + \frac{\partial S_1^*}{\partial g'} + \dots \quad H' = \frac{\partial S^*}{\partial h'} = H''$$

$$l'' = \frac{\partial S^*}{\partial L''} = l' + \frac{\partial S_1^*}{\partial L''} + \dots \quad g'' = \frac{\partial S^*}{\partial G''} = g' + \frac{\partial S_1^*}{\partial G''} + \dots \quad (4.13)$$

$$h'' = \frac{\partial S^*}{\partial H''} = h' + \frac{\partial S_1^*}{\partial H''} + \dots$$

y sustituyendo estas expresiones de L' , G' , H' , l'' , g'' , h'' en la ecuación:

$$F^*(L', G', H', -, g', -) = F^{**}(L'', G'', H'', -, -, -) \quad (4.14)$$

resulta:

$$F_0^* + F_1^* \left(L'', G'' + \frac{\partial S_1^*}{\partial g'}, H'' \right) + F_{2s}^* + F_{2v}^* = F_0^{**} + F_1^{**} + F_2^{**} \quad (4.15)$$

Desarrollando en el entorno del punto $(L'', G'', H'', l', g', h')$ y separando los diversos órdenes con el mismo criterio que acabamos de ver, se obtiene el sistema:

$$\begin{aligned} F_0^{**} &= F_0^* \\ F_1^{**} &= F_1^* \\ F_2^{**} &= F_{2s}^* \\ \frac{\partial F_1^*}{\partial G''} \frac{\partial S_1^*}{\partial g'} + F_{2v}^* &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Las tres primeras ecuaciones (4.16) determinan F_0^{**} , F_1^{**} y F_2^{**} , en tanto que la última sirve para obtener por integración S_1^* , es decir

$$S_1^* = - \int \frac{F_{2v}^*(L'', G'', H'', -, g', -)}{\frac{\partial F_1^*}{\partial G''}} dg'$$

Finalmente integrando el sistema canónico:

$$\begin{aligned} \frac{dL''}{dt} &= 0 & \frac{dG''}{dt} &= 0 & \frac{dH''}{dt} &= 0 \\ \frac{dl''}{dt} &= - \frac{\partial F^{**}}{\partial L''} & \frac{dg''}{dt} &= - \frac{\partial F^{**}}{\partial G''} & \frac{dh''}{dt} &= - \frac{\partial F^{**}}{\partial H''} \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde:

$$F^{**} = \frac{\mu^2}{2L''^2} + \frac{\mu^4 J_2}{L''^3 G''^3} \left(-\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{H''^2}{G''^2} \right) + F_2^{**} \quad (4.18)$$

es sólo función de L'' , G'' , H'' obtenemos:

$$\begin{aligned} L'' &= L_0 & G'' &= G_0 & H'' &= H_0 \\ l'' &= n_1(t - t_0) & g'' &= n_2(t - t_0) & h'' &= n_h(t - t_0) \end{aligned} \quad (4.19)$$

que resuelve el problema para el primer orden.

5. SOLUCIÓN DE SEGUNDO ORDEN: El estudio de la solución de segundo orden, necesaria para obtener una información más exacta de la posición del satélite, fue abordada inicialmente por MUSEN (1959), PETTY y BREAKWELL (1960), STRUBLE (1961), pero es Y. KOZAI (1962), quien, basándose en el método de von Zeipel, da la solución del problema en forma analítica, pudiendo considerarse como una extensión de la solución de Brouwer.

Como el proceso es el mismo que se ha seguido para el primer orden, nos limitaremos a señalar las cuestiones más específicas de esta solución.

En este caso las ecuaciones obtenidas, comparando los diversos órdenes en $F = F^*$, son:

para el orden cero

$$F_0(L') = F_0^*(L') \quad (5.1)$$

para el primer orden

$$\frac{\partial F_0}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + F_1(L', G', H', l, g) = F_1^*(L', G', H') \quad (5.2)$$

para el segundo orden

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_0}{\partial L'} \frac{\partial S_2}{\partial l} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} + \\ + F_2(L', G', H', l, g) = F_2^*(L', G', H', g) \end{aligned} \quad (5.3)$$

y para el tercer orden

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \frac{\partial S_1}{\partial l} \frac{\partial S_2}{\partial l} + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 F_0}{\partial L'^3} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^3 + \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_2}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_2}{\partial g} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_1}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial^2 F_1}{\partial L' \partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial l} \frac{\partial S_1}{\partial g} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_1}{\partial G'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial g} \right)^2 + \frac{\partial F_2}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \\ + \frac{\partial F_2}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} + F_3(L', G', H', l, g) - \frac{\partial F_2^*}{\partial g} \frac{\partial S_1}{\partial G'} = F_3^*(L', G', H', g) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Las dos primeras y la parte independiente de l de la tercera, nos dan F_0^* , F_1^* , F_2^* y S_1 , que son los mismos que los obtenidos por BROUWER para el primer orden.

Tomando la parte periódica de la tercera:

$$\frac{\partial S_2}{\partial l} = \frac{L'^3}{\mu^2} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial L'} \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial g} + F_2 \right]_p \quad (5.5)$$

y teniendo en cuenta la relación diferencial

$$df = \eta'^{-3} (1 + e' \cos f)^2 dl$$

entre la anomalía media l , y la anomalía verdadera f , (5.5) se puede integrar obteniendo así el término S_2 de la función determinante.

Una vez obtenidas S_1 y S_2 , las variables L , G , H , l , g , h , en función de las nuevas, vendrán dadas por expresiones de la forma

$$L = L' + \frac{\partial S_1}{\partial l} + \frac{\partial S_2}{\partial l} - \frac{\partial^2 S_1}{\partial l^2} \frac{\partial S_1}{\partial L} - \frac{\partial^2 S_1}{\partial l \partial g} \frac{\partial S_1}{\partial g} \quad (5.6)$$

en las que el cálculo de las diferentes derivadas habrá de hacerse teniendo en cuenta que S_1, S_2 dependen de L y G , no sólo explícitamente, sino también por medio de e y f , siendo por tanto

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial L} &= \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right) + \frac{G^2}{e L^3} \frac{\partial S}{\partial e} & \frac{\partial S}{\partial G} &= \left(\frac{\partial S}{\partial G} \right) - \frac{G}{e L^2} \frac{\partial S}{\partial e} \\ \frac{\partial S}{\partial e} &= \left(\frac{\partial S}{\partial e} \right) + \left(-\frac{a}{r} + \eta^{-2} \right) \frac{\partial S}{\partial f} \text{ sen } f\end{aligned}\quad (5.7)$$

donde

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right), \left(\frac{\partial S}{\partial G} \right), \left(\frac{\partial S}{\partial e} \right),$$

representan las derivadas parciales con respecto a L, G, e , cuando estas variables aparecen en forma explícita.

Por estar en una teoría de segundo orden, en las perturbaciones de corto período se deben de considerar los términos del tercero y cuarto armónicos del potencial.

Tomando la parte independiente de l de la ecuación (5.4) se calcula F_3^* , que constará de una parte F_{3s}^* en que no aparece g' , y otra F_{3p}^* que contendrá g' . Una vez calculados $F_0^*, F_1^*, F_2^*, F_3^*$, las perturbaciones de largo período se obtienen a partir de las ecuaciones:

$$F_0^*(L'') = F_0^{**} \quad (5.8)$$

$$F_1^*(L'', G'', H'') = F_1^{**} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial G''} \frac{\partial S_1^*}{\partial g'} + F_2^*(L'', G'', H'', g') = F_2^{**} \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial G''} \frac{\partial S_2^*}{\partial g'} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_1^*}{\partial G''^2} \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial g'} \right)^2 + \frac{\partial F_2^*}{\partial G''} \frac{\partial S_1^*}{\partial g'} + F_3^*(L'', G'', H'', g') = F_3^{**} \quad (5.11)$$

De las tres primeras obtenemos $F_0^{**}, F_1^{**}, F_2^{**}$ y S_1^* ; y separando la última en dos partes, tendremos: 1) la parte que no contiene g' , nos dará F_3^{**} , 2) integrando respecto a g' la parte dependiente de g' nos dará S_2^* .

Conocidas S_1^* y S_2^* , se calculan $l'', g'', h'', L'', G'', H''$ por simple derivación.

En las perturbaciones de largo período, Kozai estudia los efectos del quinto al octavo armónico, calculando los incrementos de cada variable.

Aquí nos hemos limitado a señalar el aspecto teórico, más adelante daremos las expresiones corregidas que se obtienen al realizar el cálculo.

6. ENFOQUE MÁS GENERAL DEL PROBLEMA: Una forma algo más general que la expuesta anteriormente, ha sido dada por R. Cid (1967), en la cual se usa un sistema de variables canónicas (x_k, y_k) cualquiera, no restringido restringiendo a las variables de Delaunay.

Se parte de un sistema de variables (x_k, y_k) , de hamiltoniano $F(x_k, y_k)$, desarrollable en serie de potencias de un pequeño parámetro ε

$$F(x_k, y_k) = \bar{F}^{(0)} + \varepsilon F^{(1)} + \varepsilon^2 F^{(2)} + \dots \quad (6.1)$$

y se desea pasar a otro sistema de hamiltoniano

$$\bar{F}^*(x_k^*, y_k^*) = \bar{F}^{*(0)} + \varepsilon \bar{F}^{*(1)} + \varepsilon^2 \bar{F}^{*(2)} + \dots \quad (6.2)$$

donde los términos con una raya en la parte superior, se supone que no contienen la variable angular y_s .

La función determinante utilizada para pasar del sistema (x_k, y_k) al (x_k^*, y_k^*) es:

$$S(x_k^*, y_k) = \sum_k x_k^* y_k + \varepsilon S^{(1)}(x_k^*, y_k) + \varepsilon^2 S^{(2)}(x_k^*, y_k) + \dots \quad (6.3)$$

tal que:

$$x_k = \frac{\partial S}{\partial y_k} = x_k^* + \varepsilon \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} + \varepsilon^2 \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_k} + \dots \quad (6.4)$$

$$y_k^* = \frac{\partial S}{\partial x_k^*} = y_k + \varepsilon \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} + \varepsilon^2 \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_k^*} + \dots$$

donde S está determinada por la condición de que el nuevo hamiltoniano $\bar{F}^*(x_k^*, y_k^*)$ no contenga la variable y_s^* .

Desarrollando $F(x_k, y_k)$ y $\bar{F}^*(x_k^*, y_k^*)$ en el entorno del punto (x_k^*, y_k) , tendremos:

$$\begin{aligned} F(x_k, y_k) &= F(x_k^*, y_k) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\sum_k (x_k - x_k^*) \frac{\partial}{\partial x_k^*} \right]^{(n)} F(x_k^*, y_k) = \\ &= F(x_k^*, y_k) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\sum_k \left(\sum_i \frac{\partial S^{(i)}}{\partial y_k} \right) \frac{\partial}{\partial x_k^*} \right]^{(n)} F(x_k^*, y_k) \end{aligned} \quad (6.5)$$

y análogamente $\bar{F}^*(x_k^*, y_k^*)$:

$$\bar{F}^*(x_k^*, y_k^*) = \bar{F}^*(x_k^*, y_k) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\sum_k \left(\sum_i \frac{\partial S^{(i)}}{\partial x_k^*} \right) \frac{\partial}{\partial y_k} \right]^{(n)} \bar{F}^*(x_k^*, y_k) \quad (6.6)$$

llevando estas expresiones a la igualdad:

$$F(x_k, y_k) = \bar{F}^*(x_k^*, y_k^*) \quad (6.7)$$

e identificando los distintos órdenes, se tendrá

$$0) \quad F^{(0)} = \bar{F}^{*(0)} \quad (6.8)$$

$$1) \quad F^{(1)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(0)}}{\partial x_k^*} = \bar{F}^{*(1)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k} \quad (6.9)$$

$$(\sum F^{(2)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(1)}}{\partial x_k^*} + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(0)}}{\partial x_k^*} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} =$$

$$= \bar{F}^{*(2)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(1)}}{\partial y_k} + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} 3) \quad F^{(3)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(2)}}{\partial x_k^*} + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(1)}}{\partial x_k^*} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \\ + \sum_k \frac{\partial S^{(3)}}{\partial y_k} \frac{\partial F^{(0)}}{\partial x_k^*} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_i} \frac{\partial^3 F^{(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^* \partial x_i^*} = \\ = \bar{F}^{*(3)} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(2)}}{\partial y_k} + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(1)}}{\partial y_k} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(1)}}{\partial y_k \partial y_j} + \\ + \sum_k \frac{\partial S^{(3)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j} + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_i^*} \frac{\partial^3 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} \quad (6.11) \end{aligned}$$

Tenemos así las ecuaciones de las que partiremos para estudiar el problema de pequeños divisores en una teoría de segundo orden.

7. EL PROBLEMA DE PEQUEÑOS DIVISORES EN LA SOLUCIÓN DE PRIMER ORDEN: En las fórmulas dadas por BROUWER para calcular las perturbaciones, aparece la excentricidad en el denominador de algunos términos de corto y largo período y el seno de la inclinación en los de largo período. Por tanto la solución de BROUWER resulta inadecuada cuando la excentricidad sea muy pequeña o la inclinación sea próxima a 0° ó 180° .

Para eliminar los pequeños divisores en cada caso concreto se puede emplear un método apropiado, distinto del de von Zeipel. Por ejemplo, en el caso de excentricidad nula, el método de Hill, usado principalmente en el problema de la teoría de la Luna.

En el caso de satélites artificiales se han dado diversas soluciones al problema. SMITH (1961) ha propuesto un método basado en las series de Taylor, que elimina los pequeños divisores en excentricidad; pero es LYDDANE (1963) quien da la solución más adecuada para eliminar los pequeños divisores en excentricidad e inclinación próxima a cero, usando las variables de Poincaré.

Sin embargo, este método tiene algunos inconvenientes en su generalización al segundo orden que no aparecen en la solución propuesta por R. CHO (1967) para el primer orden.

Teniendo en cuenta que la ecuación (6.9) puede expresarse en la forma:

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}] = -F^{(1)} + \bar{F}^{*(1)} \quad (7.1)$$

y que los paréntesis de Poisson son invariantes bajo transformaciones canónicas, se trata de buscar nuevos sistemas de variables que eliminan los pequeños divisores.

Para eliminar las distintas singularidades, R. CIB propone los siguientes sistemas canónicos:

1) Pequeños divisores en excentricidad

$$\begin{aligned} Y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \cos l & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \sin l & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned} \quad (7.2)$$

2) Pequeños divisores en excentricidad e inclinación 0°

$$\begin{aligned} Y_1 &= G & Y_2 &= \sqrt{2(L-G)} \cos l & Y_3 &= \sqrt{2(G-H)} \cos h \\ y_1 &= l + g + h & y_2 &= \sqrt{2(L-G)} \sin l & y_3 &= -\sqrt{2(G-H)} \sin h \end{aligned} \quad (7.3)$$

3) Pequeños divisores en excentricidad e inclinación 180°

$$\begin{aligned} Y_1 &= G & Y_2 &= \sqrt{2(L-G)} \cos l & Y_3 &= \sqrt{2(G+H)} \cos h \\ y_1 &= l + g - h & y_2 &= \sqrt{2(L-G)} \sin l & y_3 &= \sqrt{2(G+H)} \sin h \end{aligned} \quad (7.4)$$

La continuación de la integración en las nuevas variables exige la invariancia de la ecuación (6.10), condición que estudiaremos más adelante.

En los términos de largo período, aparece como denominador la expresión $1 - 5 \cos^2 i$; por tanto, si el coseno de la inclinación es próximo a $1/\sqrt{5}$, existe otro pequeño divisor, que corresponde a la inclinación crítica ($i_c \simeq 63^\circ 26'$).

La solución de este problema ha sido dada por G. HORI (1960), basándose en el método de von Zeipel, siguiendo el procedimiento empleado en casos similares, que resuelve este tipo de problemas a base de desarrollos en serie en función de las potencias de la raíz cuadrada del pequeño parámetro a que hemos hecho referencia hasta ahora. Es decir tomando como base una función determinante desarrollada en la forma

$$S = S_0 + S_{\frac{1}{2}} + S_1 + S_{\frac{3}{2}} + \dots$$

III. Solución de segundo orden

8. REVISIÓN DE LA SOLUCIÓN DE SEGUNDO ORDEN: Hemos visto el problema de pequeños divisores en la solución de primer orden dada por BROUWER y sus diversas soluciones. Nos proponemos ahora estudiar el mismo problema para la solución de segundo orden dada por Y. KOZAI (1962).

Para ello, antes de entrar en el problema propiamente dicho, vamos a revisar la solución de Kozai, de una parte para poner algunas expresiones en forma más conveniente a nuestros propósitos, de otra porque el mismo autor, a causa de la complejidad de los cálculos efectuados, reconoce haber cometido algunos errores.

Las ecuaciones de partida, como ya hemos visto en el epígrafe 5, son:

$$\begin{aligned} F^{(0)}(L') &= F^{*(0)}(L') \\ \frac{\partial F^{(0)}}{\partial L'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} + F^{(1)}(L', G', H', l, g) &= F^{*(1)}(L', G', H') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial L'} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial l} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial F^{(1)}}{\partial L'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} + \frac{\partial F^{(1)}}{\partial G'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial g} + \\
 & + F^{(2)}(L', G', H', l, g) = F^{*(2)}(L', G', H', g) \\
 & \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial L'^2} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial l} + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 F^{(0)}}{\partial L'^3} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} \right)^3 + \frac{\partial F^{(1)}}{\partial L'} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial l} + \\
 & + \frac{\partial F^{(1)}}{\partial G'} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial g} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial L'^2} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} \right)^2 + \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial L' \partial G'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial g} + \\
 & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial G'^2} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial g} \right)^2 + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial L'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial l} + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial G'} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial g} + \\
 & + F^{(3)}(L', G', H', l, g) - \frac{\partial F^{*(2)}}{\partial g} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial G'} = F^{*(3)}(L', G', H', g)
 \end{aligned}$$

Las dos primeras nos dan las expresiones de $F^{*(0)}(L')$, $F^{*(1)}(L', G', H')$ y $S^{(1)}$, que son las mismas que en la solución de primer orden.

Pasemos a la tercera ecuación, en la que aparece $S^{(2)}$ y corresponde propiamente a una solución de segundo orden.

Calculado de ella las funciones $F^{*(2)}$, $S^{(2)}$, se obtiene para $F^{*(2)}$ la misma expresión dada por BROUWER, esto es:

$$\begin{aligned}
 F^{*(2)} = & \frac{3 \mu^6 J_2^2}{128 L'^3 G'^7} [-5(1 - 2\theta'^2 - 7\theta'^4) + 4\eta'(1 - 3\theta'^2)^2 + \eta'^2(5 - 18\theta'^2 + 5\theta'^4)] + \\
 & + \frac{3 \mu^6 J_2^2}{64 L'^3 G'^7} (1 - \theta'^2)(1 - 15\theta'^2) \cos 2g'
 \end{aligned} \quad (8.1)$$

Y para $S^{(2)}$, después de hallar la parte dependiente de l , e integrar con respecto a esta variable, por medio de la anomalía verdadera f , la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 S^{(2)} = & \frac{\mu^4 J_2^2}{4096 G^9} L^2 \left[96 [-5\eta^2(1 - 2\theta^2 - 7\theta^4) + \eta^4(5 - 18\theta^2 + 5\theta^4)](f - l) + \right. \\
 & + \{ 768(1 - 3\theta^2)^2 \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) + 48e[4\eta^3(1 - 3\theta^2)^2 + e^2(53 - 130\theta^2 - 11\theta^4) + \\
 & + 30 - 44\theta^2 + 110\theta^4] \} \sin f + 6[87(11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) - 2\eta^2(389 - 834\theta^2 + 437\theta^4) - \\
 & - 64\eta^3(1 - 3\theta^2)^2 + \eta^4(93 - 242\theta^2 + 77\theta^4)] \sin 2f + 8e[41(11 - 30\theta^2 + \\
 & + 27\theta^4) - \eta^2(191 - 390\theta^2 + 207\theta^4) - 8\eta^3(1 - 3\theta^2)^2] \sin 3f + \\
 & + 24e^2[5(11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) - 8\eta^2(1 - \theta^2)^2] \sin 4f + \\
 & + 24e^3(11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) \sin 5f + 2e^4(11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) \sin 6f +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (1 - \theta^2) \left\{ 192 e^2 \eta^2 (1 - 15\theta^2) (f - l) \cos 2g - 12 e^4 (1 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (4f - 2g) - \right. \\
 & - 144 e^3 (1 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (3f - 2g) + 48 e^2 (1 - 3\theta^2) (-15 + 2\eta^2) \operatorname{sen} 2(f - g) + \\
 & + 48 e (1 - 3\theta^2) (-41 + 15\eta^2 + 2\eta^3) \operatorname{sen} (f - 2g) + \left. \left\{ 384 (1 - 3\theta^2) \right\} \eta + \frac{1}{1 + \eta} \right\} + \\
 & + 96 e [-5\eta^3 (1 - 3\theta^2) + 21 - 135\theta^2 + 2e^2 (1 + 33\theta^2)] \operatorname{sen} (f + 2g) + \\
 & + 384 [-\eta^2 (1 + 7\theta^2) + 4\eta^4 \theta^2] \operatorname{sen} 2(f + g) - \left\{ 896 (1 - 3\theta^2) \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) + \right. \\
 & + 32 e [\eta^3 (1 - 3\theta^2) + 51 - 113\theta^2 + 2e^2 (1 - 23\theta^2)] \operatorname{sen} (3f + 2g) + \\
 & + 12 [3 (1 - 3\theta^2) (-87 + 16\eta^3) + 2\eta^2 (51 - 161\theta^2 - \eta^4 (1 - 19\theta^2))] \operatorname{sen} (4f + 2g) + \\
 & + 48 e (1 - 3\theta^2) (-41 + 7\eta^2 + 2\eta^3) \operatorname{sen} (5f + 2g) + \\
 & + 16 e^2 (1 - 3\theta^2) (-45 + 2\eta^2) \operatorname{sen} (6f + 2g) - 144 e^3 (1 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (7f + 2g) - \\
 & - 12 e^4 (1 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (8f + 2g) + 9 e^4 (1 - \theta^2) \operatorname{sen} (2f - 4g) + \\
 & + 108 e^3 (1 - \theta^2) \operatorname{sen} (f - 4g) + 36 e (1 - \theta^2) (-41 + 29\eta^2) \operatorname{sen} (f + 4g) + \\
 & + 3 [-783 (1 - \theta^2) + 2\eta^2 (335 - 239\theta^2) + \eta^4 (65 - 257\theta^2)] \operatorname{sen} (2f + 4g) + \\
 & + 24 e [e^2 (17 - 65\theta^2) - 98 + 146\theta^2] \operatorname{sen} (3f + 4g) + 24 [-\eta^2 (51 - 91\theta^2) + \\
 & + \eta^4 (11 - 27\theta^2)] \operatorname{sen} (4f + 4g) + 24 e [e^2 (39 - 55\theta^2) + 42 - 26\theta^2] \operatorname{sen} (5f + 4g) + \\
 & + [2349 (1 - \theta^2) - 2\eta^2 (861 - 893\theta^2) + \eta^4 (157 - 221\theta^2)] \operatorname{sen} (6f + 4g) + \\
 & + 36 e (1 - \theta^2) (41 - 13\eta^2) \operatorname{sen} (7f + 4g) + 12 e^2 (1 - \theta^2) (45 - 4\eta^2) \operatorname{sen} (8f + 4g) + \\
 & + 108 e^3 (1 - \theta^2) \operatorname{sen} (9f + 4g) + 9 e^4 (1 - \theta^2) \operatorname{sen} (10f + 4g) + 4 [783 (1 - 3\theta^2) - \\
 & - \eta^2 (535 - 1317\theta^2) - 8\eta^3 (13 - 75\theta^2) - 24\eta^4 (1 - 15\theta^2) (1 - \eta)] \operatorname{sen} 2g - \\
 & - 36 e^2 (1 - \theta^2) (15 - 4\eta^2) \operatorname{sen} 4g \left. \right\} \quad (8.2)
 \end{aligned}$$

donde:

$$\theta = \frac{H}{G} \quad \eta^2 = \frac{G^2}{L^2} = 1 - e^2 \quad (8.3)$$

Esta expresión de $S^{(2)}$ coincide con la dada por KOZAI, si bien la fórmula consignada aquí difiere de aquella ligeramente, por haber agrupado convenientemente algunos términos, de acuerdo con las igualdades:

$$\frac{1 - \eta}{e} = \frac{1 - \sqrt{1 - e^2}}{e} = \frac{e}{1 + \eta} \quad \frac{1 - \eta^3}{e} = \frac{e}{1 + \eta} + e\eta \quad (8.4)$$

para que en la expresión de $S^{(2)}$ no aparezca la excentricidad como pequeño divisor.

Conocidas $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$ se pueden calcular las expresiones para las seis variables de DELAUNAY por simple derivación. Los resultados obtenidos se consignan en lo que sigue:

$$\begin{aligned}
 L = L' + \frac{\mu^2 J_2}{L'^3} & \left\{ -\frac{1}{4} (1 - 3\theta'^2) \left[\left(\frac{a'}{r'} \right)^3 - \eta'^{-3} \right] + \frac{3}{4} (1 - \theta'^2) \left(\frac{a'}{r'} \right)^3 \cos 2(f' + g^*) \right\} + \\
 & + \frac{3\mu^4 J_2^2}{128 G^7} [8\theta'^2 (1 - 5\theta'^2) + e^2 (5 - 18\theta'^2 + 5\theta'^4) - 2e^2 (1 - \theta'^2) (1 - 15\theta'^2) \cos 2g] + \\
 & + \frac{3\mu^4 J_2^2}{512 G^6 L} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \left[8(9 - 26\theta'^2 + 49\theta'^4) + 4e^2 (37 - 98\theta'^2 + 37\theta'^4) + 16\eta^3 (1 - 3\theta'^2)^2 + \right. \\
 & + 2e [16(1 - 3\theta'^2) \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} \right) + 4(19 - 30\theta'^2 + 35\theta'^4) + e^4 (73 - 234\theta'^2 + 121\theta'^4)] \cos f + \\
 & + 4e^2 [4(1 - 3\theta'^2)^2 \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} \right) + 29 - 66\theta'^2 + 45\theta'^4] \cos 2f + \\
 & + 2e^3 (11 - 30\theta'^2 + 27\theta'^4) \cos 3f + 4(1 - \theta'^2) \left\{ -3e^3 (1 - 3\theta'^2) \cos (f - 2g) - \right. \\
 & - 2e^2 (1 - 3\theta'^2) \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} + 8 \right) \cos 2g + e [4(1 - 3\theta'^2) \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} \right) - 32 - \\
 & - e^2 (17 - 147\theta'^2)] \cos (f + 2g) - 4 [13 - 27\theta'^2 + 2e^2 (1 - 9\theta'^2) + \\
 & + 3\eta^3 (1 - 3\theta'^2)] \cos 2(f + g) - e [28(1 - 3\theta'^2) \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} \right) + 32(1 - 4\theta'^2) - \\
 & - e^2 (15 - 77\theta'^2)] \cos (3f + 2g) - 2e^2 (1 - 3\theta'^2) [5 \left(\eta + \frac{1}{1+\eta} \right) + 4] \cos (4f + 2g) - \\
 & - 3e^3 (1 - 3\theta'^2) \cos (5f + 2g) \left. \right\} + (1 - \theta'^2)^2 [9e^3 \cos (f + 4g) + 54e^2 \cos (2f + 4g) + \\
 & + e(148 - 13e^2) \cos (3f + 4g) + 20(2 + 7e^2) \cos 4(f + g) + \\
 & + 3e(28 + 17e^2) \cos (5f + 4g) + 54e^2 \cos (6f + 4g) + 9e^3 \cos (7f + 4g)] \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

donde:

$$g^* = g' - \frac{3\mu^2 J_2}{4 G^4} (1 - 5\theta'^2) (f - l) \quad (8.6)$$

$$\begin{aligned}
 G = G' + \frac{\mu^2 J_2}{4 G'^3} & (1 - \theta'^2) [3e' \cos (f' + 2g^*) + 3 \cos 2(f' + g^*) + e' \cos (3f' + 2g^*)] + \\
 & + \frac{\mu^4 J_2^2}{128 G^7} (1 - \theta'^2) \left\{ -12e^2 (1 - 15\theta'^2) (f - l) \sin 2g - \right. \\
 & - 4(7 - 25\theta'^2) - 8e^2 (7 - 17\theta'^2) - 96e (1 - 3\theta'^2) \cos f - 24e^2 (1 - 3\theta'^2) \cos 2f + \\
 & + 6e (1 - 3\theta'^2) (1 - \eta) \cos (f - 2g) + e^2 [20(1 - 3\theta'^2) \frac{1}{1+\eta} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} (239 - 1581\theta^2) - 6 \eta (1 - 15\theta^2) \cos 2g + 6 e [4 (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} + \\
& + 3 (3 - 41\theta^2) - 5 \eta (1 - 3\theta^2)] \cos (f + 2g) - 36 [2 (1 - \theta^2) + \\
& + e^2 (1 - 3\theta^2)] \cos 2 (f + g) - 2 e [28 (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} + 43 - 161\theta^2 + \\
& + \eta (1 - 3\theta^2)] \cos (3f + 2g) - 3 e^2 [12 (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} + 7 - \\
& - 33 \theta^2] \cos (4f + 2g) - 6 e (1 - 3\theta^2) (1 - \eta) \cos (5f + 2g) + \\
& + 3 (1 - \theta^2) [5 e^2 \cos (2f + 4g) + 4 e \cos (3f + 4g) - \\
& - (4 - e^2) \cos 4 (f + g) - 4 e \cos (5f + 4g) - e^2 \cos (6f + 4g)] \} \quad (8.7)
\end{aligned}$$

$$H = H' \quad (8.8)$$

$$\begin{aligned}
l = l' - \frac{\mu^2 J_2}{32 L' G^3} \left\{ -2 (1 - 3\theta'^2) \left[\frac{3}{e'} (4 - e'^2) \sin f' + 6 \sin 2f' + e' \sin 3f' \right] + \right. \\
+ (1 - \theta'^2) [3 e' \sin (f' - 2g^*) - 18 \sin 2g^* - \frac{3}{e'} (4 + 5 e'^2) \sin (f' + 2g^*) + \\
+ \frac{1}{e'} (28 - e'^2) \sin (3f' + 2g^*) + 18 \sin (4f' + 2g^*) + 3 e' \sin (5f' + 2g^*)] \} + \\
+ \frac{\mu^4 J_2^2 L}{4096 G^9} \left\{ 192 \eta^4 [5 - 18\theta^2 + 5\theta^4 - 2 (1 - \theta^2) (1 - 15\theta^2) \cos 2g] (f - l) + \right. \\
+ \frac{48}{e} \left\{ 2 (1 - 3\theta^2)^2 [8 \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) - \eta^3 (8 - 3 e^2)] + 4 (29 - 74\theta^2 - 11\theta^4) + \right. \\
+ 2 e^2 (7 - 22\theta^2 + 155\theta^4) - e^4 (47 - 166\theta^2 + 167\theta^4) \} \sin f + \\
+ 6 \left[\frac{32}{e^2} (13 - 50\theta^2 + 61\theta^4) + 16 (103 - 318\theta^2 + 175\theta^4) - \right. \\
- 2 e^2 (483 - 1614\theta^2 + 563\theta^4) - e^4 (13 - 82\theta^2 + 125\theta^4) + \\
+ 32 (-4 + 24\theta^2 - 36\theta^4) \frac{1}{1 + \eta} + 128 \eta (1 - 3\theta^2)^2 (e^2 - 2) \left. \right] \sin 2f + \\
+ \frac{8}{e} [8 (47 - 102\theta^2 + 63\theta^4) + 40 e^2 (10 - 39\theta^2 + 30\theta^4) - \\
- e^4 (325 - 1146\theta^2 + 597\theta^4) + 2 \eta^3 (1 - 3\theta^2)^2 (64 - 11 e^2)] \sin 3f + \\
+ 24 [2 (39 - 86\theta^2 + 55\theta^4) - 2 e^2 (5 + 14\theta^2 - 27\theta^4) - e^4 (13 - 50\theta^2 + 29\theta^4) + \\
+ 16 \eta^3 (1 - 3\theta^2)^2] \sin 4f + 24 e [4 (5 - 12\theta^2 + 9\theta^4) - 9 e^2 (1 - \theta^2)^2 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \eta^3 (1 - 3\theta^2)^2 \text{ sen } 5f + 2 e^2 (11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) (2 - e^2) \text{ sen } 6f + \\
& + 4 (1 - \theta^2) \left(-3 e^2 (1 - 3\theta^2) (2 - e^2) \text{ sen } (4f - 2g) - 6 e (1 - 3\theta^2) (11 - \right. \\
& - 5 e^2 + \eta^3) \text{ sen } (3f - 2g) - 12 [2 (1 - 3\theta^2) (12 + \eta^3) - 6 e^2 (1 + \theta^2) - \\
& - 3 e^4 (1 - 11\theta^2)] \text{ sen } 2 (f - g) - \frac{6}{e} [(1 - 3\theta^2) (96 - 13 e^2 \eta^3) + \\
& + e^2 (25 - 387\theta^2) - 39 e^4 (1 - 11\theta^2)] \text{ sen } (f - 2g) + \left[\frac{288}{e^2} (1 - 3\theta^2) + \right. \\
& + 96 (1 - 3\theta^2) \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) + 2 (113 - 1347\theta^2) + 2 e^2 (221 - 327 \theta^2) - \\
& - e^4 (269 - 2151\theta^2) - 16 \eta^3 (11 + 3\theta^2) - 72 e^2 \eta^3 (1 - 15\theta^2) \left. \right] \text{ sen } 2g + \\
& + \frac{12}{e} \{ (1 - 3\theta^2) [8 \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) - 3 \eta^3 (-8 + 7 e^2)] - 48 (1 - 4\theta^2) + \\
& + e^2 (53 - 315\theta^2) + e^4 (41 - 15\theta^2) \} \text{ sen } (f + 2g) - 48 \{ (1 - 3\theta^2) [16 \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) - \\
& - 5 \eta^3] + 17 - 123\theta^2 - 4 e^2 (7 - 39\theta^2) - 5 e^4 (1 - 3\theta^2) \} \text{ sen } 2 (f + g) - \\
& - \frac{4}{e} \{ (1 - 3\theta^2) [56 \left(\eta + \frac{1}{1 + \eta} \right) - \eta^3 (152 + 11 e^2)] + 16 (12 - 59\theta^2) + \\
& + e^2 (51 - 173\theta^2) - e^4 (137 - 799\theta^2) \} \text{ sen } (3f + 2g) - 3 \{ 8 (1 - 3\theta^2) [17 + \\
& + 4 \eta^3 \left(\frac{7}{e^2} - 3 \right)] + 2 e^2 (77 - 279\theta^2) - e^4 (29 - 183\theta^2) \} \text{ sen } (4f + 2g) - \\
& - \frac{6}{e} [e^2 (37 - 39\theta^2) + 9 e^4 (5 - 23\theta^2) + \eta^3 (1 - 3\theta^2) (128 - 9 e^2)] \text{ sen } (5f + 2g) - \\
& - 4 [2 (1 - 3\theta^2) (10 + 33 \eta^3) + 2 e^2 (7 - 9\theta^2) + e^4 (11 - 57\theta^2)] \text{ sen } (6f + 2g) - \\
& - 6 e (1 - 3\theta^2) (7 - e^2 + 5 \eta^3) \text{ sen } (7f + 2g) - 3 e^2 (1 - 3\theta^2) (2 - e^2) \text{ sen } (8f + 2g) \left. \right) + \\
& + (1 - \theta^2)^2 \left(9 e^2 (2 - e^2) \text{ sen } (2f - 4g) + 108 e (2 - e^2) \text{ sen } (f - 4g) - \right. \\
& - 12 (66 - 34 e^2 + 13 e^4) \text{ sen } 4g - \frac{12}{e} (72 + 2 e^2 + 49 e^4) \text{ sen } (f + 4g) - \\
& - 3 \left(\frac{96}{e^2} + 368 + 158 e^2 + 161 e^4 \right) \text{ sen } (2f + 4g) - \frac{216}{e} (4 + 5 e^4) \text{ sen } (3f + 4g) + \\
& + 144 (17 - 16 e^2 - e^4) \text{ sen } 4 (f + g) + \frac{24}{e} (212 - 88 e^2 - 43 e^4) \text{ sen } (5f + 4g) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(\frac{1568}{e^2} + 4112 - 3238 e^2 - 93 e^4 \right) \operatorname{sen} (6f + 4g) + \frac{12}{e} (168 + 50 e^2 - \\
 & - 95 e^4) \operatorname{sen} (7f + 4g) + 12 (82 - 26 e^2 - 11 e^4) \operatorname{sen} (8f + 4g) + \\
 & + 108 e (2 - e^2) \operatorname{sen} (9f + 4g) + 9 e^2 (2 - e^2) \operatorname{sen} (10f + 4g) \left. \vphantom{\frac{1568}{e^2}} \right\} \quad (8.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g = g' + \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} & \left\{ -2 (1 - 3\theta'^2) \left[\frac{3}{e'} (4 - e'^2) \operatorname{sen} f' + 6 \operatorname{sen} 2f' + e' \operatorname{sen} 3f' \right] + \right. \\
 & + (1 - \theta'^2) [3 e' \operatorname{sen} (f' - 2g^*) - 18 \operatorname{sen} 2g^* - \frac{3}{e'} (4 + 5 e'^2) \operatorname{sen} (f' + 2g^*) + \\
 & + \frac{1}{e'} (28 - e'^2) \operatorname{sen} (3f' + 2g^*) + 18 \operatorname{sen} (4f' + 2g^*) + 3 e' \operatorname{sen} (5f' + 2g^*)] - \\
 & - 18 (1 - 5\theta'^2) (f' - l' + e' \operatorname{sen} f') + 3 (3 - 5\theta'^2) [3 e' \operatorname{sen} (f' + 2g^*) + 3 \operatorname{sen} 2 (f' + g^*) + \\
 & + e' \operatorname{sen} (3f' + 2g^*)] \left. \vphantom{\frac{\mu^2 J_2}{32 G^4}} \right\} - \frac{\mu^4 J_2^2}{2048 G^8} \left\{ 48 [2 (5 + 18\theta^2 - 215\theta^4) + \right. \\
 & + e^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4)] (f - l) - 96 [2 (1 - \theta^2) (1 - 15\theta^2) + \\
 & + e^2 (5 - 112\theta^2 + 135\theta^4)] (f - l) \cos 2g + \frac{48}{e} \left\{ 8 (1 - 3\theta^2)^2 \frac{1}{1 + \eta} + \right. \\
 & + 2 (17 + 22\theta^2 - 191\theta^4) + 4 e^2 (29 - 105\theta^2 - 33\theta^4) + \eta (1 - 3\theta^2) [24 (1 - 5\theta^2) - \\
 & - e^2 (5 - 27\theta^2)] \left. \vphantom{\frac{48}{e}} \right\} \operatorname{sen} f + 6 \left[\frac{16}{e^2} (13 - 50\theta^2 + 61\theta^4) + 32 (23 - 50\theta^2 - 13\theta^4) + \right. \\
 & + e^2 (173 - 738\theta^2 + 301\theta^4) + 16 (-4 + 24\theta^2 - 36\theta^4) \frac{1}{1 + \eta} + \\
 & + 64 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 6\theta^2) \left. \vphantom{\frac{16}{e^2}} \right] \operatorname{sen} 2f + \frac{8}{e} \left\{ 4 (47 - 102\theta^2 + 63\theta^4) + 6 e^2 (41 - 112\theta^2 + 37\theta^4) + \right. \\
 & + \eta (1 - 3\theta^2) [64 (1 - 3\theta^2) + e^2 (5 - 39\theta^2)] \left. \vphantom{\frac{8}{e}} \right\} \operatorname{sen} 3f + 12 [2 (39 - 86\theta^2 + \\
 & + 55\theta^4) + e^2 (21 - 66\theta^2 + 37\theta^4) + 16 \eta (1 - 3\theta^2)^2] \operatorname{sen} 4f + \\
 & + 24 e [2 (5 - 12\theta^2 + 9\theta^4) + \eta (1 - 3\theta^2)^2] \operatorname{sen} 5f + 2 e^2 (11 - 30\theta^2 + 27\theta^4) \operatorname{sen} 6f - \\
 & - 12 e^2 (1 - \theta^2) (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (4f - 2g) - 12 e (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) (1 + \eta) \operatorname{sen} (3f - 2g) - \\
 & - 24 (1 - \theta^2) [2 (1 - 3\theta^2) (12 + \eta) + e^2 (5 - 39\theta^2)] \operatorname{sen} 2 (f - g) - \frac{12}{e} [96 (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) + \\
 & + e^2 (57 - 532\theta^2 + 459\theta^4) + e^2 \eta (1 - 3\theta^2) (3 - 11\theta^2)] \operatorname{sen} (f - 2g) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \left[\frac{288}{e^2} (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) + 96 (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} + \right. \\
& + 2 (169 - 1796\theta^2 + 1467\theta^4) - e^2 (709 - 6764\theta^2 + 8739\theta^4) - \\
& \left. - 16 \eta [3 + 10\theta^2 - 33\theta^4 - 6 e^2 (1 - 24\theta^2 + 30\theta^4)] \right] \text{sen } 2g + \\
& + \frac{24}{e} \left\{ 8 (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} - 8 (9 - 44\theta^2 + 39\theta^4) - \right. \\
& - e^2 (139 - 2020\theta^2 + 2337\theta^4) + \eta (1 - 3\theta^2) [8 (7 - 9\theta^2) + \\
& + e^2 (19 - 39\theta^2)] \left. \right\} \text{sen } (f + 2g) - 96 \left\{ (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \left[\frac{16}{1 + \eta} - 5 \eta \right] + \right. \\
& + (19 - 256\theta^2 + 237\theta^4) - e^2 (1 + 44\theta^2 - 33\theta^4) \left. \right\} \text{sen } 2(f + g) - \\
& - \frac{8}{e} \left\{ 56 (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} + 8 (3 - 44\theta^2 + 13\theta^4) - \right. \\
& - e^2 (69 + 324\theta^2 + 79\theta^4) + \eta (1 - 3\theta^2) [8 (9 - 23\theta^2) - \\
& - e^2 (19 - 23\theta^2)] \left. \right\} \text{sen } (3f + 2g) + 12 \left\{ 12 (7 - 32\theta^2 + 33\theta^4) + \right. \\
& + e^2 (21 - 76\theta^2 + 159\theta^4) - 16 \eta (1 - 3\theta^2) \left[\frac{7}{e^2} (1 - \theta^2) + 3 (1 - 2\theta^2) \right] \left. \right\} \text{sen } (4f + 2g) + \\
& + \frac{12}{e} \left\{ e^2 (43 - 252\theta^2 + 225\theta^4) - \eta (1 - 3\theta^2) [128 (1 - \theta^2) + \right. \\
& + e^2 (7 - 15\theta^2)] \left. \right\} \text{sen } (5f + 2g) - 8 (1 - \theta^2) [2 (1 - 3\theta^2) (10 + 33 \eta) - \\
& - 3 e^2 (3 - 17\theta^2)] \text{sen } (6f + 2g) - 12 e (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) (7 + 5 \eta) \text{sen } (7f + 2g) - \\
& - 12 e^2 (1 - \theta^2) (1 - 3\theta^2) \text{sen } (8f + 2g) + 9 e^2 (1 - \theta^2)^2 \text{sen } (2f - 4g) + \\
& + 108 e (1 - \theta^2)^2 \text{sen } (f - 4g) - 6 (1 - \theta^2)^2 (66 - e^2) \text{sen } 4g - \\
& - \frac{12}{e} (1 - \theta^2)^2 (36 + 19 e^2) \text{sen } (f + 4g) - 3 [16 (1 - \theta^2)^2 \left(\frac{3}{e^2} + 13 \right) + \\
& + e^2 (7 + 194\theta^2 - 9\theta^4)] \text{sen } (2f + 4g) - \frac{24}{e} [18 (1 - \theta^2)^2 - \\
& - e^2 (19 - 102\theta^2 + 35\theta^4)] \text{sen } (3f + 4g) + 12 [2 (83 - 210\theta^2 + 103\theta^4) + \\
& + e^2 (11 - 66\theta^2 + 23\theta^4)] \text{sen } 4(f + g) + \frac{24}{e} [106 (1 - \theta^2)^2 + e^2 (53 - \\
& - 138\theta^2 + 69\theta^4)] \text{sen } (5f + 4g) + \frac{1}{e^2} [16 (1 - \theta^2)^2 (49 + 153 e^2) + \\
& + e^4 (197 - 538\theta^2 + 277\theta^4)] \text{sen } (6f + 4g) + \frac{12}{e} (1 - \theta^2)^2 (84 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 67 e^2 \operatorname{sen} (7f + 4g) + 6 (1 - \theta^2)^2 (82 + 15 e^2) \operatorname{sen} (8f + 4g) + \\
 & + 108 e (1 - \theta^2)^2 \operatorname{sen} (9f + 4g) + 9 e^2 (1 - \theta^2)^2 \operatorname{sen} (10f + 4g) \} \quad (8.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h = h' + \frac{\mu^2 J_2}{4 G^4} \theta' [- 6 (f' - l' + e' \operatorname{sen} f') + 3 e' \operatorname{sen} (f' + 2g^*) + \\
 + 3 \operatorname{sen} 2 (f' + g^*) + e' \operatorname{sen} (3f' + 2g^*)] + \frac{\mu^4 J_2^2}{128 G^8} \theta \left\{ 12 [4 (1 - 10\theta^2) - \right. \\
 - e^2 (9 - 5\theta^2) + 2 e^2 (8 - 15\theta^2) \cos 2g] (f - l) + 12 e \{ 3 (1 - \\
 - 3\theta^2) \left[4 \frac{1}{1 + \eta} + \eta \right] - (17 + 21\theta^2) \} \operatorname{sen} f + 6 [12 (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} - \\
 - (9 - 5\theta^2)] \operatorname{sen} 2f + 12 e (1 - 3\theta^2) (1 - \eta) \operatorname{sen} 3f - 6 e (1 - 3\theta^2) (1 - \eta) \operatorname{sen} (f - 2g) - \\
 - e^2 [4 (7 + 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} - 191 + \frac{1053}{2} \theta^2 + 12 \eta (8 - 15\theta^2)] \operatorname{sen} 2g + \\
 + 6 e \{ (1 - 3\theta^2) \left[4 \frac{1}{1 + \eta} - 5 \eta \right] + 3 (35 - 73\theta^2) \} \operatorname{sen} (f + 2g) + \\
 + 24 [6 (1 - \theta^2) + e^2 (4 - \theta^2)] \operatorname{sen} 2 (f + g) - 2 e \{ (1 - 3\theta^2) \left[28 \frac{1}{1 + \eta} + \eta \right] - \\
 - (21 + 97\theta^2) \} \operatorname{sen} (3f + 2g) - 6 e^2 [6 (1 - 3\theta^2) \frac{1}{1 + \eta} - 13 e^2 \theta^2] \operatorname{sen} (4f + 2g) - \\
 - 6 e (1 - 3\theta^2) (1 - \eta) \operatorname{sen} (5f + 2g) - 3 e^2 (7 + 5\theta^2) \operatorname{sen} (2f + 4g) - \\
 - 12 e (5 + \theta^2) \operatorname{sen} (3f + 4g) - 3 [4 (4 - \theta^2) + e^2 (7 + \theta^2)] \operatorname{sen} 4 (f + g) - \\
 - 12 e (3 - \theta^2) \operatorname{sen} (5f + 4g) - e^2 (7 - 3\theta^2) \operatorname{sen} (6f + 4g) \} \quad (8.11)
 \end{aligned}$$

Notemos que en la expresión de $S^{(2)}$ se han omitido las primas de e , L , G , θ y η .

Los resultados obtenidos, coinciden con los de KOZAI salvo en el caso de la expresión de l . Sin embargo en las fórmulas incluidas se han hecho las modificaciones convenientes para eliminar en lo posible la aparición de la excentricidad como denominador.

Refiriéndonos de manera más concreta a la expresión de l , diremos que el coeficiente de $\operatorname{sen} (3f + 2g)$ que hemos obtenido es:

$$- \frac{4}{e} \{ (1 - 3\theta^2) [56 - \eta^3 (56 + 152 e^2 + 11 e^4)] \} / e^2$$

en lugar del dado por KOZAI

$$- \frac{4}{e} \{ (1 - 3\theta^2) [56 - \eta^3 (56 + 152 e^2 + 11 e^4)] \}$$

Las expresiones anteriores han sido calculadas tomando en el potencial solamente el armónico debido a J_2 . Si se consideran también el tercero y cuarto armónicos, las funciones $S^{(2)}$, $F^{*(2)}$ y las seis variables de Delaunay, sufrirán unos incrementos.

Así para $F^{*(2)}$, tendremos:

$$\Delta F^{*(2)} = \frac{\mu^6 J_4}{2L^3 G'^7} B'_{40} (2 + 3 e'^2) + \frac{\mu^5 J_3}{L^3 G'^5} e' B'_{31} \sin g' + \frac{3 \mu^6 J_4}{4L^3 G'^7} B'_{42} e'^2 \cos 2g' \quad (8.12)$$

donde

$$\begin{aligned} B'_{40} &= -\frac{3}{64} (3 - 30\theta'^2 + 35\theta'^4) \\ B'_{31} &= -\frac{3}{8} (1 - \theta'^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta'^2) \\ B'_{42} &= \frac{5}{16} (1 - \theta'^2) (1 - 7\theta'^2) \end{aligned} \quad (8.13)$$

que difiere del dado por KOZAI, pues en el último sumando dicho autor omite el factor e'^2 .

Los restantes incrementos coinciden con los incluidos en el mencionado trabajo.

Pasemos a las perturbaciones de largo período; las ecuaciones que se obtienen, comparando los diversos órdenes del hamiltoniano, son:

$$F^{*(0)}(L'') = F^{** (0)}$$

$$F^{*(1)}(L'', G'', H'') = F^{** (1)}$$

$$\frac{\partial F^{*(1)}}{\partial G''} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial g'} + F^{*(2)}(L'', G'', H'', g') = F^{** (2)}$$

$$\frac{\partial F^{*(1)}}{\partial G''} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial g'} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^{*(1)}}{\partial G''^2} \left(\frac{\partial S^{*(1)}}{\partial g'} \right)^2 + \frac{\partial F^{*(2)}}{\partial G''} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial g'} + F^{*(3)} = F^{** (3)}$$

De la tercera, tomando la parte independiente de g' , obtenemos

$$\begin{aligned} F^{** (2)} &= \frac{3 \mu^6 J_2^2}{128 L'^3 G''^7} [-5 (1 - 2\theta'^2 - 7\theta'^4) + 4 \eta'' (1 - 3\theta'^2)^2 + \eta''^2 (5 - \\ &\quad - 18\theta'^2 + 5\theta'^4)] + \frac{\mu^6 J_4}{2 L'^3 G''^7} B'_{40}'' (2 + 3 e'^2) \end{aligned} \quad (8.14)$$

y considerando la parte dependiente de g' , e integrando respecto a g' , deducimos

$$\begin{aligned} S^{*(1)} &= -\frac{\mu^2 J_2}{32 G^3} e^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} [1 - 15\theta^2 + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (1 - 7\theta^2)] \sin 2g' - \\ &\quad - \frac{\mu J_3}{2 J_2 G} e (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} \cos g' \end{aligned} \quad (8.15)$$

Análogamente, de la cuarta se obtiene $F^{** (3)}$ y $S^{* (2)}$.

La expresión de $F^{** (3)}$, es:

$$\begin{aligned}
 F^{** (3)} = & \frac{3 \mu^8 J_2^3}{512 L'^3 G''^{11}} \{ 65 + 3630''^2 - 13936''^4 + 15256''^6 - \eta''^2 (35 + 3170''^2 - \\
 & - 9396''^4 + 7316''^6) + 5 \eta'' (1 - 36''^2) [3 (1 - 20''^2 - 70''^4) - \eta''^2 (5 - \\
 & - 186''^2 + 56''^4)] \} + \frac{15 \mu^8 J_2 J_4}{2048 L'^3 G''^{11}} [19 + 5136''^2 + 5256''^4 - 20656''^6 + \\
 & + 2 \eta''^2 (15 - 5316''^2 + 7056''^4 + 1476''^6) + 3 \eta''^4 (-3 + 636''^2 - \\
 & - 1256''^4 + 496''^6) + 12 \eta'' e''^2 (3 - 396''^2 + 1256''^4 - 1056''^6)] + \\
 & + \frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L'^3 G''^{11}} (1 - \theta''^2) (1 - 56''^2)^{-2} e''^2 P + \frac{3 \mu^6 J_3^2}{32 J_2 L'^3 G''^7} [3 - 246''^2 + \\
 & + 256''^4 - 2 \eta''^2 (1 - 96''^2 + 106''^4)] \quad (8.16)
 \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}
 P = & (1 - 156''^2) [5 - 1326''^2 + 6156''^4 - 6006''^6 - \eta''^2 (3 - 906''^2 + 4256''^4 - \\
 & - 4506''^6)] + 10 \frac{J_4}{J_2^2} [5 - 1596''^2 + 14916''^4 - 48656''^6 + 42006''^8 - \\
 & - \eta''^2 (3 - 1036''^2 + 10076''^4 - 33856''^6 + 31506''^8)] + 25 \left(\frac{J_4}{J_2^2} \right)^2 (1 - \\
 & - 76''^2) [5 - 766''^2 + 3036''^4 - 2806''^6 - \eta''^2 (3 - 506''^2 + 2096''^4 - 2106''^6)] \quad (8.17)
 \end{aligned}$$

En la expresión dada por KOZAI para $F^{** (3)}$ el sumando

$$\frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L'^3 G''^{11}} (1 - \theta''^2) (1 - 56''^2)^{-2} e''^2 p$$

debe ser sustituido por el siguiente

$$\frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L'^3 G''^{11}} (1 - \theta''^2) (1 - 56''^2)^{-2} e''^2 P$$

Para $S^{* (2)}$ da KOZAI un resultado en el que aparece la excentricidad como pequeño divisor. Nosotros análogamente a lo que hemos hecho para los términos de corto período, transformamos dicha expresión en otra en la que desaparece la excentricidad del denominador. Así resulta:

$$\begin{aligned}
 S^{* (2)} = & \frac{\mu^4 J_2^2}{1024 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 56^2)^{-1} [-e^2 (233 - 2284\theta^2 + 5115\theta^4) + \\
 & + 16 \eta e^2 (4 - 75\theta^2 + 225\theta^4) + 16 e^2 \frac{1}{1 + \eta} (5 - 50\theta^2 + 105\theta^4)] \operatorname{sen} 2g + \\
 & + \frac{\mu^3 J_3 e}{288 G^5} (1 - \theta^2) \frac{1}{2} (1 - 56^2)^{-1} \{ 18 [6 \eta (1 - 36^2) (1 - 56^2) - 13 + 130\theta^2 -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -45\theta^4 - 5e^2(1-\theta^2)(1-7\theta^2) + 10(1-\theta^2)(1-7\theta^2) + \left(\eta + \frac{1}{\eta+1}\right)(2-16\theta^2 + \\
 & + 30\theta^4) \cos g + 5e^2(1-\theta^2)(1-21\theta^2) \cos 3g \} + \frac{5\mu^4 J_4}{4096 G^7} (1-\theta^2)(1-5\theta^2)^{-1} \\
 & \times \{ 4[\eta^2 e^2(19-214\theta^2+371\theta^4) - e^2(51-886\theta^2+1491\theta^4) + \\
 & + e^2(1-3\theta^2)(1-7\theta^2) \left(40\eta + \frac{16}{1+\eta}\right)] \sin 2g + e^4(1-\theta^2)(5-119\theta^2) \sin 4g \} + \\
 & + \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} S^{*(1)}(1-5\theta^2)^{-1} \{ -5(7-18\theta^2-77\theta^4) + 24\eta(1-3\theta^2)(1-5\theta^2) + \\
 & + \eta^2(25-126\theta^2+45\theta^4) + 5\frac{J_4}{J_2^2} [-(21-270\theta^2+385\theta^4) + 9\eta^2(1- \\
 & -14\theta^2+21\theta^4)] \} - \frac{\mu^4 J_2^2}{2048 G^7} e^2(1-\theta^2)(1-5\theta^2)^{-3} P \sin 4g + \\
 & + \frac{\mu^2 J_3^2}{16 J_2^2 G^3} (1-5\theta^2)^{-1} [e^2(3-24\theta^2+25\theta^4) + \eta^2(1-6\theta^2+5\theta^4)] \sin 2g + \\
 & + \frac{\mu^3 J_3}{192 G^5} e(1-\theta^2)^{\frac{1}{2}}(1-5\theta^2)^{-2} [8-201\theta^2+1000\theta^4-975\theta^6 - \eta^2(5- \\
 & -138\theta^2+715\theta^4-750\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g) + \frac{5\mu^3 J_3 J_4}{192 J_2^2 G^5} e(1-\theta^2)^{\frac{1}{2}} \\
 & \times (1-5\theta^2)^{-2} [8-121\theta^2+496\theta^4-455\theta^6 - \eta^2(5-82\theta^2+355\theta^4 - \\
 & -350\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g)
 \end{aligned} \tag{8.18}$$

Según esto, los resultados que hemos obtenido para las variables L' , G' , H' , I' , g' , h' son los siguientes:

$$L' = L'' \tag{8.19}$$

$$\begin{aligned}
 G' = G'' & - \frac{\mu^2 J_2}{16 G^3} e^2(1-\theta^2)(1-5\theta^2)^{-1} \left[1-15\theta^2 + 5\frac{J_4}{J_2^2}(1-7\theta^2) \right] \cos 2g + \\
 & + \frac{\mu J_3}{2 J_2 G} e(1-\theta^2)^{\frac{1}{2}} \sin g + \frac{\mu^4 J_2^2}{512 G^7} (1-\theta^2)(1-5\theta^2)^{-1} [-(153-1484\theta^2+3435\theta^4) + \\
 & + \eta^2(233-2284\theta^2+5115\theta^4) - 16\eta(1+25\theta^2-120\theta^4) - 16\eta^3(4-75\theta^2 + \\
 & + 225\theta^4)] \cos 2g + \frac{\mu^3 J_3}{288 G^5} (1-\theta^2)^{\frac{1}{2}}(1-5\theta^2)^{-1} \{ -18[6e\eta(1-3\theta^2)(1-5\theta^2) - \\
 & - e(13-130\theta^2+45\theta^4) - 5e^3(1-\theta^2)(1-7\theta^2) + 10e(1-\theta^2)(1-7\theta^2) + \\
 & + (\eta^2 + \eta + 1)(2-16\theta^2+30\theta^4) \frac{e}{1+\eta}] \sin g - 15e^3(1-\theta^2)(1-21\theta^2) \sin 3g \} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{5 \mu^4 J_4}{2048 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ 4 [- (35 - 726\theta^2 + 1155\theta^4) + 8 \eta (1 - 3\theta^2) \times \\
& \times (1 - 7\theta^2) (3 - 5 \eta^2) + 2 \eta^2 (35 - 550\theta^2 + 931\theta^4) - \eta^4 (19 - 214\theta^2 + \\
& + 371\theta^4)] \cos 2g + 2 e^4 (1 - \theta^2) (5 - 119\theta^2) \cos 4g \} + \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial g} \times \\
& \times (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ - 5 (7 - 18\theta^2 - 77\theta^4) + 24 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \eta^2 (25 - \\
& - 126\theta^2 + 45\theta^4) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [- (21 - 270\theta^2 + 385\theta^4) + 9 \eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \} - \\
& - \frac{\mu^4 J_2^2}{512 G^7} e^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-3} P \cos 4g + \frac{\mu^4 J_3^2}{8 J_2^2 G^3} (1 - 5\theta^2)^{-1} [3 - \\
& - 24\theta^2 + 25\theta^4 - 2 \eta^2 (1 - 9\theta^2 + 10\theta^4)] \cos 2g + \frac{\mu^3 J_3}{64 G^5} e (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 201\theta^2 + 1000\theta^4 - 975\theta^6 - \eta^2 (5 - 138\theta^2 + 715\theta^4 - \\
& - 750\theta^6)] (\sin 3g - \sin g) + \frac{5 \mu^3 J_3 J_4}{64 J_2^2 G^5} e (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 121\theta^2 + \\
& + 496\theta^4 - 455\theta^6 - \eta^2 (5 - 82\theta^2 + 355\theta^4 - 350\theta^6)] (\sin 3g - \sin g) \quad (8.20)
\end{aligned}$$

$$H' = H'' \quad (8.21)$$

$$\begin{aligned}
l' = l'' + \frac{\mu^2 J_2}{16 G L^3} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \left[1 - 15\theta^2 + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (1 - 7\theta^2) \right] \sin 2g + \\
+ \frac{\mu J_3 G}{2 J_2 L^3 e} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} \cos g + \frac{\mu^4 J_2^2}{512 G^6 L^2} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} [\eta (233 - 2284\theta^2 + \\
+ 5115\theta^4) - 8 (1 + 25\theta^2 - 120\theta^4) - 24\eta^2 (4 - 75\theta^2 + 225\theta^2)] \sin 2g + \\
+ \frac{\mu^3 J_3}{16 G^4 L^2 e^3} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - \theta^2)^{-1} [2 (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) (3 - 12 \eta^2 + 8 \eta^4) + \\
+ 2 \eta (10 - 93\theta^2 + 55\theta^4) - \eta^3 (33 - 290\theta^2 + 185\theta^4) + 15 \eta^5 (1 - \theta^2) \times \\
\times (1 - 7\theta^2)] \cos g + \frac{5 \mu^4 J_4}{256 G^6 L^2} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} [6 (1 - 3\theta^2) (1 - 7\theta^2) (1 - 5\eta^2) + \\
+ \eta (35 - 550\theta^2 + 931\theta^4) - \eta^3 (19 - 214\theta^2 + 371\theta^4)] \sin 2g + \\
+ \frac{\mu^2 J_2}{16 G^3 L^2} S^{*(1)} (1 - 5\theta^2)^{-1} [12 (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \eta (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + \\
+ 45 \frac{J_4}{J_2^2} \eta (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] + \frac{\mu^4 J_2^2}{1024 G^5 L^3} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-3} \{ e^2 [(1 - 15\theta^2) \times \\
\times (3 - 90\theta^2 + 425\theta^4 - 450\theta^6) + 10 \frac{J_4}{J_2^2} (3 - 103\theta^2 + 1007\theta^4 - 3385\theta^6 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 31506^6) + 25 \left(\frac{J_4}{J_2^2} \right)^2 (1 - 7\theta^2) (3 - 5\theta^2 + 209\theta^4 - 210\theta^6)] + P \} \operatorname{sen} 4g - \\
& - \frac{\mu^2 J_3^2}{4 J_2^2 G L^3} (1 - 5\theta^2)^{-1} (1 - 9\theta^2 + 10\theta^4) \operatorname{sen} 2g - \frac{5 \mu^3 J_3 J_4}{64 J_2^2 G^3 L^3 e} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times (1 - 5\theta^2)^{-2} [6 - 95\theta^2 + 402\theta^4 - 385\theta^6 - \eta^2 (5 - 82\theta^2 + 355\theta^4 - \\
& - 350\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g) - \frac{\mu^3 J_3}{64 G^3 L^3 e} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [6 - 159\theta^2 + \\
& + 810\theta^4 - 825\theta^6 - \eta^2 (5 - 138\theta^2 + 715\theta^4 - 750\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g) - \\
& - \frac{5 \mu^3 J_3}{96 G^3 L^3} e (1 - \theta^2)^{3/2} (1 - 5\theta^2)^{-1} (1 - 21\theta^2) \cos 3g - \\
& - \frac{5 \mu^4 J_4}{1024 G^5 L^3} e^2 (1 - \theta^2)^2 (1 - 5\theta^2)^{-1} (5 - 119\theta^2) \operatorname{sen} 4g - \\
& - \frac{\mu^2 J_2}{32 G^2 L^3 e} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial e} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ -5 (7 - 18\theta^2 - 77\theta^4) + 24 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \\
& + \eta^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [- (21 - 270\theta^2 + 385\theta^4) + \\
& + 9 \eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \}
\end{aligned} \tag{8.22}$$

$$\begin{aligned}
g' = g'' - \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} (1 - 5\theta^2)^{-2} [3 - 10\theta^2 + 15\theta^4 - \eta^2 (1 + 2\theta^2 + 5\theta^4)] \times \\
\times [1 - 15\theta^2 + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (1 - 7\theta^2)] \operatorname{sen} 2g + \frac{5 \mu^2 J_2}{16 G^4} e^2 \theta^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \left(3 + 7 \frac{J_4}{J_2^2} \right) \operatorname{sen} 2g - \\
- \frac{\mu J_3}{2 J_2 G^2 e} (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - \theta^2 - e^2 \theta^2) \cos g + \frac{\mu^4 J_2^2}{1024 G^8} (1 - 5\theta^2)^{-2} [-1071 + 18558\theta^2 - \\
- 111404\theta^4 + 266010\theta^6 - 188925\theta^8] + \eta^2 (1165 - 21114\theta^2 + \\
+ 129516\theta^4 - 315230\theta^6 + 230175\theta^8) - 32 \eta (3 + 86\theta^2 - 1085\theta^4 + \\
+ 3620\theta^6 - 3000\theta^8) - 32 \eta^3 (8 - 257\theta^2 + 1990\theta^4 - 5625\theta^6 + \\
+ 4500\theta^8)] \operatorname{sen} 2g + \frac{\mu^3 J_3}{288 G^6 e} (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} \{ 5 e^2 (1 - \theta^2) \times \\
\times [e^2 (2 - 89\theta^2 + 352\theta^4 - 525\theta^6) + 3 (1 - \theta^2) (1 - 21\theta^2) (1 - 5\theta^2)] \cos 3g + \\
+ 18 [2 (-15 + 265\theta^2 - 904\theta^4 + 705\theta^6 + 125\theta^8) + 24 \eta (1 - 5\theta^2) \times \\
\times (1 - 3\theta^2 + 42\theta^4 - 30\theta^6) + \eta^2 (77 - 1195\theta^2 + 4695\theta^4 - 5865\theta^6 + \\
+ 2000\theta^8) - 4 \eta^3 (7 - 96\theta^2 + 505\theta^4 - 1150\theta^6 + 750\theta^8) - \\
- 5 \eta^4 (1 - \theta^2) (5 - 64\theta^2 + 221\theta^4 - 210\theta^6) + 2 \frac{\eta^4 + \eta^3 - \eta + 2}{1 + \eta} \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (2 - 16\theta^2 + 30\theta^4) (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)] \cos g \} + 5 \frac{\mu^4 J_4}{4096 G^8} (1 - 5\theta^2)^{-2} \times \\
 & \times \{ 4 [-245 + 7724\theta^2 - 43168\theta^4 + 74712\theta^6 - 42735\theta^8 + \\
 & + 48 \eta (1 - \theta^2) (3 - 51\theta^2 + 277\theta^4 - 525\theta^6) + 2 \eta^2 (175 - 4620\theta^2 + \\
 & + 27954\theta^4 - 62076\theta^6 + 41895\theta^8) - 160 \eta^3 (1 - \theta^2) (1 - 18\theta^2 + 103\theta^4 - 210\theta^6) + \\
 & + \eta^4 (-57 + 1260\theta^2 - 7590\theta^4 + 17964\theta^6 - 12985\theta^8)] \sin 2g + \\
 & + e^2 (1 - \theta^2) [4 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) (5 - 119\theta^2) + e^2 (15 - 655\theta^2 + 2981\theta^4 - \\
 & - 4165\theta^6)] \sin 4g \} + \frac{\mu^2 J_2}{16 G^5} S^{*(1)} (1 - 5\theta^2)^{-2} \{ 5 (-14 + 89\theta^2 + \\
 & + 128\theta^4 - 1155\theta^6) + 36 \eta (1 - 5\theta^2) (1 - 10\theta^2 + 25\theta^4) + \\
 & + \eta^2 (25 - 252\theta^2 + 765\theta^4 - 450\theta^6) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [-42 + 915\theta^2 - 4240\theta^4 + 5775\theta^6 + \\
 & + 9 \eta^2 (1 - 28\theta^2 + 133\theta^4 - 210\theta^6)] \} - \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial G} (1 - 5\theta^2)^{-1} \times \\
 & \times \{ -5 (7 - 18\theta^2 - 77\theta^4) + 24 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \eta^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + \\
 & + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [- (21 - 270\theta^2 + 385\theta^4) + 9 \eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \} - \\
 & - \frac{\mu^4 J_2^2}{2048 G^8} (1 - 5\theta^2)^{-4} P [e^2 (5 - 2\theta^2 + 5\theta^4) + 2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)] \sin 4g + \\
 & + \frac{\mu^4 J_2^2}{2048 G^7} e^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-3} \frac{\partial P}{\partial G} \sin 4g + \frac{\mu^2 J_3^2}{16 J_2^2 G^4} (1 - 5\theta^2)^{-2} \times \\
 & \times [9 - 135\theta^2 + 535\theta^4 - 625\theta^6 - 2\eta^2 (1 + 14\theta^2 - 165\theta^4 + 250\theta^6)] \sin 2g + \\
 & + \frac{\mu^3 J_3}{192 G^6 e} (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-3} [40 - 1495\theta^2 + 13703\theta^4 - 49745\theta^6 + \\
 & + 75825\theta^8 - 3900\theta^{10}] - \eta^2 (47 - 1931\theta^2 + 17980\theta^4 - 66340\theta^6 + \\
 & + 105525\theta^8 - 56625\theta^{10}) + \eta^4 (10 - 517\theta^2 + 4955\theta^4 - \\
 & - 18845\theta^6 + 32475\theta^8 - 18750\theta^{10})] (3 \cos g - \cos 3g) + \\
 & + \frac{5 \mu^3 J_3 J_4}{192 J_2^2 G^6 e} (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-3} [40 - 935\theta^2 + 7327\theta^4 - \\
 & - 24785\theta^6 + 36265\theta^8 - 18200\theta^{10} - \eta^2 (47 - 1171\theta^2 + \\
 & + 9452\theta^4 - 32884\theta^6 + 50405\theta^8 - 26425\theta^{10}) + \\
 & + \eta^4 (10 - 293\theta^2 + 2515\theta^4 - 9245\theta^6 + 15475\theta^8 - 8750\theta^{10})] \times \\
 & \times (3 \cos g - \cos 3g)
 \end{aligned}$$

(8.23)

$$\begin{aligned}
 h' = h'' - \frac{\mu^2 J_2}{16 G^4} e^2 \theta (1 - 5\theta^2)^{-2} [11 - 30\theta^2 + 75\theta^4 + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (3 - 14\theta^2 + 35\theta^4)] \times \\
 \times \sin 2g - \frac{\mu J_3}{2 J_2 G^2} e \theta (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} \cos g - \frac{\mu^4 J_2^2}{512 G^8} \theta (1 - 5\theta^2)^{-2} [2 (436 - 4919\theta^2 + \\
 + 17450\theta^4 - 17175\theta^6) - 16 \eta (29 - 290\theta^2 + 1085\theta^4 - 1200\theta^6) - \\
 - \eta^2 (1352 - 14798\theta^2 + 52340\theta^6 - 51150\theta^8) + 16 \eta^3 (59 - 600\theta^2 + \\
 + 2175\theta^4 - 2250\theta^6)] \sin 2g + \frac{\mu^3 J_3}{288 G^6} e \theta (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} \times \\
 \times \{ 18 [6 \eta (1 - 5\theta^2) (7 - 44\theta^2 + 45\theta^4) - 73 + 35\theta^2 + 125\theta^4 - 375\theta^6 + \\
 + 5 e^2 (1 - \theta^2) (-7 + 40\theta^2 - 105\theta^4) + 2 \frac{\eta^2 + \eta + 1}{\eta + 1} (7 - 79\theta^2 + \\
 + 265\theta^4 - 225\theta^6)] \cos g + 25 e^2 (1 - \theta^2) (7 - 22\theta^2 + 63\theta^4) \cos 3g \} + \\
 + \frac{5 \mu^4 J_4}{1024 G^8} \theta (1 - 5\theta^2)^{-2} \{ 4 [-293 + 4785\theta^2 - 11055\theta^4 + 5775\theta^6 + \\
 + 8 \eta (3 - 5 \eta^2) (3 - 31\theta^2 + 109\theta^4 - 105\theta^6) + 2 \eta^2 (205 - 1481\theta^2 + \\
 + 5099\theta^4 - 4655\theta^6) + \eta^4 (-69 + 585\theta^2 - 2019\theta^4 + 1855\theta^6)] \sin 2g + \\
 + e^4 (1 - \theta^2) (52 - 191\theta^2 + 595\theta^4) \sin 4g \} - \frac{\mu^4 J_2}{32 G^5} (1 - 5\theta^2)^{-2} \times \\
 \times \left[(1 - 5\theta^2) \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial \theta} + 10 \theta \right] \{ -5 (7 - 18\theta^2 - 77\theta^4) + 24 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \\
 + \eta^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [- (21 - 270\theta^2 + 385\theta^4) + \\
 + 9 \eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \} + \frac{\mu^4 J_2}{8 G^5} \theta S^{*(1)} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ -5 (9 + 77\theta^2) + \\
 + 24 \eta (4 - 15\theta^2) + \eta^2 (63 - 45\theta^2) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [-135 + 385\theta^2 + \\
 + 63 \eta^2 (1 - 3\theta^2)] \} + \frac{\mu^4 J_2^2}{2048 G^8} e^2 (1 - 5\theta^2)^{-4} [(1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\partial P}{\partial \theta} + \\
 + 4 \theta P (7 - 5\theta^2)] \sin 4g - \frac{\mu^2 J_3^2}{8 J_2^2 G^4} \theta (1 - 5\theta^2)^{-2} [-9 + 50\theta^2 - 125\theta^4 + \\
 + 4 \eta^2 (2 - 10\theta^2 + 25\theta^4)] \sin 2g - \frac{\mu^3 J_3}{192 G^6} e \theta (1 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-3} \times \\
 \times [-250 + 2473\theta^2 - 9845\theta^4 + 21575\theta^6 - 14625\theta^8 + \eta^2 (181 - 1819\theta^2 +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 73850^4 - 163250^6 + 112500^8] (3 \cos g - \cos 3g) - \\
& - \frac{5 \mu^3 J_3 J_4}{192 J_2^2 G^6} e^0 (1 - 0^2)^{-\frac{1}{2}} (1 - 50^2)^{-3} [-90 + 10170^2 - 4605^4 + \\
& + 102150^6 - 68250^8 + \eta^2 (69 - 7710^2 + 34650^4 - 77250^6 + \\
& + 52500^8)] (3 \cos g - \cos 3g)
\end{aligned} \tag{8.24}$$

Finalmente, de acuerdo con los valores obtenidos para $F^{** (0)}$, $F^{** (1)}$, $F^{** (2)}$, $F^{** (3)}$, y recordando que ahora la función $F^{**} = F^{** (0)} + F^{** (1)} + F^{** (2)} + F^{** (3)}$ no depende más que de las variables L'' , G'' , H'' , bastará aplicar dichos resultados al sistema canónico fundamental para obtener los términos seculares, que se escriben a continuación:

$$\begin{aligned}
\frac{dl''}{dt} = & \frac{\mu^2}{L^3} + \frac{3 \mu^4 J_2}{L^4 G^3} B_{20} + \frac{3 \mu^6 J_2^2}{128 L^4 G^7} [-15 (1 - 20^2 - 70^4) + 16 \eta (1 - 30^2)^2 + \\
& + 5 \eta^2 (5 - 180^2 + 50^4)] + \frac{15 \mu^6 J_4}{2 L^4 G^7} B_{40} e^2 + \frac{3 \mu^8 J_2^3}{512 L^4 G^{11}} [3 (65 + 3630^2 - \\
& - 13930^4 + 15250^6) + 60 \eta (1 - 30^2) (1 - 20^2 - 70^4) - 5 \eta^2 (35 + 3170^2 - \\
& - 9390^4 + 7310^6) - 15 \eta^3 (1 - 30^2) (5 - 180^2 + 50^4)] + \\
& + \frac{15 \mu^8 J_2 J_4}{2048 L^4 G^{11}} [3 (19 + 5130^2 + 5250^4 - 20650^6) + 10 \eta^2 (15 - 5310^2 + \\
& + 7050^4 + 1470^6) + 21 \eta^4 (-3 + 630^2 - 1250^4 + 490^6) + \\
& + 2 \eta (2 - 3 \eta^2) (3 - 390^2 + 1250^4 - 1050^6)] + \\
& + \frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L^4 G^{11}} (1 - 0^2) (1 - 50^2)^{-2} \left[(3 - 5 \eta^2) P + \eta e^2 \frac{\partial P}{\partial \eta} \right] + \\
& + \frac{3 \mu^6 J_3^2}{32 J_2 L^4 G^7} [3(3 - 240^2 + 250^4) - 10 \eta^2 (1 - 90^2 + 100^4)]
\end{aligned} \tag{8.25}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dg''}{dt} = & - \frac{3 \mu^4 J_2}{4 L^3 G^4} (1 - 50^2) + \frac{3 \mu^6 J_2^2}{128 L^3 G^8} [-5(7 - 180^2 - 770^4) + 4 \eta (1 - 30^2) (7 - 330^2) + \\
& + \eta^2 (35 - 1620^2 + 550^4)] - \frac{15 \mu^6 J_4}{128 L^3 G^8} [21 - 2700^2 + 3850^4 - \\
& - 9 \eta^2 (1 - 140^2 + 210^4)] + \frac{3 \mu^8 J_2^3}{512 L^3 G^{12}} [715 + 47190^2 - 208950^4 + 259360^6 - \\
& - \eta^2 (385 + 41210^2 - 140850^4 + 124270^6) + 15 \eta (11 - 650^2 - 150^4 + 3570^6) - \\
& - 5 \eta^3 (55 - 4290^2 + 8850^4 - 2550^6)] + \frac{15 \mu^8 J_2 J_4}{2048 L^3 G^{12}} [209 + 66690^2 + \\
& + 78750^4 - 351050^6 + 6 \eta^2 (55 - 23010^2 + 35250^4 + 8330^6) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 3 \eta^4 (-33 + 819\theta^2 - 1875\theta^4 + 833\theta^6) + 36 \eta (11 - 169\theta^2 + \\
& + 625\theta^4 - 595\theta^6) - 12 \eta^3 (27 - 429\theta^2 + 1625\theta^4 - 1575\theta^6) + \\
& + \frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L^3 G^{12}} (1 - 5\theta^2)^{-3} \left\{ e^2 \left[(9 - 36\theta^2 + 35\theta^4) P + \theta (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\partial P}{\partial \theta} \right] + \right. \\
& + 2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) P \left. \right\} + \frac{3 \mu^6 J_3^2}{32 J_2 L^3 G^8} [21 - 216\theta^2 + 275\theta^4 - \\
& - 2 \eta^2 (7 - 81\theta^2 + 110\theta^4)] \quad (8.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dh''}{dt} = & - \frac{3 \mu^4 J_2 \theta}{2 L^3 G^4} - \frac{3 \mu^6 J_2^2 \theta}{32 L^3 G^8} [\eta^2 (5\theta^2 - 9) + 12 \eta (3\theta^2 - 1) + 5 (7\theta^2 + 1)] - \\
& - \frac{15 \mu^6 J_4 \theta}{32 L^3 G^8} (7\theta^2 - 3) (3 \eta^2 - 5) - \frac{3 \mu^8 J_2^3 \theta}{256 L^3 G^{12}} [363 - 278\theta^2 + 4575\theta^4 - \\
& - \eta^2 (317 - 1878\theta^2 + 2193\theta^4) - 15 \eta (5 + 2\theta^2 - 63\theta^4) + \\
& + 5 \eta^3 (33 - 118\theta^2 + 45\theta^4)] - \frac{15 \mu^8 J_2 J_4 \theta}{1024 L^3 G^{12}} [513 + 1050\theta^2 - 6195\theta^4 + \\
& + 2 \eta^2 (-531 + 1410\theta^2 + 441\theta^4) + 3 \eta^4 (63 - 250\theta^2 + 147\theta^4) + \\
& + 12 \eta e^2 (-39 + 250\theta^2 - 315\theta^4)] - \\
& - \frac{3 \mu^8 J_2^3}{2048 L^3 G^{12}} e^2 (1 - 5\theta^2)^{-3} \left[2\theta (9 - 5\theta^2) P + (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\partial P}{\partial \theta} \right] - \\
& - \frac{3 \mu^6 J_2^3 \theta}{8 J_2 L^3 G^8} [-12 + 25\theta^2 + \eta^2 (9 - 20\theta^2)] \quad (8.27)
\end{aligned}$$

IV. El problema de pequeños divisores en una teoría de segundo orden

9. ALGUNAS PROPIEDADES RELATIVAS A LOS PARÉNTESIS DE POISSON: Comprobada la solución de segundo orden, pasemos a deducir algunas propiedades que serán útiles para expresar las ecuaciones (6.10), (6.11) en forma de paréntesis de Poisson.

Propiedad I: Siendo (x_k, y_k) un sistema de variables canónicas y $F(x_k, y_k)$, $G(x_k, y_k)$, $\varphi(x_k, y_k)$ tres funciones arbitrarias, continuas con derivadas continuas hasta un cierto orden, se verifica:

$$\begin{aligned}
\sum_{k,j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \sum_{k,j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} - \sum_k \frac{\partial G}{\partial y_k} \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} - \sum_k \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial x_k} = \\
= [G, [\varphi, F]] + \left[\sum_k \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial x_k}, \varphi \right] \quad (9.1)
\end{aligned}$$

donde los términos $[F, G]$ representan paréntesis de Poisson.

En efecto, sumando y restando el término $\frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j \partial y_k}$ a la expresión:

$$\frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} \quad (9.2)$$

obtenemos:

$$\frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, F \right] \frac{\partial G}{\partial y_k} + \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial y_k}, G \right] \frac{\partial F}{\partial x_k}$$

y teniendo en cuenta que

$$\left[\frac{\partial \varphi}{\partial y_k}, G \right] = \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial y_k} - \left[\varphi, \frac{\partial G}{\partial y_k} \right]$$

nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, F \right] \frac{\partial G}{\partial y_k} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial G}{\partial y_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_k} \end{aligned}$$

Análogamente, sumando y restando $\frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial y_j}$ a la diferencia (9.2)

obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, G \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial x_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \frac{\partial G}{\partial x_k} \end{aligned}$$

Los otros sumandos del primer miembro de (9.1) se pueden poner en la forma:

$$\begin{aligned} - \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_k} &= - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, F \right] \frac{\partial G}{\partial y_k} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \frac{\partial G}{\partial y_k} \\ - \sum_k \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} &= - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, G \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial G}{\partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \end{aligned}$$

de donde substituyendo todas estas expresiones en (9.1) resulta:

$$\sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} - \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_k} -$$

$$\begin{aligned}
 - \sum_k \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} &= -\frac{1}{2} [[\varphi, G], F] - \frac{1}{2} [[\varphi, F], G] - \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial G}{\partial y_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_k} - \\
 &- \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial G}{\partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \frac{\partial G}{\partial x_k} - \frac{1}{2} \sum_k \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \frac{\partial G}{\partial y_k}
 \end{aligned}$$

Esta igualdad puede simplificarse si tenemos en cuenta algunas de las conocidas propiedades de los paréntesis de Poisson, con lo cual se obtiene fácilmente (9.1).

Análogamente se obtiene la relación:

$$\begin{aligned}
 \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} - \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_k} - \\
 - \sum_k \frac{\partial [\varphi, G]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} = [F, [\varphi, G]] + \left[\sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial y_k}, \varphi \right] \quad (9.3)
 \end{aligned}$$

Corolario: Si (x_k, y_k) es un sistema de variables canónicas y $F(x_k, y_k)$, $G(x_k, y_k)$ dos funciones arbitrarias, con derivadas continuas hasta un cierto orden, se verifica

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2!} \sum_{ijk} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} - \frac{1}{2!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j} - \sum_k \frac{\partial [\varphi, F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} = \\
 = \frac{1}{2} [F, [\varphi, F]] + \frac{1}{2} \left[\sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k}, \varphi \right] \quad (9.4)
 \end{aligned}$$

Basta hacer en la propiedad anterior $F \equiv G$.

Propiedad II: Siendo (x_k, y_k) un sistema de variables canónicas y $F(x_k, y_k)$, $\varphi(x_k, y_k)$ dos funciones arbitrarias, continuas con derivadas continuas hasta un cierto orden, se verifica la igualdad

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial y_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} - \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} - \\
 - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 [\varphi, F]}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} + \\
 + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} = \frac{1}{2} \left[[\varphi, F], \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] - \\
 - \frac{1}{6} \left[F, [[\varphi, F], F] \right] + \frac{1}{3} \left[\varphi, \sum_{kj} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] + a \left[\varphi, [F, \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k}] \right] + \\
 + b \left[\varphi, \sum_{kj} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] + c \left[\varphi, \sum_{kj} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \quad (9.5)
 \end{aligned}$$

para cualquier sistema de valores a , b , c , que cumplan simultáneamente las condiciones

$$a + c = -\frac{1}{6} \quad b - a = \frac{1}{3}$$

En efecto, aplicando el corolario anterior escribiendo en lugar de φ el paréntesis $[\varphi, F]$, tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 [\varphi, F]}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 [\varphi, F]}{\partial y_k \partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} = \\ = -\frac{1}{2} \left[F, [[\varphi, F], F] \right] + \frac{1}{2} \left[[\varphi, F], \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \end{aligned}$$

sustituyendo en el primer miembro de (9.5), sumando y restando

$$\frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k}$$

resulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial y_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} - \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} - \\ - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} - \\ - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 [\varphi, F]}{\partial y_k \partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \frac{1}{3} [F, [[\varphi, F], F]] + \\ \frac{1}{2} \left[[\varphi, F], \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] - \frac{1}{6} [F, [[\varphi, F], F]] \end{aligned} \quad (9.6)$$

Como los dos últimos sumandos de (9.6) ya aparecen en el resultado que buscamos, vamos a considerar solamente los restantes. Estos, con sencillas modificaciones de simplificación efectuadas entre el tercer término y el sexto, dan:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial y_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} - \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} - \\ - \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 [\varphi, F]}{\partial y_k \partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} - \\ - \frac{1}{6} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} - \frac{1}{3} \sum_k \frac{\partial [[\varphi, F], F]}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_k} \end{aligned} \quad (9.7)$$

Los dos primeros sumandos pueden expresarse en la forma :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial y_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} - \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} = \\ & = \frac{1}{6} \sum_{kji} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{1}{6} \sum_{kji} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \\ & \quad + \frac{1}{6} \sum_{kji} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_k \partial y_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \end{aligned}$$

Con los restantes bastará efectuar las derivadas para expresarlos en forma semejante. Así, por ejemplo, el cuarto término de (9.7), se escribirá :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_j} \right]}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial y_k} = \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\varphi, \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kj} \left[\varphi, \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \end{aligned}$$

y análogamente los demás.

Sustituyendo cada término en (9.7) y simplificando queda :

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{6} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} + \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{2}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\varphi, \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial y_j} - \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\frac{\partial F}{\partial y_j}, \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{kji} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \frac{1}{3} \sum_{kji} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} + \frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} - \\
 & -\frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_j}, \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} + \\
 & + \frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_k}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial y_j}
 \end{aligned} \tag{9.8}$$

Ahora bien, es inmediato comprobar que

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_j}, \frac{\partial F}{\partial y_k} \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} + \frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} + \\
 & + \frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \frac{\partial F}{\partial y_j} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial y_j \partial x_k} + \\
 & + \frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_j}, F \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} - \frac{1}{6} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_j}, \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} - \\
 & - \frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} + \frac{1}{3} \sum_{kj} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial y_k}, F \right] \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial y_j} = 0
 \end{aligned}$$

por lo que (9.8), teniendo en cuenta propiedades conocidas de los paréntesis de Poisson, se reduce a:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{6} \left[\Phi, \sum_{kj} \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] + \frac{1}{3} \left[\Phi, \sum_{kj} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial y_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_j} \right] + \\
 & + \frac{1}{3} \left[\Phi, \sum_{kj} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \right]
 \end{aligned}$$

Finalmente, la igualdad

$$\left[\Phi, \left[F, \sum_k \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial x_k} \right] \right] = \left[\Phi, \sum_{kj} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial^2 F}{\partial y_k \partial y_j} - \frac{\partial F}{\partial y_k} \frac{\partial F}{\partial y_j} \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \right) \right]$$

nos lleva al resultado (9.5) que habíamos enunciado.

10. EXPRESIÓN DE LAS ECUACIONES DE LOS DISTINTOS ÓRDENES EN FORMA DE PARÉNTESIS DE POISSON: Partimos de las ecuaciones (6.8), (6.9), (6.10), (6.11) obtenidas al comparar los diversos órdenes, en el desarrollo del hamiltoniano.

En primer lugar, observemos que las igualdades (6.8) y (6.9), ésta última en la forma (7.1), ya aparecen escritas bajo forma invariante para toda transformación canónica. Tenemos pues

$$F^{(0)} = \bar{F}^{*(0)} \tag{10.1}$$

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}] = -F^{(1)} + \bar{F}^{*(1)} \tag{10.2}$$

La ecuación (6.10), de orden 2), en virtud de (10.2), nos queda :

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(2)}] = -F^{(2)} + \bar{F}^{*(2)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}] + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j} -$$

$$- \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \sum_k \frac{\partial [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}]}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k}$$

Ahora bien, por el corolario de la propiedad I, se puede expresar finalmente, como sigue :

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(2)}] = -F^{(2)} + \bar{F}^{*(2)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}] + \frac{1}{2} [[F^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}] +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right] \quad (10.3)$$

en la cual todos los sumandos aparecen en forma de paréntesis de Poisson.

La ecuación (6.11), de orden 3), teniendo en cuenta (10.2) y (10.3), es :

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(3)}] = -F^{(3)} + \bar{F}^{*(3)} + \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_i^*} \frac{\partial^3 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j \partial y_i} -$$

$$- \frac{1}{3!} \sum_{kji} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_i} \frac{\partial^3 \bar{F}^{*(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^* \partial x_i^*} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(1)}}{\partial y_k \partial y_j} -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(1)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}]}{\partial x_k^* \partial x_j^*} -$$

$$- [\bar{F}^{*(1)}, S^{(2)}] + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_k} \frac{\partial [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}]}{\partial x_k^*} - [\bar{F}^{*(2)}, S^{(1)}] +$$

$$+ \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial [\bar{F}^{*(0)}, S^{(2)}]}{\partial x_k^*} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial [\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}]}{\partial x_k^*} -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}]}{\partial x_k^*} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_j \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \right]}{\partial x_k^*} -$$

$$- \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j}$$

Aplicando el corolario de la propiedad I, con $F = S^{(1)}$ y $\varphi = F^{*(1)}$ se puede poner en la forma :

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(3)}] = -F^{(3)} + \bar{F}^{*(3)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(2)}] - [\bar{F}^{*(2)}, S^{(1)}] +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\bar{F}^{*(1)}, \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right] + \\
 & + \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_k \partial y_j} - \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_j} \frac{\partial^2 \bar{F}^{*(0)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} + \\
 & + \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial y_k} \frac{\partial [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}]}{\partial x_k^*} + \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial [\bar{F}^{*(0)}, S^{(2)}]}{\partial x_k^*} + \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_i^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial^3 \bar{F}^{*(0)}}{\partial y_i \partial y_j \partial y_k} - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_i} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \cdot \frac{\partial^3 \bar{F}^{*(0)}}{\partial x_i^* \partial x_j^* \partial x_k^*} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{jk} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial^2 [\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}]}{\partial x_j^* \partial x_k^*} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}]}{\partial x_k^*} - \\
 & - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial \left[F^{*(0)}, \sum_j \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \right]}{\partial x_k^*}
 \end{aligned}$$

y si aplicamos la propiedad I, con $F = S^{(1)}$, $G = S^{(2)}$, $\varphi = \bar{F}^{*(0)}$, y la propiedad II, con $F = S^{(1)}$, $\varphi = \bar{F}^{*(0)}$, se obtiene finalmente

$$\begin{aligned}
 & [\bar{F}^{*(0)}, S^{(3)}] = -F^{(3)} + \bar{F}^{*(3)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(2)}] - [\bar{F}^{*(2)}, S^{(1)}] + \\
 & + \frac{1}{2} [[\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}], S^{(1)}] + \frac{1}{2} \left[\bar{F}^{*(1)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right] + [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(2)}] + \\
 & + \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_k^*} \right] - \frac{1}{2} \left[[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right] + \\
 & + \frac{1}{6} \left[S^{(1)}, [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}] \right] - \frac{1}{3} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \right] - \\
 & - a \left[\bar{F}^{*(0)}, \left[S^{(1)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right] \right] - b \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial x_k^* \partial x_j^*} \cdot \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \right] - \\
 & - c \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k^*} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j^*} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial y_k \partial y_j} \right] \quad (10.4)
 \end{aligned}$$

para cualquier sistema de valores a , b , c , que verifiquen simultáneamente las condiciones $a + c = -1/6$, $b - a = 1/3$.

Las ecuaciones (10.1), (10.2), (10.3), y (10.4), al igual que otras de órdenes superiores que podrían ser obtenidas de modo semejante, están expresadas en forma conveniente para poder abordar un estudio sistemático de invariancia, que será de gran utilidad en la resolución de algunos problemas relativos a pequeños divisores, como veremos en los epígrafes que siguen.

11. INVARIANCIA DE LAS ECUACIONES FUNDAMENTALES: Por conveniencia de notación posterior, volvemos a escribir las ecuaciones (10.1), (10.2), (10.3), (10.4), con respecto a un sistema de variables canónicas (X_k, x_k) que posteriormente será identificado con el sistema de variables de Delaunay o cualquier otro. Tendremos

$$\bar{F}^{(0)} = \bar{F}^{*(0)} \quad (11.1)$$

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}] = -F^{(1)} + \bar{F}^{*(1)} \quad (11.2)$$

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(2)}] = -F^{(2)} + \bar{F}^{*(2)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}] + \frac{1}{2} [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}] +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right] \quad (11.3)$$

$$[\bar{F}^{*(0)}, S^{(3)}] = -F^{(3)} + \bar{F}^{*(3)} - [\bar{F}^{*(1)}, S^{(2)}] - [\bar{F}^{*(2)}, S^{(1)}] +$$

$$+ \frac{1}{2} [[\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}], S^{(1)}] + \frac{1}{2} \left[\bar{F}^{*(1)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right] + [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(2)}] +$$

$$+ \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right] - \frac{1}{2} \left[[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right] +$$

$$+ \frac{1}{6} [S^{(1)}, [[\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}], S^{(1)}]] - \frac{1}{3} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial X_k \partial x_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j} \right] -$$

$$- \frac{1}{3} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial X_k \partial x_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j} \right] + \frac{1}{6} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_{kj} \frac{\partial^2 S^{(1)}}{\partial x_k \partial x_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_j} \right] \quad (11.4)$$

Realicemos ahora un cambio de variables

$$X_k = X_k(Y_j, y_j) \quad (11.5)$$

$$x_k = x_k(Y_j, y_j)$$

y busquemos las condiciones que debe verificar esta transformación, para que las ecuaciones anteriores sean invariantes; es decir, que las expresiones de $S^{(1)}(Y_k, y_k)$, $S^{(2)}(Y_k, y_k)$, $\bar{F}^{*(1)}(Y_k, y_k)$... obtenidas del sistema (11.1), (11.2), (11.3), (11.4) en función de las nuevas variables (Y_k, y_k) sean las transformadas de las funciones $S^{(1)}(X_k, x_k)$, $S^{(2)}(X_k, x_k)$, $\bar{F}^{*(1)}(X_k, x_k)$... deducidas del mismo sistema cuando se expresa éste en función de las variables antiguas (X_k, x_k) .

Una vez conseguido esto nos bastará hacer el cambio en los resultados obtenidos con las variables primitivas, sin necesidad de repetir todo el proceso de integración.

Las ecuaciones (11.1) y (11.2) son evidentemente invariantes para cualquier cambio de variables canónicas.

Estudiemos ahora la invariancia de la ecuación (11.3). En ella todos sus términos son sin duda invariantes para cualquier transformación canónica, con excepción del

$$\text{último} \left[\bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right].$$

luego, es suficiente a nuestro objeto hallar sistemas canónicos que verifiquen la igualdad

$$\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} = \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \quad (11.6)$$

en el sentido de que, dada una transformación del tipo (11.5) y jacobiano distinto de cero, si efectuamos el cambio correspondiente tendremos:

$$\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} = \sum_{k,l} \left\{ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_j} \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial X_k} \right\} \left\{ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_l} \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_l} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} \right\}$$

o bien después de ordenar sus términos

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} &= \sum_j \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_l} \left\{ \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} \right\} + \\ &+ \sum_j \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_l} \left\{ \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} + \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \frac{\partial y_l}{\partial X_k} \right\} + \\ &+ \sum_j \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_j} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_l} \left\{ \sum_k \frac{\partial y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} \right\} \end{aligned}$$

expresión que debe ser igual a $\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k}$, lo que nos lleva por comparación de coeficientes a las igualdades

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} &= 0 \quad \forall j, l \\ \sum_k \frac{\partial y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} &= 0 \quad \forall j, l \\ \sum_k \left[\frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} + \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \frac{\partial y_l}{\partial X_k} \right] &= \delta_{jl} \end{aligned} \quad (11.7)$$

Como por otra parte, los sistemas que buscamos deben ser canónicos, habrán de verificar:

$$\begin{aligned} \sum_k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} - \frac{\partial Y_l}{\partial X_k} \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \right) &= 0 \quad \forall j, l \\ \sum_k \left(\frac{\partial y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} - \frac{\partial y_l}{\partial X_k} \frac{\partial y_j}{\partial x_k} \right) &= 0 \quad \forall j, l \\ \sum_k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} - \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \frac{\partial y_l}{\partial X_k} \right) &= \delta_{jl} \end{aligned} \quad (11.8)$$

luego para que se cumplan simultáneamente (11.7) y (11.8) deberá ser:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} &= 0 & \forall j, l \\ \sum_k \frac{\partial y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} &= 0 & \forall j, l \\ \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial X_k} \frac{\partial y_l}{\partial x_k} &= \delta_{jl} \\ \sum_k \frac{\partial Y_j}{\partial x_k} \frac{\partial y_l}{\partial X_k} &= 0 & \forall j, l \end{aligned} \quad (11.9)$$

Una solución del sistema (11.9) es evidentemente

$$Y_j = a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + a_{j3}X_3 \quad y_j = a_{j1}^*x_1 + a_{j2}^*x_2 + a_{j3}^*x_3 \quad (11.10)$$

siempre y cuando los coeficientes verifiquen la condición:

$$\sum_k a_{jk} a_{lk}^* = \delta_{jl} \quad (11.11)$$

o en forma matricial, si representamos por A la matriz (a_{jk}) y por A^* la (a_{jk}^*) :

$$AA^* = I \quad (11.12)$$

siendo A^* la matriz transpuesta de A^* . La transformación (11.10) es solución, pues al no depender Y_j de x_1, x_2, x_3 , ni y_j de X_1, X_2, X_3 , se cumplen automáticamente la primera, segunda y cuarta de las ecuaciones (11.9), mientras que la tercera se traduce en la condición (11.11).

Tratemos de encontrar otros sistemas que verifiquen (11.9). Para ello consideremos un cambio de variables de la forma:

$$\begin{aligned} Y_j &= \psi_j [a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + a_{j3}X_3] \varphi_j [a_{j1}^*x_1 + a_{j2}^*x_2 + a_{j3}^*x_3] \\ y_j &= \psi_j^* [a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + a_{j3}X_3] \varphi_j^* [a_{j1}^*x_1 + a_{j2}^*x_2 + a_{j3}^*x_3] \end{aligned} \quad (11.13)$$

Poniendo para abreviar

$$u_j = a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + a_{j3}X_3 \quad v_j = a_{j1}^*x_1 + a_{j2}^*x_2 + a_{j3}^*x_3$$

y sustituyendo en (11.7) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_j}{du_j} \frac{d\varphi_l}{dv_l} \varphi_j \psi_l \left[\sum_k a_{jk} a_{lk}^* \right] &= 0 \\ \frac{d\psi_j^*}{du_j} \frac{d\varphi_l^*}{dv_l} \varphi_j^* \psi_l^* \left[\sum_k a_{jk} a_{lk}^* \right] &= 0 \end{aligned} \quad (11.14)$$

$$\frac{d \psi_j}{d u_j} \frac{d \varphi_l^*}{d v_l} \varphi_j \psi_l^* \left[\sum_k a_{jk} a_{lk}^* \right] = \delta_{jl}$$

$$\frac{d \psi_j^*}{d u_j} \frac{d \varphi_l}{d v_l} \varphi_j^* \psi_l \left[\sum_k a_{jk} a_{lk}^* \right] = 0$$

De aquí se deduce que debe verificarse el sistema

$$\sum_k a_{jk} a_{lk}^* = \delta_{jl}$$

$$\frac{d \psi_j}{d u_j} \frac{d \varphi_j}{d v_j} \varphi_j \psi_j = 0$$

(11.15)

$$\frac{d \psi_j^*}{d u_j} \frac{d \varphi_j^*}{d v_j} \varphi_j^* \psi_j^* = 0$$

$$\frac{d \psi_j}{d u_j} \frac{d \varphi_j^*}{d v_j} \varphi_j \psi_j^* = 1$$

y fácilmente se comprueba que la única solución posible de (11.15) es la dada por (11.10) y (11.11).

Si partimos de sistemas de la forma:

$$Y_j = \varphi_j [A_{j1}X_1 + A_{j2}X_2 + A_{j3}X_3 + a_{j1}x_1 + a_{j2}x_2 + a_{j3}x_3]$$

$$y_j = \psi_j [B_{j1}X_1 + B_{j2}X_2 + B_{j3}X_3 + b_{j1}x_1 + b_{j2}x_2 + b_{j3}x_3]$$

se llega análogamente a la misma conclusión.

Como ejemplo de sistemas de la forma (11.10), tenemos entre otros los siguientes:

$$\begin{array}{lll} \text{a)} & Y_1 = L & Y_2 = G - L & Y_3 = H - G \\ & y_1 = l + g + h & y_2 = g + h & y_3 = h \end{array}$$

con

$$A^{-1} = A^{*'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{lll} \text{b)} & Y_1 = L & Y_2 = L - G & Y_3 = G - H \\ & y_1 = l + g + h & y_2 = -g - h & y_3 = -h \end{array}$$

con

$$A^{-1} = A^{*'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{lll} \text{c)} & Y_1 = H & Y_2 = L - G & Y_3 = G - H \\ & y_1 = l + g + h & y_2 = l & y_3 = l + g \end{array}$$

con

$$A^{-1} = A^{*'} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} d) \quad Y_1 &= L - G & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= l & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned}$$

con

$$A^{-1} = A^{*'} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} e) \quad Y_1 &= \frac{L}{p_1} & Y_2 &= G - \frac{p_2}{p_1} L & Y_3 &= H - \frac{p_3}{p_1} L \\ y_1 &= p_1 l + p_2 g + p_3 h & y_2 &= g & y_3 &= h \end{aligned}$$

con

$$A^{-1} = A^{*'} = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 \\ p_2 & 1 & 0 \\ p_3 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

12. ELIMINACIÓN DE PEQUEÑOS DIVISORES EN UNA TEORÍA DE SEGUNDO ORDEN: El problema fundamental de la eliminación de pequeños divisores consiste, pues, en encontrar sistemas canónicos que cumplan las condiciones de invariancia (11.6), y que no contengan a éstos como denominadores. Hemos visto en el epígrafe anterior que ambas condiciones se cumplen para sistemas lineales del tipo (11.10); pero supongamos de manera más general que la transformación elegida nos lleva a una igualdad de la forma:

$$\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} = \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} + \Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \quad (12.1)$$

siendo $\Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k}$ el incremento que experimenta la expresión $\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k}$ al considerar las nuevas variables en lugar de las antiguas. Si el cambio fuera lineal este incremento sería nulo.

Según esto, las expresiones de $S^{(2)}$ y $\bar{F}^{*(2)}$ que obtenemos de la ecuación (11.3) no son las mismas en ambos sistemas de variables (X_k, x_k) , (Y_k, y_k) . Se tendrá por tanto:

$$[S^{(2)}]_{Y,y} = [S^{(2)}]_{X,x} + [\Delta S^{(2)}]_{X,x} \quad (12.2)$$

$$[\bar{F}^{*(2)}]_{Y,y} = [\bar{F}^{*(2)}]_{X,x} + [\Delta \bar{F}^{*(2)}]_{X,x}$$

Sustituyendo en la ecuación (11.3) resulta:

$$\begin{aligned} \{ \bar{F}^{*(0)}, [S^{(2)}]_{Y,y} - [\Delta S^{(2)}]_{X,x} \} &= -F^{(2)} + [\bar{F}^{*(2)}]_{Y,y} - [\Delta \bar{F}^{*(2)}]_{X,x} - \\ &- \{ \bar{F}^{*(1)}, S^{(1)} \} + \frac{1}{2} \left\{ \{ \bar{F}^{*(0)}, S^{(1)} \}, S^{(1)} \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} - \Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right\} \end{aligned} \quad (12.3)$$

igualdad que se descompone en dos. La primera:

$$\begin{aligned} \{\bar{F}^{*(0)}, [S^{(2)}]_{y,v}\} = -F^{(2)} + [\bar{F}^{*(2)}]_{y,v} - [\{\bar{F}^{*(1)}, S^{(1)}\}]_{y,v} + \\ + \frac{1}{2} \left[\left\{ \{\bar{F}^{*(0)}, S^{(1)}\}, S^{(1)} \right\} \right]_{y,v} + \frac{1}{2} \left[\left\{ \bar{F}^{*(0)}, \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \right\} \right]_{y,v} \end{aligned} \quad (12.4)$$

que es idéntica en ambos sistemas de variables, y la segunda

$$\{\bar{F}^{*(0)}, \Delta S^{(2)}\} = \Delta \bar{F}^{*(2)} + \frac{1}{2} \left\{ \bar{F}^{*(0)}, \Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \right\} \quad (12.5)$$

que nos dará $\Delta S^{(2)}$ e $\Delta \bar{F}^{*(2)}$, expresiones que deben añadirse a $S^{(2)}$ y $\bar{F}^{*(2)}$.

En resumen, si empleamos sistemas canónicos no lineales, podemos también sustituir directamente el cambio en $S^{(2)}$ y $\bar{F}^{*(2)}$, aunque habrán de añadirse unos términos correctivos que se obtienen resolviendo la ecuación en derivadas parciales (12.5).

En este epígrafe se han representado los paréntesis de Poisson con llaves.

13. ELIMINACIÓN DE LA EXCENTRICIDAD COMO PEQUEÑO DIVISOR EN UNA TEORÍA DE SEGUNDO ORDEN: Tratemos primeramente de eliminar la excentricidad del denominador de las expresiones que lo contienen, en una teoría de segundo orden, empleando sistemas lineales

$$Y_j = \sum_k a_{jk} X_k \quad y_j = \sum_k a_{jk}^* x_k$$

con $AA^* = I$.

Teniendo en cuenta que en G , H , h y $l + g$ no aparece la excentricidad como pequeño divisor, nos interesa considerar cambios del tipo

$$\begin{aligned} Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned}$$

al que habrán de añadirse las variables

$$Y_1 = L - G \quad y_1 = l$$

para que el sistema sea canónico. Así se comprueba que la excentricidad solamente interviene como pequeño divisor en la variable $y_1 = l$.

Puesto que el sistema anterior no resuelve el problema de manera completa, consideremos sistemas con las mismas variables Y_2, y_2, Y_3, y_3 , tales que:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \psi_1(L - G) \psi_2(l, g) \\ y_1 &= \varphi_1(L - G) \varphi_2(l, g) \end{aligned} \quad (13.1)$$

Tenemos que hallar de que tipo han de ser las funciones $\psi_1, \psi_2, \varphi_1, \varphi_2$, para que el nuevo sistema sea canónico.

Ahora bien, las condiciones de canonicidad (11.8) se reducen en este caso a las siguientes:

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial g} = 0$$

$$\psi_2 \varphi_1 \frac{d\psi_1}{du} \frac{\partial \varphi_2}{\partial l} - \psi_1 \varphi_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial l} \frac{d\varphi_1}{du} = 1 \quad (13.2)$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial g} = 0$$

con $u = L - G$.

Por la primera y tercera ecuación (13.2) se deduce que Y_1 , y_1 no pueden depender de g , quedando en la forma

$$Y_1 = \psi_1 (L - G) \psi_2 (l)$$

$$y_1 = \varphi_1 (L - G) \varphi_2 (l)$$

donde ψ_1 , ψ_2 , φ_1 , φ_2 deben cumplir únicamente la condición

$$\psi_2 \varphi_1 \frac{d\psi_1}{du} \frac{d\varphi_2}{dl} - \psi_1 \varphi_2 \frac{d\varphi_1}{du} \frac{d\psi_2}{dl} = 1 \quad (13.3)$$

De entre las infinitas soluciones de esta ecuación podemos tomar las que responden a la forma

$$\psi_1 = \varphi_1^{c_1} \quad \psi_2 = \Phi(l) \varphi_2^{c_1} \quad (13.4)$$

donde c_1 es una constante arbitraria.

Sustituyendo (13.4) en (13.3) y simplificando los resultados obtenemos

$$\varphi_1^{c_1} \varphi_2^{c_1+1} \frac{d\Phi}{dl} \frac{d\varphi_1}{du} = -1$$

Por tanto, separando los términos $\varphi_1^{c_1} \frac{d\varphi_1}{du}$ y $\varphi_2^{c_1+1} \frac{d\Phi}{dl}$ en miembros distintos de la igualdad e integrando, se llega a las condiciones

$$\varphi_1 = \sqrt[c_1+1]{(c_1+1)(c_3 u + c_4)} \quad (13.5)$$

$$\Phi = -\frac{1}{c_3} \left[\int \frac{dl}{\varphi_2^{c_1+1}} + c_5 \right]$$

siendo c_3 , c_4 , c_5 , constantes arbitrarias.

Llevando todas estas expresiones a (13.1), obtenemos las siguientes funciones:

$$Y_1 = -\sqrt[c_1+1]{[(c_1+1)(c_3 u + c_4)]^{c_1} \frac{\varphi_2^{c_1}}{c_3}} \left[\int \frac{dl}{\varphi_2^{c_1+1}} + c_5 \right] \quad (13.6)$$

$$y_1 = \sqrt[c_1+1]{(c_1+1)(c_3 u + c_4)} \varphi_2$$

donde φ_2 es una función arbitraria de l .

En particular, haciendo $c_1 = c_3 = 1$ y $c_4 = c_5 = 0$, resulta el sencillo cambio

$$Y_1 = -\sqrt{2(L-G)} \varphi_2 \int \frac{1}{\varphi_2^2} \quad 1P$$

$$y_1 = \sqrt{2(L-G)} \varphi_2 \quad (13.7)$$

De aquí se obtienen algunos cambios más simples, tales como los siguientes:

- 1) Si $\varphi_2 = \text{sen } l$, obtenemos $\psi_2 = \cos l$
y el sistema es:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \cos l & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \text{sen } l & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned} \quad (13.8)$$

- 2) Si hacemos $\varphi_2 = l$, resulta $\psi_2 = 1$
y el sistema es:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \sqrt{2(L-G)} & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= \sqrt{2(L-G)} l & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned} \quad (13.9)$$

- 3) Si es $\varphi_2 = 1$, entonces $\varphi_2 = -l$

$$\begin{aligned} Y_1 &= -\sqrt{2(L-G)} l & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= \sqrt{2(L-G)} & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned} \quad (13.10)$$

En todos ellos el jacobiano de la transformación es uno.

14. CÁLCULO DEL $\Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k}$ EN ESTOS SISTEMAS: Los sistemas anteriores son canónicos, pero no dejan invariante el término $\sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k}$. Calculemos por tanto su incremento.

Si hacemos para abreviar

$$\mu_x = \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k} \quad \mu_y = \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} \quad \Delta \mu_x = \Delta \sum_k \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_k}$$

la expresión (12.1) podrá escribirse en la forma

$$\mu_y = \mu_x + \Delta \mu_x \quad (14.1)$$

Si tomamos, por ejemplo, el sistema (13.9), las variables L, G, H, l, g, h , en función de las nuevas son

$$\begin{aligned} L &= Y_2 + \frac{Y_1^2}{2} & G &= Y_2 & H &= Y_3 \\ l &= \frac{y_1}{Y_1} & g &= y_2 - \frac{y_1}{Y_1} & h &= y_3 \end{aligned} \quad (14.2)$$

En el nuevo sistema de variables las derivadas parciales de $S^{(1)}$ respecto a Y_k, y_k , se obtienen por las fórmulas:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_k} &= \sum_i \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial Y_k} + \sum_i \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial Y_k} \\ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_k} &= \sum_i \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y_k} + \sum_i \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial y_k}\end{aligned}\quad (14.3)$$

Es decir, según (14.2), tendremos

$$\begin{aligned}\frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_1} &= Y_1 S_L^{(1)} - \frac{y_1}{Y_1^2} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}] & \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_1} &= \frac{1}{Y_1} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}] \\ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_2} &= S_L^{(1)} + S_g^{(1)} & \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_2} &= S_g^{(1)} \\ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_3} &= S_H^{(1)} & \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_3} &= S_h^{(1)}\end{aligned}\quad (14.4)$$

de donde se deduce

$$\mu_y = \mu_x - \frac{y_1}{Y_1^3} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2$$

o bien

$$\Delta \mu_x = -\frac{y_1}{Y_1^3} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2 = -\frac{l}{2(L-G)} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2 \quad (14.5)$$

y la ecuación (12.5) que nos daba $\Delta S^{(2)}, \Delta \bar{F}^{*(2)}$, será ahora:

$$\{\bar{F}^{*(0)}, \Delta S^{(2)}\} = \Delta \bar{F}^{*(2)} - \frac{1}{4} \left\{ \bar{F}^{*(0)}, \frac{l}{L-G} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2 \right\} \quad (14.6)$$

Si usamos el sistema (13.8), las variables L, G, H, l, g, h , en función de las nuevas son:

$$\begin{aligned}L &= Y_2 + \frac{Y_1^2 + y_1^2}{2} & G &= Y_2 & H &= Y_3 \\ l &= \text{arc. tg } \frac{y_1}{Y_1} & g &= y_2 - \text{arc. tg } \frac{y_1}{Y_1} & h &= y_3\end{aligned}\quad (14.7)$$

y aplicando (14.3), obtenemos:

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_1} = Y_1 S_L^{(1)} - \frac{y_1}{Y_1^2 + y_1^2} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}] \quad \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_1} = y_1 S_L^{(1)} + \frac{Y_1}{Y_1^2 + y_1^2} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]$$

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_2} = S_L^{(1)} + S_G^{(1)} \quad \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_2} = S_g^{(1)} \quad (14.8)$$

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial Y_3} = S_H^{(1)} \quad \frac{\partial S^{(1)}}{\partial y_3} = S_h^{(1)}$$

y de aquí resulta

$$\Delta \mu_x = (L - G) \operatorname{sen} 2l [S_L^{(1)}]^2 - \frac{\operatorname{sen} 2l}{4(L - G)} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2 - 2 \operatorname{sen}^2 l [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}] S_L^{(1)} \quad (14.9)$$

la ecuación (12.5) será en este caso

$$\begin{aligned} \{ \bar{F}^{*(0)}, \Delta S^{(2)} \} = \Delta \bar{F}^{*(2)} + \{ \bar{F}^{*(0)}, \frac{1}{2} (L - G) \operatorname{sen} 2l [S_L^{(1)}]^2 - \frac{\operatorname{sen} 2l}{8(L - G)} [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}]^2 - \\ - \operatorname{sen}^2 l [S_l^{(1)} - S_g^{(1)}] S_L^{(1)} \} \end{aligned} \quad (14.10)$$

de la cual obtendremos $\Delta S^{(2)}$ e $\Delta \bar{F}^{*(2)}$.

15. EXPRESIÓN DE $\Delta^{(2)}$ EN EL SISTEMA (13.8): El sistema que utilizaremos para eliminar los pequeños divisores en excentricidad será el dado por (13.8); necesitaremos, por tanto, conocer el incremento de la función determinante al emplear estas variables.

Teniendo en cuenta que, para las perturbaciones de largo período, $S^{*(1)}$ no depende de la anomalía media l' , la ecuación (14.10) queda reducida a la forma:

$$\begin{aligned} \{ \bar{F}^{** (0)}, \Delta S^{*(2)} \} = \Delta \bar{F}^{** (2)} + \left\{ \bar{F}^{** (0)}, \frac{1}{2} (L'' - G'') \operatorname{sen} 2l' (S_{L''}^{*(1)})^2 \right. \\ \left. - \frac{\operatorname{sen} 2l'}{8(L'' - G'')} (S_{g'}^{*(1)})^2 + \operatorname{sen}^2 l' S_{g'}^{*(1)} S_{L''}^{*(1)} \right\} \end{aligned} \quad (15.1)$$

En adelante, suprimiremos las primas de las variables L'' , G'' , H'' , l' , g' , h' .

Resolviendo la ecuación (15.1) después de sustituir en ella los valores de $S_{L''}^{*(1)}$ y $S_{g'}^{*(1)}$ obtenidos derivando respecto a L'' y g' la expresión de $S^{*(1)}$ dada por (8.15), se ha obtenido para $\Delta S^{*(2)}$ el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \Delta S^{*(2)} = \frac{\mu^4 J_2^2}{1024 L^3 G^4} e^2 (1 - \theta^2)^2 (1 - 5\theta^2)^{-2} Q^2 \operatorname{sen} 4g - \frac{\mu^2 J_3^2}{16 J_2^2 G^3} \eta^3 (1 - \theta^2) \operatorname{sen} 2g + \\ + \frac{\mu^3 J_3}{32 G^2 L^3} e (1 - \theta^2)^{3/2} (1 - 5\theta^2)^{-1} Q \cos 3g \end{aligned} \quad (15.2)$$

Con lo cual, $S^{*(2)}$ una vez añadido su incremento, es:

$$\begin{aligned} S^{*(2)} = \frac{\mu^4 J_2^2 e^2}{1024 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} [- (233 - 2284\theta^2 + 5115\theta^4) + \\ + 16 \eta (4 - 75\theta^2 + 225\theta^4) + 16 \frac{1}{1 + \eta} (5 - 50\theta^2 + 105\theta^4)] \operatorname{sen} 2g + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\mu^3 J_3 e}{288 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ 18 [6 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) - 13 + 130\theta^2 - \\
& - 45\theta^4 + 5 (1 - \theta^2) (1 - 7\theta^2) (\eta^2 + 1) + \frac{\eta^2 + \eta + 1}{\eta + 1} (2 - 16\theta^2 + 30\theta^4)] \cos g + \\
& + (1 - \theta^2) [5 e^2 (1 - 21\theta^2) + 9 \eta^3 Q] \cos 3g \} + \\
& + \frac{5 \mu^4 J_4 e^2}{4096 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \left\{ 4 \left[\eta^2 (19 - 214\theta^2 + 371\theta^4) - 51 + \right. \right. \\
& + 886\theta^2 - 1491\theta^4 + 8 (1 - 3\theta^2) (1 - 7\theta^2) \left(5 + \frac{2}{1 + \eta} \right) \left. \right] \sin 2g + \\
& + e^2 (1 - \theta^2) (5 - 119\theta^2) \sin 4g \left. \right\} + \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} S^{*(1)} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ -5 (7 - 18\theta^2 - \\
& - 77\theta^4) + 24 \eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \eta^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + \\
& + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [-21 + 270\theta^2 - 385\theta^4 + 9 \eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \} + \\
& + \frac{\mu^4 J_2^2 e^2}{2048 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-3} [2 \eta^3 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) Q^2 - P] \sin 4g + \\
& + \frac{\mu^2 J_3^2 e^2}{16 J_2^2 G^3} (1 - 5\theta^2)^{-1} \left[2 (1 - 9\theta^2 + 10\theta^4) + (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\eta^2 + \eta + 1}{\eta + 1} \right] \sin 2g + \\
& + \frac{\mu^3 J_3 e}{192 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 201\theta^2 + 1000\theta^4 - 975\theta^6 - \\
& - \eta^2 (5 - 138\theta^2 + 715\theta^4 - 750\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g) + \\
& + \frac{5 \mu^3 J_3 J_4 e}{192 J_2^2 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 121\theta^2 + 496\theta^4 - 455\theta^6 - \\
& - \eta^2 (5 - 82\theta^2 + 355\theta^4 - 350\theta^6)] (3 \cos g - \cos 3g)
\end{aligned} \tag{15.3}$$

donde P viene dado por (8.17) y Q vale:

$$Q = 1 - 15\theta^2 + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (1 - 7\theta^2) \tag{15.4}$$

Análogamente se calcula el incremento de la función determinante para las perturbaciones de corto período y la expresión final de $S^{(2)}$.

16. EMPLEO DEL SISTEMA (13.8) PARA ELIMINAR LA EXCENTRICIDAD COMO PEQUEÑO DIVISOR EN UNA TEORÍA DE PRIMER ORDEN: Veamos ahora el empleo del sistema

$$\begin{aligned} Y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \cos l & Y_2 &= G & Y_3 &= H \\ y_1 &= \sqrt{2(L-G)} \sin l & y_2 &= l + g & y_3 &= h \end{aligned}$$

en una teoría de primer orden.

Teniendo en cuenta el valor de $S^{(1)}$, dado por Brouwer, para los términos de corto período, esto es:

$$S^{(1)} = \frac{\mu^2 J_2}{6 G^3} \{ 6 B'_{20} (f - l + e' \sin f) + B'_{22} [3 e' \sin (f + 2g) + 3 \sin 2(f + g) + e' \sin (3f + 2g)] \} \quad (16.1)$$

con

$$\begin{aligned} B'_{20} &= -\frac{1}{4} (1 - 3\theta'^2) \\ B'_{22} &= \frac{3}{4} (1 - \theta'^2) \end{aligned} \quad (16.2)$$

hemos obtenido $S_L^{(1)}$, $S_G^{(1)}$, $S_H^{(1)}$, $S_l^{(1)}$, $S_g^{(1)}$, $S_h^{(1)}$, y de aquí, por las expresiones (14.4) $S_{Y_1}^{(1)}$, $S_{Y_2}^{(1)}$, $S_{Y_3}^{(1)}$, $S_{y_1}^{(1)}$, $S_{y_2}^{(1)}$, $S_{y_3}^{(1)}$.

Finalmente las fórmulas (6.3) para el primer orden, nos han permitido llegar a los resultados que siguen:

$$\begin{aligned} Y_1 &= Y_1' + \frac{\mu^2 J_2 \sin l}{3 L^2 G \sqrt{2 L (1 + \eta)}} \{ 6 B_{20} \sin f + B_{22} [3 \sin (f + 2g) + \sin (3f + 2g)] \} + \\ &+ \frac{\mu^2 J_2 \sin f \sin l}{G L^2 \sqrt{2 L (1 + \eta)}} \left[\frac{a}{r} + \eta^{-2} \right] \{ 2 B_{20} (1 + e \cos f) + B_{22} [e \cos (f + 2g) + \\ &+ 2 \cos 2(f + g) + e \cos (3f + 2g)] \} + \frac{\mu^2 J_2 L^2}{2 G^6} \sqrt{2(L-G)} (1 + \eta + \eta^2) \times \\ &\times [B_{20} + B_{22} \cos (2g + 2f)] \cos l + \frac{\mu^2 J_2 L^2}{2 G^6} \sqrt{2 L (1 + \eta)} (3 \cos f + \\ &+ 3 e \cos^2 f + e^2 \cos^3 f) [B_{20} + B_{22} \cos (2g + 2f)] \cos l - \\ &- \frac{\mu^2 J_2}{2 L G^3} \sqrt{2 L (1 + \eta)} B_{22} [\cos (2g + f) + \frac{1}{3} \cos (2g + 3f)] \cos l (e' \eta L) \\ Y_2 &= Y_2' + \frac{\mu^2 J_2}{G^3} B_{22} [e \cos (f + 2g) + \cos 2(f + g) + \frac{e}{3} \cos (3f + 2g)] \end{aligned} \quad (16.4)$$

$$Y_3 = Y_3' \quad (16.5)$$

$$y_1 = y_1' - \frac{\mu^2 J_2 \cos l}{3 L^2 G \sqrt{2 L (1 + \eta)}} \{ 6 B_{20} \sin f + B_{22} [3 \sin (f + 2g) + \sin (3f + 2g)] \} -$$

$$- \frac{\mu^2 J_2 \sin f \cos l}{G L^2 \sqrt{2 L (1 + \eta)}} \left(\frac{a}{r} + \eta^{-2} \right) \{ 2 B_{20} (1 + e \cos f) + B_{22} [e \cos (f + 2g) +$$

$$+ 2 \cos 2 (f + g) + e \cos (3f + 2g)] \} + \frac{\mu^2 J_2 L^2}{2 G^6} \sqrt{2 (L - G)} (1 + \eta + \eta^2) \times$$

$$\times [B_{20} + B_{22} \cos (2g + 2f)] \sin l + \frac{\mu^2 J_2 L^2}{2 G^6} \sqrt{2 L (1 + \eta)} (3 \cos f +$$

$$+ 3 e \cos^2 f + e^2 \cos^3 f) [B_{20} + B_{22} \cos (2g + 2f)] \sin l -$$

$$- \frac{\mu^2 J_2}{2 L G^3} \sqrt{2 L (1 + \eta)} B_{22} [\cos (2g + f) + \frac{1}{3} \cos (2g + 3f)] \sin l \quad (16.6)$$

$$y_2 = y_2' + \frac{\mu^2 J_2}{4 G^4} \{ -3 (1 - 5\theta^2) (f - l + e \sin f) +$$

$$+ \frac{1}{2} (3 - 5\theta^2) [3 e \sin (f + 2g) + 3 \sin 2 (f + g) + e \sin (3f + 2g)] \} +$$

$$+ \frac{\mu^2 J_2 \eta^2 e}{6 G^4 (1 + \eta)} \{ 6 B_{20} \sin f + B_{22} [3 \sin (f + 2g) + \sin (3f + 2g)] \} +$$

$$+ \frac{\mu^2 J_2 \eta^2 e}{2 G^4 (1 + \eta)} \left(\frac{a}{r} + \eta^{-2} \right) \{ 2 B_{20} (1 + e \cos f) + B_{22} [e \cos (f + 2g) +$$

$$+ 2 \cos 2 (f + g) + e \cos (3f + 2g)] \} \sin f \quad (16.7)$$

$$y_3 = y_3' + \frac{\mu^2 J_2 \theta}{4 G^4} [-6 (f - l + e \sin f) + 3 e \sin (f + 2g) +$$

$$+ 3 \sin 2 (f + g) + e \sin (3f + 2g)] \quad (16.8)$$

En los segundos miembros de estas expresiones se han suprimido las primas de los términos que las contienen.

Análogamente, teniendo en cuenta el valor de $S^{*(1)}$ dado por (8.15), para los términos de largo período, se obtiene:

$$Y_1' = Y_1'' + \frac{\mu^2 J_2 e}{16 G^3 \sqrt{2 (L + G)}} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} Q [(1 + \eta) \cos 2g \cos l -$$

$$- 2 \eta^2 \cos l \sin 2g] - \frac{\mu J_3}{2 J_2 G \sqrt{2 (L + G)}} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} [(1 + \eta) \sin g \cos l +$$

$$+ 2 \eta^2 \cos l \cos g] \quad (16.9)$$

$$Y_2' = Y_2'' - \frac{\mu^2 J_2}{16 G^3} e^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} Q \cos 2g + \frac{\mu J_3}{2 J_2 G} e (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} \sin g \quad (16.10)$$

$$Y_3' = Y_3'' \quad (16.11)$$

$$y_1' = y_1'' + \frac{\mu^2 J_2 e}{16 G^3 \sqrt{2(L+G)}} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} Q [(1 + \eta) \sin l \cos 2g + \\ + 2 \eta^2 \cos l \sin 2g] - \frac{\mu J_3}{2 J_2 G \sqrt{2(L+G)}} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} [(1 + \eta) \sin l \sin g - \\ - 2 \eta^2 \cos l \cos g] \quad (16.12)$$

$$y_2' = y_2'' - \frac{\mu J_3 e}{2 J_2 G^2} (1 - \theta^2)^{-1/2} \left[1 - 2\theta^2 + (1 - \theta^2) \frac{\eta^2}{1 + \eta} \right] \cos g - \\ - \frac{\mu^2 J_2 e^2}{32 G^4} (1 - 5\theta^2)^{-2} Q \left[3 - 10\theta^2 + 15\theta^4 + 2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\eta^2}{1 + \eta} \right] \sin 2g + \\ + \frac{5 \mu^2 J_2 e^2}{16 G^4} \theta^2 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \left(3 + 7 \frac{J_4}{J_2^2} \right) \sin 2g \quad (16.13)$$

$$y_3' = y_3'' - \frac{\mu^2 J_2}{16 G^4} e^2 \theta (1 - 5\theta^2)^{-2} [11 - 30\theta^2 + 75\theta^4 + \\ + 5 \frac{J_4}{J_2^2} (3 - 14\theta^2 + 35\theta^4)] \sin 2g - \frac{\mu J_3}{2 J_2 G^2} e \theta (1 - \theta^2)^{-1/2} \cos g \quad (16.14)$$

donde Q viene dada por (15.4).

Al igual que en las expresiones de corto período hemos suprimido las primas de los términos que las contienen.

La simple inspección de las fórmulas precedentes nos permiten comprobar que la excentricidad ha sido eliminada como pequeño divisor en todas ellas.

El paso de éstas a las variables orbitales que se utilizan más corrientemente es inmediato.

17. EMPLEO DEL SISTEMA (13.8) PARA ELIMINAR LA EXCENTRICIDAD COMO PEQUEÑO DIVISOR EN UNA TEORÍA DE SEGUNDO ORDEN: Hemos visto al comenzar el epígrafe 13 que el sistema

$$\begin{array}{lll} Y_1 = L - G & Y_2 = G & Y_3 = H \\ y_1 = l & y_2 = l + g & y_3 = h \end{array} \quad (17.1)$$

no eliminaba completamente la excentricidad como pequeño divisor en una teoría de segundo orden, pues seguía apareciendo ésta en la expresión de y_1 .

De este sistema pasamos al siguiente

$$\begin{array}{lll} Z_1 = \sqrt{2(L-G)} \cos l & Z_2 = G & Z_3 = H \\ z_1 = \sqrt{2(L-G)} \sin l & z_2 = l + g & z_3 = h \end{array} \quad (17.2)$$

Como Z_2 , Z_3 , z_2 , z_3 son las mismas, nos ocuparemos solamente de Z_1 , z_1 .

Las expresiones de Z_2 , Z_3 , z_3 han sido dadas en (8.7), (8.8), (8.11) para los términos de corto período, y en (8.20), (8.21), (8.24) para los de largo período; la variable Z_2 se obtiene fácilmente de (8.9) y (8.10) para corto período y de (8.22), (8.23) para largo período.

Notemos que el sistema (17.2) es el mismo que empleamos en el epígrafe 16 para la eliminación de la excentricidad como pequeño divisor, en una teoría de primer orden.

Por tanto, nos bastará considerar las variables Z_1 , z_1 y aún de éstas solamente la parte correspondiente a una teoría de segundo orden, esto es:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S^{(2)}}{\partial Z_1} &= Z_1 S_L^{(2)} - \frac{z_1}{Z_1^2 + z_1^2} (S_l^{(2)} - S_g^{(2)}) \\ \frac{\partial S^{(2)}}{\partial z_1} &= z_1 S_L^{(2)} + \frac{Z_1}{Z_1^2 + z_1^2} (S_l^{(2)} - S_g^{(2)})\end{aligned}\quad (17.3)$$

de donde las fórmulas completas de transformación para los términos de corto período en Z_1 , z_1 será:

$$\begin{aligned}\sqrt{2(L-G)} \cos l &= \sqrt{2(L'-G')} \cos l' + \sqrt{2(L'-G')} S_{L'}^{(1)} \sin l' + \\ &+ \frac{S_l^{(1)} - S_g^{(1)}}{\sqrt{2(L'-G')}} \cos l' + \sqrt{2(L'-G')} S_{L'}^{(2)} \sin l' + \\ &+ \frac{S_l^{(2)} - S_g^{(2)}}{\sqrt{2(L'-G')}} \cos l' \\ \sqrt{2(L-G)} \sin l &= \sqrt{2(L'-G')} \sin l' - \sqrt{2(L'-G')} S_{L'}^{(1)} \cos l' + \\ &+ \frac{S_l^{(1)} - S_g^{(1)}}{\sqrt{2(L'-G')}} \sin l' - \sqrt{2(L'-G')} S_{L'}^{(2)} \cos l' + \\ &+ \frac{S_l^{(2)} - S_g^{(2)}}{\sqrt{2(L'-G')}} \sin l'\end{aligned}\quad (17.4)$$

Las mismas expresiones son válidas para los términos de largo período, salvo en las modificaciones de notación de variables, y así resultarán:

$$\begin{aligned}\sqrt{2(L'-G')} \cos l' &= \sqrt{2(L''-G'')} \cos l'' + \sqrt{2(L''-G'')} S_{L''}^{*(1)} \sin l'' + \\ &+ \frac{S_{l'}^{*(1)} - S_{g'}^{*(1)}}{\sqrt{2(L''-G'')}} \cos l'' + \sqrt{2(L''-G'')} S_{L''}^{*(2)} \sin l'' + \\ &+ \frac{S_{l'}^{*(2)} - S_{g'}^{*(2)}}{\sqrt{2(L''-G'')}} \cos l'' \\ \sqrt{2(L'-G')} \sin l' &= \sqrt{2(L''-G'')} \sin l'' - \sqrt{2(L''-G'')} S_{L''}^{*(1)} \cos l'' +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{S_{l'}^{*(1)} - S_{\theta}^{*(1)}}{\sqrt{2(L'' - G'')}} \sin l'' - \sqrt{2(L'' - G'')} S_{L''}^{*(2)} \cos l'' + \\
 & + \frac{S_{l'}^{*(2)} - S_{\theta}^{*(2)}}{\sqrt{2(L'' - G'')}} \sin l''
 \end{aligned} \tag{17.5}$$

Recordemos, sin embargo, que los términos de primer orden ya fueron considerados en el epígrafe anterior, por lo cual bastará calcular los términos:

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{2(L' - G')} S_{L'}^{(2)} \sin l' + \frac{S_{l'}^{(2)} - S_{\theta}^{(2)}}{\sqrt{2(L' - G')}} \cos l' \\
 & - \sqrt{2(L' - G')} S_{L'}^{(2)} \cos l' + \frac{S_{l'}^{(2)} - S_{\theta}^{(2)}}{\sqrt{2(L' - G')}} \sin l'
 \end{aligned} \tag{17.6}$$

para corto período, y

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{2(L'' - G'')} S_{L''}^{*(2)} \sin l'' + \frac{S_{l'}^{*(2)} - S_{\theta}^{*(2)}}{\sqrt{2(L'' - G'')}} \cos l'' \\
 & - \sqrt{2(L'' - G'')} S_{L''}^{*(2)} \cos l'' + \frac{S_{l'}^{*(2)} - S_{\theta}^{*(2)}}{\sqrt{2(L'' - G'')}} \sin l''
 \end{aligned} \tag{17.7}$$

para largo período.

$S_{L'}^{(2)}$ ha sido dado en (8.9), aunque en algunos términos aparece en el denominador e^2 , agrupándolos convenientemente, sólo aparece la excentricidad en el denominador con exponente unidad.

Esto se ve fácilmente observando que la expresión de $S^{(2)}$ dada por (8.2) no contiene este pequeño divisor, y que su derivada con respecto a la variable L es:

$$\frac{\partial S^{(2)}}{\partial L} = \left[\frac{\partial S^{(2)}}{\partial L} \right] + \frac{G^2}{e L^3} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial e}$$

que nos demuestra lo que hemos indicado, ya que sólo podrá aparecer e^{-1} en el desarrollo de los términos del segundo sumando.

Por consiguiente, al multiplicar $S_{L'}^{(2)}$ por el factor

$$\sqrt{2(L' - G')} = \frac{e' \sqrt{2L'}}{\sqrt{1 + \eta'}}$$

desaparecerá la excentricidad del denominador.

El mismo razonamiento puede emplearse para demostrar que en $S_{L''}^{*(2)}$ tampoco aparece la excentricidad como pequeño divisor por venir multiplicado por

$$\sqrt{2(L'' - G'')} = \frac{e'' \sqrt{2L''}}{\sqrt{1 + \eta''}}$$

Por otra parte las diferencias $S_l^{(2)} - S_g^{(2)}$ tanto para los términos de corto período como para los términos de largo período tienen la excentricidad como factor, de ahí que los cocientes $\frac{S_l^{(2)} - S_g^{(2)}}{\sqrt{2(L' - G')}} y \frac{S_l^{*(2)} - S_g^{*(2)}}{\sqrt{2(L'' - G'')}} no contengan la excentricidad como$ pequeño divisor.

Por ejemplo, para largo período, es:

$$\begin{aligned}
 S_l^{*(2)} - S_g^{*(2)} = & -\frac{\mu^4 J_2^2 e^2}{512 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} [-(233 - 2284\theta^2 + 5115\theta^4) + \\
 & + 16\eta (4 - 75\theta^2 + 225\theta^4) + \frac{80}{1 + \eta} (1 - 10\theta^2 + 21\theta^4)] \cos 2g + \\
 & + \frac{\mu^3 J_3 e}{96 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{6 [6\eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) - 13 + 130\theta^2 - \\
 & - 45\theta^4 + 5(1 - \theta^2) (1 - 7\theta^2) (\eta^2 + 1) + 2 \frac{\eta^2 + \eta + 1}{\eta + 1} (1 - 8\theta^2 + 15\theta^4)] \sin g + \\
 & + (1 - \theta^2) [5e^2 (1 - 21\theta^2) + 9\eta^3 Q] \sin 3g\} - \\
 & - \frac{5\mu^4 J_4 e^2}{1024 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-1} \left\{ \left[\eta^2 (19 - 214\theta^2 + 371\theta^4) - 51 + 886\theta^2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 1491\theta^4 + 8(1 - 3\theta^2) (1 - 7\theta^2) \left(5 + \frac{2}{1 + \eta} \right) \right] \cos 2g + e^2 (1 - \theta^2) (5 - 119\theta^2) \cos 4g \right\} \\
 & - \frac{\mu^2 J_2}{32 G^4} \frac{\partial S^{*(1)}}{\partial g} (1 - 5\theta^2)^{-1} \{ -5(7 - 18\theta^2 - 77\theta^4) + 24\eta (1 - 3\theta^2) (1 - 5\theta^2) + \\
 & + \eta^2 (25 - 126\theta^2 + 45\theta^4) + 5 \frac{J_4}{J_2^2} [-21 + 270\theta^2 - 385\theta^4 + 9\eta^2 (1 - 14\theta^2 + 21\theta^4)] \} - \\
 & - \frac{\mu^4 J_2^2 e^2}{512 G^7} (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2)^{-3} [2\eta^3 (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) Q^2 - P] \cos 4g - \\
 & - \frac{\mu^2 J_3^2 e^2}{8 J_2^2 G^3} (1 - 5\theta^2)^{-1} \left[2(1 - 9\theta^2 + 10\theta^4) + (1 - \theta^2) (1 - 5\theta^2) \frac{\eta^2 + \eta + 1}{\eta + 1} \right] \cos 2g + \\
 & + \frac{\mu^3 J_3 e}{64 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 201\theta^2 + 1000\theta^4 - 975\theta^6 - \\
 & - \eta^2 (5 - 138\theta^2 + 715\theta^4 - 750\theta^6)] (\sin g - \sin 3g) + \\
 & + \frac{5\mu^3 J_3 J_4 e}{64 J_2^2 G^5} (1 - \theta^2)^{\frac{1}{2}} (1 - 5\theta^2)^{-2} [8 - 121\theta^2 + 496\theta^4 - 455\theta^6 - \\
 & - \eta^2 (5 - 82\theta^2 + 355\theta^4 - 350\theta^6)] (\sin g - \sin 3g)
 \end{aligned}
 \tag{17.8}$$

Tenemos así eliminada la excentricidad como pequeño divisor, en una teoría de segundo orden.

AGRADECIMIENTO: Queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. D. RAFAEL CID PALACIOS por habernos sugerido el tema de trabajo y por el apoyo y valiosa ayuda que nos ha prestado en todo momento.

V. Bibliografía

OBRAS GENERALES:

- H. ANDOYER: *Cours de Mécanique Celeste*, Gauthier-Villars, 1923-1926.
 D. BROUWER y G. M. CLEMENCE: *Methods of Celestial Mechanics*, Academic Press, New York, 1961.
Colloque International sur les Methodes Dynamiques de Geodesie par Satellites, Centre National d'études spatiales, Paris, 1967.
 C. V. L. CHARLIER: *Die Mechanik des Himmels*, Walter de Gruiter, Berlín, 1902.
 J. CHAZY: *Mécanique Celeste*, Press Universitaires de France, París, 1953.
 A. M. DEUTSCH y W. B. KEMPERER: *Ed. Space Age Astronomy*, Academic Press, New York, 1962.
 E. FINLAY-FREUNDLICH: *Celestial Mechanics*, Pergamon Press, New York, 1958.
 J. M. IÑIGUEZ y R. CID: *Mecánica Teórica*, Dossat, Madrid, 1965.
 KING-HELE: *Theory of Satellite Orbits in an Atmosphere*, Butter-Worths, Londres, 1964.
 J. KOVALEVSKY: *Introduction a la Mécanique Celeste*, Armand Colin, París, 1963.
 F. R. MOULTON: *An Introduction to Celestial Mechanics*, The Macmillan Company, New York.
 H. C. PLUMMER: *Dynamical Astronomy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1918.
 H. POINCARÉ: *Leçons de Mécanique Celeste*, Gauthier-Villars, París, 1905.
 H. POINCARÉ: *Les Methodes nouvelles de la Mécanique Celeste*, Dover Publications, New York, 1957.
 C. L. SIEGEL: *Vorlesungen über Himmels Mechanik*, Springer Verlag, Berlín, 1956.
 W. M. SMART: *Celestial Mechanics*, Longmans Green and Co., Londres, 1953.
 E. STERNE: *An Introduction to Celestial Méchanics*, Interscience Publishers, New York, 1960.
 SZEBEHELY: *Celestial Mechanics and Astrodynamics*, Academic Press, New York, 1964.
 F. TISSERAND: *Traité de Mécanique Céleste*, Gauthier-Villars, París, tomo I, 1889; tomo II, 1891; tomo III, 1894.
 G. VEIS (Edit.): *The Use of Artificial Satellites for Geodesy*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 1963.
 WHITTAKER y G. N. WATSON: *Modern Analysis*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1927.
 A. WINTNER: *The Analytical Foundations of Celestial Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, 1941.

ARTICULOS:

- S. AOKI: "Contribution to the Theory of Critical Inclination of Close Earth Satellites", *Astr. Journ.* 68, 355, 1963.
 A. BAILLE and R. BRYANT: "Osculating Elements derived from the modified Hansen Theory for the Motion of an Artificial Satellite", *Astr. Journ.* 65, 451, 1960.
 D. BROUWER: "Integration of the equations of general planetary theory in rectangular coordinates", *Astr. Journ.* 51, 37, 1944.

- D. BROUWER: "Solution of the problem of artificial satellite theory without drag", *Astr. Journ.* 64, 378, 1959.
- D. BROUWER and GEN-ICHIRO HORI: "Theoretical Evaluation of Atmospheric Drag Effects in the Motion of an Artificial Satellite", *Astr. Journ.* 66, 193, 1961.
- R. CID: "Aplicación de las medidas Doppler a la corrección de órbitas de satélites artificiales", será publicado en Acta VII Reun. Matem. Esp. Valladolid, diciembre 1966.
- R. CID: "Eliminación de singularidades en la solución de Brouwer para satélites artificiales", será publicado en Acta VIII Reun. Matem. Esp. Santiago de Compostela, octubre 1967.
- R. CID: "Principe des calculs d'orbites de Satellites artificiels d'après des mesures Doppler", Note technique D-1, Bureau des Longitudes et Univ. de Saragosse, páginas 1-23, París, 1967.
- R. CID: Corrección de órbitas y coordenadas por medidas Doppler", será pub. en la Publicación núm. 10 del Sem. Matem. de Zaragoza, 1967.
- G. CONTOPOULOS: "Resonance Cases and Small Divisors in a Third Integral of Motion", *Astr. Journ.* 68, 763, 1963.
- A. CHALLE et J. J. LAGLAVERIE: "Etude du Mouvement d'un Satellite artificiel". Bureau des Longitudes-DRME.
- D. FISHER: "Comparison of the von Zeipel and Modified Hansen Methods Applied to Artificial Satellites", *Astr. Journ.* 68, 718, 1963.
- T. GABBARD, Jr. and E. LEVIN: "A Bibliography of General Perturbation Solutions of Earth Satellite Motion", *Astronautics and Aerospace Engineering*, 1963.
- B. GARFINKEL: "On the Motion of a Satellite of an Oblate Planet", *Astr. Journ.* 63, 88, 1958.
- B. GARFINKEL: "The Orbit of a Satellite of an Oblate Planet", *Astr. Journ.* 64, 353, 1959.
- B. GARFINKEL: "On the Motion of a Satellite in the Vicinity of the Critical Inclination", *Astr. Journ.* 65, 624, 1960.
- B. GARFINKEL: "An Improved Theory of Motion of an Artificial Satellite", *Astr. Journ.* 69, 223, 1964.
- B. GARFINKEL and GREGORY T. Mc ALLISTER: "The Zonal Harmonic Perturbations of an Artificial Satellite", *Astr. Journ.* 69, 453, 1964.
- B. GARFINKEL: "Formal Solution in the Problem of Small Divisors", *Astr. Journ.* 71, 657, 1966.
- G. W. HILL: "On the extension of Delaunay's Method in the lunar theory to the general problem of planetary motion", *Collected Mathematical Works*, vol. IV, Memoir 66, pp. 169-206, 1907.
- G. HORI: "The Motion of an Artificial Satellite in the vicinity of the Critical Inclination", *Astr. Journ.* 65, 291, 1960.
- I. G. IZSAK: "Periodic Drag Perturbations of Artificial Satellites", *Astr. Journ.* 65, 355, 1960.
- I. G. IZSAK: "On Satellite Orbits with Very Small Eccentricities", *Astr. Journ.* 66, 129, 1961.
- I. G. IZSAK: "A Determination of the Ellipticity of the Earth's Equator from the Motion of Two Satellites", *Astr. Journ.* 66, 226, 1961.
- I. G. IZSAK: "A Note on Perturbation Theory", *Astr. Journ.* 68, 559, 1963.
- H. K. KALLMANN y M. L. JUNCOSA: "A Preliminary Model Atmosphere Based on Rocket and Satellite Data", *Air Force Project Rand Research, Mem. RM. 2286*, 1958.
- J. KEVORKIAN: "Von Zeipel Method and the Two Variable Expansion Procedure", *Astr. Journ.* 71, 878, 1966.
- P. E. KOSQUELA, L. NICOLA and L. G. WALTERS: "Station Coordinates from Satellite Observations", *Astr. Journ.* 64, 9, 1962.
- J. KOVALEVSKY: "Determination des Orbites des Satellites Artificiels", *Space Science Reviews*, 1962.

- J. KOVALEVSKY: "Les Experiences Geodesiques a l'aide des Satellites D-1", Colloque International, Paris, 1967.
- Y. KOZAI: "The Motion of a close earth Satellite", Astr. Journ. 64, 367, 1959.
- Y. KOZAI: "Tesseral Harmonics of the Gravitational Potential of the Earth as Derived from Satellite Motions", Astr. Journ. 66, 355, 1961.
- Y. KOZAI: "Note on the Motion of a Close Earth Satellite with a Small Eccentricity", Astr. Journ. 66, 132, 1961.
- Y. KOZAI: "Second Order Solution of Artificial Satellite Theory without Air Drag". Astr. Journ. 67, 446, 1962.
- Y. KOZAI: Smithsonian Institution Astrophysical Observatory, Special Report núm. 200, 1966.
- M. LECAR, J. SORENSEN and A. ECKELS: "Determination of the Coefficient J of the Second Harmonic in the Earth's Gravitational Potencial", J. Geophys. Resarch, 64, 209, 1959.
- R. H. LYDDANE and C. J. COHEN: "Numerical Comparaison between Brouwer's Theory and Solution by Cowell's Method for the Orbit of an Artificial Satellite", Astr. Journ. 67, 176, 1962.
- R. H. LYDDANE: "Small Eccentricities or Inclinations in the Brouwer Theory of the Artificial Satellite", Astr. Journ. 68, 555, 1963.
- B. MORANDO: "Orbites de Resonance des Satellites de 24 H.", Bulletin Astronomique, tom. XXIV, fasc. 1.
- B. MORANDO: "Recherches sur les Orbites de Resonance", Proceedings of the Symposium on the use of Artificial Satellites in Geodesy, Washington, 1962.
- B. MORANDO: "Mouvement des Satellites Geodesiques", Colloque International, Paris, 1967.
- J. A. O'KEEFE and Ch. D. BATCHLOR: "Perturbations of a Close Satellite by the Equatorial Ellipticity of the Earth", Astr. Journ. 62, 183, 1957.
- C. M. PETTY and J. V. BREAKWELL: "Satellite Orbits about a Planet with Rotational Symmetry", J. Franklin Inst., vol. 270, 1960.
- O. K. SMITH: "Computation of Coordinates from Brouwer's Solution of the Artificial Satellite Problem", Astr. Journ. 66, 359, 1961.
- T. E. STERNE: "The Gravitational Orbit of a Satellite of an Oblate Planet", Astr. Journ. 63, 28, 1958.
- J. P. VINTI: "Formulae for an Accurate Intermediary Orbit of an Artificial Satellite", Astr. Journ. 66, 514, 1961.
- J. P. VINTI: "New Method of Solution for Unretarded Satellite Orbits", J. Res. Nat. Bur. Stand., vol. 65, 1961.
- H. R. WESTERMAN, "Secular Effects of Atmospherie Drag in Satellite Orbits", Astr. Journ. 68, 382, 1963.
- H. VON ZEIPPEL: "Recherches sur le Mouvement des Petites Planètes", Arkiv. Mat., Astron., Fysik 11, Nos. 1, 7; 12, núm. 9; 13, núm. 3, 1916-1917.

REACCIONES DE ALGUNOS NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO*

P O R

V. RIERA y R. Usón

Departamento de Química Inorgánica (Centro Coordinado con el C. S. I. C.)
Universidad de Zaragoza

Summary

Solvolytic reactions of lithium, sodium, potassium, ammonium and thallium (I) with benzoyl chloride are described. There is a quantitative transformation of anhydrous alkali metal nitrates into the corresponding anhydrous chlorides heating under reflux, whereas there is no interchange at room temperature. In these reactions chlorine and nitrogen dioxide are evolved and a mechanism with nitryl chloride as intermediate is proposed.

Thallium (I) nitrate gives rise to the thallium (I) hexachlorothallate (III).

Introducción

El cloruro de benzoilo ha sido estudiado como sistema disolvente de compuestos inorgánicos a partir de 1957 por V. Gutmann (1, 2, 3, 4) y R. C. Paul (5, 6, 7, 8, 9); en estos trabajos se ha considerado el comportamiento frente a este reactivo de compuestos inorgánicos en aspectos como solubilidad, carácter ácido-base, formación de complejos, valoraciones ácido-base seguidas conductimétrica y potenciométricamente, espectrofotometría, polarografía, etc. Sin embargo, son pocos los compuestos inorgánicos cuyas reacciones solvolíticas hayan sido estudiadas de manera detallada.

En este Departamento se ha realizado un estudio muy amplio de reacciones solvolíticas de compuestos inorgánicos con cloruro de acetilo (10, 11, 12, 13, 14) por lo que presentaba interés el conocimiento de este tipo de procesos en cloruro de benzoilo, ya que, además de la posibilidad de establecer las correspondientes analogías y diferencias, el mayor rango de temperaturas como líquido para el cloruro de benzoilo ($-0,6^{\circ}$ a 197°C) iba a permitir forzar muchos de los procesos que en cloruro de acetilo no se producen dado su bajo punto de ebullición (51°C).

Damos cuenta en el presente trabajo de los primeros resultados que hemos obtenido al abordar de manera sistemática los procesos solvolíticos que se producen al tratar nitratos con cloruro de benzoilo.

Resultados obtenidos

Se han tratado los nitratos de litio, sodio, potasio, amonio y talio (I) con cloruro de benzoilo.

El comportamiento de los cuatro primeros nitratos es esencialmente análogo; la adición del reactivo orgánico sobre la sal anhidra, seca y pulverizada produce, en los procesos realizados a temperatura ambiente (durante 24 horas) sólo un ligero amariamiento, más intenso cuanto más grande sea el catión; en los casos de las sales de litio y sodio no se llega a identificar ni NO_2 ni Cl_2 en los vapores del matraz de reac-

* Este trabajo ha sido realizado con la ayuda de una Beca de Iniciación a la Investigación y Formación del Profesorado concedida a uno de nosotros (V. R.).

ción, pero sí en los casos de potasio y amonio. Se procedió entonces al filtrado y lavado con éter anhidro, aislándose sólidos incoloros cuyos análisis, una vez alcanzada la constancia de peso, revelan (Tabla I, Exp. I, III, V, VII), que el proceso de sustitución de nitrato por cloruro se ha producido en pequeña proporción, pero ésta es claramente tanto mayor cuanto mayor sea el catión de la sal tratada. En el caso del nitrato de litio el producto final contiene una pequeña proporción de materia indeterminada. Los filtrados recogidos, una vez hidrolizados, no contienen en ningún caso el anión nitrato (investigado con brucina y difenilamina).

TABLA I

Exper.	Tª °C	% Cl ⁻	% NO ₃ ⁻	% Me ^I	Relación Cl:Me ^I	% Solvo- lisis	Me ^I
I	18	0,51	79,75	8,93	0,01:1	1	Li
III	18	2,34	69,64	27,42	0,05:1	5	Na
V	18	3,07	58,29	38,84	0,09:1	9	K
VII	18	7,58	68,42	23,75	0,16:1	16	NH ₄ ⁺

Estas mismas reacciones presentan cursos diferentes al ser realizadas a la temperatura de reflujo del cloruro de benzoilo (196-198°); en estos casos de nitratos alcalinos (el de amonio se realiza a 80-100°C) se producen intensificaciones de color al poner en contacto los reactivos con abundante desprendimiento de NO₂ y Cl₂ que cesa al poco tiempo, quedando suspensiones de colores rojo o rojo-naranja intensos. Por filtración y lavado con éter anhidro se llega a líquidos en los que la identificación de nitrato da resultado negativo y sólidos blancos algo sucios de color marrón, cuyos análisis indican que la solvolisis ha sido cuantitativa ya que son los correspondientes cloruros anhidros, a no ser el de litio que presenta una pequeña solvatación (Tabla II, Expr. II, IV, VI y VIII).

TABLA II

Exper.	Tª °C	% Cl ⁻	% NO ₃ ⁻	% Me ^I	Relación Cl:Me ^I	% Solvo- lisis	Me ^I
II	196-198	73,50	—	13,63	1,05:1	100	Li
IV	196-198	59,97	—	38,72	1,01:1	100	Na
VI	196-198	47,39	—	51,88	1,01:1	100	K
VIII	80-100	66,19	—	33,55	1,01:1	100	NH ₄ ⁺

Cuando se trata el nitrato amónico con cloruro de benzoilo a la temperatura de reflujo se produce la fusión de la sal originándose dos fases líquidas diferenciadas y se va formando un depósito blanco en las paredes del refrigerante de reflujo, a la vez que hay un desprendimiento de vapores en los que hay NO₂ y Cl₂; finalmente se produce un cambio de color del líquido desde el anaranjado al negro sin que se deposite sólido alguno; de ahí que se realice este proceso a 80-100°C en baño de agua con lo que se logra aislar el cloruro amónico como producto final sólido.

El nitrato de talio (I) al ser tratado con cloruro de benzoilo a temperatura ambiente permanece aparentemente inalterado, pero dejando los reactivos en contacto 24 horas la solución se hace amarillo-rojiza y el sólido amarillo; sin embargo, por suave calentamiento por debajo de 100°C el amarilleamiento es instantáneo pero sin observarse desprendimiento gaseoso. Si el calentamiento se realiza en baño de agua a 100°C la suspensión se hace roja y se identifica cloro en los vapores del matraz de reacción, pero no NO₂; a la temperatura de reflujo (196-198°) el desprendimiento de cloro llega a teñir el refrigerante de reflujo de color amarillo, pero sin detectarse NO₂, quedando una suspensión rojo oscura. Tras filtrar y lavar con éter anhidro se llega a un sólido amarillo

REACCIONES DE ALGUNOS NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

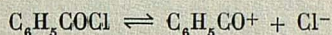
cuyo análisis (Tabla III, Exp. IX) corresponde al complejo $[Ti(III) Cl_6] Ti_3I$. El filtrado no contiene nitratos.

TABLA III

Exper.	Tª °C	% Cl ⁻	% Ti(III)	% Ti(I)	Relación Ti(III):Ti(I):Cl ⁻	% Solvo- lisis
IX	194-196	21,22	19,76	60,48	1:3,03:6,19	100

Discusión

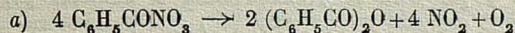
El cloruro de benzoilo posee características que le hacen análogo al cloruro de acetilo; se autoioniza de acuerdo con



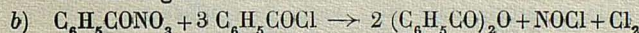
presentando una conductividad específica del orden de $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (15); su constante dieléctrica es 23 a 20°C y posee un "número donador", de acuerdo con la escala propuesta por Gutmann (16), de 2,3, lo que le sitúa en el grupo de los disolventes con bajo número donador. De estos datos se deduce debe comportarse como un buen disolvente de compuestos covalentes aunque más bien pobre para combinaciones iónicas, como efectivamente se constata en los estudios realizados.

Respecto al cloruro de acetilo presenta un rango de temperaturas en fase líquida más alto y por otra parte se caracteriza por la lentitud de su hidrólisis a temperatura ambiente, dando cloruro de hidrógeno que se desprende y ácido benzoico que queda disuelto en el resto del cloruro de benzoilo, lo que le hace muy manejable, aunque por calentamiento se pone de manifiesto su capacidad deshidratante.

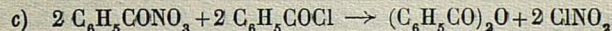
Los nitratos alcalinos estudiados frente al cloruro de benzoilo a temperatura de reflujo (menos el de amonio realizado a 80-100°C) llevan al correspondiente cloruro anhidro; podemos aceptar que se ha producido un ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo $C_6H_5C^+ \equiv O$ por el ión nitrato, en analogía a las conocidas sustituciones nucleofílicas por hidrólisis o alcoholisis de los derivados de ácido, y de acuerdo asimismo con nuestras aportaciones para el caso del cloruro de acetilo (12); el compuesto de benzoilo formado, en nuestro caso nitrato, parece descomponerse inmediatamente y V. Gutmann (1) y R. C. Paul (9) citan en sus trabajos los mecanismos propuestos por Diels y Okada (17) que implican una descomposición del supuesto nitrato de benzoilo según uno de los dos esquemas:



o bien según



Sin embargo, los estudios realizados por nosotros en el caso del cloruro de acetilo (12) descartaron los mecanismos a) y b), pues en las reacciones con nitratos no se produce oxígeno ni cloruro de nitrosilo. Dado el comportamiento esencialmente análogo del cloruro de benzoilo estimamos razonable proponer el mismo mecanismo establecido para el cloruro de acetilo, es decir:



seguido de



La presencia de cloro y dióxido de nitrógeno ha sido comprobada en todos los casos, y es asimismo otra constante de los procesos estudiados la ausencia de nitratos en los líquidos de filtrado lo que revela la inestabilidad del nitrato de benzoilo que podemos suponer se forma transitoriamente.

Los procesos a temperatura ambiente transcurren con mucha mayor lentitud que en el caso del cloruro de acetilo y que a temperaturas más altas, ya que sólo se alcanzan en 24 horas pequeñas proporciones de solvolisis. Esta situación concuerda con los datos acumulados en los estudios cinéticos de la hidrólisis de este cloruro de ácido que muestran que las constantes de velocidad del proceso son muy pequeñas comparado con los mismos parámetros para la hidrólisis de cloruros de ácido alifático, aunque su valor aumenta con rapidez al elevar la temperatura. Por otra parte, en estas condiciones, se observa con claridad la influencia del tamaño del catión ya que los porcentajes de solvolisis son crecientes a medida que el tamaño del catión va aumentando y que puede atribuirse al decrecimiento paralelo que se va produciendo en las energías de red.

La sal de litio tratada, ya a temperatura ambiente ya a la de reflujo, conduce a los mismos resultados que en los casos anteriores pero presentando los sólidos aislados una pequeña solvatación, que está de acuerdo con el poder polarizador de este catión; en el proceso a temperatura ambiente, la solvatación puede interpretarse procede del ácido benzoico producido por la pequeña cantidad de agua que contiene el nitrato de partida y aún de algo de éter de lavado (el NO_3Li es ligeramente soluble en éter); y en el que tiene lugar a 196-198° procederá previsiblemente del anhídrido benzoico producido en el proceso.

Por lo que respecta al comportamiento del nitrato amónico frente al cloruro de benzoilo a la temperatura de reflujo queda explicado si tenemos en cuenta que esta sal funde a 170°C descomponiéndose de manera compleja entre 170° y 210°C con formación, dependiendo de las condiciones, de N_2O , H_2O , NO_3H , NH_3 , N_2 y O_2 . La liberación de agua justifica la hidrólisis que lleva al depósito de ácido benzoico que sublima en las partes frías del aparato. Sin embargo temperaturas de 80-100°C son suficientes para alcanzar la transformación cuantitativa en cloruro amónico anhidro.

Finalmente el comportamiento del nitrato de talio (I) difiere totalmente del de los nitratos alcalinos (incluido amonio) ya que, en el proceso realizado a temperatura superior a la ambiente, se produce juntamente con la total hidrólisis la oxidación parcial de talio (I) a talio (III) atribuible al color que se libera en estos casos, a la vez que se fija por el medio orgánico los productos de descomposición del nitrato de benzoilo puesto que no se logra detectar óxidos de nitrógeno. Esta situación coincide con la encontrada para esta sal en cloruro de acetilo (18) por lo que las razones allí aducidas son también aquí pertinentes; ahora bien, se presentan dos aspectos no coincidentes: por una parte a temperatura ambiente la reacción con cloruro de benzoilo se produce con mucha mayor lentitud ya que el amarilleamiento no es inmediato sino que requiere varias horas de contacto para que se produzca, atribuible al igual que en los nitratos alcalinos a factores cinéticos; y por otra se produce cloro al calentar por encima de 100°, lo que procede lógicamente del cloruro de talio (III) que permanece en disolución y que se descompone térmicamente dando cloro, situación que no fue observada en el cloruro de acetilo dado su mucho más bajo punto de ebullición.

Parte experimental

Si bien el cloruro de benzoilo presenta una mayor lentitud en su hidrólisis al aire, se han tomado las precauciones necesarias que eviten su contacto con la humedad del ambiente. Se empleó cloruro de benzoilo Fluka calidad pract., que se purificó inicialmente por destilación, seguido de una redestilación sobre óxido de calcio. Las técnicas empleadas pueden encontrarse en las publicaciones (10, 11, 12).

Ensayo núm. 1

La reacción de nitrato de litio con cloruro de benzoilo.

Se preparó el nitrato de litio por disolución en ácido nítrico del carbonato manteniendo el trihidrato obtenido a 110° durante varios días; el producto así obtenido contiene aún pequeñas cantidades de agua ya que la deshidratación total exige un tratamiento más severo (19).

REACCIONES DE ALGUNOS NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

Acabada la reacción, se filtra y se lava con éter anhidro el sólido retenido en la placa; se recoge este sólido en pesasustancias seco y se matienen en desecador sobre cal sodada hasta alcanzar peso constante en cuyo momento se procede a su análisis. El filtrado da, una vez hidrolizado, resultado negativo a la investigación de nitratos.

Los datos numéricos se exponen a continuación:

EXPERIENCIA I

Tiempo de reacción: 24 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 3,0372 g. de NO_3Li y 25 ml. de ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro (por Volhard): 0,6483 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1009N — 9,15 ml. SCNK 0,1071N = 0,63 % Cl^-

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1009N — 9,25 ml. SCNK 0,1071N = 0,40 % Cl^-

Litio se determina por transformación en sulfato (20) en muestras sólidas.

0,4742 g. dieron 0,3335 g. de SO_4Li_2 = 8,88 % Li^+

0,4727 g. dieron 0,3361 g. de SO_4Li_2 = 8,98 % Li^+

Nitrato se determina volumétricamente valorando el exceso de sal ferrosa no oxidada, con dicromato (21)

0,1918 g. de sólido se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 11,10 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 79,52 % NO_3^-

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 11,05 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 79,99 % NO_3^-

EXPERIENCIA II

Tiempo de reacción: 20 horas. Temperatura: 196-198°C.

Reactivos empleados: 2,8089 g. de NO_3Li y 25 ml. de ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro: 0,5039 g. de sólido se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

25ml. — 40 ml. NO_3Ag 0,1009N — 13,35 ml. SCNK 0,1071N = 73,35 % Cl^-

25ml. — 40 ml. NO_3Ag 0,1009N — 13,25 ml. SCNK 0,1071N = 73,65 % Cl^-

Litio:

0,3586 g. — 0,3843 g. de SO_4Li_2 = 13,53 % Li^+

0,4054 g. — 0,4424 g. de SO_4Li_2 = 13,72 % Li^+

Ensayo núm. 2

La reacción de nitrato de sodio anhidro con cloruro de benzoilo.

Se utilizó nitrato de sodio anhidro Merck, p.a. pulverizado y mantenido previamente en estufa a 110°C.

En las dos experiencias realizadas los productos líquidos de las mismas (filtrados), una vez hidrolizados, dieron reacción negativa a la investigación de nitratos.

EXPERIENCIA III

Tiempo de reacción: 24 horas: Temperatura: ambiente.

Reactivos empleados: 3,5118 g. de NO_3Na y 25 ml. ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro: 1,0370 g. de sólido se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1009N — 7,80 ml. SCNK 0,1071N = 2,38 % Cl^-

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1009N — 7,85 ml. SCNK 0,1071N = 2,30 % Cl^-

Sodio: Se determinó directamente sobre el producto sólido (20).

0,5779 g. dieron 0,4894 g. SO_4Na_2 = 27,41 % Na^+

0,5200 g. dieron 0,4285 g. SO_4Na_2 = 27,44 % Na^+

Nitrato: 0,1422 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 13,65 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 70,36 % NO_3^-

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 13,75 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 68,92 % NO_3^-

EXPERIENCIA IV

Tiempo de reacción: 7 horas. Temperatura: 196-198°C.

Reactivos empleados: 3,5901 g. de NO_3Na y 25 ml. ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro: 0,7165 g. del sólido se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

25 ml. — 40 ml. NO_3Ag 0,1009N — 9,40 ml. SCNK 0,1071N = 59,97 % Cl^-

25 ml. — 40 ml. NO_3Ag 0,1009N — 9,40 ml. SCNK 0,1071N = 59,97 % Cl^-

Sodio:

0,2817 g. dieron 0,3373 g. SO_4Na_2 = 38,75 % Na^+

0,3982 g. dieron 0,4760 g. SO_4Na_2 = 38,69 % Na^+

Ensayo núm. 3

La reacción del nitrato de potasio anhidro con cloruro de benzoilo.

Se ha realizado del mismo modo que las anteriores, partiendo de nitrato de potasio anhidro Merck p.a., seco y pulverizado.

Los filtrados no contienen nitrato.

EXPERIENCIA V

Tiempo de reacción: 24 horas. Temperatura: ambiente.

Reactivos empleados: 3,3306 g. de NO_3K y 25 ml. de ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro: 0,8486 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1009N — 17,15 ml. SCNK 0,1071N = 3,03 % Cl^-

25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1009N — 17,10 ml. SCNK 0,1071N = 3,11 % Cl^-

Potasio: Se determinó por transformación en sulfato (20).

0,5716 g. dieron 0,4940 g. SO_4K_2 = 38,78 % K^+

0,6407 g. dieron 0,5555 g. SO_4K_2 = 38,91 % K^+

Nitrato: 0,1532 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 100 ml.

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 14,15 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 58,57 % NO_3^-

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1836N — 14,20 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905N = 58,02 % NO_3^-

EXPERIENCIA VI

Tiempo de reacción: 9 horas. Temperatura: 196-198°C.

Reactivos empleados: 2,8681 de NO_3K y 25 ml. de ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido:

Cloro: 0,5753 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa 100 ml.

25 ml. — 30 ml. NO_3Ag 0,1009N — 10,35 ml. SCNK 0,1071 N = 47,33 % Cl^-

25 ml. — 30 ml. NO_3Ag 0,1009N — 10,30 ml. SCNK 0,1071 N = 47,45 % Cl^-

Potasio:

0,4168 g. dieron 0,4821 g. SO_4K_2 = 51,90 % K^+

0,4558 g. dieron 0,5269 g. SO_4K_2 = 51,87 % K^+

Ensayo núm. 4

La reacción del nitrato de amonio anhidro con el cloruro de benzoilo.

Se utilizó nitrato amónico anhidro p.a., pulverizado y mantenido en estufa a 110° varias horas.

De nuevo los líquidos de filtrado, una vez hidrolizados, dan resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina.

EXPERIENCIA VII

Tiempo de reacción: 24 horas. Temperatura: ambiente.

Reactivos empleados: 2,5092 g. de NO_3NH_4 y 25 ml. de $\text{ClCO C}_6\text{H}_5$.

Análisis del sólido:

Cloro 0,8208 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1001N — 7,70 ml. SCNK 0,1072N = 7,58 % Cl^-

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,1001N — 7,70 ml. SCNK 0,1072N = 7,58 % Cl^-

Nitrato: (sobre alicuotas de la disolución anterior).

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1515N — 4,30 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905 = 68,58 % NO_3^-

10 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1515N — 4,35 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,09905 = 68,26 % NO_3^-

Amonio: Se determinó según el método indirecto (22) sobre alicuotas de la disolución anterior.

25 ml. — 50 ml. NaOH 0,1045N — 34,40 ml. ClH 0,1205N = 23,75 % NH_4^+

25 ml. — 50 ml. NaOH 0,1045N — 34,40 ml. ClH 0,1205N = 23,75 % NH_4^+

EXPERIENCIA VIII

Tiempo de reacción: 30 horas. Temperatura: baño de agua de 80 a 100°C.

Reactivos empleados: 2,1052 g. de NO_3NH_4 y 25 ml. de $\text{ClCO C}_6\text{H}_5$.

Análisis del sólido:

Cloro: 0,4899 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

25 ml. — 15 ml. NO_3Ag 0,1001N — 5,45 ml. SCNK 0,1072N = 66,44 % Cl^-

25 ml. — 15 ml. NO_3Ag 0,1001N — 5,50 ml. SCNK 0,1072N = 65,95 % Cl^-

Amonio:

25 ml. — 50 ml. NaOH 0,1045N — 35,80 ml. ClH 0,1205 N = 33,55 % NH_4^+

25 ml. — 50 ml. NaOH 0,1045N — 35,80 ml. ClH 0,1205 N = 33,55 % NH_4^+

Ensayo núm. 5

La reacción del nitrato de talio (I) anhidro con cloruro de benzoilo.

Se utilizó nitrato de talio (I) anhidro (calidad p.a.) seco y pulverizado.

A temperatura ambiente no se observa reacción inmediata, aunque sí hay coloración al cabo de 24 horas; se calienta ligeramente en baño de agua observándose entonces un amarilleamiento en el sólido que luego va propagándose a la suspensión. A 100° en baño de agua se detecta con facilidad cloro en los vapores del matraz de reacción, pero no NO_2 ; estos resultados vuelven a producirse cuando la mezcla reaccionante se mantiene a reflujo.

El filtrado no contiene, una vez hidrolizado, nitratos aunque sí talio (III).

EXPERIENCIA IX

Tiempo de reacción: 30 horas. Temperatura: en baño de agua a 60-80°C a no ser una hora a 196-198°.

Reactivos empleados: 6.9201 g. de NO_3Ti y 25 ml. ClCOC_6H_5 .

Análisis del sólido: 2.39791 g. se tratan con solución 1M caliente de CO_3Na_2 , filtrándose a continuación. El filtrado y líquidos de lavado se enrasan a 1000 ml. (sol. A). El precipitado de Ti_2O_3 (aq) se disuelve con SO_4H_2 dil. y H_2O_2 , enrasándose la solución obtenida a 250 ml. (sol. B).

Cloro:

50 ml. de A — 20 ml. NO_3Ag 0,15400N — 22,10 ml. SCNK 0,1069N = 21,22 % Cl-

50 ml. de A — 20 ml. NO_3Ag 0,15400N — 22,10 ml. SCNK 0,1069N = 21,22 % Cl-

Talio I. (Se determinó como cromato (23)): 50 ml. de A dieron 0,0930 g. de CrO_4Ti_2 = 60,42 % Ti (I).

50 ml. de A dieron 0,0932 g. de CrO_4Ti = 60,55 % Ti (I)

Talio (III): Se disuelve nueva muestra, 3,29775 g. se tratan como en el caso anterior, obteniéndose una sol. A_1 enrasada a 250 ml. producto de la disolución del Ti_2O_3 aq.

100 ml. de A_1 dieron 0,33428 g. de CrO_4Ti_2 = 19,74 % Ti (III)

100 ml. de A_1 dieron 0,33502 g. de CrO_4Ti_2 = 19,78 % Ti (III)

Agradecimientos: Los autores agradecen a D. Angel Marcos González la ayuda prestada en la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. V. GUTMANN y H. TANNENBERGER: Mh. Chem. 88 216 (1957).
2. V. GUTMANN y H. TANNENBERGER: Mh. Chem. 88, 292 (1957).
3. V. GUTMANN y G. SCHÖBER: Mh. Chem. 88, 404 (1957).
4. V. GUTMANN y G. HAMPEL: Mh. Chem. 92, 1048 (1961).
5. R. C. PAUL y G. SINGH: Current Sci. India 26, 391 (1957).
6. R. C. PAUL, M. S. BAINS y G. SINGH: J. Indian Chem. Soc. 35, 489 (1958).
7. R. C. PAUL, K. CHANDER y G. SINGH: J. Indian Chem. Soc. 35, 869 (1958).
8. R. C. PAUL, S. S. SANDHU, J. SINGH y G. SINGH: J. Indian Chem. Soc. 35, 877 (1958).
9. R. C. PAUL, M. S. BAINS y G. SINGH: J. Indian Chem. Soc. 36, 183 (1959).
10. R. USÓN y E. GONZÁLEZ PENA: Fac. Ciencias Zaragoza (1958).
11. R. USÓN y A. VITALLER: Rev. Fac. Ciencias Oviedo II, núms. 1 y 2 (1961).
12. R. USÓN y V. RIERA: Rev. Fac. Ciencias Oviedo VII, 83 (1966).
13. R. USÓN y M. P. PUEBLA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XX, 1 (1965).
14. R. USÓN y V. MENÉNDEZ: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXIII, 131 (1968).
15. V. GUTMANN: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer Verlag. Wien (1968), pág. 105.
16. V. GUTMANN: Op. cit. (15) pág. 19.
17. O. DIELS y H. OKADA: Ber. dtsch. Chem. Ges. 44, 3335 (1911).
18. R. USÓN y V. RIERA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXIII, 185 (1968).
19. Gmelins Handbuch 20 Erg. Bd. 8.ª ed. 1960, pág. 285.
20. F. BERMEJO MARTÍNEZ: Tratado de Química Analítica Cuantitativa. Santiago de Compostela (1958), pág. 295.
21. R. BELCHER y C. L. WILSON: New Methods in Analytical Chemistry. Champmann and Hall. London, pág. 246.
22. F. BERMEJO MARTÍNEZ: op. cit. (20), pág. 696.
23. C. L. WILSON y D. W. WILSON: Comprehensive Analytical Chemistry Vol. IC Elsevier. Amsterdam (1962), pág. 137.

CRUZAMIENTOS DE NIVELES EN ESTADO FUNDAMENTAL: DETECCION POR FLUORESCENCIA*

P O R

E. BERNABEU y M. A. REBOLLEDO

Departamento de Física Fundamental, Cátedra de Optica. Universidad de Zaragoza

Summary

A method based on resonant fluorescence is studied and analyzed in order to detect the level crossings in the ground state. The selection rules are given and the accuracy of this method is discussed.

The Breit formula is derived as a particular case of the general expression of the resonant fluorescence intensity.

I. Introducción

El estudio de los cruzamientos de niveles en estado fundamental ha sido tratado por nosotros en un trabajo anterior¹, en el que se desarrolla y analiza su detección, a partir de las variaciones de la intensidad de radiación resonante absorbida en las proximidades de los puntos de cruzamiento.

La no intervención de las energías de los subniveles del estado fundamental en la fórmula de Breit², corrientemente aplicada en la detección de cruzamientos en estados excitados, hace pensar en la imposibilidad de detectar cruzamientos de niveles en estado fundamental por el método de fluorescencia, habitual en las técnicas de cruzamientos de estados excitados; o bien en una deficiencia de la fórmula de Breit para la descripción completa del proceso de fluorescencia.

El propósito de este trabajo es estudiar la detección de los cruzamientos de niveles en estado fundamental por el método de fluorescencia, partiendo de la fórmula general de fluorescencia dada por Barrat y Cohen-Tannoudji³ y deducir como caso particular de ésta, para cruzamientos en estado excitado, la fórmula de Breit.

II. Fórmula general de la intensidad de fluorescencia

Consideremos una asamblea atómica sometida a un campo de radiación de polarización $\vec{e}_{\lambda 0}$ y a un campo externo $\vec{\Phi}$. Designemos por $|\mu\rangle$, $|\mu'\rangle$, ...; $|m\rangle$, $|m'\rangle$, ... los estados de los subniveles atómicos, bien de estructura fina o hiperfina, de los átomos constituyentes de la asamblea, correspondientes a los estados fundamental y excitado respectivamente. Según se deriva de los trabajos de Barrat y Cohen-Tannoudji, la inten-

* Este trabajo se ha realizado dentro del Programa de Ayuda a la Investigación del M. E. y C.

sidad de radiación resonante de polarización \vec{e}_λ reemitida por la asamblea atómica, viene dada en la representación de interacción por

$$I_F(t) = \sum_{\substack{m, m' \\ \mu, \mu'}} C(\mu, \mu') \frac{f_{m\mu'} f_{\mu m'} g_{\mu' m} g_{m \mu'}}{1 + i \tau [(\omega_m - \omega_{m'}) - (\omega_\mu - \omega_{\mu'})]} \times \bar{\rho}_{\mu\mu'} e^{-i(\omega_\mu - \omega_{\mu'})t} \quad (1)$$

donde $C(\mu, \mu')$ es un factor que varía según los niveles a los que pertenezcan $|\mu\rangle$ y $|\mu'\rangle$; τ la vida media del estado excitado; $\omega_\mu, \omega_{\mu'}, \dots, \omega_m, \omega_{m'}, \dots$ las energías de los subniveles $|\mu\rangle, |\mu'\rangle, \dots, |m\rangle, |m'\rangle, \dots$ respectivamente; $\bar{\rho}_{\mu\mu'}$ la matriz densidad de la asamblea en el estado fundamental, y $f_{m\mu} = \langle m | \vec{e}_{\lambda 0} \cdot \vec{D} | \mu \rangle$, $g_{\mu m} = \langle \mu | \vec{e}_\lambda \cdot \vec{D} | m \rangle$ las partes angulares de las amplitudes de probabilidad de absorción y reemisión respectivamente.

III. Derivación de la fórmula de Breit

Supongamos que dos subniveles $|b\rangle$ y $|c\rangle$ del estado excitado presentan un punto de cruzamiento. Entre los términos de (1) en los que interviene $\omega_b - \omega_c$ sólo contribuyen aquellos en los que $\mu = \mu'$, ya que para los demás $(\omega_\mu - \omega_{\mu'}) \tau \gg 1$; y entre los que no figura $\omega_b - \omega_c$ sólo son apreciables aquellos para los que $m = m'$, $\mu = \mu'$ debido a que para los restantes $[(\omega_m - \omega_{m'}) - (\omega_\mu - \omega_{\mu'})] \tau \gg 1$. Por tanto (1) se reduce a

$$I_F = \sum_{\substack{\mu \\ m \neq b, c}} C(\mu, \mu) \bar{\rho}_{\mu\mu} |f_{m\mu}|^2 |g_{\mu m}|^2 + \\ + \sum_{\mu} C(\mu, \mu) \bar{\rho}_{\mu\mu} \left\{ \frac{f_{b\mu} f_{\mu c} g_{\mu b} g_{c\mu}}{1 - i \tau (\omega_b - \omega_c)} + \frac{f_{c\mu} f_{\mu b} g_{\mu c} g_{b\mu}}{1 + i \tau (\omega_b - \omega_c)} \right\} \quad (2)$$

que presenta la misma dependencia de la diferencia de energías, $\omega_b - \omega_c$, de los subniveles que se cruzan, que la fórmula de Breit. Con lo que mostramos que esta fórmula se deduce como un caso particular de la fórmula general de la intensidad de fluorescencia.

IV. Detección de cruzamientos en estado fundamental

a) Análisis de la señal de detección

Sean $|a\rangle$ y $|b\rangle$ dos subniveles que se cruzan en el estado fundamental. Aplicando a este caso la fórmula general de fluorescencia y por razonamientos análogos a los del apartado anterior, entre los términos en que no figura $\omega_a - \omega_b$ sólo contribu-

yen aquellos para los que $m = m'$, $\mu = \mu'$, y entre los que interviene $\omega_a - \omega_b$ sólo son apreciables aquellos en los que $m = m'$; obteniéndose por tanto

$$I_F(t) = I_{FP} + C \sum_m \left\{ \frac{A_1 \bar{\rho}_{ba}}{1 - i \tau (\omega_b - \omega_a)} e^{-i (\omega_b - \omega_a) t} + \frac{A_2 \bar{\rho}_{ab}}{1 + i \tau (\omega_b - \omega_a)} e^{-i (\omega_b - \omega_a) t} \right\} \quad (3)$$

siendo

$$I_{FP} = C \sum_{\substack{m, \mu \\ \mu \neq a, b}} |f_{m\mu}|^2 |g_{\mu m}|^2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} A_1 &= f_{ma} f_{bm} |g_{am}|^2 \\ A_2 &= f_{mb} f_{am} |g_{bm}|^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Con una elección conveniente de los ejes puede hacerse $f_{\mu m}$ real, e igualmente $\bar{\rho}_{\mu' \mu}$ tomando su fase nula; obteniéndose de esta manera

$$I_F(t) = I_{FP} + C \sum_m \bar{\rho}_{ab} (A_1 + A_2) \times \frac{\cos [(\omega_b - \omega_a) t] + \tau (\omega_b - \omega_a) \operatorname{sen} [(\omega_b - \omega_a) t]}{1 + (\omega_b - \omega_a)^2 \tau^2} \quad (6)$$

ya que sólo la parte real de la intensidad tiene sentido físico en la detección.

La fórmula (6) es una expresión de la intensidad de fluorescencia para cada instante, que será preciso promediar temporalmente ya que una intensidad instantánea no es representativa, pues cualquiera que sea el procedimiento de observación o medida, la detección se realiza en intervalos suficientemente largos.

La intensidad media de fluorescencia se obtendrá promediando (6) temporalmente desde $t = 0$ hasta T , suma de las vidas medias de los estados fundamental (tiempo medio de transición del estado fundamental al excitado bajo la acción de la radiación) y excitado, si bien puede ignorarse ésta última por ser pequeña frente a la del fundamental, obteniéndose

$$I_F = I_{FP} + C \sum_m \frac{\bar{\rho}_{ab} (A_1 + A_2)}{1 + (\omega_b - \omega_a)^2 \tau^2} \times \left\{ \frac{\operatorname{sen} [(\omega_b - \omega_a) T]}{(\omega_b - \omega_a) T} - \tau \frac{\cos [(\omega_b - \omega_a) T] - 1}{T} \right\} \quad (7)$$

Por ser τ muy pequeño, el segundo término del paréntesis es despreciable frente al primero. Por tanto (7) puede escribirse

$$I_F = I_{FP} + I_{FC} \quad (8)$$

con

$$I_{FC} = C \sum_m \frac{\bar{\rho}_{ab} (A_1 + A_2)}{1 + (\omega_b - \omega_a)^2 \tau^2} \times \frac{\operatorname{sen} [(\omega_b - \omega_a) T]}{(\omega_b - \omega_a) T} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que $T \gg \tau$, I_{FC} será de la forma mostrada en la figura 1, ligeramente modulada por una Lorentziana (fig. 2), independientemente de la dirección de observación.

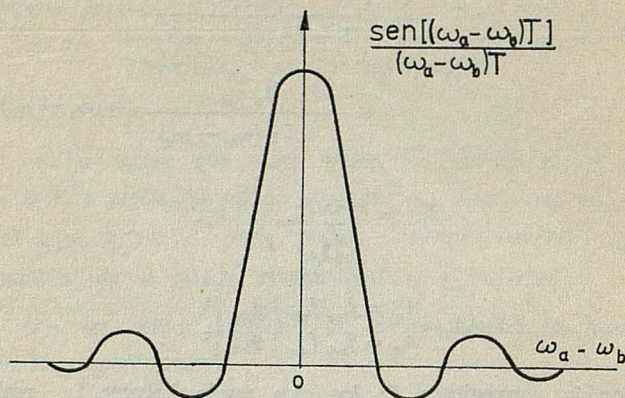


FIG. 1

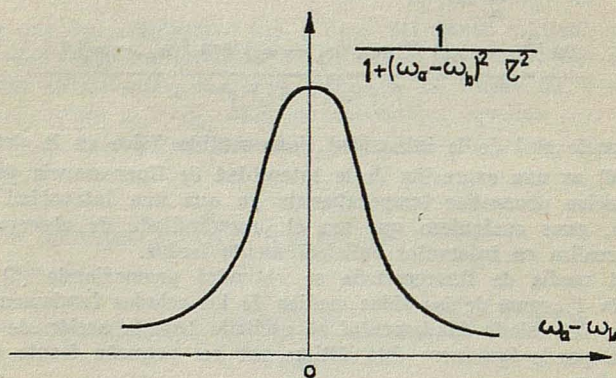


FIG. 2

Mediante un desarrollo en serie de primer orden, $\omega_b - \omega_a = \left(\frac{\partial (\omega_b - \omega_a)}{\partial \Phi} \right)_{\Phi_c} (\Phi - \Phi_c)$, la fórmula (9) puede ponerse en función de la diferencia, $\Phi - \Phi_c$, entre los campos externo y de cruzamiento.

La variación de la intensidad de fluorescencia en torno a los puntos de cruzamiento, permite detectar los mismos midiendo la intensidad de fluorescencia resonante en una dirección cualquiera. La anchura de la señal de detección vendrá dada aproximadamente por la de la curva de la fig. 1.

$$\Delta \Phi = \frac{2 \sqrt{3}}{T \left(\frac{\partial (\omega_b - \omega_a)}{\partial \Phi} \right)_{\Phi_c}}$$

que coincide con la anchura de la señal de detección por absorción (1). Por consiguiente cuanto mayores sean T y la diferencia de pendientes de los subniveles que se cruzan, más fina será la señal y más precisa la determinación de los puntos de cruzamiento.

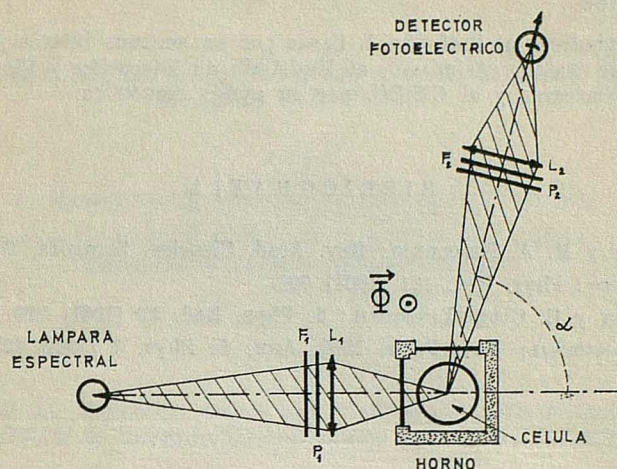


FIG. 3

Un montaje experimental para la detección por fluorescencia puede ser como el esquematizado en la figura 3, consistente en una célula conteniendo vapor del elemento en estudio, mantenida a una temperatura apropiada, sometida a un campo externo de dirección adecuada e iluminada con radiación de características convenientes. La radiación de fluorescencia resonante puede captarse con un detector fotoeléctrico.

b) Reglas de selección

Para que I_{FC} , fórmula (9), tenga un valor no nulo, es preciso que las amplitudes de transición f_{ma} , f_{mb} , g_{ma} , g_{mb} , sean distintas de cero para algún valor de m . Considerando las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas, es evidente que deben verificarse para la detección por fluorescencia de los cruzamientos de niveles en estado fundamental, las siguientes reglas de selección

$$\begin{aligned}\Delta M &= |M_b - M_a| = 2, 1, 0 \\ \Delta F &= |F_b - F_a| = 2, 1\end{aligned}$$

siendo F el momento angular total de un estado atómico y M su tercera componente.

Los cruzamientos con $\Delta M = 0$ no pueden detectarse, ya que en este caso no puede introducirse coherencia en el estado fundamental, anulándose por ello, el término que da origen a la detección del cruzamiento.

V. Precisión en la detección de los cruzamientos en estado fundamental

Las anchuras de las señales de detección de cruzamientos en estado fundamental, por absorción y fluorescencia, son del mismo orden e inversamente proporcionales a la vida media, T , del estado fundamental. Las anchuras de las señales de fluorescencia para cruzamientos en estado excitado son inversamente proporcionales a la vida media, τ , del estado excitado.

Como $T \gg \tau$ se prevee, que la señal de detección para el estado fundamental será más fina que para el estado excitado, por lo que podrán detectarse con mayor precisión los puntos de cruzamiento en estado fundamental.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. J. CASAS por su continuo interés y estímulo en el transcurso de este trabajo. Asimismo, al Ministerio de Educación y Ciencia, al Instituto de Estudios Nucleares y al C.S.I.C. por su ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E. BERNABEU y M. A. REBOLLEDO: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 24 (1969) 45.
- (2) P. A. FRANKEN: Phys. Rev. 121 (1961) 508.
- (3) J. P. BARRAT y C. COHEN-TANNOUDJI: J. Phys. Rad. 22 (1961) 329.
C. COHEN-TANNOUDJI: Tesis Paris, 1962, Ann. de Phys. 7 (1962) 423 y 469.

APROXIMACION AL EQUILIBRIO EN COLUMNAS DE DIFUSION TERMICA.

I. DETERMINACION DE CONSTANTES DE LA COLUMNA EN MEZCLAS BINARIAS ISOTOPICAS*

P O R

J. A. MADARIAGA, D. GONZÁLEZ-ÁLVAREZ y J. M. SAYIRÓN

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Termodinámica.
Universidad de Zaragoza. Zaragoza (España)

Summary

The validity of the Majumdar, Debye and Breit approximate formulations for the approach to equilibrium in thermal-diffusion column are studied, in order to calculate column constants.

An exact general solution of the approach to equilibrium equation is obtained, in the following conditions: i/binary isotopic mixtures; ii/without restrictions for the concentration range, and iii/taking into account the influence on the separation of the dead end spaces. The results obtained by numerical computations show that the confidence interval for the use of the classical formulations is narrow. Experimental conditions for the determination the H column constant are studied.

Introducción general

La formulación del problema de funcionamiento y operación de columnas de Clusius-Dickel de difusión térmica es cuestión que ocupa ya hace unos años la atención de los investigadores en este campo.

El fenómeno de la separación en su aspecto más importante de obtención de factores de separación altos dentro de tiempos de equilibrio relativamente cortos, es un problema común a la difusión térmica y otros procesos de separación acumulativos [1], [2]. En difusión térmica, el problema es importante por el hecho de ser éste un efecto cinético de segundo orden; esto implica, juntamente con separaciones elementales muy pequeñas, gran sensibilidad del efecto en lo referente a cambios en la temperatura, presión y modelo de interacción molecular escogido para el gas. También depende fuertemente de las condiciones geométricas de las instalaciones.

La operación experimental está caracterizada por las tres constantes convencionales H , K_c y K_d , o constantes de la columna. De ellas, las dos segundas corresponden a procesos de transporte macroscópicos o de primer orden: convección y difusión ordinaria respectivamente. La constante H es responsable directamente del fenómeno de la separación.

La medida de las constantes de la columna es importante por varios motivos. Primeramente analizaremos su importancia en el diseño de instalaciones. Los problemas de este tipo pueden dividirse en dos categorías. De una parte la elección de geometría

* Parte de una investigación parcialmente subvencionada por la J. E. N. Madrid (España) a través del Instituto de Estudios Nucleares.

y temperaturas de la instalación, o indirectamente la elección de las constantes de la columna para obtener el rendimiento termodinámico más alto que permita la irreversibilidad del fenómeno [3]. De otra, la combinación serie-paralelo más adecuada de los diversos elementos de la instalación para obtener los mejores resultados dentro de tiempos de equilibrio suficientemente cortos [4]. El primer problema exige para su solución disponer de una teoría para el cálculo de tales constantes, y el segundo la posterior utilización de los mismos en una formulación que dé cuenta de los procesos de aproximación al equilibrio. Sin embargo, las constantes de la columna calculadas teóricamente difieren considerablemente de las medidas indirectamente a partir de datos experimentales en una columna de tarado, a pesar de haberse introducido recientemente en la formulación potenciales muy complejos [5] [6]. Es conveniente por tanto, realizar medidas de estas constantes para lo que también es necesario una formulación precisa de aproximación al equilibrio que, en otro aspecto, podría utilizarse para medir la constante de difusión térmica proporcional al coeficiente H .

Las posibles condiciones de operación experimental de una columna de Clusius-Dickel, no difieren mucho entre sí. Se emplean tubos concéntricos muy poco separados para obtener altos gradientes de temperatura con pequeñas diferencias entre ellos —*tipo de tubos concéntricos*—, o bien se reduce el tubo interior a un hilo fino caldeado mediante corriente eléctrica —*tipo de hilo caliente*—. Si se está interesado en la obtención de la máxima separación de que la instalación es capaz, se fija en uno de los extremos de la columna la concentración mediante la inserción de un depósito de gas de gran tamaño comparado con el de la columna —*columna abierta*—, o bien la columna opera en reflujo total —*columna cerrada*—, cuando la operación se realiza con los dos extremos de la instalación cerrados; este el caso cuando se trata de obtener el isótopo medio de una mezcla ternaria. Una particularidad que debe ser tomada en cuenta, es la posible existencia de pequeños espacios en alguna de las partes de la instalación, en las que el gradiente de temperatura es prácticamente cero (ausencia de calefacción, tomas de muestras, etc.) y por ello no contribuyen de forma activa a la separación. Se les conoce con el nombre de *espacios muertos*. En principio, hacen el papel de pequeños depósitos que, a veces deliberadamente insertados, aparecen en los extremos de la instalación. Estos espacios muertos retrasan evidentemente el tiempo en que se alcanza el equilibrio puesto que debe transportarse un poco más de la masa de los componentes isotópicos para llenar, por así decirlo, estos espacios a la concentración de equilibrio correspondiente al punto de la instalación donde se hallan situados.

Una formulación general de la variación temporal de las concentraciones de las especies presentes en la mezcla isotópica, debe incluir junto con las condiciones geométricas y de temperatura de la columna, los parámetros adecuados para describir los espacios muertos. Las primeras se engloban en las magnitudes $l = HL/K$ y $\gamma = H^2/\mu K$. Los segundos se caracterizan fácilmente por la relación de su volumen al activo de la columna como se verá en el desarrollo de la formulación. La inclusión de estos parámetros, con especificación de las fracciones molares de los componentes isotópicos de la mezcla inicial, es suficiente para describir el funcionamiento de una instalación.

En la actualidad puede disponerse en mezclas isotópicas binarias, de una formulación general de aproximación al equilibrio que incluya todos los casos de operación experimental citados arriba, aunque con la *importante restricción* de que uno de los componentes tenga concentración inicial muy pequeña. Existe también, y se muestra particularmente correcta, una formulación [7], sin restricción de concentración inicial, adecuada únicamente al caso de columna ideal, es decir, sin espacios muertos.

En lo que respecta a mezclas isotópicas multicomponentes el problema de la aproximación al equilibrio es complejo pues se ha de resolver un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales en derivadas parciales con condiciones de contorno también no lineales. No parece fácil encontrar una solución analítica, ni siquiera una transformación que linealice simultáneamente la ecuación y las condiciones de contorno. De hecho, para *mezclas isotópicas multicomponentes no hay* ninguna formulación, hoy día, capaz de representar adecuadamente los perfiles de concentración no estacionarios en una columna.

Es el objeto de este trabajo obtener, por medios analíticos o numéricos, la solución al problema de la aproximación al equilibrio, en el caso de mezclas isotópicas binarias, sin restricciones de concentración inicial y con espacios muertos. Asimismo se utilizará la formulación para calcular las constantes de la columna y determinar los posibles errores que pueden introducirse por hacer uso de una formulación incorrecta.

Como consecuencia de los resultados, analizaremos las condiciones de validez de las formulaciones aproximadas que registra la bibliografía, formulaciones en general válidas para tiempos muy bajos.

I. Teoría.

En una mezcla isotópica binaria, la densidad de flujo por difusión térmica correspondiente al componente ligero viene dada por [8], [9]

$$\vec{J}_T = \rho D \alpha c (1 - c) \text{ grad } \ln T,$$

donde α es el factor de difusión térmica, D el coeficiente de difusión de la mezcla isotópica y c la fracción molar del componente ligero. La densidad de flujo asociada al fenómeno de difusión ordinaria es

$$\vec{J}_D = -\rho D \text{ grad } c.$$

El gradiente radial de temperatura que se establece en una columna de Clusius-Dickel da lugar a un flujo por difusión térmica en su sección horizontal y a un movimiento convectivo en la dirección del eje de la columna. Por tanto, teniendo en cuenta el efecto de difusión ordinaria, que se opone a cualquier gradiente de concentración, la densidad de flujo del componente ligero en un punto de la columna vendrá dada por

$$\vec{J}_1 = \rho [c \vec{v} - D (\text{grad } c - \alpha c (1 - c) \text{ grad } \ln T)] \quad (1)$$

Con objeto de estudiar el enriquecimiento de un componente en cualquier punto de la columna, interesa obtener el transporte a través de una sección horizontal. Considerando un campo de velocidades en la dirección del eje de la columna y una distribución radial de temperatura, el transporte será

$$q_1 = \int_S \vec{J}_1 \cdot \vec{ds} = 2\pi \int_S r \rho v c dr - \int_S 2\pi \rho D \frac{\partial c}{\partial z} r dr,$$

o, teniendo en cuenta la distribución de temperaturas, dada por conducción,

$$dT/dr = Q/r\lambda$$

queda

$$q_1 = \int_{T_1}^{T_2} r^2 \lambda v c \rho dT - K_d \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{con} \quad K_d = \int_{T_1}^{T_2} r^2 \lambda D \rho dT,$$

siendo T_1 y T_2 las temperaturas de la pared fría y caliente respectivamente.

Para el cálculo de la primera integral se precisa conocer la distribución radial de velocidades en una sección del tubo. Considerando despreciable la dependencia de la densidad y de los coeficientes de transporte con las concentraciones, la ecuación de

Navier-Stokes junto con la ecuación de continuidad, permiten expresar dicha integral con suficiente aproximación, para el estado estacionario, en la forma

$$\frac{2\pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} r^2 \lambda v c \rho dT = H c (1 - c) - K_c \frac{\partial c}{\partial z},$$

con

$$H = \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D}{\lambda T} \alpha G(T) dT, \quad K_c = \frac{2\pi}{Q^7} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D}{\lambda} G^2(T) dT$$

siendo $G(T)$ una función calculable mediante la ecuación hidrodinámica previa adopción de un modelo molecular de interacción [10].

Teniendo en cuenta las últimas relaciones, el transporte será

$$q_1 = H c (1 - c) - K \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

siendo $K = K_c + K_d$,

En el estado estacionario que consideramos, el transporte habrá de anularse quedando en consecuencia

$$H c (1 - c) - K \frac{dc}{dz} = 0. \quad (3)$$

Una sencilla integración conduce a la relación fundamental

$$Q = \frac{[c/(1 - c)]_A}{[c/(1 - c)]_B} = e^l$$

donde Q es el factor de separación y l , viene definida por $l = HL/K$. Los subíndices A y B indican que las concentraciones corresponden a los extremos superior e inferior de la columna.

La ecuación (3) permite obtener la distribución de concentraciones en la columna para el estado estacionario. Sin embargo, es de interés el conocimiento de la distribución en cualquier instante de tiempo; ello requiere la expresión del transporte fuera de las condiciones estacionarias. Partiendo de la ecuación general de continuidad de un componente Bardeen [11] ha demostrado que, salvo un término despreciable del orden de $(\alpha \Delta T / \bar{T})^2$, la expresión obtenida se cumple en todo instante de tiempo, viniendo dada la ecuación de aproximación al equilibrio por

$$\mu \frac{\partial c}{\partial \tau} = K \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - H (1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (4)$$

II. Métodos de determinación de las constantes de la columna.

La ecuación de aproximación al equilibrio contiene las constantes de la columna H , K_c y K_d , que determinan por tanto el comportamiento de la misma. Es pues de interés fundamental para realizar un proyecto de separación el conocimiento de estas constantes. Pueden determinarse teóricamente, previa elección de un modelo molecular de

interacción apropiado, o bien a partir de datos experimentales en el equilibrio y en tiempos inferiores al del equilibrio.

Para la determinación teórica de las constantes, es conveniente escribir las integrales que las definen en la forma usual en la literatura [10]

$$H = \frac{2\pi}{6!} \left(\frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} \right)_1 r_1^4 h, \quad K_c = \frac{2\pi}{9!} \left(\frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right)_1 r_1^8 k_c,$$

$$K_d = 2\alpha (\rho D)_1 r_1^2 k_d$$

donde r_1 , r_2 , T_1 y T_2 , son los radios y temperaturas de las paredes fría y caliente respectivamente y h , k_c y k_d son los llamados factores de forma, funciones de la razón de temperaturas y de la relación de radios, siendo esta relación funcional dependiente del modelo molecular de interacción adoptado para la descripción del comportamiento del gas en la columna. El subíndice 1, indica que las magnitudes que se encuentran entre paréntesis han de calcularse a la temperatura de la pared fría. Los factores de forma han sido calculados para el modelo potencial con diferentes índices de viscosidad [13], [14], [15], [16], [17] y se hallan tabulados para el modelo de Lennard-Jones [15] y el modelo de Buckingham [6].

Para la determinación experimental se parte de la relación fundamental en el estado de equilibrio

$$\ln Q = HL/(K_c + K_d),$$

que en función de la presión, teniendo en cuenta las siguientes dependencias

$$H = H'p^2, \quad K_c = K_c'p^4 \quad \text{y} \quad K_d = K_d'p^0,$$

puede escribirse

$$\ln Q = ap^2/(b + p^4)$$

con

$$a = H'L/K_c' \quad \text{y} \quad b = K_d'/K_c'$$

Un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de factor de separación con la presión en el equilibrio, permite según las últimas expresiones determinar los parámetros a y b y por consiguiente las relaciones que definen entre las constantes de la columna. Esta es la máxima información que puede obtenerse a partir de datos experimentales en el equilibrio, siendo por tanto necesaria una tercera relación con datos de aproximación al equilibrio para resolver el problema totalmente.

La tercera relación necesaria para el cálculo de las constantes H , K_c y K_d , puede ser obtenida de la variación de la concentración con el tiempo en un punto de la columna. Un procedimiento corrientemente usado es el de utilizar aproximadamente de la relación general

$$c = c(H^2 \tau / \mu K, c_0, z) \quad (5)$$

que da la variación temporal de la concentración. Existen algunas aproximaciones, adecuadas a diversas condiciones experimentales de operación, considerablemente más sencillas que la relación general. Más adelante serán consideradas algunas de ellas. Otro procedimiento es el emplear directamente la ecuación (2) en condiciones en las que $\partial c / \partial z \simeq 0$. En columnas con depósito infinito en un extremo, la condición anterior se cumple en las cercanías de aquél para tiempos muy bajos. Entonces, la masa transportada desde el depósito a la columna viene expresada por

$$m = H c_0 (1 - c_0) \tau$$

Midiendo la masa transportada y conociendo la concentración en el depósito puede calcularse el valor de H . Es corriente determinar la masa transportada a la columna, bien directamente —por medida directa de la variación de densidad o bien a partir de los perfiles de concentración obtenidos para cada tiempo de operación. Existe algún otro procedimiento de medida de H con los datos experimentales obtenidos en una instalación en condiciones de extracción de gas [18] aunque no entraremos en detalles.

Por último debe pensarse, que podría deducirse de la relación general (5) el valor de $H^2/\mu K$ mediante una comparación con los resultados experimentales. Es cierto que la formulación general incluyendo las variadas condiciones de operación y construcción, es en general compleja de obtener. Pero si se dispone de ella y es suficientemente correcta, los valores de $H^2/\mu K$ obtenidos describirían toda la aproximación al equilibrio en conjunto, y no estarían, quizá, afectados de las limitaciones (dificultades de medida a tiempos bajos, perturbaciones iniciales, etc.) que en principio pueden afectar a los otros métodos; métodos que, por ello, podrían dar valores de la importante magnitud H que describirían sólo, posiblemente, la parte inicial del proceso.

Expondremos en los apartados siguientes, el método y discusión de los resultados obtenidos por este procedimiento escribiendo en primer lugar la forma de la relación funcional (5).

III. Solución de la ecuación de aproximación al equilibrio.

Con el cambio de variable definido por

$$t = H^2\tau/\mu K \quad \text{y} \quad x = Hz/K$$

la ecuación (4) puede escribirse en la siguiente forma adimensional

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - (1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

Para $c \ll 1$, queda en forma lineal pudiendo resolverse con cualquiera de los métodos usuales. Bardeen [19], Breit [20] y Cohen [21] dan las soluciones para todos los tipos de operación que se presentan en la práctica. Más, recientemente, Majumdar [17] mediante el cambio $c = 1/2 + w/w$, ha logrado linealizar la ecuación general (4) transformándose en la ecuación ordinaria de difusión

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\partial w}{\partial t}$$

Las soluciones que se obtienen en forma de series infinitas son, $x = l$

$$c = c_e + \sum_n A_n e^{-t/t_n} \quad (7)$$

con c_e , concentración en $x = l$ en el estado estacionario.

Para columna cerrada por los extremos se tiene

$$c_e = \frac{e^l(e^{c_0 l} - 1)}{e^{c_0 l}(e^l - 1)}, \quad t_n = \left(\frac{n^2 \pi^2}{l^2} + \frac{1}{4} \right)^{-1}$$

$$A_n = e^{\sigma l} \frac{2(n\pi/l)^2 (1/4 - \sigma^2)}{l(1/4 - n^2\pi^2/l^2) (\sigma^2 + n^2\pi^2/l^2)} [1 - (-1)^n e^{-\sigma l}]$$

siendo $\sigma = 1/2 - c_0$.

Para columna unida a un depósito infinito en $x = 0$, se tiene

$$c_e = c_0/[c_0 + (1 - c_0) e^l] \quad t_n = 1/[1/4 - S_n^2]$$

$$A_n = \frac{2}{l} (1/4 - \sigma^2) \frac{S_n^2}{(1/4 - S_n^2) [\sigma(1 - \sigma l)/l + S_n^2]}$$

con S_n solución de la ecuación transcendente.

$$Th(S_n l) = S_n/\sigma$$

Dada la complejidad de las soluciones hemos utilizado un ordenador IBM 1620. Teniendo en cuenta la convergencia de las series, el ordenador toma el número de términos necesarios para que el error relativo del resto sea menor que un orden determinado, de acuerdo con el criterio

$$S_{v+1} < \int_v^\infty f(n) dn$$

siendo $f(n)$ el valor de $A_n e^{-t/t_n}$, y v , el número de términos de la serie a sumar. Las soluciones de la ecuación transcendente se han obtenido mediante el método de iteración de Newton.

El ordenador suministra valores de las concentraciones en los extremos de la columna y el factor de separación en función de la variable t y por tanto la comparación, punto a punto, con las concentraciones o factor de separación experimentales, permite calcular la relación $\gamma = t/\tau$ para cada tiempo.

De $\gamma = H^2/\mu K$ y $l = HL/K$ se obtiene inmediatamente

$$H = \mu L \gamma / l \quad \text{y} \quad K = \mu L^2 \gamma / l^2$$

y teniendo en cuenta que $b = K_a p^4 / K_c$ se tiene

$$K_c = \frac{\mu L^2 \gamma}{l^2} \left/ \left(1 + \frac{b}{p^4} \right) \right. \quad K_a = \frac{\mu L^2 \gamma}{l^2} \left/ \left(1 + \frac{p^4}{b} \right) \right.$$

con lo que hemos solucionado el problema propuesto.

IV. Resultados experimentales.

No registra la bibliografía muchos resultados de variación de la concentración con el tiempo y de ellos no todos son apropiados para una adecuada comparación con la teoría. Hemos elegido para la comparación los cuidadosos resultados experimentales de Morf [21] obtenidos con neón y columna abierta en el extremo superior.

Dada la escasez del ^{21}Ne , puede considerarse el neón con una mezcla binaria de ^{22}Ne y ^{20}Ne , siendo en consecuencia aplicable la formulación obtenida. Para cada presión y para las cuatro concentraciones medidas en los tiempos que figuran en la Tabla I, hemos calculado γ , determinando en cada caso los coeficientes H' , K_c' y K_a' . Todos ellos figuran en la Tabla I.

Los datos de equilibrio de la columna de Morf son:

$$a = 179.5 \times 10^4 \text{ (mmHg)}^2$$

$$b = 1165.7 \times 10^8 \text{ (mmHg)}^4$$

Densidad lineal reducida a la temperatura media, $\mu = 2.54 \times 10^{-6}$ gr/cm³mmHg.

Concentración inicial del ³²Ne = 0,092.

Longitud de la columna 287,9 cm.

Puede observarse la poca desviación existente entre los resultados obtenidos para H' , K'_c y K'_d aunque conduzca a valores medios de estas cantidades diferentes de los obtenidos en [21], que lo han sido utilizando el método de la masa transportada. El diseño del experimento en [21], utilizando las citadas medidas de masa transportada en los tiempos iniciales, puede no haber tenido en cuenta algunas de las dificultades que se presentan en la medida a tiempos tan bajos, debido a la sensibilidad de la formulación de la masa transportada frente a las concentraciones. Es significativo que los valores de las constantes de [21] son superiores a los nuestros en un 19,8 %; sobre este hecho volveremos más abajo. Por otra parte, la ecuación (1) es correcta cuando figuran en ella las fracciones de masa en lugar de las fracciones molares; en la ecuación de transporte por lo tanto deben figurar estas fracciones de masa, lo que hace innecesaria toda corrección en la densidad al hallar la masa de isótopos transportada del depósito a la columna. En cualquiera de los casos los resultados hallados con nuestro método de obtención de constantes, suministran valores que interpretan correctamente la marcha de la curva de variación temporal de la concentración.

TABLA I

P	τ	t	$\gamma \cdot 10^4$	$H' \cdot 10^{10}$	$K'_c \cdot 10^{12}$	$K'_d \cdot 10^{12}$
300	0.50	0.072	0.399	0.765	0.122	0.146
	2.00	0.290	0.404	0.774	0.124	0.147
	3.50	0.505	0.401	0.778	0.123	0.146
	8.00	1.129	0.392	0.752	0.120	0.143
420	0.50	0.165	0.914	0.754	0.121	0.143
	2.00	0.701	0.874	0.804	0.129	0.152
	3.50	1.196	0.949	0.783	0.125	0.149
	8.75	2.945	0.935	0.772	0.123	0.147
600	0.50	0.279	1.556	0.729	0.117	0.139
	2.00	1.195	1.667	0.781	0.125	0.149
	3.50	1.978	1.567	0.735	0.118	0.140
	8.00	4.550	1.583	0.742	0.119	0.141
660	0.67	0.408	1.687	0.734	0.117	0.140
	2.00	1.195	1.666	0.723	0.116	0.139
	3.50	2.255	1.792	0.780	0.125	0.148
	8.00	4.924	1.710	0.744	0.119	0.142
Valor medio				0.759	0.121	0.144
Valor de Morf				0.910	0.145	0.172

Unidades: p , mmHg; τ , horas; γ , seg⁻¹; H' , gr. seg.⁻¹ (mmHg)⁻²; K'_c , gr. cm. seg.⁻¹ (mmHg)⁴ y K'_d , gr. cm. seg.⁻¹.

V. Formulación aproximada.

La formulación general expuesta tiene el inconveniente de ser excesivamente complicada siendo imprescindible el uso de un ordenador electrónico para obtener soluciones numéricas, siempre menos expresivas y manejables que las analíticas. Sin embargo, para tiempos cortos y tiempos próximos al de equilibrio, es posible obtener una

formulación aproximada de gran interés, especialmente por poner de manifiesto el comportamiento de la columna al comienzo de la operación y permitir el cálculo sencillo de tiempos de relajación. En lo que sigue, se estudiará en primer lugar el caso de tiempos altos, pasando a continuación, al estudio del comienzo del proceso.

a) Para tiempos suficientemente altos, basta tomar un solo término en las series (7). En estas condiciones la concentración en el extremo superior de la columna puede escribirse

$$c = c_e - A_1 e^{-t/t_1} \quad (8)$$

con t_1 , variable t correspondiente al tiempo de relajación, que viene dada por

$$t_1 = 1/(1/4 - S_1^2)$$

para columna abierta y

$$t_1 = 1/(1/4 - \pi^2/l^2)$$

para columna cerrada.

Se puede comprobar numéricamente que se cumple

$$A \simeq c_e - c_0$$

representando por tanto t_1 el valor de la variable t cuando se alcanzan, aproximadamente, los dos tercios de la variación total de concentración. En la fig. 1 se representa el valor de t_1 en función de l para columna abierta y diferentes concentraciones iniciales. Más adelante tendremos ocasión de volver sobre estas curvas.

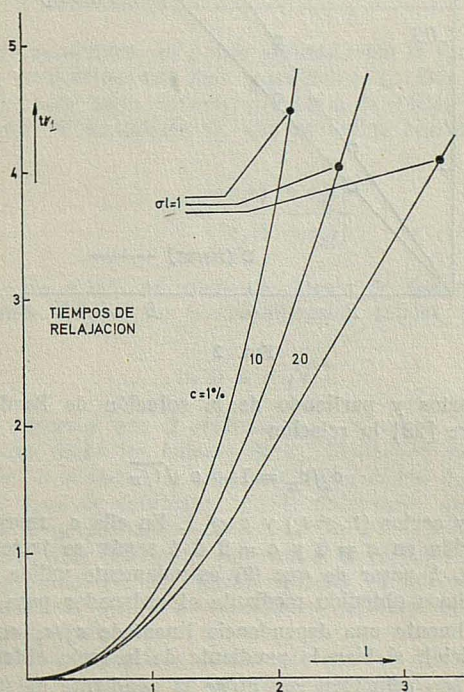


FIG. 1

Tomando logaritmos en (8) y pasando a tiempos con $\tau_r = \mu K t_1 / H^2$ (tiempo de relajación) queda

$$\ln(c_e - c_0) = \ln A_1 - \tau/\tau_r$$

Representando $\ln(c_e - c_0)$ frente a τ se obtendrá una recta de cuya pendiente puede determinarse τ_r y en consecuencia $H^2/\mu K$. En la fig. 2 puede observarse cómo los datos experimentales de [21] son perfectamente ajustados por una recta; el valor de $H^2/\mu K$ calculado a partir de la pendiente de esta recta concuerda con el obtenido anteriormente más arriba. El método resulta, al menos en principio, suficientemente preciso aunque su validez en cuanto se refiere a calcular H requiere una comprobación experimental más detallada y sistemática.

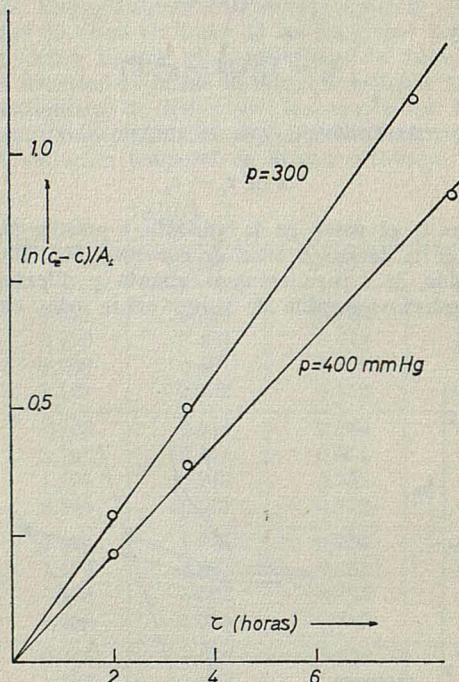


FIG. 2

b) Para tiempos cortos y partiendo de la solución de Bardeen [19], puede obtenerse, siguiendo a Debye [22] la relación

$$c_A/c_B = 1 + a\sqrt{t/\pi} \quad (9)$$

válida para tiempos muy cortos ($t \ll t_r$) y $c \ll 1$. En ella c_A representa la concentración en $x = l$, c_B concentración en $x = 0$ y $a = 2$ ó 4 según se trate de columna abierta o cerrada respectivamente. A pesar de que (9) es solamente válida para $c \ll 1$ los resultados numéricos que hemos obtenido mediante el ordenador para la solución exacta indican que, existe inicialmente una dependencia lineal de c_A/c_B con \sqrt{t} , cualquiera que sea la concentración inicial, si bien la pendiente de la recta obtenida al representar las soluciones frente a \sqrt{t} , no coinciden con el de la pendiente de (9). Es conveniente por tanto, determinar el rango de concentración inicial y también los tiempos y longitudes de columna para los cuales la relación de Debye es válida.

La formulación aproximada (9) presenta la particularidad de no depender de la longitud de la instalación. Este aserto, que puede ser explicado de manera sencilla en términos físicos [10], hemos comprobado que es válido dentro de todo el rango de valores de l . Esto elimina uno de los tres parámetros envueltos en el problema.

El segundo de los parámetros, la concentración inicial c_0 , tiene una mayor influencia en las desviaciones que se presentan entre (8) y la solución exacta. Si para una concentración inicial determinada, llamamos t_d y t_m a las variables t que se obtienen con la formulación de Debye y la exacta, correspondiente a un valor común de la ordenada c_A dada la linealidad con \sqrt{t} , se tendrá

$$t_d/t_m = H_d/H_m$$

en que los subíndices de la constante H tienen el mismo significado que los de t . Comparando mediante este procedimiento las pendientes de las dos rectas se obtienen las correcciones que deben hacerse al valor de H obtenido con (8). Dichas correcciones, para diversas concentraciones iniciales, se muestran en la Tabla II.

TABLA II

c_0	H (%)
0,01	2,1
0,05	3,5
0,10	22
0,20	50

A la vista de estos resultados, se puede afirmar, que la formulación de Debye es en principio, aplicable a concentraciones más bajas del 1 %. Esta limitación puede salvarse de la siguiente forma: para bajas concentraciones la expresión $Q = c_A/c_B$, es una buena aproximación del factor de separación Q , que se define según vimos arriba de manera convencional como

$$Q = \frac{[c_A(1 - c_B)]}{[c_A(1 - c_B)]}$$

Dado el hecho de que existe evidencia de cálculo de que el factor de separación no depende, para cualquier tiempo, de la concentración inicial, puede modificarse (9) escribiendo

$$\ln Q = a \sqrt{t/\pi} \quad (10)$$

En (10) conviene observar que Q representa el factor de separación correcto y además que es válida para todos los valores de c_0 . Utilizando los datos numéricos, se ha representado en la fig. 3 el factor de separación en función de t para diferentes valores de l y para los dos tipos de columnas; puede observarse que la validez de (10) está restringida a tiempos muy pequeños.

Por último, interesa fijar un límite superior a la variable t por encima del cual las desviaciones de la aproximación de Debye, no sean ya tolerables en lo que al cálculo de H se refiere. Claro está que esta elección es cuestión de criterio y deben hacerse sobre ella algunas consideraciones.

Mediante los resultados numéricos se observa que las dos formulaciones dan valores de H que difieren, para $t = t_0$ ($t_0 = 0.01$ en columna abierta y $t_0 = 0.0004$ en columna cerrada), solamente en el orden del 1 %, mientras las concentraciones, y por lo tanto los valores de Q obtenidos con ambas formulaciones, difieren aproximadamente en un

orden menos. Podemos, de este hecho concluir, que la solución exacta puede ser sustituida, para $t \leq t_0$ por la solución de Debye modificada, dentro del margen de error del 1 % para H . Se observa de lo dicho, una gran sensibilidad en la dependencia de

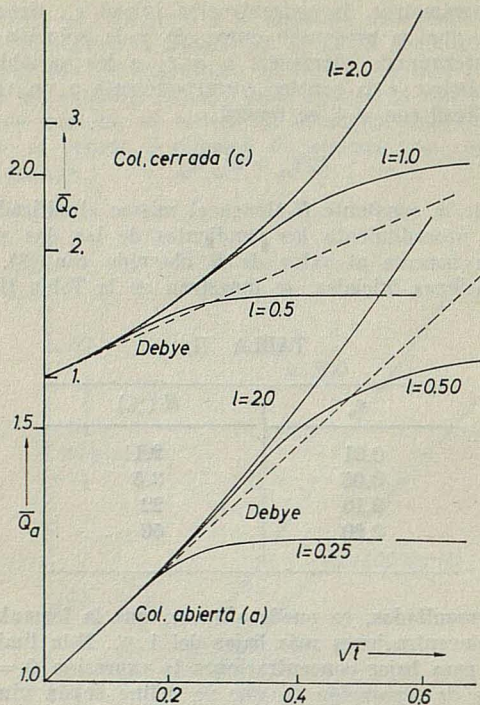


FIG. 3

H con Q para tiempos bajos. Para errores relativos de τ y Q el error cometido en la medida de H puede calcularse de (11). Resulta ser

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta Q}{Q} \frac{2Q}{Q-1} + \frac{\Delta \tau}{\tau} \quad (11)$$

y substituyendo Q por su valor

$$\frac{\Delta H}{H} = 2 \frac{\Delta Q}{Q} \left[1 + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{t}} \right]$$

en que se ha omitido el segundo sumando de (11) por ser varios órdenes menor que el primero. En términos experimentales, una medida de Q con 0,1 % de error, lo que es de por sí una alta precisión, causaría, para $t = t_0$, un error en H del orden del 1 %. Para valores más bajos de t aún deberíamos aumentar la precisión de las medidas para poder obtener valores de H con precisión semejante. Esto origina el que a tiempos inferiores a nuestra cota el trabajo experimental sea dificultoso.

Para tiempos superiores a t_0 , la sensibilidad de H frente a Q es aún grande, y además comienza una rápida desviación de la aproximación de Debye causando todo ello un rápido incremento de la desviación entre los valores de H obtenidos mediante las

formulaciones en estudio, por lo que el empleo de la aproximación es de dudosa utilidad. Si se tiene en cuenta que para una columna como la de [21] las cotas de tiempo son tan bajas como las indicadas en la tabla III debe planearse cuidadosamente el experimento para obtener, con el empleo de (11), buenos valores de H .

TABLA III

P (mmHg)	τ (min)
300	4
420	1,5
600	1

Aún se presenta otra dificultad, registrada como tal en la bibliografía [23]. Puede observarse en la fig. 3 que cuando se realizan medidas a tiempos no tan bajos como nuestra cota puede llegar a ser imposible realizar una extrapolación a cero, presentando la recta una ordenada en el origen.

Resumiendo, aún empleando la ley de Debye modificada propuesta por nosotros, que hace los resultados independientes de c_0 y de l , se plantean dificultades experimentales grandes en su aplicación práctica ya que en el rango de tiempo en que es válida, es grande la sensibilidad de la formulación en orden a calcular H .

Un criterio aproximado del rango de validez, en tiempo real, de la formulación de Debye en una instalación puede ser el utilizar como guía los resultados de la fig. 3.

VI. Influencia de los espacios muertos.

En los extremos cerrados de una columna ideal, debido a su construcción y a que las corrientes de convección son horizontales se tienen pequeños depósitos o espacios muertos que hacen que el enriquecimiento sea más lento que en los casos ideales, sin espacios muertos, considerados hasta el momento. La comparación de los datos experimentales medidos en estas condiciones con la teoría de las columnas ideales, puede dar lugar a errores en la determinación de las constantes de la columna. En este párrafo estudiaremos la influencia de un pequeño depósito en el extremo superior de la columna, en cuyo extremo inferior se encuentra un depósito infinito, en la determinación de las constantes de la columna. Para ello, será necesario resolver la ecuación de aproximación al equilibrio con las condiciones de contorno correspondientes al caso que nos ocupa.

La ecuación de aproximación al equilibrio (4) sigue siendo válida en nuestro caso. Sólo habrá de ser alterada la condición de contorno en el extremo superior; aquella condición se expresaba en el caso ideal indicando que el transporte era nulo en el extremo superior de la columna; ahora deberemos expresar que el depósito se *llena* en todo instante de tiempo a la concentración del extremo superior de la columna (se supone que el equilibrio de difusión ordinaria se establece en el depósito en un tiempo despreciable frente al tiempo medio de transporte hacia el extremo superior del depósito).

La ecuación (4) con el cambio $c = 1/2 + w_x/w$ se reduce como se vio anteriormente a

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\partial w}{\partial t} \quad (12)$$

En el caso que nos ocupa las condiciones de contorno son

$$\begin{aligned} x=l & \quad q(l, t)/m = -\partial c/\partial t \\ x=0 & \quad c=c_0 \end{aligned}$$

con m , masa de gas en el pequeño depósito. Estas condiciones expresadas en función de la nueva variable w se escriben:

$$x=0; \quad \frac{\partial w}{\partial x} = -\sigma w \quad (13)$$

$$x=l; \quad \frac{1}{4} - \frac{1}{w} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \beta \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial x} \right] \quad (14)$$

con $\beta = vl/V$, siendo v el volumen del depósito y V el volumen de la columna. La condición inicial $c(x, 0) = c_0$, en las nuevas variables es

$$w(x, 0) = e^{-\sigma w} \quad (15)$$

Integrando (14) respecto a la variable t teniendo en cuenta la condición inicial (15) se tiene

$$w = \exp \left[t/4 - \sigma l - \sigma \beta - \beta \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial x} \right]$$

la cual, deshaciendo el primitivo cambio de valores y para $\beta(c - c_0)$ suficientemente pequeño, toma la forma lineal

$$w(1 + \beta \sigma) + \beta \partial w / \partial x = \exp(t/4 - \sigma l) \quad (16)$$

La ecuación (12) ha de resolverse con las condiciones de contorno (13) y (16) y la condición inicial (15). Tanto la ecuación como las condiciones de contorno son lineales, por lo tanto es conveniente utilizar el método de Laplace. Debe observarse que la condición sobre $\beta(c - c_0)$, que se cumple muy bien para columnas de poca longitud y depósitos no muy grandes, permite linealizar la ecuación (14) sin lo cual no sería posible encontrar fácilmente una transformación adecuada para linealizar simultáneamente la ecuación junto con las condiciones de contorno.

Aplicando la transformación de Laplace [24] se tiene

$$\frac{d^2 h}{dx^2} = p h - e^{-\sigma x}$$

con las condiciones de contorno

$$x=0; \quad \frac{dh}{dx} = -\sigma h \quad (17)$$

$$x=l; \quad (1 + \beta \sigma) h + \beta \frac{dh}{dx} = e^{-\sigma l} (p - 1/4), \quad (18)$$

donde h es la transformada

$$h = L(w) = \int_0^\infty e^{-pt} w(x, t) dt.$$

La solución de (16) con (17) y (18) es de la forma

$$h(x, p) = \frac{(1/4 - \sigma^2) e^{-\sigma l}}{(\gamma^2 - 1/4)(\gamma^2 - \sigma^2)} \cdot \frac{e^{-\gamma(l-x)} + \epsilon(\gamma) e^{-\gamma(1+x)}}{(b+\gamma) + (a-\gamma) \epsilon(\gamma) e^{-2\gamma l}} + e^{-\sigma x}/(\gamma^2 - \sigma^2), \quad (19)$$

con

$$\gamma = \sqrt{p}, \quad b = (1 + \beta \gamma),$$

y

$$\epsilon(\gamma) = (\sigma + \gamma)/(\sigma - \gamma), \quad a = \beta \gamma.$$

La función (19) es meromorfa, sus únicas singularidades a distancia finita son polos simples en $p = 1/4$, $p = \sigma^2$ y $p = \gamma_n^2$ siendo γ_n la solución de la ecuación trascendente

$$Th(\gamma_n l) = \gamma_n / [\sigma + \beta(\sigma^2 - \gamma_n^2)].$$

Esta solución cumple todas las condiciones para ser invertida utilizando el contorno de Bromwich y conduce a la solución

$$w = \frac{\exp[t/4 - \sigma l] \cdot [c_0 e^{x/2} + (1 - c_0) e^{-x/2}]}{c_0 [1 + \beta(1 - c_0)] e^{l/2} + (1 - c_0) [1 - \beta c_0] e^{l/2}} + \sum_n \frac{8(1/4 - \sigma^2) e^{-\sigma l} [\beta \gamma_n \operatorname{Ch}(\gamma_n(l-x)) + b S h(\gamma_n(l-x))]}{\sigma(1 - 4\gamma_n^2) [(b^2 - a^2)(1 - \sigma l(1 - \gamma_n^2/\sigma^2))] + \beta(\gamma_n^2 - \sigma^2)/\sigma},$$

de donde la concentración se obtendrá inmediatamente de

$$c = 1/2 + w_\infty/w.$$

Arriba hemos expuesto repetidas veces nuestro propósito de utilizar toda la marcha de la curva experimental de concentración frente al tiempo para la obtención de las constantes H , K_c y K_d . Las constantes citadas obtenidas de esta forma representarán, en principio, mejor el comportamiento de la instalación en estudio para todo tiempo. La formulación obtenida para la inclusión de un pequeño espacio muerto en la parte superior de una instalación, dotada en la inferior de un depósito infinito, debe ser apropiada, pues, para el cálculo de la constante H de la columna en tanto sean adecuadas a la realidad las hipótesis hechas para obtenerla.

La formulación ha sido obtenida con hipótesis de partida semejantes a las empleadas en [19] y [20], aunque sin la restricción de concentraciones iniciales muy bajas hechas allí. El emplear la restricción sobre β ($c - c_0$) utilizada para linealizar la ecuación de contorno en el extremo superior está perfectamente justificado a partir de la consideración de los órdenes de magnitud que intervienen. Con todo, la resolución de la ecuación (12) con las (13) y (14) por un método numérico asegura la validez de la aproximación y la solución obtenida puede emplearse para todo el rango de concentraciones iniciales y para valores de $\beta \leq 0.1$. En estas condiciones la solución obtenida, para cualquier c_0 , es general y se reduce a la [20] para $c_0 \leq 1$ y a la [7] para $\beta = 0$.

Sería deseable una detallada comparación con la experiencia para poder juzgar en última instancia sobre la utilidad de esta formulación. Sin embargo el material experimental que registra la bibliografía es escaso y no siempre aparece reseñado de manera suficientemente detallada para ser apropiado para su comparación con la teoría. Ha sido realizada alguna comparación con la formulación de Breit [20] por [23], [25] y los resultados confirman la existencia de un razonable acuerdo cuantitativo.

En el plano teórico pueden obtenerse sin embargo, algunas consecuencias de la formulación, en orden a estudiar la influencia de los espacios muertos en la medida de H .

Para una columna abierta puede observarse (fig. 4) que la pendiente inicial de las curvas de concentración frente a \sqrt{t} , para distintos β , es cero para todo β finito mientras es finita para $\beta = 0$. Esto ya indica que habrá grandes diferencias entre aplicar la formulación con espacios muertos y la formulación ideal a tiempos bajos.

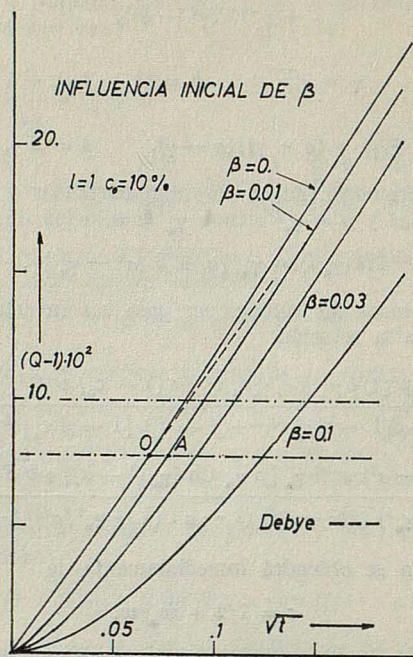


FIG. 4

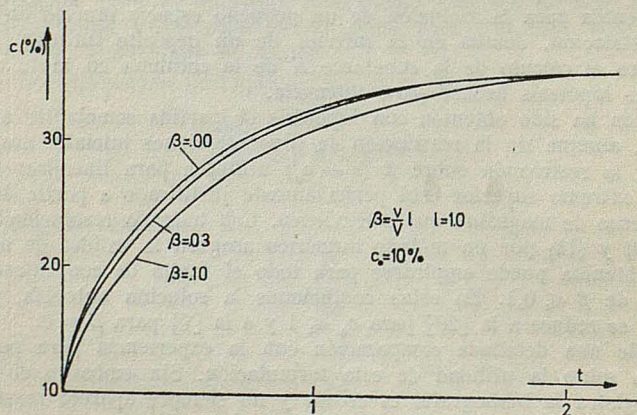


FIG. 5

Para un caso de espacio muerto tan pequeño como $\beta = 0,01$ —aproximadamente 1 % del volumen de la instalación de la figura 4— se deduce que, para una concentración

determinada, los valores de H son mayores por el factor \overline{OA}^2 que los dados por la formulación ideal. Este factor, un 20 % aproximadamente, ya indica en principio el orden de los errores que pueden ser cometidos en la apreciación de H por medidas a tiempos bajos con el empleo de una formulación no adecuada. Por otra parte, la estimación en una instalación, de espacios muertos tan pequeños, es difícil; piénsese que las corrientes de retorno en el extremo superior de la columna son asimilables a un espacio muerto difícil de calibrar. Una interpretación de este tipo podría ser dada para explicar la discrepancia entre nuestros valores y los de [21] dados en V.

En resumen, la sensibilidad de H frente a la concentración y los espacios muertos es muy grande a bajos tiempos. Y como quiera que esta sensibilidad es menor cuando aumenta el tiempo (fig. 5), parece conclusión obligada que, en cualquiera de los casos, es conveniente determinar H de la medida en todo el rango de tiempo.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Prof. Dr. J. Casas su interés por este trabajo, al Prof. Dr. M. Quintanilla sus fructíferas discusiones y al Prof. Dr. R. Cid su ayuda en algunas etapas del mismo. Dos de los autores (D. G. A. y J. M. S.) agradecen a la Comisión para el Fomento de la Investigación en la Universidad su ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

1. K. COHEN: The Theory of Isotope Separation, Mc. Graw Hill N. Y. (1951).
2. H. LONDON: Separation of Isotopes. (Newnes, Londres, 1961).
3. L. ONSAGER: Phys. Rev. 55, 1137 (A), (1939).
4. G. DICKEL: Nucleonik, 5, 311 (1963).
5. B. B. MCINTEER y M. J. REISFELD: J. Chem. Phys. 33, 570 (1960).
6. J. M. SAVIRÓN, D. GONZÁLEZ, M. QUINTANILLA y J. A. MADARIAGA: Kernenergie, 9, 1966.
7. S. D. MAJUMDAR: Phys Rev. 81, 844 (1950).
8. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTIS y R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquida (J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1954).
9. L. LANDAU y E. LIFSHITZ: Fluid Mechanics, Pergamon Press (1959).
10. R. C. JONES y W. A. FURRY: Rev. Mod. Phys. 18, 151 (1946).
11. J. BARDEEN: Phys. Rev. 58, 94 (1940).
12. R. C. JONES y W. A. FURRY: Rev. Phys. 18, 151 (1946).
13. W. A. FURRY y R. C. JONES: Phys. Rev. 69, 459 (1946).
14. M. L. CURTIS, V. WURSTNER y G. R. GROVE: Mound Laboratory Rept. MLM-1104.
15. S. RAMAN y S. C. SAXENA: J. Chem. Phys. 36, 3345 (1962).
16. J. CASAS y J. M. SAVIRÓN: An. Rev. Cienc. Zaragoza 26, 117 (1961).
17. R. C. JONES y W. A. FURRY: Rev. Mod. Phys. 18, 151 (1946).
18. W. M. RUTHERFORD: Mound Laboratory Report, MLM-1239.
19. J. BARDEEN: Phys. Rev. 57, 35 (1940).
20. C. BREIT y P. L. FRIEDMAN: J. Research NBS, 39, 397 (1947).
21. E. MORF: Thesis, Zurich, 1963.
22. P. DEBYE: Ann. d. Physik, 36, 284 (1939).
23. G. MULLER: Kernenergie, 8, 231 (1965).
24. J. CHURCHIL: "Operational methods in Engineering". (McGraw-Hill, N. Y. 1944).
25. A. H. NARTEN and L. LANDAU: J. Chem. Phys. 43, 751 (1965).

APROXIMACION AL EQUILIBRIO EN COLUMNAS DE DIFUSION TERMICA.

II. UNA FORMULACION GENERAL PARA MEZCLAS ISOTOPICAS MULTICOMPONENTES*

P O R

J. A. MADARIAGA, D. GONZÁLEZ-ÁLVAREZ y J. M. SAVIRÓN

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Termodinámica.
Universidad de Zaragoza. Zaragoza (España)

Summary

A generalization of the explicit method of finite differences is presented, for the numerical solution of a non linear-second order system of equations in partial derivatives with non linear boundary conditions. This type of systems rules the approach to equilibrium in Clusius-Dickel thermal-diffusion columns. In a similar way, the generalization of the Crank-Nicholson implicit method of finite differences is solved for the general problem and both methods are compared. Both types of solutions are able for interpreting fairly well the experimental non-stationary concentration profiles inside the column, reported by Muller (Kr) and Morf (Ne). Earlier formulations by Debye *et al.* do not describe the non-stationary profiles in column operation.

I. Introducción

La obtención de las constantes características de una columna de separación de isotopos del tipo Clusius-Dickel depende fundamentalmente del tipo de descripción que se utilice para representar el conjunto de fenómenos, estacionarios o no, que tienen lugar en ella [1].

En el trabajo I de esta serie se analizaron en detalle el conjunto de condiciones que deben ser tomadas en cuenta para describir con corrección el fenómeno de la separación de mezclas isotópicas binarias en la columna [2]. Fueron también investigadas las diversas aproximaciones dadas en la bibliografía para representar las citadas situaciones no estacionarias a la vez que se daban las cotas impuestas por los límites de precisión experimental alcanzable en la práctica.

Los problemas que aparecen en este terreno pueden resumirse como sigue:

Al tener las aproximaciones registradas una validez dudosa, para que las constantes obtenidas del experimento tengan una precisión aceptable, es necesario manejar soluciones exactas. Estas soluciones se obtienen, en el caso general, por solución de una ecuación diferencial no lineal con condiciones de contorno también no lineales. Esto conduce a tener que emplear el cálculo numérico sobre un computador o, bajo ciertas hipótesis restrictivas, a soluciones analíticas de gran complejidad; tanto con la solución numérica como con una analítica complicada, resulta difícil aislar las dependencias de

* Este trabajo es parte de una investigación parcialmente subvencionada por la J. E. N. Madrid (España) a través del Instituto de Estudios Nucleares.

la separación de las magnitudes de interés como son la concentración de partida, la longitud de la instalación, etc. Estas soluciones dan pues una información directa escasa.

Todas las dificultades anteriores se acrecientan cuando la mezcla isotópica tiene varios componentes de proporciones relativas comparables, como es el caso de las mezclas naturales de Kr y Xe con seis y nueve isótopos respectivamente [3], [4], [5]. En estos casos, y en los que el número de componentes de la mezcla sea artificialmente incrementado por la adición, por ejemplo, de un "gas filtro" [6], las soluciones no estacionarias que dan los perfiles de concentración de cada isótopo a lo largo de la columna dependen de la solución de un sistema no lineal en derivadas parciales. Aun es más complejo el problema de cálculo si las condiciones de contorno, impuestas generalmente por el tipo de operación experimental, son asimismo no lineales [7].

Realmente no se dispone por el momento de ninguna formulación analítica para describir estos procesos con generalidad y tampoco el escaso material experimental registrado en la bibliografía permite en general comparaciones seguras que puedan ser utilizadas como comprobación de cualquiera de las formulaciones existentes. En este trabajo nos ocuparemos de poner a punto los métodos de solución numérica de los procesos transitorios en una columna, realizando un test experimental de su validez en la interpretación de los perfiles de concentración no estacionarios en instalaciones de separación por difusión térmica.

II. Teoría

Mediante un tratamiento análogo al de las mezclas isotópicas binarias, se puede calcular el transporte de un isótopo a través de una sección horizontal para una mezcla isotópica multicomponente. Considerando un coeficiente de difusión D de la mezcla, de acuerdo con Jones [7] el flujo del isótopo i en un punto de la columna viene dado por

$$\vec{J}_i = \rho [c_i \vec{v} - D (\text{grad } c_i + c_i (\sum_k \alpha_{ik} c_k) \text{grad } \ln T)]$$

donde $\alpha_{ik} = \alpha_0 (m_i - m_k)$, siendo α_0 el factor de difusión térmica de una pareja de isótopos de diferencia de masa unidad.

Siguiendo el procedimiento corrientemente utilizado en el caso de mezclas isotópicas binarias, el transporte en el estado estacionario es

$$q_i = H_0 c_i \sum_k f_{ik} c_k - K \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (1)$$

con $f_{ik} = m_k - m_i$.

Teniendo en cuenta que $\sum_k c_k = 1$, puede eliminarse la concentración de un isótopo. En efecto, la concentración del isótopo n será

$$c_n = 1 - \sum_k c_k (1 - \delta_{kn})$$

y por tanto

$$\sum_k f_{ik} c_k = f_{in} - \sum_k c_k f_{kn} \quad (2)$$

puesto que $f_{kn} = f_{in} - f_{ik}$.

Según esto el transporte queda en la forma

$$q_i = H_0 c_i [f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k] - K \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3)$$

APROXIMACION AL EQUILIBRIO EN COLUMNAS DE DIFUSION TERMICA

En el estado estacionario, se verifica para cualquier isótopo $q_i = 0$ y de (3) se obtiene la relación fundamental análoga a la correspondiente de mezclas binarias

$$(c_i/c_k)_A/(c_i/c_k)_B = \exp (H_{ik} L/K)$$

con $H_{jk} = H_0 f_{jk}$

La anulacion de (3), permite obtener la distribución de concentración en el estado estacionario [8].

De acuerdo con Bardeen el transporte tiene la forma (3) aún fuera de las condiciones estacionarias. Por tanto, aplicando la ecuación de continuidad al transporte

$$\mu \frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial q_i}{\partial z}$$

queda la ecuación de aproximación al equilibrio para el isótopo i

$$\mu \frac{\partial c_i}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - H_0 \frac{\partial}{\partial x} [c_i \sum f_{ik} c_k] \quad (4)$$

Introduciendo las nuevas variables definidas por

$$t = H_0^2 \tau / \mu K \quad \text{y} \quad x = H_0 z / K$$

la ecuación (4) toma a la forma adimensional

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} [c_i \sum f_{in} c] \quad (5)$$

o teniendo en cuenta la expresión obtenida para el sumatorio

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} [f_{in} - \sum f_{kn} c_k] c_i \quad (6)$$

Finalmente, el transporte en las nuevas variables es

$$q_i = H_0 \left[c_i (f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k) - \frac{\partial c_i}{\partial x} \right] \quad (7)$$

Para cada isótopo se tienen una ecuación no lineal análoga (6) y el conjunto de ecuaciones constituye un sistema no lineal en derivadas parciales. Tal sistema habrá de resolverse con las condiciones de contorno y las condiciones iniciales correspondientes a los tipos de operación con que se trabaja en la práctica. Las condiciones de contorno para extremo cerrado traducen la anulacion del transporte de cada isótopo en dicho extremo. De (7) se tiene por tanto

$$c_i (f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k) - \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \quad \begin{matrix} k = 1, 2, \dots, n, \\ i = 1, 2, \dots, n-1. \end{matrix} \quad (8)$$

Para extremo unido a un depósito infinito, las condiciones de contorno corresponden a concentración constante en dicho extremo

$$c_i = c_{i0}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \quad (9)$$

con c_{i0} concentración inicial del isótopo i .

Las condiciones iniciales corresponden generalmente a un comienzo de operación con las concentraciones naturales. Se tiene en consecuencia

$$t = 0; \quad c_i(x, 0) = c_{i0}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

La falta de linealidad del sistema de ecuaciones y de las condiciones de contorno, hace que el método operacional sea impracticable y por otra parte, no parece posible hallar alguna transformación capaz de linealizar (6), habiéndose optado en consecuencia, por utilizar un método numérico con la ayuda de un ordenador IBM 1620.

III. Soluciones numéricas. Método explícito.

El primer paso en orden a obtener soluciones numéricas, consiste en transformar cada ecuación diferencial en un sistema de ecuaciones en diferencias finitas. Para ello, dividiremos la longitud equivalente l de la columna en un número I de intervalos de igual longitud Δx , y consideraremos un intervalo temporal Δt . De este modo se puede trazar en la banda $0 \leq x \leq l$; $t \geq 0$, un reticulado, estando definido cada nudo de la red por los valores $m\Delta x$ de x y $n\Delta t$ de t , siendo m y n número enteros y positivos tales que $0 \leq m \leq I$ y $n \geq 0$. En cada nudo el sistema de ecuaciones (6) tendrá una solución de la forma $c_i(m\Delta x, n\Delta t)$ para cada isótopo y llamaremos $c_i^n(m)$ a un valor aproximado en ese nudo. Se tendrá así

$$c_i^n(m) \simeq c_i(m\Delta x, n\Delta t)$$

De acuerdo con este esquema general se puede pasar a sustituir las derivadas por diferencias finitas. Tomando sólo el primer término del desarrollo de Taylor en torno a $x = m\Delta x$ y $t = n\Delta t$, la derivada temporal queda en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i(m\Delta x, n\Delta t) \simeq \frac{1}{\Delta t} [c_i^{n+1}(m) - c_i^n(m)]$$

La expresión de la derivada segunda respecto a la variable x , se obtienen inmediatamente de los siguientes desarrollos de Taylor en torno a $m\Delta x$, $n\Delta t$. Para el nudo $(m-1)\Delta x$, $n\Delta t$ se tendrá

$$\begin{aligned} c_i^n(m-1) &= c_i^n(m) - \frac{\partial^2 c_i^n(m)}{\partial x^2} \cdot \frac{\Delta x^2}{2!} + \dots \\ &+ \frac{\partial^2 c_i^n(m)}{\partial x^2} \cdot \frac{\Delta x^2}{2!} + \dots \end{aligned}$$

y de igual modo para $(m+1)\Delta x$, $n\Delta t$

$$c_i^n(m+1) = c_i^n(m) + \frac{\partial c_i^n(m)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 c_i^n(m)}{\partial x^2} \frac{\Delta x^2}{2!} + \dots$$

Sumando las dos ecuaciones queda finalmente

$$\frac{\partial^2 c_i^n(m)}{\partial x^2} \simeq (c_i^n(m+1) - 2c_i^n(m) + c_i^n(m-1)) / \Delta x^2$$

Procediendo de forma análoga se tiene

$$\frac{\partial}{\partial x} [c_i(m) \delta_i^n(m)] = [c_i^n(m+1) \delta_i^n(m+1) - c_i^n(m-1) \delta_i^n(m-1)] / 2\Delta x$$

con

$$\delta_i^n(m) = f_{in} - \sum_k c_k^n(m) f_{kn}$$

Llevando estas igualdades a la ecuación (6) y ordenando los términos adecuadamente queda

$$c_i^{n+1}(m) = \alpha c_i^n(m) + \beta_i^n(m+1) c_i^n(m+1) + \gamma_i^n(m-1) c_i^n(m-1), \quad (10)$$

siendo

$$\alpha = 1 - 2 \Delta t / \Delta^2 x,$$

$$\beta_i^n(m+1) = \Delta t / \Delta x^2 - (f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k^n(m+1)) \Delta t / x^2,$$

y

$$\gamma_i^n(m-1) = \Delta t / \Delta x^2 + [f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k^n(m-1)] \Delta t / 2 \Delta x.$$

Para todo m , tal que $1 \leq m \leq I-1$, tendremos para cada isótopo una ecuación análoga a (10), en que aparecen de forma explícita (método explícito) los valores aproximados $c_i^{n+1}(m)$, siendo por tanto su cálculo inmediato una vez conocida la distribución en $n\Delta t$ para $0 \leq m \leq I$.

Para el cálculo de las concentraciones $c_i^{n+1}(0)$ y $c_i^{n+1}(I)$, en los extremos de la columna, consideraremos extendido el rango en x a los puntos $(-\Delta x)$ y $(1+\Delta x)$, fuera del rango definido en las condiciones de contorno. Si son $c_i^n(-1)$ y $c_i^n(I+1)$ los valores aproximados en estos puntos en $t = n\Delta t$, aplicando (10) a $m=0$ y $m=I$ se tiene

$$c_i^{n+1}(0) = \alpha c_i^n(0) + \beta_i^n(1) c_i^n(1) + \gamma_i^n(-1) c_i^n(-1), \quad (11)$$

$$c_i^{n+1}(I) = \alpha c_i^n(I) + \beta_i^n(I+1) c_i^n(I+1) + \gamma_i^n(I-1) c_i^n(I-1). \quad (12)$$

Mediante las ecuaciones (10), (11) y (12) pueden determinarse las concentraciones en $(n+1)\Delta t$ para $0 \leq m \leq I$, conociendo las concentraciones en $n\Delta t$ en el mismo rango de m y en los dos puntos exteriores a dicho rango. El cálculo en esos dos puntos exige el planteo de las condiciones de contorno.

Para columna cerrada por los dos extremos las condiciones de contorno escritas en forma de diferencias finitas son

$$c_i^{n+1}(0) [f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k^{n+1}(0)] - [c_i^{n+1}(1) - c_i^{n+1}(-1)] / 2 \Delta x = 0; \quad (13)$$

$$c_i^{n+1}(I) [f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k^{n+1}(I)] - [c_i^{n+1}(I+1) - c_i^{n+1}(I-1)] / 2 \Delta x = 0. \quad (14)$$

Las ecuaciones (13) y (14) permiten calcular $c_i^{n+1}(-1)$ y $c_i^{n+1}(I+1)$ una vez determinada con (10), (11) y (12), las concentraciones en el resto de los puntos. Por tanto, partiendo de la condición inicial

$$c_i^0(m) = c_{i0}, \quad -1 \leq m \leq I+1,$$

mediante sucesivas operaciones puede determinarse para un tiempo cualquier la distribución de concentraciones a lo largo de la columna.

En el caso de tener un depósito infinito en $x=0$ el problema se simplifica pues la condición de contorno correspondiente es $c_i^n(0) = c_{i0}$ de modo que (10), (12), y (14) resuelven totalmente el problema.

IV. Método implícito.

El método explícito expuesto, da lugar a unas ecuaciones en diferencias donde las variables $c_i^{n+1}(m)$ aparecen de forma explícita siendo por tanto su cálculo inmediato. Existen varios procedimientos para sustituir las derivadas por diferencias dando lugar

a otros métodos numéricos de solución de ecuaciones en derivadas parciales. A pesar de su aparente dificultad ofrece sin embargo, ciertas ventajas, que señalaremos más adelante, el método implícito de diferencias finitas de Crank-Nicolson [9]. En el sistema de ecuaciones en diferencias finitas a que da lugar, las variables $c_i^{n+1}(m)$ no figuran como antes de forma explícita sino que su cálculo exige la solución de un sistema implícito, y además, en el caso que nos ocupa, no lineal.

En orden a obtener las ecuaciones en diferencias procederemos de modo análogo al seguido en el método explícito, con la diferencia de calcular las derivadas en $m\Delta x$, $(n+1/2)\Delta t$, en lugar de hacerlo en $m\Delta x$, $n\Delta t$. Así se tendrá con mayor aproximación que anteriormente, para la derivada temporal

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i(m\Delta x, (n+1/2)\Delta t) \simeq \frac{1}{\Delta t} [c_i^{n+1}(m) - c_i^n(m)],$$

y para la derivada de segunda respecto a la variable x

$$\frac{\partial^2 c_i^{n+1/2}(m)}{\partial x^2} \simeq [c_i^{n+1/2}(m+1) - 2c_i^{n+1/2}(m) + 2c_i^{n+1/2}(m-1)]/\Delta x^2. \quad (15)$$

Las concentraciones en $(n+1/2)\Delta t$ se obtienen por interpolación lineal a partir de las concentraciones en $n\Delta t$ y $(n+1)\Delta t$. Así se tiene, por ejemplo,

$$c_i^{n+1/2}(m) = \frac{1}{2} [c_i^n(m) - c_i^{n+1}(m)].$$

Según esto (15) se escribirá en función de los valores en los nudos

$$\frac{\delta^2 c_i^{n+1/2}(m)}{\partial x^2} = [c_i^{n+1}(m-1) + c_i^n(m-1) - 2c_i^{n+1}(m) - 2c_i^n(m) + c_i^{n+1}(m+1) + c_i^n(m+1)]/2\Delta x^2.$$

De igual modo, se tendrá

$$\frac{\partial}{\partial x} [c_i(f_{in} - \sum_k f_{nk} c_k)] = [c_i^{n+1}(m+1) \delta_i^{n+1}(m+1) + c_i^n(m+1) \delta_i^n(m+1) - c_i^{n+1}(m-1) \delta_i^{n+1}(m-1) - c_i^n(m-1) \delta_i^n(m-1)]/4\Delta x,$$

con

$$\delta_i^n(m) = f_{in} - \sum_k f_{kn} c_k^n(m).$$

Llevando estas derivadas a la ecuación diferencial y pasando al primer miembro los términos en $(n+1)\Delta t$, queda finalmente

$$c_i^{n+1}(m+1) [2 - \Delta x \delta_i^n(m+1)] - 4c_i^{n+1}(m) [1 + \Delta x^2/\Delta t] + c_i^{n+1}(m-1) [2 + \Delta x \delta_i^{n+1}(m-1)] = \beta_i^{n+1}(m) \quad (16)$$

donde

$$\beta_i^{n+1}(m) = c_i^n(m+1) [-2 + \Delta x \delta_i^n(m+1)] + 4c_i^n(m) [1 - \Delta x^2/\Delta t] - c_i^n(m-1) [2 + \Delta x \delta_i^n(m-1)].$$

El problema que se plantea con (16), es calcular las concentraciones en $(n+1)\Delta t$ suponiendo conocidas las correspondientes en $n\Delta t$. El hecho de que en aquella ecuación figuren productos de concentraciones de los diferentes isótopos, juntamente con la for-

ma implícita en que aparecen, complica el cálculo siendo necesario introducir algún procedimiento de interacción con vistas a suprimir la falta de linealidad.

Si consideramos extendido el rango en x a los puntos $-\Delta x$ y $1+\Delta x$, tendremos para cada m comprendido entre $-1 \leq m \leq I$ y cada isótopo, una ecuación del tipo (16). Para un isótopo, el número de ecuaciones es por tanto $(I+1)$ y el número de incógnitas correspondiente a ese isótopo es $(I+3)$; sin embargo, las condiciones de contorno en $x=0$ y $x=l$ suministran dos ecuaciones más con lo que el problema queda determinado. Estas condiciones, puesto que han de verificarse en todo instante de tiempo, tienen idéntica forma a las (13) y (14) del método explícito.

En un principio, se utilizó un método iterativo de sustitución directa mediante el cual, introducidos valores aproximados en los términos no lineales en $(m+1)$, y partiendo de $m=1$, con (16) se obtienen sucesivamente valores más aproximados en m , con los que el proceso iterativo puede comenzar de nuevo. Sin embargo, el tiempo de cálculo es excesivamente largo debido a la poca convergencia de las iteraciones sobre todo para pequeños intervalos espaciales. Esta circunstancia hizo que el procedimiento fuera desechado.

Para obtener soluciones con suficiente rapidez, se ha utilizado otro procedimiento iterativo según el cual evaluando los términos no lineales de (16), siempre pequeños por venir multiplicados por Δx , mediante valores aproximados, se llega para cada isótopo a sistemas lineales que pueden resolverse cómodamente con el método de inversión en línea [10]. Resuelto el sistema para un isótopo, las soluciones se utilizan para calcular, junto con los otros valores aproximados de entrada, los términos no lineales correspondientes a otro isótopo y así sucesivamente. Resueltas las ecuaciones para todos los isótopos, con las soluciones, si no son suficientemente aproximadas, se realizará una nueva interacción.

Pasando al segundo miembro los términos no lineales que como dicho se calculan de modo aproximado, la ecuación (16) queda en la forma

$$-2 c_i^{n+1}(m+1) + 4 [1 + \Delta x^2 / \Delta t] c_i^{n+1}(m) - 2 c_i^{n-1}(m-1) = s_i(m), \quad (17)$$

con

$$s_i(m) = -\beta_i^n + \Delta x [-c_i^{n+1} \delta_i^{n+1}(m+1) + c_i^{n-1}(m-1) \delta_i^{n+1}(m-1)].$$

Sin pérdida de generalidad, supondremos que en $x=l$, se tienen extremo cerrado. Según esto, eliminando del primer miembro de (17) correspondiente a $m=I$ el término en $I=1$, mediante la condición de contorno (14), se tiene

$$-4 c_i^{n+1}(I-1) + 4 [1 + \Delta x^2 / \Delta t] c_i^{n+1}(I) = s_i(I), \quad (18)$$

siendo

$$s_i(I) = -\beta_i^n(I) + \Delta x [-c_i^{n+1}(I+1) \delta_i^{n+1} + c_i^{n+1}(I-1) \delta_i^{n+1}(I-1) + 4 c_i^{n+1}(I) \delta_i^{n+1}(I)].$$

Para columna unida a un depósito infinito en $x=0$, se tiene $c_i^n(0) = c_{i0}$, de modo que la ecuación (17) correspondiente a $m=1$ es

$$-2 c_i^{n+1}(2) + 4 [1 + \Delta x^2 / \Delta t] c_i^{n+1}(1) = s_i(1), \quad (19)$$

con

$$s_i(1) = -\beta_i^2(1) + \Delta x [-c_i^{n+1}(2) \delta_i^{n+1}(2) + c_{i0} \delta_i^{n+1}(0)] + 2 c_{i0}.$$

Las ecuaciones (17), (18) y (19), permiten calcular, mediante el método de inversión en línea, los valores de $c_i^{n+1}(m)$ desde $m=1$ hasta $m=I$. Según el citado método, las soluciones se obtienen en la forma siguiente

$$c_i^{n+1}(I) = E_i(I)$$

$$c_i^{n+1}(m) = R(m) c_i^{n+1}(m+1) + E_i(m), \quad m = 1, 2, \dots, I-1, \quad (20)$$

con

$$\begin{aligned} R(m) &= 2/[4B - 2R(m-1)], \quad B = 1 + \Delta x^2/\Delta t, \\ E_i(m) &= [S_i(m) + 2E_i(m-1)]/[4B - 2R(m-1)] \\ m &= 2, 3, \dots, I-1, \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} E_i(1) &= S_i(1)/4B, \quad E_i(I) = [S_i(I) + 4E(I-1)]/[4B - 4R(I-1)], \\ R(2) &= 1/2B, \quad R(I) = 0. \end{aligned}$$

El cálculo recurrente de $R(m)$ y $E_i(m)$, proporciona mediante (20) la solución del problema, toda vez que la estabilidad del método está asegurada [10].

Para columna cerrada en $x = 0$, se tiene para $m = 0$ la ecuación

$$4Bc_i^{n+1}(0) - 4c_i^{n+1}(1) = S_i(0),$$

siendo

$$S_i(0) = -\beta_i^n(0) + \Delta x [-c_i^{n+1}(1)\delta_i^{n+1}(1) + c_i^{n+1}(-1)\delta_i^{n+1}(-1) - 4c_i^{n+1}(0)\delta_i^{n+1}(0)],$$

de modo que al aplicar el método de inversión en línea ha de tenerse presente que

$$E_i(0) = S_i(0)/4B \quad \text{y} \quad R(0) = 1/B$$

estando extendidas las ecuaciones de recurrencia desde $m = 1$ hasta $m = I - 1$. El resto del proceso continúa invariable.

Una vez calculado de este modo $c_i^{n+1}(m)$ para un isótopo y para todos los puntos de la columna, se determinan los puntos externos con las condiciones de contorno introduciéndose a continuación estos valores en los términos no lineales de otro isótopo y procediendo con él de idéntico modo.

Los valores iniciales para el comienzo de una iteración pueden obtenerse, o bien mediante un método explícito o, sencillamente, por extrapolación. Se ha observado que con la extrapolación se obtienen valores iniciales suficientemente aproximados para que la iteración converja rápidamente no siendo necesario, por tanto, el método explícito previo. Para $n = 1$ basta con introducir como valores iniciales los correspondientes a la distribución para $t = 0$.

V. Estudio de las soluciones.

Se ha realizado un estudio de las soluciones obtenidas con los métodos expuestos para diferentes intervalos Δx y Δt , con una columna de $t = 0,65$ y con un depósito infinito en $x = l$ y concentraciones iniciales las del neón natural.

Los resultados obtenidos con el método explícito demuestran que existe estabilidad para $\Delta t < (\Delta x)^2/2$. Este método ha sido probado con $\Delta x = 0,065, 0,030, 0,015$ y $0,021$ y para cada uno de ellos con intervalos temporales Δt tales que cumplan la condición de estabilidad. Se ha observado, que para todos los Δx considerados, la influencia del intervalo temporal en la solución disminuye cuando aumenta t .

Esto se debe al error introducido por la singularidad en el origen [11] presentado por el sistema en $x = 0$, y a la gradual anulación de este error con el número de pasos, pues se ha observado que la convergencia para cada Δx no viene afectada por los pequeños Δt utilizados. Una convergencia prácticamente completa se ha obtenido con $\Delta x = 0,03$ y $\Delta t = 0,0004$; sin embargo, en estas condiciones el consumo de tiempo es excesivamente alto.

Con objeto de obtener soluciones con la suficiente rapidez, se ha utilizado el método implícito de Crank-Nicolson. El sistema de ecuaciones en diferencias finitas se ha resuelto mediante un método iterativo evaluando en primera aproximación los términos

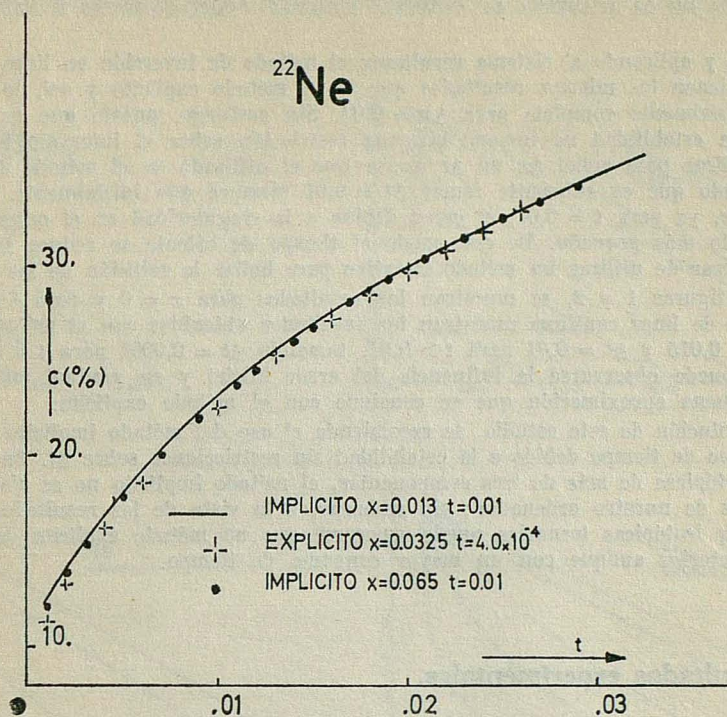


FIG. 1

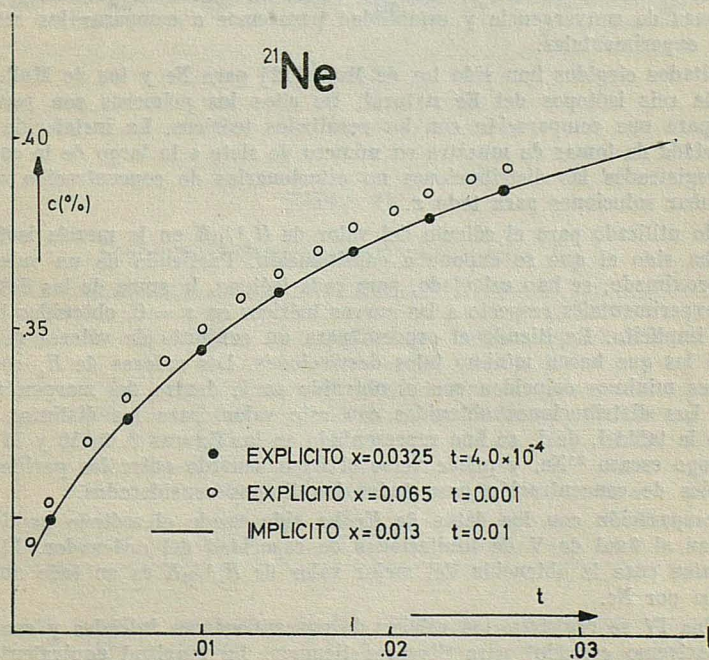


FIG. 2

no lineales y aplicando al sistema resultante el método de inversión en línea. Para cada Δx , se obtienen los mismos resultados que en el método explícito y así, la convergencia es virtualmente completa para $\Delta x = 0,03$. Sin embargo, puesto que en el método implícito la estabilidad no impone ninguna restricción sobre el intervalo temporal, es posible utilizar para aquél Δx un Δt mayor que el utilizado en el método explícito. Se ha observado que es suficiente tomar $\Delta t = 0,01$ siempre que inicialmente, con objeto de eliminar, ya para $t = 0,01$, el error debido a la singularidad en el origen, se tome un intervalo más pequeño. De este modo el tiempo de cálculo se reduce considerablemente a pesar de utilizar un método iterativo para hallar la solución de las ecuaciones.

En las figuras 1 y 2, se muestran los resultados para $x = 0$ y para ^{21}Ne y ^{22}Ne . Las curvas de línea continua muestran los resultados obtenidos con el método implícito para $\Delta x = 0,015$ y $\Delta t = 0,01$ para $t > 0,01$, tomando $\Delta t = 0,0001$ para $t < 0,01$. En la figura 2, puede observarse la influencia del error inicial y su gradual anulación, así como la buena aproximación que se consigue con el método explícito.

Como solución de este estudio, se recomienda el uso del método implícito por el menor consumo de tiempo debido a la estabilidad sin restricciones sobre Δt . En el caso de mezclas isotópicas de más de tres componentes, el método implícito no es viable por las limitaciones de nuestro ordenador; sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos con mezclas isotópicas ternarias puede esperarse que un método explícito dará resultados satisfactorios aunque con un mayor consumo de tiempo.

VI. Resultados experimentales.

Una vez comprobado que los métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales son aplicables a nuestro sistema no lineal en derivadas parciales, y estudiadas las condiciones de convergencia y estabilidad pasaremos a comparar los resultados con las medidas experimentales.

Los resultados elegidos han sido los de Morf [12] para Ne y los de Muller [13] para la mezcla de seis isótopos del Kr natural. De ellos los primeros son particularmente apropiados para una comparación con los resultados teóricos. La instalación descrita en [12] está dotada de tomas de muestra en número de siete a lo largo de la columna. Aparecen allí registradas las distribuciones no estacionarias de concentración que servirán para comprobar soluciones para todo x .

El método utilizado para el cálculo del valor de $H_0^2/\mu K$ en la mezcla isotópica ternaria de Ne ha sido el que se expone a continuación. Partiendo de un valor inicial de $H_0^2/\mu K$, aproximado, se han calculado, para cada isótopo, la suma de las desviaciones de los puntos experimentales respecto a las curvas teóricas en $x = 0$, obtenidas haciendo uso del método implícito. Repitiendo el proceso para un conjunto de valores de $H_0^2/\mu K$, se han tomado los que hacen mínimo tales desviaciones. Los valores de H_0 correspondientes a los tres mínimos coinciden con el obtenido en I, dentro del margen de error experimental. Las distribuciones obtenidas con este valor, para los distintos tiempos registrados en la tabla I, de I, se han representado en las figuras 3, 9, 10 y 11 únicamente para el isótopo escaso ^{21}Ne , y puede verse el buen acuerdo entre los perfiles teóricos y experimentales de concentración para todos los tiempos considerados.

En la comparación con los datos de Kr ha sido usado el método explícito por las razones dadas al final de V de limitaciones de capacidad del ordenador. El proceso de ajuste de datos para la obtención del mejor valor de $H_0^2/\mu K$ es en todo análogo al señalado arriba por Ne.

En la tabla IV se registran los valores de concentraciones iniciales y concentraciones en $x = 0$ (extremo cerrado) para diversos tiempos. La longitud equivalente de la columna es $l_0 = 0,24$.

APROXIMACION AL EQUILIBRIO EN COLUMNAS DE DIFUSION TERMICA

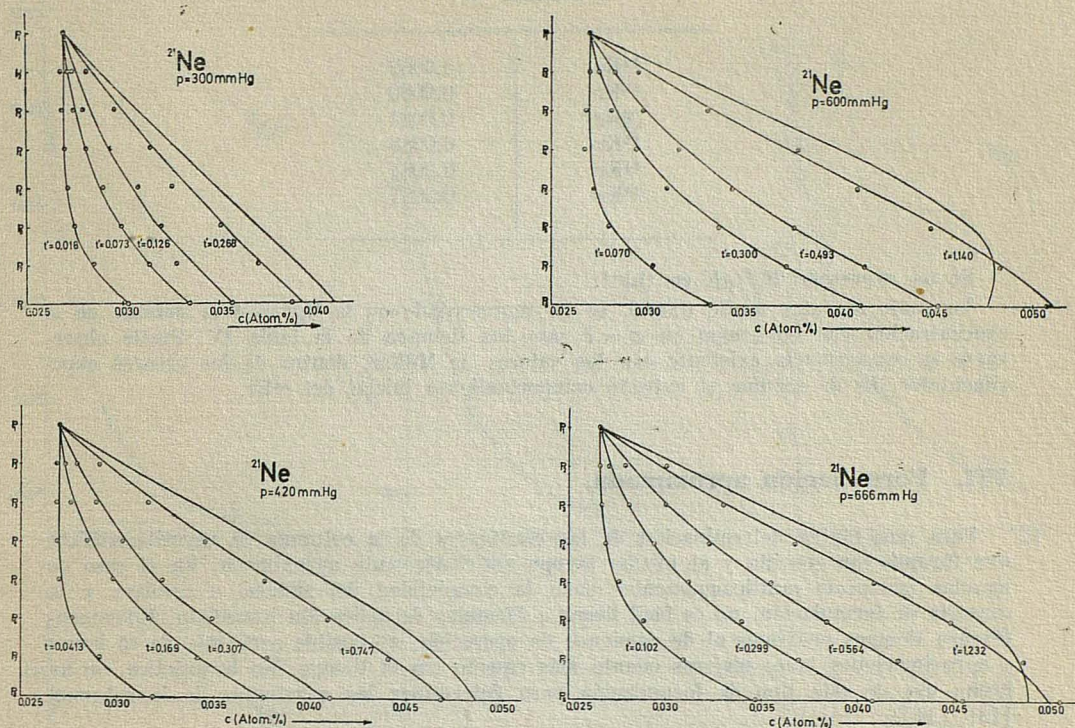


FIG. 3

TABLA IV

CONCENTRACIONES NO ESTACIONARIAS PARA Kr.

Tiempo (min.)	^{78}Kr	^{80}Kr	^{82}Kr	^{83}Kr	^{84}Kr	^{86}Kr
0.	0.358	2.346	11.78	11.67	57.40	16.45
11.13	0.290	2.013	10.99	11.33	57.52	17.85
16.36	0.279	1.939	10.76	11.14	57.91	11.97
60.	0.199	1.567	9.77	10.69	58.01	19.76
120.	0.142	1.255	8.68	10.13	58.05	21.83
360.	0.0912	0.952	7.58	9.31	—	24.7

Del ajuste por mínimos cuadrados de las curvas de aproximación de los distintos isótopos se han obtenido los valores de $H_0^2/\mu K$. que se muestran en la Tabla V.

TABLA V

^{78}Kr	0.0068
^{80}Kr	0.0080
^{82}Kr	0.0084
^{83}Kr	0.0083
^{84}Kr	0.0084
^{86}Kr	0.0081

Se ha expresado $H_0^2/\mu K$ en $(h)^{-1}$.

Tomando el valor medio 0.0080, se ha representado en la figura 4 la marcha de la concentración con el tiempo en $x = l$ para los tiempos de la tabla IV. Puede observarse la concordancia existente con los valores de Müller, dentro de los errores experimentales. Es de señalar el extraño comportamiento inicial del ^{84}Kr .

VII. Formulación aproximada.

Para una rápida determinación de las constantes de la columna se necesita utilizar una formulación sencilla y al mismo tiempo suficientemente aproximada. En el caso de mezclas isotópicas multicomponentes dada la complejidad del sistema a resolver y la carencia de formulación, no es fácil llegar a fórmulas de aplicación inmediata. Únicamente para tiempos próximos al de comienzo de operación, es posible partiendo de (5) llegar a aproximaciones tanto mejores cuanto más pequeño sea el tiempo. En la práctica, se ha hecho uso de este tipo de formulación para determinar las constantes de la columna [13], [14].

En este apartado estudiaremos la validez de las aproximaciones mediante los resultados numéricos obtenidos.

Considerando en (5)

$$\sum_k f_{ik} c_k \simeq \sum_k f_{ik} c_{0k},$$

se tiene

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \left(\sum_k f_{ik} c_{k0} \right) \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

ecuación análoga, salvo un factor constante, a la de mezclas isotópicas binarias para $x = l$. Teniendo esto en cuenta y la aproximación de Deybe, se tiene para tiempos próximos al de comienzo de operación y en el caso de columna abierta

$$c_i = c_{i0} + c_{i0} \left(\sum_k f_{ik} c_k \right) \sqrt{\frac{4t}{\pi}}$$

o bien

$$\frac{c_i - c_{i0}}{c_{i0} \left(\sum_k f_{ik} c_k \right)} = 2 \sqrt{\frac{t}{\pi}} \quad (21)$$

Según esta expresión, representando $c_i - c_{i0}/c_{i0} \sum_k f_{ik} c_k$, en función de \sqrt{t} se habrá de obtener una recta cualquiera que sea el isótopo considerado. Utilizando los re-

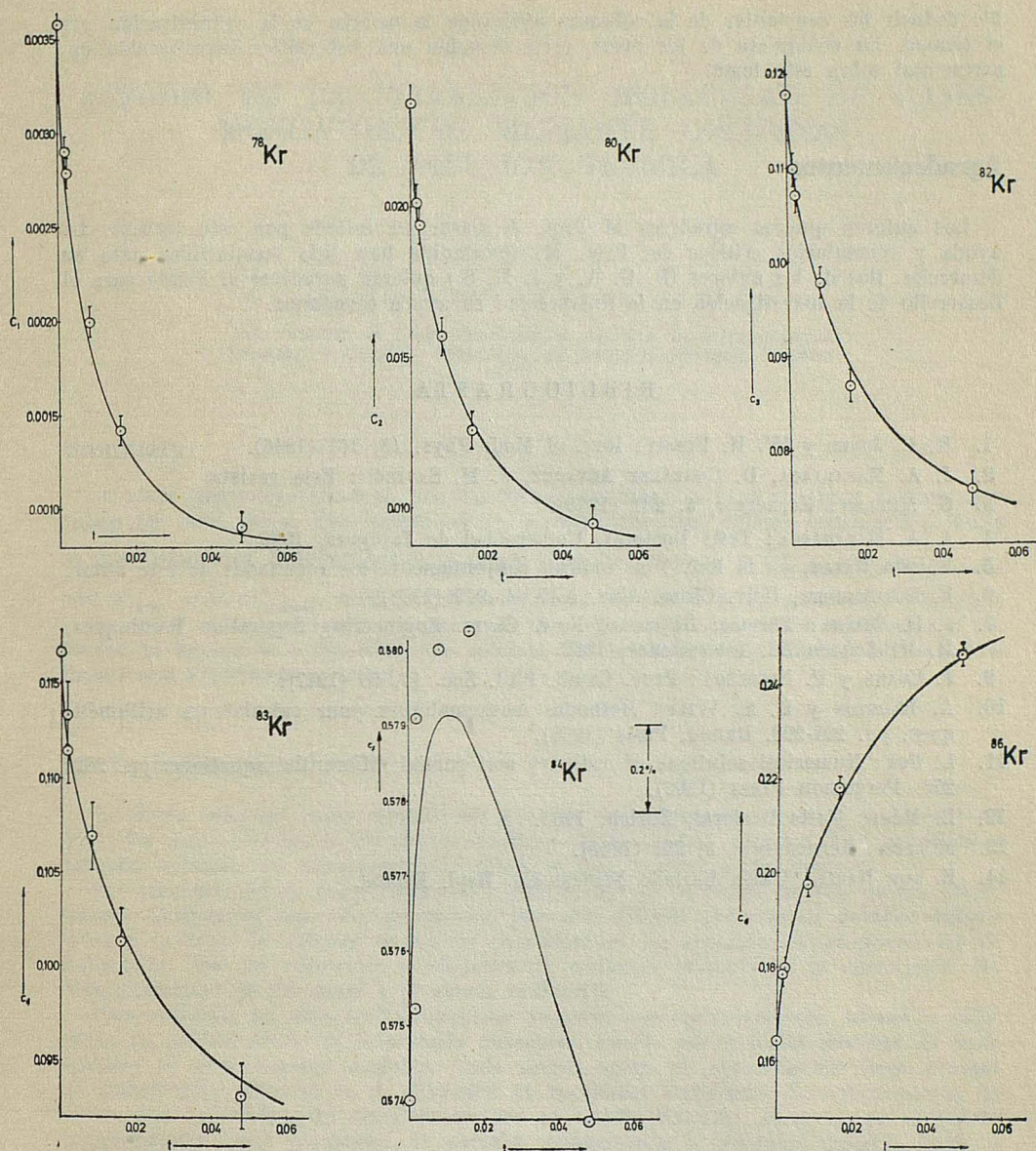


FIG. 4

sultados numéricos del método explícito hemos comparado la formulación exacta con (21) para una columna con depósito en el extremo superior. De la comparación, que no reseñamos, se desprende que salvo los isótopos ^{78}Kr , ^{80}Kr y ^{84}Kr se cumple para tiempos no muy altos la relación (21), aunque sobre su rango de validez pueden hacerse las mismas consideraciones que en I.

Es nuestra opinión que también en el caso de mezclas multicomponentes es preferi-

ble deducir las constantes de la columna utilizando la marcha de la concentración con el tiempo. En cualquiera de los casos, sería deseable una sistemática investigación experimental sobre este tema.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Prof. J. Casas su interés por este trabajo. La ayuda y comentarios críticos del Prof. M. Quintanilla han sido inestimables para su desarrollo. Dos de los autores (D. G. A. y J. M. S.) quieren agradecer al Fondo para el Desarrollo de la Investigación en la Universidad su ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

1. R. C. JONES y W. H. FURRY: Rev. of Mod. Phys. 18, 151 (1946).
2. J. A. MADARIAGA, D. GONZÁLEZ ALVAREZ, J. M. SAVIRÓN: Esta revista.
3. G. MÜLLER: Kernergie, 8, 231 (1965).
4. J. A. MADARIAGA: Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 1966.
5. E. von HALLE, en la Ref. 7 se indican conjuntamente los resultados de este autor.
6. E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta. XXXVI, 949 (1959).
7. J. E. POWER: *Thermal Diffusion*, New. Chem. Engineering Separation Techniques. H. M. Schoen Ed. Interscience, 1962.
9. J. CRANK y P. NICOLSON: Proc. Camb. Phil. Soc. 43, 50 (1947).
10. A. RALSTON y H. S. WILF: *Methodes mathematiques pour calculateurs arithmetiques*. pp. 201-208. Dunod, París (1966).
11. L. FOX: Numerical solutions of ordinary and partial differential equations. pp. 252, 253. Pergamon Press (1962).
12. E. MORF: Tesis Doctoral, Zurich, 1963.
13. MÜLLER: Kernenergie, 8, 231 (1965).
14. E. von HALLE: Unión Carbide Nuclear Co. Repl. K-1469.

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS MEDIANTE COLUMNAS DE DIFUSION TERMICA

P O R

J. C. DE YARZA, D. GONZÁLEZ-ÁLVAREZ y J. M. SAVIRÓN

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Termodinámica.
Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, Zaragoza (España)

Summary

A glass concentric-tube-type thermal-diffusion column is used to study column operation for inert gases. The formal criteria how to introduce column construction faults in the formulation is investigated. It seems that the relations $\ln \bar{Q}_{0 \text{ exp}}^* = m \cdot \ln \bar{Q}_{0 \text{ theore}}^*$ and $p_{\text{exp}}^* = \bar{p} \cdot p_{\text{theore}}^*$ hold for all inert gases, \bar{m} and \bar{p} being geometric constants, independent of temperatures and gases in the column. The aforesaid relations are extended to krypton in a hot-wire-type column. An excellent proportionality between FJO theory and experiment is found.

I. Introducción

El efecto conocido como difusión térmica fue descubierto por Ludwig y Soret^{1,2} en 1856. En contraposición a los efectos cinéticos de viscosidad, conductividad calorífica y difusión ordinaria su interpretación cinética se hizo esperar algún tiempo³.

Los tratamientos de Jeans, Maxwell y Boltzmann⁴ de la teoría cinética de los gases, aunque formulados con toda generalidad por este último, presentaban grandes dificultades a la hora de obtener resultados cuantitativos. La ecuación integrodiferencial de Boltzmann, con las adecuadas condiciones de contorno proporciona la descripción del comportamiento de los gases a presiones ordinarias.

Esta ecuación ha sido tradicionalmente resuelta por aproximaciones sucesivas utilizando un modelo previo de interacción molecular. Puesto que la forma analítica de estos modelos es relativamente compleja, cada nuevo orden de aproximación lleva consigo un considerable esfuerzo en la obtención de resultados numéricos. La aproximación de orden cero es válida para describir un gas en estado uniforme, es decir, en equilibrio termodinámico: con gradientes de presión, temperatura y potencial químico nulos a través del gas. La solución coincide, como es evidente, con la distribución de Maxwell para las moléculas que forman el gas. Cuando el gas está en estado no uniforme, es decir, cuando existen gradientes de presión, temperatura y potencial químico a través del gas, se producen, en el lenguaje de la Termodinámica de Procesos Irreversibles, flujos de calor, materia y momento en el gas. El conocimiento, microscópico, de estos fenómenos se obtiene de la primera aproximación en la solución de la ecuación de Boltzmann. Los coeficientes de viscosidad, conductividad calorífica y difusión ordinaria, o de concentración, responden de estos efectos y de su relación con los parámetros de interacción molecular.

La existencia de un gradiente de concentraciones en presencia de gradientes de temperatura y presión, son efectos cinéticos de segundo orden. La aproximación correspondiente en la solución de la ecuación de Boltzmann pone de manifiesto estos fenómenos. La difusión de presión viene caracterizada por el coeficiente de barodifusión, que puede ser expresado en función de magnitudes termodinámicas del gas. La difusión térmica por el contrario no puede serlo y el factor α de difusión térmica depende de magnitudes puramente cinéticas y de interacción molecular.

La complejidad de los desarrollos a que da lugar la obtención de sucesivas aproximaciones ha hecho que el efecto de difusión térmica fuera descubierto por vía teórica considerablemente más tarde que los coeficientes ordinarios de transporte. Según hemos dicho la resolución del término de colisión en la ecuación de Boltzmann, requería el conocimiento previo del potencial de interacción. Es de desear que, para una primera prospección de propiedades moleculares, la forma analítica del potencial sea sencilla. En las primeras elaboraciones Jeans y Maxwell utilizaron el modelo de esferas rígidas y el modelo maxwelliano de interacción. Calculando con ellos se obtienen valores nulos para el factor α de difusión térmica. Este hecho, retrasó considerablemente el conocimiento del fenómeno hasta los trabajos de Chapman y Enskog^{5, 7}.

No es nuestra intención el hacer una revisión completa del estado en que se encuentra la teoría cinética en lo referente al factor de difusión térmica. Sencillamente indicaremos que hoy se dispone de formulaciones adecuadas con modelos de interacción tan complejos como los del tipo Lennard-Jones y Buckingham (Exp.-6). El trabajo de Chapman y Enskog ha sido completado por Grad⁸, Burnett⁹, Ikenberry¹⁰, Kihara¹¹, Hirschfelder¹², Kagan¹³, Beenaker¹⁴ y otros. Las formulaciones incluyen la posible presencia de campos externos magnéticos y eléctricos y una variada gama de condiciones experimentales.

Para terminar esta exposición general haremos una rápida revisión de la situación en que se encuentra la experimentación en este campo.

El hecho de ser el factor α de difusión térmica un efecto de segundo orden hace que sea extraordinariamente sensible a la interacción molecular y por lo tanto permite medir o detectar las peculiaridades de aquélla. Por ello son interesantes cuantos métodos sean propuestos para la medida de factores de difusión térmica. Más adelante pasaremos revista detallada a los procedimientos actualmente existentes.

La pequeñez del efecto hace difícil su medida y aun cuando existe gran cantidad de material experimental acumulado no parece sea el suficiente. Especialmente la situación en mezclas binarias a temperaturas bajas o moderadas hace pensar en que la influencia de los grados internos de libertad¹⁶ y de las colisiones inelásticas¹⁵ va a obligar a un serio retoque de la teoría construida en general para el tratamiento de moléculas puntuales con interacción de simetría central. En cualquier caso es un campo que debe recibir más contribución experimental y el fin de este trabajo, expuesto en concreto más adelante, es el presentar puesto a punto un nuevo método de test de parámetros de interacción molecular.

La columna de separación

La separación estadística producida por la presencia de un gradiente de temperaturas, puede ser y ha sido aprovechada para la separación de mezclas gaseosas. La introducción por Clusius y Dickel¹⁷ de la columna termogravitacional, provocó un rápido desarrollo de las técnicas de separación de mezclas isotópicas, consiguiéndose pronto la separación de pequeñas cantidades de isótopos puros o altamente enriquecidos.

La columna en su concepción original utilizaba el efecto acumulativo producido por la convección libre que tenía lugar en el espacio anular existente entre un cilindro caliente y otro frío.

En una sección del tubo se produce el efecto simple de difusión térmica, el componente ligero de la mezcla se enriquece cerca del cilindro caliente y el pesado en la superficie del cilindro exterior, más frío. El efecto de flotación a causa de la distribución de densidades en el gradiente de temperatura existente, hace que en promedio, haya una corriente ascendente de gas en las proximidades del cilindro caliente y una descendente en las del tubo frío. La ascendente está enriquecida en el componente ligero mientras que la descendente lo está en el pesado.

Como consecuencia el efecto acumulativo de la convección se traduce en transportes netos hacia los extremos del tubo de las dos especies moleculares presentes. Esta acumulación continuaría indefinidamente; sin embargo la difusión ordinaria se opone a las diferencias de concentración en secciones diferentes del tubo. De un compromiso entre los tres efectos, difusión térmica, difusión de concentración y convección se establecen las características de la separación que puede alcanzarse en una instalación. De su tratamiento adecuado se obtiene la formulación que describe los diversos aspectos del comportamiento de la columna. En general cada uno de los tres efectos entra en la formulación a través de un coeficiente susceptible de medida experimental. Estos coeficientes H , K_c y K_d correspondientes, respectivamente, a difusión térmica, convección y difusión ordinaria juegan un papel importante en todo lo que sigue. Su exacta significación se reseñará más adelante.

Las condiciones de operación experimental de una columna son variadas. Desde operaciones en reflujo total hasta operaciones en que se aprovecha la separación total que puede dar la instalación fijando un depósito de gran capacidad en uno de sus extremos. Estas condiciones se traducen en la formulación en condiciones iniciales y de contorno para la ecuación, o ecuaciones, diferenciales que gobiernan el comportamiento del gas en la columna. Una vez establecidas, la solución de dichas ecuaciones en condiciones estacionarias o no, proporciona cuanta información se precise del fenómeno. En general, las teorías que describen el fenómeno son todas reducibles a la dada por Jones y Furry¹⁸. Las variantes consisten en la adaptación de la formulación citada a modelos moleculares más y más complejos.

Como es lógico, los parámetros que rigen el fenómeno son, por un lado los puramente geométricos y de temperatura y por otro los cinéticos propios de la mezcla gaseosa que llene la instalación. Entre los últimos están tanto los coeficientes de transporte de primer orden como la constante de difusión térmica, todos ellos con su dependencia con la temperatura incorporada a la formulación.

Los resultados obtenidos con una columna puede interpretarse en función de todos los parámetros antes citados. De esta comparación pueden, al menos en principio, ser deducidos los valores de algunas de las constantes que intervienen en la formulación.

II. Estado del problema

1. Teoría

La teoría, ya clásica, de Furry y Jones para la descripción del comportamiento de una instalación convencional de difusión térmica, dentro de sus hipótesis de partida explica suficientemente los resultados experimentales obtenidos, en especial los aspectos cualitativos. La falta de concordancia cuantitativa, se debe a las dificultades que tiene el tratar de incorporar a la formulación las dependencias correctas de los coeficientes de transporte con la temperatura, para un potencial de interacción molecular determinado. Esto y el tratar de aplicarla a situaciones experimentales no previstas en las hipótesis y la falta de idealidad de las instalaciones experimentales son, en gran parte, las causas fundamentales de la falta de concordancia teoría-experimento.

Aun cuando suficientemente conocida expondremos a grandes rasgos la formulación que será empleada a lo largo de este trabajo.

La instalación consta de dos cilindros coaxiales de radios r_1 y r_2 mantenidos a temperaturas T_1 y T_2 . El espacio anular está ocupado por una mezcla binaria, isotópica, a presión moderada sobre la que se hacen las siguientes hipótesis:

- El gas puede considerarse como perfecto en lo que se refiere a la dependencia local de su densidad con la temperatura y presión.
- En esta aproximación se suponen los coeficientes de transporte independientes de la concentración.
- Se adopta para el gas un modelo de interacción con simetría central.
- Los efectos de flotación y demás aspectos del problema hidrodinámico se verifican en régimen laminar.

Bajo estas hipótesis, obtenemos para el transporte hacia arriba de una de las dos especies moleculares de la mezcla binaria la expresión¹⁸.

$$q_1 = H c (1 - c) - (K_c + K_d) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1)$$

en que el transporte q_1 viene medido en gramos/seg. y c , es la concentración en átomos por cien de la especie 1, z la coordenada vertical de longitud y H , K_c y K_d , ya conocidos, son las constantes de la columna cuyas expresiones son:

$$H = - (2 \pi / Q_1^3) \int_{T_1}^{T_2} (\rho D \alpha / \lambda) G(T) dT/T \quad (2)$$

$$K_c = (2 \pi / Q_1^7) \int_{T_1}^{T_2} (\rho D / \lambda) G^2(T) dT \quad (3)$$

$$K_d = (2 \pi / Q_1) \int_{T_1}^{T_2} \lambda \rho D r^2 dT \quad (4)$$

en donde ρ es la densidad, r la coordenada radial, T_1 y T_2 las temperaturas de ambos cilindros y $2 \pi Q_1$ es el flujo radial de calor entre ellos por unidad de longitud. La función $G(T)$ es la solución de la ecuación diferencial de cuarto orden

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda r^2} \frac{d}{dT} \frac{\eta}{\lambda} \frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda \rho r^2} \frac{d}{dT} \frac{\rho D}{\lambda} G(T) = g \frac{d \rho}{dT} \quad (5)$$

con las condiciones de contorno:

$$G(T_1) = G(T_2) = G'(T_1) = G'(T_2) = 0 \quad (6)$$

Como es costumbre las η , λ y D representan los coeficientes de viscosidad, conductividad térmica y difusión ordinaria para la mezcla, g representa la aceleración de la gravedad y α la constante de difusión térmica*.

Si se quiere incorporar el tiempo en la ecuación de transporte basta añadirle la ecuación de conservación de la masa en la columna

$$\mu \frac{\partial c}{\partial \tau} = - \frac{\partial q_1}{\partial z} \quad (7)$$

* Las notaciones utilizadas son las de ref. 18.

en que μ es la masa por unidad de longitud en la columna. Las ecuaciones (5) y (7) permiten prever las operaciones estacionarias y no estacionarias en la columna.

Cuando hay un flujo neto de gas a través de la columna, caso que se presenta cuando se extrae continuamente fracción enriquecida, la ecuación de transporte (1) debe modificarse añadiendo a su derecha el término que tenga en cuenta dicho transporte. Si σ es el flujo neto de gas en la instalación es obvio que

$$q_1 = H c (1 - c) - (K_c + K_d) \frac{\partial c}{\partial z} + \sigma c \quad (8)$$

la ecuación anterior y (7) permiten prever la operación de la columna en condiciones de flujo.

Estos son, resumidos, los resultados fundamentales de la teoría fenomenológica. Para obtener resultados analíticos es necesario conocer, o adoptar, el modelo molecular de interacción que mejor describa el gas. Con esto puede obtenerse de (5) la función $G(T)$ y posteriormente, por integración, obtener las expresiones (2), (3) y (4) de los coeficientes de transporte de la columna.

La elección de modelo molecular debe ser cuidadosa. Sobre este punto ha habido últimamente una gran contribución. Varios autores han extendido los resultados a gran variedad de modelos moleculares, desde el modelo de Maxwell hasta el de esferas duras elásticas (r. e. s.) cubriendo todo el rango de la ley de la potencia inversa^{19 a 26}.

También se ha extendido al modelo Lennard-Jones (12-6) por McInTeer²⁰ y al Lennard-Jones (9-5) y Buckingham (Exp.-6) recientemente²¹.

Para hacer una puesta a punto clara del problema lo dividiremos en dos apartados. El primero se referirá a los aspectos cualitativos de la cuestión, el segundo a los cuantitativos.

2. Aspectos cualitativos

Denotamos como aspectos cualitativos aquellas consecuencias que pueden obtenerse sin utilizar expresamente un modelo molecular de interacción. Analizaremos primero la aproximación al equilibrio.

Derivando (8) e igualando a (7) para el caso de $\sigma = 0$, es decir, operación en reflujo total, se obtiene:

$$\mu \frac{\partial c}{\partial \tau} = -H (1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial z} + (K_c + K_d) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (9)$$

Ecuación diferencial de segundo orden que con las condiciones de contorno, adecuadas a la operación, suministra una relación entre la concentración y el tiempo de la forma:

$$c = c(x, t) \quad (10)$$

en que las variables adimensionales x y t vienen dadas por

$$x = H z / (K_c + K_d) \quad t = H^2 \tau / \mu (K_c + K_d) \quad (11)$$

Cuando la función (10) se obtiene resolviendo (9), con el contorno adecuado, se observa una buena coincidencia con los datos experimentales de aproximación al equilibrio.

La linealización de la ecuación (9) fue obtenida por Majumdar²⁸ para mezclas binarias. Los métodos de resolución para mezclas multicomponentes han sido puestos a punto numéricamente por Madariaga²⁹, extendiendo los resultados para tener en cuenta

los espacios muertos de las instalaciones. En todos los casos el acuerdo cualitativo ha sido excelente.

En lo que se refiere a propiedades de equilibrio, con $\sigma = 0$, basta considerar que en el estado estacionario el transporte q_1 es cero en cualquier sección del tubo. Igualando (9) a cero y definiendo un factor de separación Q como

$$Q = \frac{[c/(1-c)]_A}{[c/(1-c)]_B} \quad (12)$$

en donde los subíndices A y B representan, respectivamente, que las cantidades en el paréntesis deben ser evaluados en $z = 0$ y $z = L$, extremos superior e inferior de la instalación, la integración de la ecuación (9) con

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{dc}{dz}$$

para $t = \infty$, da

$$\ln Q = \frac{HL}{K_c + K_d} \quad (13)$$

Para poner en claro la dependencia del factor de separación con la presión deberemos explicitar las dependencias individuales de cada uno de los coeficientes H , K_c y K_d . Siguiendo a Furry¹⁸ podemos expresarlos como el producto de $H^{(0)}$, $K_c^{(0)}$, $K_d^{(0)}$, magnitudes correspondientes al caso ideal de paredes planas³⁰, y unas correcciones de cilindridad e interacción molecular, conocidas como factores de forma ("shape factors"): h' , k_c' y k_d' . Las expresiones de los coeficientes de transporte son:

$$H = (2\pi/6) (\rho^2 \alpha g/\eta)_1 r_1^4 h' \quad (14)$$

$$K_c = (2\pi/9) (\rho^3 g^2/\eta^2 D)_1 r_1^8 k_c' \quad (15)$$

$$K_d = 2\pi \cdot (\rho D)_1 \cdot r^2 \cdot k_d' \quad (16)$$

las expresiones entre paréntesis deben ser evaluadas a la temperatura T_1 de la pared de radio r_1 . Los factores de forma son funciones de la relación de radios, de la temperatura y de la interacción a través de cuantos parámetros ajustables contenga el potencial molecular.

Las ecuaciones (14), (15) y (16), tras un sencillo análisis dimensional, pueden escribirse

$$H = H' p^2, \quad K_c = K_c' p^4, \quad K_d = K_d' p^0 \quad (17)$$

con H' , K_c' y K_d' independientes de la presión. Empleando (17) en (13) se llega a

$$\ln Q = \frac{a p^2}{b + p^4} \quad (18)$$

que determina las dependencias del factor de separación con la presión. Comparando (13) con (18) se obtiene

$$a = H' L / K_c' \quad b = K_d / K_c' \quad (19)$$

La expresión (18) es una de las pruebas más utilizadas para comprobar la teoría. Se encuentra que si los datos experimentales de separación se representan gráficamente, con $p^2/\ln Q$ en ordenadas y p^4 en abscisas, la ecuación (18) queda en la forma

$$a \frac{p^2}{\ln Q} = b + p^4 \quad (20)$$

con lo que dichos puntos se sitúan sobre una recta. Este hecho es conocido y de ordinario se acepta siempre^{46, 50}. La ecuación¹⁸ representa otra de las excelentes concordancias cualitativas de la teoría fenomenológica.

De (18) se obtienen la presión correspondiente a la máxima separación "presión óptima" y también la separación máxima "factor máximo de separación". Sus expresiones son

$$\ln Q_{\max.} = a/2 \, b^{1/2} \quad p_{\text{ov.}} = b^{1/4} \quad (21)$$

En las líneas anteriores hemos intentado dejar bien patente el hecho de la perfecta concordancia cualitativa entre las predicciones teóricas y resultados experimentales, tanto en condiciones estacionarias como en las transitorias. Inmediatamente se ve que, de un estudio experimental de la separación estática, se obtienen a y b . Con ellos y con las (19), se tienen dos relaciones entre los H , K_c y K_d ; añadiendo un estudio de la separación en régimen no estacionario se puede obtener el valor de

$$H^2/\mu(K_c + K_d)$$

es decir la tercera relación experimental, que, junto a las dos anteriores permite la determinación de H , K_c y K_d .

La bibliografía registra gran número de intentos de comparación de estos aspectos cualitativos con la teoría. En general, las conclusiones que se obtienen del examen del resultado de dichos intentos no son por el momento demasiado claras. Pueden resumirse así:

- a) La expresión (18) para la separación estática es cualitativamente muy correcta.
- b) El problema del análisis transitorio de la operación en una columna no permite, en general, obtener conclusiones definitivas. La medida a tiempos bajos es difícil y poco precisa^{29, 35}, en ella se presentan las perturbaciones de falta de régimen en la instalación que hacen difícil obtener buenas medidas. Sin embargo, es esta precisamente la zona más interesante para la medida de la tercera relación.

$$H^2/\mu(K_c + K_d)$$

Los métodos de tranportes iniciales de Dickel³⁶, Morf³⁷, Clusius^{38, 39 y 40}, Madariaga²⁹, Madariaga y Mendía⁴¹, Rutherford⁴² y de Narten⁴³, aun cuando bastante elaborados, no han llegado hasta el momento a dar resultados coherentes de los que se pueda inferir un procedimiento claro de medida. Sobre este campo es deseable una mayor contribución experimental, a pesar de que, insistimos, las predicciones de todas las formulaciones parecen ser correctas.

3. Aspectos cuantitativos

Pasamos ahora a estudiar los aspectos cuantitativos en la relación teoría-experimento. Nos hemos referido a los resultados cualitativos de la teoría como aquellas predicciones que pueden obtenerse de ella sin utilizar ningún modelo molecular. La inclusión en la formulación del modelo molecular permite la resolución de (5) y de las integrales (2), (3) y (4). Aun cuando se han utilizado muchos modelos moleculares para este fin nos limitaremos a estudiar el modelo Lennard-Jones (12-6); el cual es lo suficientemente complejo para describir perfectamente las propiedades de mezclas binarias de isótopos de un gas monoatómico. El modelo de tres parámetros Buckingham (Exp-6) tratado por Savirón y col.²⁴ no introduce ninguna ventaja especial en el tratamiento de los datos de la columna.

El potencial Lennard-Jones (12-6) viene dado por

$$V(r) = 4 \varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (22)$$

y predice para los coeficientes de transporte del gas las expresiones¹²

$$\eta(T) = \eta_0 [T^{1/2} \Omega^{(2,2)*}(T_0^*)/T_0^{1/2} \Omega^{(2,2)*}(T_0^*)] \quad (23)$$

$$\lambda(T) = \lambda_0 [T^{1/2} \Omega^{(2,2)*}(T_0^*)/T_0^{1/2} \Omega^{(2,2)*}(T^*)] \quad (24)$$

$$D(T) = D_0 [T^{3/2} \Omega^{(1,1)*}(T_0^*)/T_0^{3/2} \Omega^{(1,1)*}(T^*)] \quad (25)$$

$$\alpha(T) = \alpha_0 [k_T^*(T^*)/k_T^*(T_0^*)] \quad (26)$$

en que, como siempre η , λ y D son la viscosidad, difusión ordinaria y coeficiente de conductividad, α es el factor de difusión térmica, T es la temperatura, las $\Omega^{(i,j)*}$ son integrales reducidas de colisión y k_T^* es la relación reducida de difusión térmica¹². Las magnitudes η_0 , λ_0 , D_0 y α_0 son usualmente los mejores datos experimentales disponibles de las propiedades de transporte a una cierta temperatura de referencia T_0 escogida generalmente como la de la pared fría de la columna T_1 .

La sustitución de (23) (26) en la expresión (5) conduce a las (14) a (16) y con ellas se obtienen las siguientes relaciones para los factores de forma^{20, 24}

$$h' = -6! (\ln x_0/f(t_0))^3 \int_1^{t_0} (\beta \Omega^{(2,2)}/\beta_1 \Omega^{(1,1)}) \gamma \frac{dt}{t} \quad (27)$$

$$k_c' = 9! (\ln x_0/f(t_0))^7 \int_1^{t_0} (\Omega^{(2,2)}/(\Omega^{(1,1)})) \gamma^2 dt \quad (28)$$

$$k_d' = (\ln x_0/f(t)) \int_1^{t_0} (t/x_0 \Omega^{(1,1)} \Omega^{(2,2)}) dt \quad (29)$$

A la vista de las anteriores expresiones y teniendo en cuenta (14), (15), (16), (27), (28) y (29) estamos en disposición de obtener con independencia de los datos experimentales, los valores de H , K_c y K_d a partir de la teoría. Los factores de forma para cada modelo molecular se obtienen de cualquiera de las tabulaciones^{44, 45} que para ellos registra la bibliografía. La comparación entre los coeficientes de transporte medidos y los calculados por este método proporciona una prueba de la validez de la teoría. A esta concordancia, si existe, nos referiremos en lo que sigue como concordancia cuantitativa.

Gran número de trabajos en difusión térmica se ocupan de este aspecto de la comparación⁴⁶. Uno de los problemas que se plantean en este campo es el de diseño de una instalación para separar, de una manera predeterminada, una pareja de isótopos. Para ello, sin entrar en problemas de optimización y análogos, es necesario conocer, a priori, el comportamiento de la instalación y ello requiere el conocimiento previo de H , K_c y K_d .

Una puesta a punto excelente puede encontrarse en Saxena y Raman³². En general los diversos investigadores reseñan separaciones mucho más bajas que las previstas. Medidas recientes y cuidadosas del comportamiento de la columna realizadas por Rutherford^{49, 50}, Müller⁴⁷, Raman⁴⁸ y otros sugieren que el comportamiento de la columna debe ser mejor del que generalmente se ha supuesto. Hay razones sin embargo por las que estos trabajos no constituyen todavía una prueba definitiva de la teoría. Los experimentos de Rutherford, por ejemplo, tratan con monóxido de carbono isotó-

picamente sustituido, sistema para el cual no existen datos para el factor de difusión térmica. Los resultados experimentales de Müller son comparados con un potencial totalmente inadecuado como es el modelo de la potencia inversa. El trabajo de Raman, reseñado, emplea únicamente separaciones estáticas con las que sólo pueden medirse dos de las tres relaciones necesarias para la obtención de los coeficientes de transporte. La conclusión general sobre estos aspectos, es por tanto, que falta todavía gran cantidad de trabajo experimental para llegar a conclusiones claras. De momento la teoría no predice con seguridad de manera cuantitativa el comportamiento de las instalaciones.

Esta situación unida al hecho de lo excelente de los acuerdos cualitativos hace el problema atrayente para su estudio. Por parte de varios investigadores se han propuesto formas de resolver las discrepancias de manera más o menos sofisticada. Por su interés las reseñaremos.

Los propios autores de la teoría fenomenológica Furry y Jones proponen la introducción de un coeficiente de remezcla parásita, K_d . Este término es experimentalmente no distinguible del K_c y tiene en cuenta las remezclas adicionales del gas por efecto de asimetría en el centrado de los tubos.

Saxena y Watson⁵¹, Clusius⁵² y Grove⁵³ han estudiado los efectos sobre la separación producidos por la introducción de los espaciadores que centran el cilindro interior (generalmente un hilo caldeado). Sus conclusiones no aportan ninguna solución concreta para las discrepancias observadas.

González y Savirón⁵⁴ han estudiado la influencia de la temperatura en la separación. Aunque observan una excelente concordancia cualitativa tampoco resuelven el problema de obtener las causas de las grandes discrepancias cuantitativas.

Barua y otros¹⁵, variando el número de espaciadores colocados a lo largo del hilo caliente, en columnas de este tipo, intentan un procedimiento de tarado para deducir los motivos de la discrepancia teoría-experimento. Tampoco en este caso las conclusiones aportan nada sustancialmente nuevo.

Moran y Watson⁵⁵, Clusius y Flubacher⁵⁶, Quintanilla¹⁶ y Huber⁵⁶, han empleado columnas de tubos concéntricos para, una vez taradas mediante un gas patrón, obtener resultados acordes con otros gases. El método, simple en principio, se basa en la utilización de los resultados de una teoría, la de Jensen⁵⁸, demasiado simplificada para que puedan ser usados con confianza.

4. Medida del factor de difusión térmica

De lo que acabamos de exponer, se desprende que de momento no está ni con mucho resuelto el problema del cálculo apriorístico de las constantes de la columna. Resulta entonces difícil, el diseñar instalaciones en condiciones prefijadas de operación. Aún con todo, éste no es el problema más importante de los que se plantean; existe otro que es el de la posibilidad de utilizar los datos de separación de la columna para la medida del factor de difusión térmica.

Indicaremos los métodos tradicionales de medida del factor α . La etapa simple, es decir dos bulbos mantenidos a temperaturas distintas, permite obtener directamente de la medida de la separación el factor α . El método tiene el inconveniente de que las separaciones son pequeñas y los errores de medida son en general altos. Una mejora del anterior es el "swing-separator" o "trennschaukel"^{56, 57}, combinación en serie de etapas simples. La separación crece potencialmente con el número de etapas de la serie y puede medirse con menor error. El método, por ser más complejo, tiene también más perturbaciones y la separación debe mantenerse en unos márgenes prudentes.

La posibilidad de utilizar la columna para la medida del factor de difusión térmica fue sugerida por Clusius³⁸. Las ventajas son evidentes, las separaciones son mayores y por tanto los errores de medida menores. Existe sin embargo el inconveniente, no pe-

queño, de que la constante α y su dependencia con la temperatura entran en la formulación de manera muy compleja.

A lo largo de este trabajo, se dedica especial atención a este problema, proponiendo un método para resolverlo.

III. Método operatorio

1. Introducción teórica

El propósito de esta Memoria ha sido ya brevemente enunciado. Vamos ahora a exponerlo detalladamente.

La ecuación (18) da para la separación estática la expresión

$$\ln Q = a p^2 / (b + p^4) \quad (18)$$

la presión óptima y el factor máximo de separación vienen dados por las expresiones

$$\ln Q_{\max} = \frac{a}{2 b^{1/2}} \quad p_{\text{op.}} = b^{1/4} \quad (21)$$

Utilizando las expresiones (18) y (13) puede escribirse la anterior en la forma

$$a = \frac{H L}{K_c} p^2 \quad b = \frac{K_d}{K_c} p^4 \quad (30)$$

que con las (21), (14), (15) y (16) y tras alguna simplificación conducen a

$$\ln Q_{\max} = \frac{\sqrt{70}}{20} \frac{\alpha_1 L}{r_1} \frac{h'}{\sqrt{k_c' \cdot k_d'}} \quad (31)$$

$$p_{\text{op.}}^2 = \sqrt{91} \frac{1}{r_1^3} \left(\frac{\eta D}{\rho} \right)_1 \left(\frac{k_d'}{k_c'} \right)^{1/2} \cdot p^2 \quad (32)$$

en las que, como siempre, los subíndices 1 se refieren a la pared fría.

La medida experimental de los $\ln Q_{\max}$, junto con el conocimiento de la combinación de factores de forma

$$h' / (k_c' \cdot k_d')^{1/2} \quad (33)$$

permitiría, en principio, el cálculo del factor α .

Ya hemos hecho mención de los intentos de Clusius y colaboradores para tratar de obtener de medidas de la separación, valores de α . Cuando se utiliza la teoría simplificada de Jensen⁵⁸ o su equivalente de Jones y Furry³⁰ para el caso de paredes planas infinitas, la combinación de factores de forma (33) toma el valor uno. Clusius postula entonces que el factor α puede escribirse en la forma

$$\ln Q_{\max} = F \cdot \alpha_1 \quad (34)$$

Para una columna y tarando con un gas de α conocida, deduce el valor de F , valor que utiliza posteriormente para deducir la constante de difusión térmica de otros gases.

La teoría del caso plano para la columna, no toma en cuenta la variación de los coeficientes del gas con la temperatura, ni el hecho, real, de la geometría cilíndrica de la instalación. Los factores de forma incluyen dentro de sí estos dos hechos: por un lado son correcciones de cilíndricidad, por otro su dependencia de r_1/r_2 y T_1/T_2 es distinta para cada modelo molecular. Un estudio detallado de la validez de la hipótesis

$$h'/(k_c' k_d')^{1/2} \simeq 1 \quad (35)$$

conduce a que tal suposición no es admisible, ni siquiera dentro del orden de magnitud de los errores experimentales. Debemos aceptar entonces

$$\frac{h'}{(k_c' \cdot k_d')^{1/2}} = f(r_1/r_2, T_1/T_2, \epsilon/k, \sigma) \quad (36)$$

si suponemos que el gas puede ser descrito por un potencial Lennard-Jones (12-6). En este caso, α depende de la interacción y podemos escribir, con Chapman⁵ o Kihara¹¹

$$\alpha = f(\epsilon/k) \quad (37)$$

para una pareja de isótopos de una mezcla binaria.

Escribiendo

$$\frac{\alpha h'}{(k_c' \cdot k_d')^{1/2}} = \Phi(\epsilon/k, T_1, T_2)$$

para una T_2 y r_1/r_2 fijos*, podemos poner la (31) en la forma

$$\ln Q_{\max}^{\text{Th.}} = 0.41883 \frac{L}{r_1} \Phi(\epsilon/k, T_1) \quad (38)$$

en que el superíndice Th. hace mención de que los factores de separación han sido obtenidos de las expresiones teóricas.

El estado actual de las comparaciones teoría-experimento no es, hemos dicho, suficientemente bueno para autorizarnos a tomar como $Q_{\max}^{\text{Th.}}$ el obtenido de medidas en la columna. Podemos sin embargo ensayar la posibilidad

$$\ln Q_{\max}^{\text{Exp.}} = \overline{m} \ln Q_{\max}^{\text{Th.}} \quad (39)$$

en que m es una constante que puede ser determinada por tarado con un gas de interacción bien conocida.

El estudio de la validez de la introducción de la constante m será orientado en el sentido de establecer que no depende de la interacción ni de las temperaturas T_1 y T_2 de la columna. El ser dicha constante independiente del gas y de las temperaturas de la instalación nos autorizará a considerarla como constante geométrica. Hecho este estudio y pudiendo asegurar que tal cosa ocurre, al menos dentro de márgenes razonables de error experimental, la expresión (39) nos servirá para determinar directamente la interacción de medidas de la separación máxima en la instalación.

* La expresión de α en las aproximaciones de Chapman y Kihara no contiene σ para mezclas de isótopos.

La segunda de las relaciones (32), nos dará oportunidad de poner a punto una forma análoga de tarado. Expresando (32) en función de los coeficientes de transporte se obtiene:

$$p_{\text{op.}}^2 = \frac{72 \cdot \sqrt{70}}{g} \cdot \frac{1}{r_1^3} \left(\frac{\eta D p^2}{\rho} \right)_1 \left(\frac{k_d'}{k_c'} \right)^{1/2} \quad (40)$$

Las expresiones de los coeficientes de transporte son

$$\eta = 266.93 \frac{\sqrt{M \cdot T}}{\sigma_2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \cdot 10^{-7} \quad D = 2.628 \frac{\sqrt{T^3/M}}{p \sigma_2 \Omega^{(1,1)*}(T^*)} \cdot 10^{-3} \quad (41)$$

en que M es la masa molecular de la mezcla, σ el diámetro de interacción y las $\Omega^{(1,1)*}$ las integrales reducidas de colisión correspondientes al modelo molecular adoptado¹², en este caso el Lennard-Jones (12-6).

Sustituyendo (41) en (40) se obtiene

$$p_{\text{op.}}^{\text{Th.}} = 3.5389 \cdot \frac{10^{-6} T_1^3}{r_1^3} \frac{1}{M} \frac{1}{\sigma^4} \Psi(\epsilon/k, T_1, T_2) \quad (42)$$

con

$$\Psi(\epsilon/k, T_1, T_2) = \frac{(k_d'/k_c')^{1/2}}{\Omega_1^{(2,2)} \Omega_1^{(1,1)}} \quad (43)$$

Tampoco ahora podemos tomar como $p_{\text{op.}}^{\text{Th.}}$ el valor deducido del experimento. Hagamos como en (39):

$$p_{\text{op.}}^{\text{Exp.}} = \bar{p}^2 p_{\text{op.}}^{\text{Th.}} \quad (44)$$

Las mismas consideraciones de antes siguen siendo válidas, mediante un adecuado conjunto de experiencias puede llegarse a determinar hasta qué límites \bar{p}^2 es independiente de la interacción y de T_1 y T_2 , es decir hasta qué límites \bar{p}^2 puede ser considerada como una constante geométrica. Sabremos entonces hasta qué punto el conocimiento de ϵ/k , $p_{\text{op.}}^{\text{Exp.}}$ y de las demás magnitudes que intervienen en (42), permite la obtención de los diámetros moleculares σ de distintos gases. Y aún cuando este procedimiento, como tal, no fuera aceptable, los resultados obtenidos serán un test serio y una nueva contribución experimental que ponga en claro la relación teoría-experimento.

2. Montaje experimental

La instalación de difusión térmica es, básicamente, una columna de tipo Clusius-Dickel de tubos concéntricos y con las siguientes características geométricas, Fig. 1.

Longitud	1490 mm.
Diámetro exterior del tubo interno	12,0 mm.
Diámetro interior del tubo externo	27,4 mm.
Material	Vidrio Pyrex

Los líquidos orgánicos empleados en la calefacción han sido

Ortodiclorobenceno	$T_2 = 452^\circ\text{K}$
Quinoleína	$T_2 = 511^\circ\text{K}$

La refrigeración para la pared interior, temperatura T_1 , se consigue mediante una circulación de agua filtrada en circuito cerrado desde un depósito termostatzado con un margen de 0.1°C . El depósito termostatzado contiene unos 25 litros de agua, la temperatura T_1 se toma algo más alta que la ambiente y el calor tomado de la instalación se elimina mediante serpentines de refrigeración.

El tubo de calefacción está dotado de un arrollamiento de cinta de Microthal sobre el calorífugo para evitar pérdidas de calor. Por ser tóxicos los vapores de los líquidos empleados en la calefacción, sobre todo los de quinoleína, el flujo al exterior se impide mediante una columna de absorción de carbón activo y un burbujeo sobre sulfúrico.

La instalación está dotada de un sistema convencional de alto vacío en Pyrex; las llaves cierran con grasa Apiezon-L. Para evitar el reblandecimiento de los cierres, debido a la alta temperatura producida por la calefacción, se han instalado arrollamientos de tubo fino de plomo, refrigerados por agua, sobre las llaves de toma de muestra. La calidad de los componentes de la instalación hace suficiente utilizar un comprobador Tesla, para el control del vacío. En última instancia el análisis espectrométrico, repetido sobre cada serie de medidas, es utilizado como comprobación de la estanqueidad de la instalación.

El manejo, purificación y trasvase de los gases se realiza sobre pipetas, desgasificadas a alta temperatura, de carbón activo, enfriadas con Nitrógeno líquido o sólido según la temperatura que se desee alcanzar.

La instalación está dotada de automatismos de corte de energía controlados por el flujo de agua de refrigeración. El tiempo de equilibrio de la columna, alrededor de una hora y media, aconseja realizar operaciones de más de tres horas. Los automatismos aseguran que cada muestra está en equilibrio.

Los gases utilizados Neón, Argón, Kriptón y Xenon han sido suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno. Todos ellos son de pureza espectroscópica. Trazas de otros gases nobles son eliminadas utilizando la propia columna como separador.

Las abundancias naturales de los diversos isótopos de estos gases se dan en la Tabla XVII.

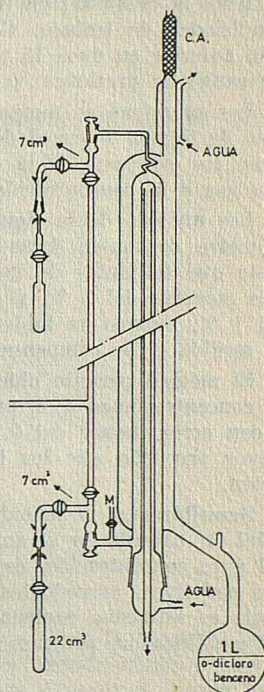


FIG. 1. — Columna de difusión térmica

TABLA XVII

ABUNDANCIAS ISOTÓPICAS NATURALES DE LOS GASES UTILIZADOS

^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne					
90.92	0.257	8.82					
^{36}Ar	^{38}Ar	^{40}Ar					
0.337	0.063	99.6					
^{78}Kr	^{80}Kr	^{82}Kr	^{83}Kr	^{84}Kr	^{86}Kr		
0.35	2.27	11.56	11.55	56.9	17.37		
^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe
0.096	0.090	1.92	26.44	4.08	21.18	26.86	10.44

3. Métodos de medida y análisis

La expresión (18) permite aproximar el orden de presiones en el que la instalación va a tener la máxima separación. Conocido el valor aproximado de la presión óptima se llena la columna, en frío, a una presión que la supere en unos 100 mmHg. en las condiciones de trabajo. Cada operación de equilibrio se realiza disminuyendo la presión anterior en unos 15 mmHg. de manera que con doce a quince operaciones se abarca un rango de presiones en el que queda comprendida la correspondiente a p_{op} .

Las muestras se toman simultáneamente en ambos extremos de la columna. El exceso de tiempo sobre el de equilibrio asegura que, los pequeños tubos de conexión que unen los extremos de la columna a la toma de muestras propiamente dicha, se hallen con gas a la concentración de equilibrio.

Los análisis de la riqueza isotópica de cada muestra se han realizado en un espectrómetro de masas Atlas-Mat CH-4, de sector magnético y con registro sobre papel. Dado que bastantes de los isótopos presentes en las mezclas elegidas tienen abundancias menores del 1 %, y que para éstos el espectrómetro las da con errores del orden del 1 %, cuando se miden por el método convencional, hemos escogido como método de medida el de compensación.

El método permite obtener la relación de alturas, o lo que es lo mismo la relación de concentraciones c_k/c_i para una pareja de isótopos determinada, con una sola medida y con error menor del 0,1 %. De esta manera el cálculo de Q^{exp} , puede hacerse con mayor precisión que los límites marcados por la reproducibilidad de la propia instalación.

Describiremos el método⁵⁹. El espectrómetro utiliza un único colector de iones. La señal de entrada en el amplificador, para el isótopo más abundante, que es proporcional a su concentración, es compensada (hecha cero) mediante la superposición de x voltios negativos, procedentes de una fuente auxiliar de potencial. El isótopo menos abundante es asimismo compensado por un potencial $p.x$. Si es R la resistencia de entrada del amplificador, podemos escribir

$$I_a \cdot R - x = 0$$

$$I_e \cdot R - p x = 0$$

con I_a e I_e intensidades de corriente iónica para los isótopos abundante y escaso respectivamente. Se tiene entonces para la relación de concentraciones

$$\frac{C_a}{C_e} = \frac{I_a}{I_e} = \frac{1}{p}$$

La lectura de las primeras cifras de p se hace directamente en un "decapot", las restantes se leen sobre el registrador por la técnica descrita en ref. 59. La gran ventaja del método es que permite aumentar de 10 a 30 veces la sensibilidad de medida con la consiguiente disminución de errores.

4. Resultados experimentales

Los gases escogidos para nuestro trabajo son la serie de gases nobles Neón, Argón, Kriptón y Xenón. Con ellos se han realizado medidas estáticas de separación a las temperaturas de pared caliente del ortodichlorobenceno y quinoleína y varias temperaturas de la pared fría. Cada serie ha sido cuidadosamente realizada y consta de un número de puntos suficientemente alto.

El factor de separación Q y la presión están relacionados por

$$\ln Q = \frac{a p^2}{b + p^4} \quad (18)$$

de la cual, por un oportuno ajuste, se pueden deducir las constantes a y b . Cuando (18) se pone en la forma

$$a p^2 / \ln Q = b + p^4 \quad (20)$$

y se representan $x = p^4$, $y = p^2 / \ln Q$ los puntos experimentales deben situarse sobre una recta de la cual es sencillo determinar a y b .

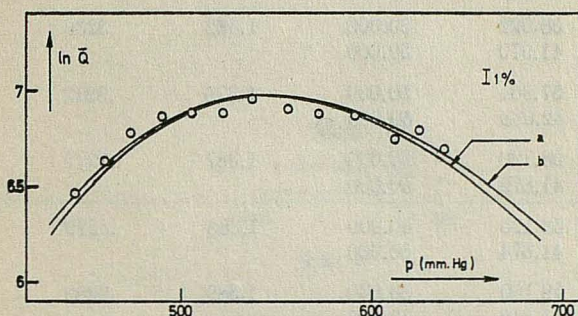


Fig. 2. — Ajuste por mínimos cuadrados lineal b y no lineal a de datos típicos de separación estática

El método elegido para el ajuste es el de mínimos cuadrados sobre la ecuación (20). Aparentemente se plantea un problema al tratar de utilizar el método anterior de reducción de datos. Los puntos de baja presión, importantes para calcular b , tienen menos peso en el ajuste que los de alta presión. Parece entonces que la magnitud b habrá de venir afectada de gran error. Podría pensarse que sería preferible utilizar la propia expresión (18) para el ajuste. Se han tratado todas las series de datos por los dos procedimientos y la calidad del ajuste de (20) es lo suficientemente buena para no encontrar diferencias apreciables, Fig. 2.

Ambos métodos de reducción se han programado en un computador IBM 1620. Los resultados tabulados son los del método lineal. La bibliografía⁴² señala recientemente que existen diferencias entre los dos métodos. No obstante estas diferencias no son típicas y son debidas exclusivamente a la mayor dispersión de las medidas.

El programa calcula los valores de a , b , la presión óptima, el $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Exp.}}$ y el $\ln Q$ como función de la presión p . Las magnitudes citadas van acompañadas de sus correspondientes errores probables.

Todos los resultados obtenidos se han representado gráficamente, Figs. 3 a 18. Aún a pesar de las pequeñas separaciones obtenidas, decrecientes con la masa molecular, puede observarse el perfecto ajuste de los datos experimentales sobre la ecuación (18).

TABLA I

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO					
NEON					
$T_1 = 290$					
$T_2 = 452$					
<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	57.908	50.000	1.375	.3190	6.6997
639.	42.091	50.000			
	58.029	50.000	1.382	.3239	6.8032
626.	41.970	50.000			
	57.961	50.000	1.378	.3212	6.7454
613.	42.038	50.000			
	58.120	50.000	1.387	.3277	6.8821
592.	41.879	50.000			
	58.125	50.000	1.388	.3279	6.8866
573.	41.874	50.000			
	58.150	50.000	1.389	.3289	6.9078
557.	41.849	50.000			
	58.218	50.000	1.393	.3317	6.9666
539.	41.781	50.000			
	58.129	50.000	1.388	.3280	6.8896
523.	41.870	50.000			
	58.111	50.000	1.387	.3273	6.8745
507.	41.888	50.000			
	58.106	50.000	1.387	.3271	6.8700
491.	41.893	50.000			
	58.007	50.000	1.381	.3230	6.7850
475.	41.992	50.000			
	57.834	50.000	1.371	.3159	6.6355
461.	42.165	50.000			
	57.630	50.000	1.360	.3076	6.4602
446.	42.369	50.000			

$A = 7.2352 \pm .0516$ $B = .2686 \pm .0040$ $PO2/LN(QM) = .074260$
 $PO = 547. \pm 2.$ $LN(QM) = 6.9796 \pm .1028$

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

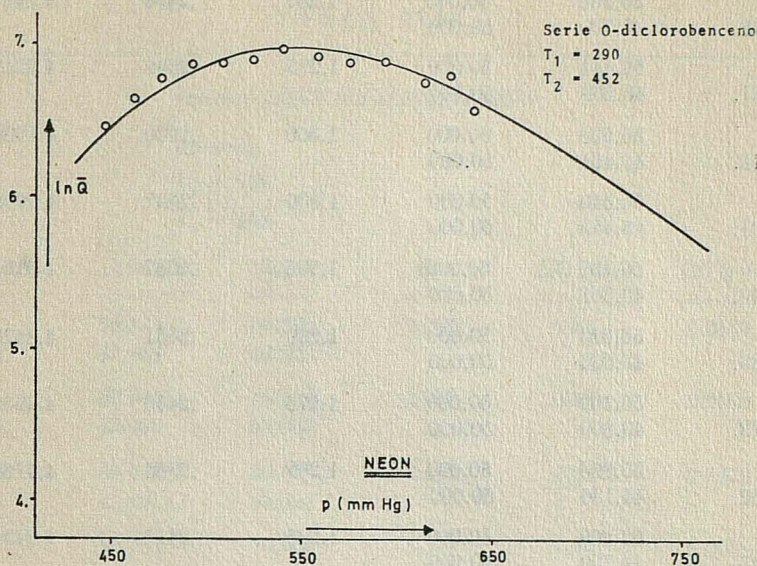


FIG. 3

TABLA II

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

ARGON

$T_1 = 290$

$T_2 = 452$

P	Alto	Bajo	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
360.	54.063	50.000	1.176	.1628	3.0947
	45.936	50.000			
349.	54.291	50.000	1.187	.1721	3.2699
	45.708	50.000			
339.	54.454	50.000	1.195	.1786	3.3943
	35.545	50.000			
328.	54.703	50.000	1.207	.1887	3.5856
	45.296	50.000			
315.	54.944	50.000	1.219	.1984	3.7703
	45.055	50.000			
302.	55.223	50.000	1.233	.2096	3.9841
	44.776	50.000			
280.	55.713	50.000	1.258	.2295	4.3609
	44.286	50.000			
264.	56.036	50.000	1.274	.2426	4.6100
	43.963	50.000			

	56.209	50.000	1.283	.2496	4.7437
248.	43.790	50.000			
	56.444	50.000	1.295	.2592	4.9249
231.	43.555	50.000			
	56.538	50.000	1.300	.2630	4.9980
215.	43.461	50.000			
	56.540	50.000	1.300	.2631	4.9995
204.	43.459	50.000			
	56.432	50.000	1.295	.2587	4.9161
193.	43.567	50.000			
	56.343	50.000	1.290	.2551	4.8470
183.	43.656	50.000			
	56.109	50.000	1.278	.2456	4.6665
172.	43.890	50.000			
	55.863	50.000	1.265	.2356	4.4768
162.	44.136	50.000			
	55.269	50.000	1.235	.2115	4.0195
147.	44.730	50.000			

$$A = .7792 \pm .0010 \quad B = .0059 \pm .0000 \quad PO2/LN(QM) = .015304$$

$$PO = 211. \pm . \quad LN(QM) = 5.0455 \pm .0243$$

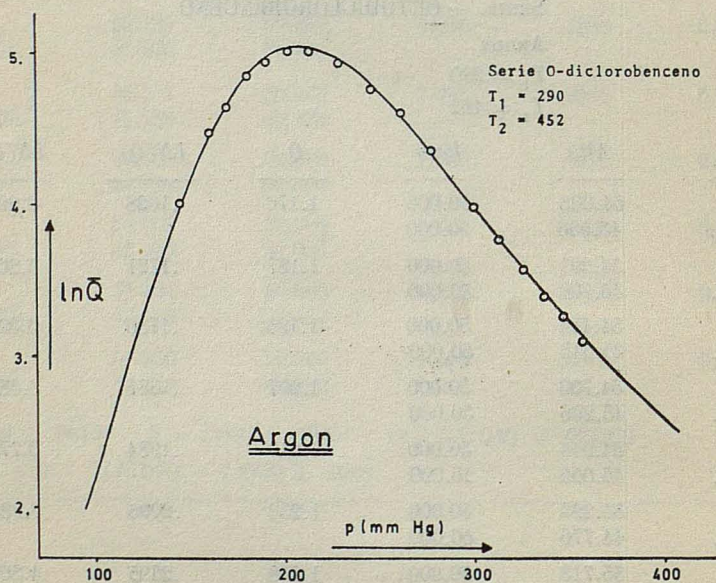


FIG. 4

TABLA III

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

KRIPTON

 $T_1 = 290$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	52.134	50.000	1.089	.0854	2.3639
183.	47.865	50.000			
	52.344	50.000	1.098	.0938	2.5966
173.	47.655	50.000			
	52.548	50.000	1.107	.1020	2.8224
162.	47.451	50.000			
	52.711	50.000	1.114	.1085	3.0041
152.	47.288	50.000			
	52.905	50.000	1.123	.1163	3.2192
140.	47.094	50.000			
	53.034	50.000	1.129	.1215	3.3617
130.	46.965	50.000			
	53.093	50.000	1.131	.1238	3.4278
120.	46.906	50.000			
	53.139	50.000	1.134	.1257	3.4791
110.	46.860	50.000			
	53.016	50.000	1.128	.1208	3.3421
99.	46.983	50.000			
	52.299	50.000	1.096	.0920	2.5462
74.	47.700	50.000			
	51.477	50.000	1.060	.0591	1.6355
55.	48.522	50.000			

$$A = .1586 \pm .0006 \quad B = .0005 \pm .0000 \quad PO2/LN(QM) = .006428$$

$$PO = 114. \pm . \quad LN(MQ) = 3.5133 \pm .0410$$

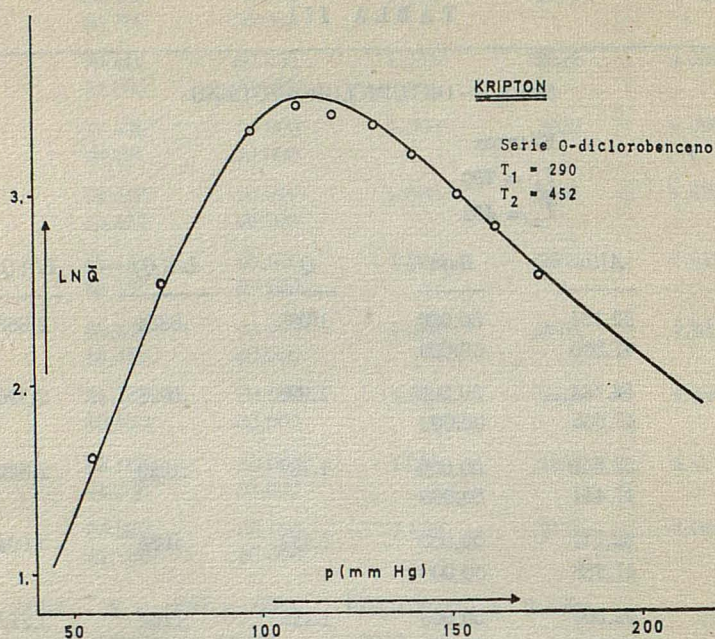


FIG. 5

TABLA IV

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

XENON

$T_1 = 290$

$T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	50.893	50.000	1.036	.0357	1.1798
123.	49.106	50.000			
	51.030	50.000	1.042	.0412	1.3608
113.	48.969	50.000			
	51.069	50.000	1.043	.0427	1.4114
103.	48.930	50.000			
	51.323	50.000	1.054	.0529	1.7480
91.	48.676	50.000			

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

	51.465	50.000	1.060	.0586	1.9353
81.	48.534	50.000			
	51.531	50.000	1.063	.0612	2.0223
70.	48.468	50.000			
	51.526	50.000	1.063	.0610	2.0161
60.	48.473	50.000			
	51.307	50.000	1.053	.0523	1.7261
50.	48.692	50.000			
	51.040	50.000	1.042	.0416	1.3735
40.	48.959	50.000			

$A = .0336 \pm .0004$ $B = .0000 \pm .0000$ $P02/LN(QM) = .004078$
 $P0 = 69. \pm 1.$ $LN(QM) = 2.0306 \pm .1046$

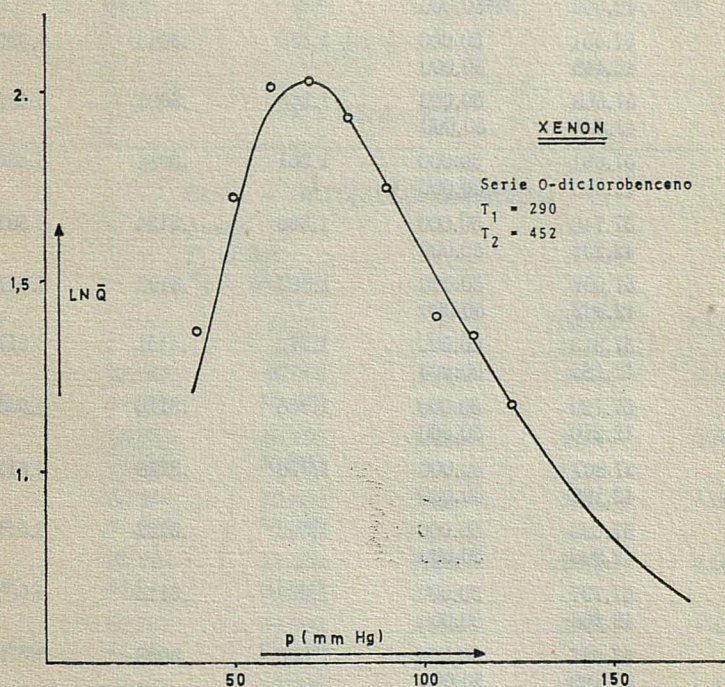


FIG. 6

T A B L A V

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

NEON

 $T_1 = 304$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	57.272	50.000	1.340	.2929	6.1523
479.	42.727	50.000			
	57.396	50.000	1.347	.2980	6.2585
490.	42.603	50.000			
	57.567	50.000	1.356	.3050	6.4061
500.	42.432	50.000			
	57.457	50.000	1.350	.3005	6.3115
509.	42.542	50.000			
	57.630	50.000	1.360	.3076	6.4602
520.	42.369	50.000			
	57.551	50.000	1.355	.3043	6.3922
531.	42.448	50.000			
	57.668	50.000	1.263	.3091	6.4926
542.	42.331	50.000			
	57.661	50.000	1.361	.3088	6.4864
554.	42.338	50.000			
	57.748	50.000	1.366	.3124	6.5619
568.	42.251	50.000			
	57.697	50.000	1.363	.3103	6.5173
579.	42.302	50.000			
	57.813	50.000	1.370	.3151	6.6171
591.	42.186	50.000			
	57.729	50.000	1.365	.3116	6.5450
603.	42.270	50.000			
	57.807	50.000	1.370	.3148	6.6125
610.	42.192	50.000			
	57.693	50.000	1.363	.3102	6.5142
621.	42.306	50.000			
	57.797	50.000	1.369	.3144	6.6033
635.	42.202	50.000			
	57.537	50.000	1.355	.3038	6.3798
648.	42.462	50.000			
	57.558	50.000	1.356	.3046	6.3984
660.	42.441	50.000			

$$A = 7.7370 \pm .0661$$

$$B = .3447 \pm .0059$$

$$PO2/LN(QM) = .089116$$

$$PO = 582. \pm 2.$$

$$LN(QM) = 6.5885 \pm 1130$$

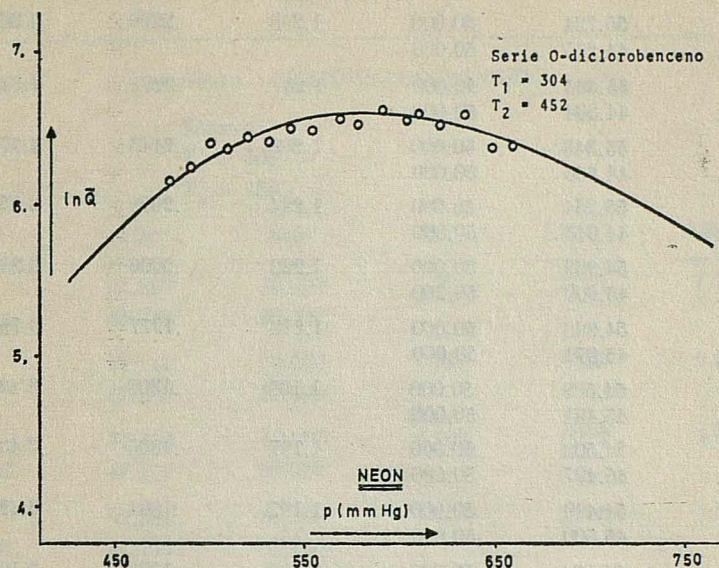


FIG. 7

TABLA VI

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

ARGON

 $T_1 = 304$ $T_2 = 452$

P	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
	55.068	50.000	1.225	.2034	3.8651
165.	44.931	50.000			
	55.231	50.000	1.223	.2100	3.9903
175.	44.768	50.000			
	55.269	50.000	1.235	.2115	4.0195
186.	44.730	50.000			
	55.758	50.000	1.260	.2313	4.3956
196.	44.241	50.000			
	55.791	50.000	1.262	.2326	4.4212
205.	44.208	50.000			
	55.964	50.000	1.270	.2397	4.5547
213.	44.035	50.000			
	55.900	50.000	1.267	.2371	4.5053
225.	44.099	50.000			
	55.797	50.000	1.262	.2329	4.4257
237.	44.202	50.000			

	55.724	50.000	1.258	.2299	4.3699
248.	44.275	50.000			
	55.695	50.000	1.257	.2288	4.3473
264.	44.304	50.000			
	55.343	50.000	1.239	.2145	4.0763
278.	44.656	50.000			
	55.054	50.000	1.224	.2028	3.8543
290.	44.945	50.000			
	54.999	50.000	1.222	.2006	3.8123
303.	45.000	50.000			
	54.928	50.000	1.218	.1977	3.7579
312.	45.071	50.000			
	54.508	50.000	1.198	.1808	3.4355
324.	45.491	50.000			
	54.502	50.000	1.197	.1805	3.4308
332.	45.497	50.000			
	54.499	50.000	1.197	.1804	3.4292
340.	45.500	50.000			
	54.174	50.000	1.182	.1673	3.1801
364.	45.825	50.000			

$$A = .8205 \pm .0076 \quad B = .0084 \pm .0002 \quad P02/LN(QM) = .020663$$

$$P0 = 230. \pm 2. \quad LN(QM) = 4.4559 \pm .1196$$

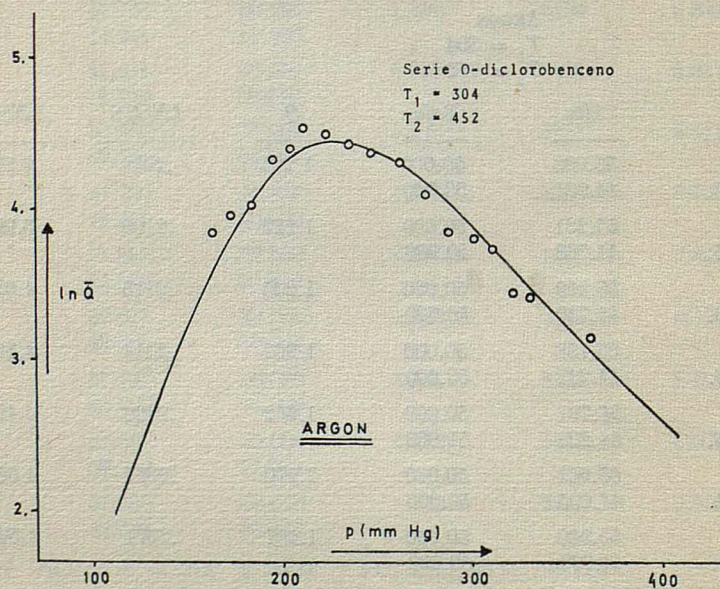


FIG. 8

TABLA VII

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

KRIPTON

 $T_1 = 304$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	51.620	50.000	1.067	.0648	1.7942
65.	48.379	50.000			
	52.111	50.000	1.088	.0845	2.2285
77.	47.888	50.000			
	52.428	50.000	1.102	.0972	2.6896
86.	47.571	50.000			
	52.754	50.000	1.116	.1102	3.0513
101.	47.245	50.000			
	52.856	50.000	1.121	.1143	3.1650
111.	47.143	50.000			
	52.905	50.000	1.123	.1163	3.2192
127.	47.094	50.000			
	52.799	50.000	1.118	.1120	3.1008
141.	47.200	50.000			
	52.635	50.000	1.111	.1055	2.9196
152.	47.364	50.000			
	52.509	50.000	1.105	.1004	2.7799
162.	47.490	50.000			
	52.342	50.000	1.098	.0937	2.5941
172.	47.657	50.000			
	52.153	50.000	1.090	.0861	2.3842
182.	47.846	50.000			
	52.036	50.000	1.084	.0814	2.2544
193.	47.963	50.000			
	51.923	50.000	1.080	.0769	2.1292
203.	48.076	50.000			

 $A = .1689 \pm .0010$ $B = .0006 \pm .0000$ $PO2/LN(QM) = .007992$ $PO = 122. \pm .$ $LN(QM) = 3.2506 \pm .0629$

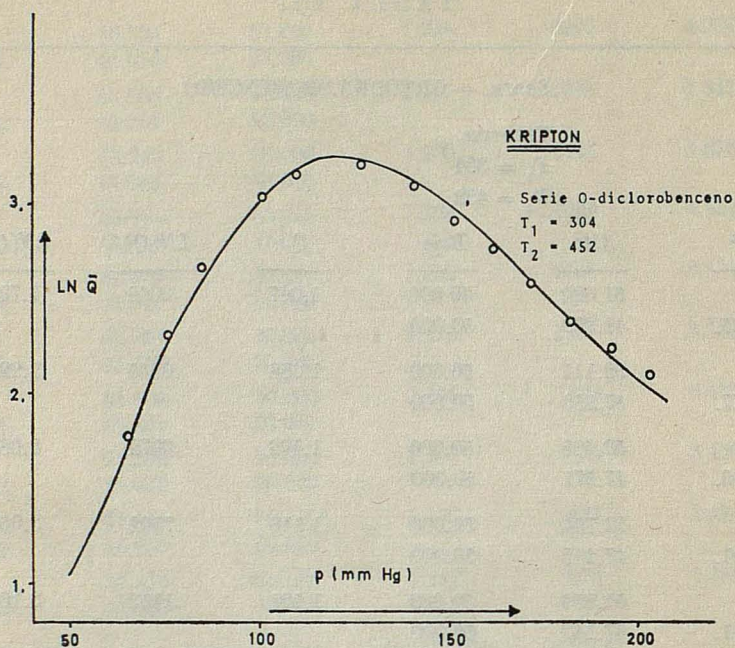


FIG. 9

TABLA VIII

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

XENON

 $T_1 = 304$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	50.497	50.000	1.020	.0199	.6567
177.	49.502	50.000			
	50.531	50.000	1.021	.0212	.7019
166.	49.468	50.000			
	50.746	50.000	1.030	.0298	.9850
144.	49.253	50.000			
	50.809	50.000	1.032	.0323	1.0682
134.	49.190	50.000			
	50.905	50.000	1.036	.0362	1.1957
124.	49.094	50.000			
	51.042	50.000	1.042	.0417	1.3766
114.	48.957	50.000			
	51.181	50.000	1.048	.0472	1.5597
103.	48.818	50.000			

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

	51.290	50.000	1.053	.0516	1.7042
93.	48.709	50.000			
	51.371	50.000	1.056	.0548	1.8106
87.	48.628	50.000			
	51.423	50.000	1.058	.0569	1.8792
81.	48.576	50.000			
	51.472	50.000	1.060	.0589	1.9446
75.	48.527	50.000			
	51.444	50.000	1.059	.0577	1.9073
67.	48.555	50.000			
	51.383	50.000	1.056	.0553	1.8262
61.	48.616	50.000			
	51.259	50.000	1.051	.0504	1.6634
54.	48.740	50.000			
	51.028	50.000	1.042	.0411	1.3576
45.	48.971	50.000			

$A = .0360 \pm .0002$ $B = .000 \pm .0000$ $P02/LN(QM) = .004756$
 $P0 = 73. \pm 1.$ $LN(QM) = 1.9477 \pm .1016$

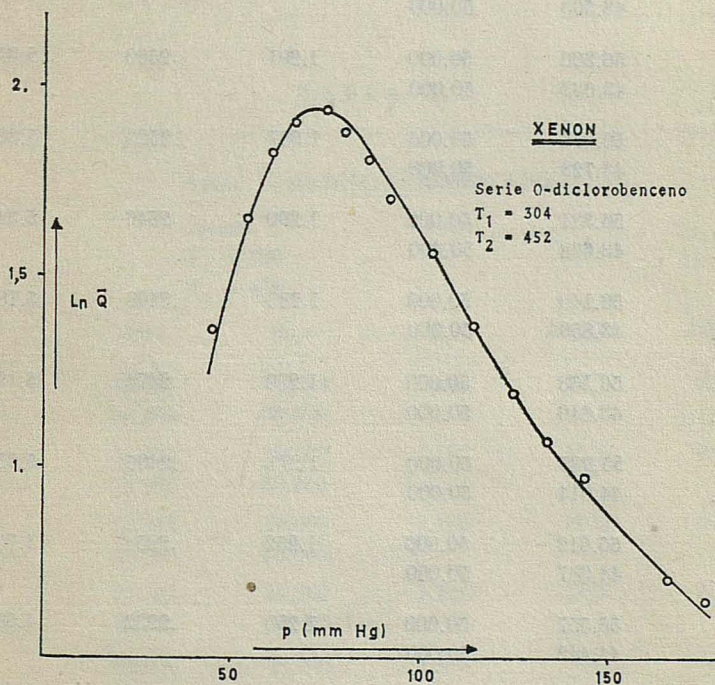


FIG. 10

TABLA IX

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

NEON

 $T_1 = 304$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	56.109	50.000	1.278	.2456	5.1577
803.	43.890	50.000			
	56.126	50.000	1.279	.2463	5.1725
787.	43.873	50.000			
	56.373	50.000	1.292	.2563	5.3832
696.	43.626	50.000			
	56.314	50.000	1.289	.2539	5.3328
682.	43.685	50.000			
	56.436	50.000	1.295	.2588	5.4368
667.	43.563	50.000			
	56.366	50.000	1.291	.2560	5.3767
650.	43.633	50.000			
	56.276	50.000	1.287	.2523	5.3002
631.	43.723	50.000			
	56.331	50.000	1.290	.2546	5.3474
611.	43.668	50.000			
	56.140	50.000	1.280	.2468	5.1840
581.	43.859	50.000			
	56.153	50.000	1.280	.2474	5.1955
560.	43.846	50.000			
	55.985	50.000	1.271	.2405	5.0523
542.	44.014	50.000			
	55.612	50.000	1.252	.2254	4.7346
519.	44.387	50.000			
	55.557	50.000	1.250	.2232	4.6876
502.	44.442	50.000			

$$A = 8.5045 \pm .0695 \quad B = .6130 \pm .0101 \quad PO2/LN(QM) = .144167$$

$$PO = 672. \pm 2. \quad LN(QM) = 5.4309 \pm .0894$$

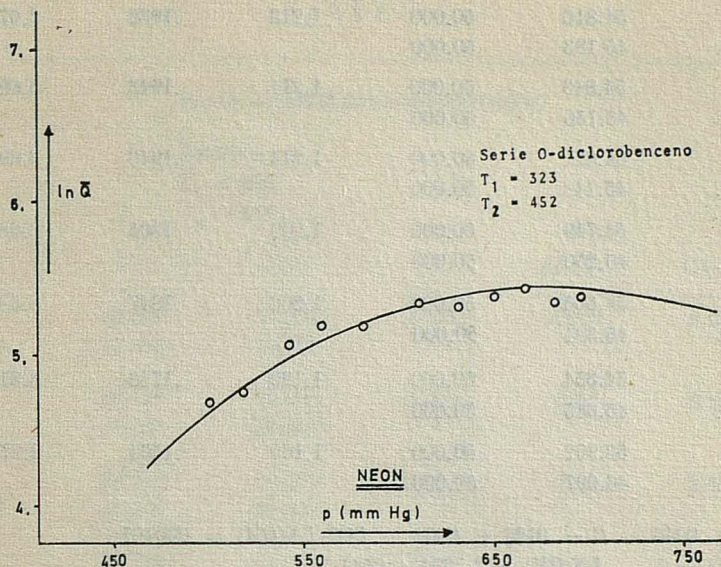


FIG. 11

TABLA X

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

ARGON

 $T_1 = 323$ $T_2 = 452$

P	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
	53.761	50.000	1.162	.1507	2.8641
375.	46.238	50.000			
	54.033	50.000	1.175	.1616	3.0721
359.	45.966	50.000			
	54.243	50.000	1.185	.1701	3.2331
345.	45.756	50.000			
	54.331	50.000	1.189	.1737	3.3003
331.	45.668	50.000			
	54.574	50.000	1.201	.1834	3.4862
345.	45.425	50.000			
	54.656	50.000	1.205	.1868	3.5494
298.	45.343	50.000			

	54.816	50.000	1.213	.1932	3.6719
280.	45.183	50.000			
	54.843	50.000	1.214	.1943	3.6923
262.	45.156	50.000			
	54.851	50.000	1.214	.1946	3.6985
246.	45.148	50.000			
	54.749	50.000	1.209	.1905	3.6202
227.	45.250	50.000			
	54.605	50.000	1.202	.1847	3.5099
211.	45.394	50.000			
	54.354	50.000	1.190	.1746	3.3178
192.	45.645	50.000			
	53.902	50.000	1.169	.1564	2.9717
173.	46.097	50.000			

$$A = .8551 \pm .0046 \quad B = .0128 \pm .0002 \quad PO2/LN(QM) = .030107$$

$$PO = 255. \pm 1. \quad LN(QM) = 3.7684 \pm .0541$$

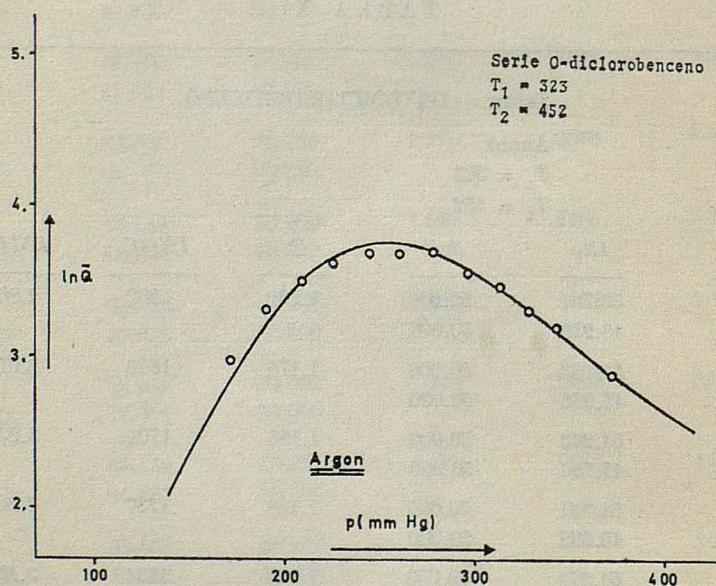


FIG. 12

TABLA XI

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

KRIPTON

 $T_1 = 323$ $T_2 = 452$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	52.031	50.000	1.084	.0813	2.2493
200.	47.968	50.000			
	52.178	50.000	1.091	.0871	2.4121
187.	47.821	50.000			
	52.319	50.000	1.097	.0928	2.5689
172.	47.680	50.000			
	52.412	50.000	1.101	.0965	2.6721
159.	47.587	50.000			
	52.485	50.000	1.104	.0994	2.7523
143.	47.514	50.000			
	52.426	50.000	1.102	.0971	2.6871
127.	47.753	50.000			
	52.299	50.000	1.096	.0920	2.5462
112.	47.700	50.000			
	52.019	50.000	1.084	.0808	2.2366
97.	47.980	50.000			
	51.672	50.000	1.069	.0669	1.8511
83.	48.327	50.000			
	51.286	50.000	1.052	.0514	1.4235
71.	48.713	50.000			
	50.915	50.000	1.037	.0366	1.0131
59.	49.084	50.000			

$A = .1909 \pm .0013$ $B = .0011 \pm .0000$ $PO2/LN(QM) = .011977$
 $PO = 139. \pm .$ $LN(QM) = 2.8234 \pm .0480$

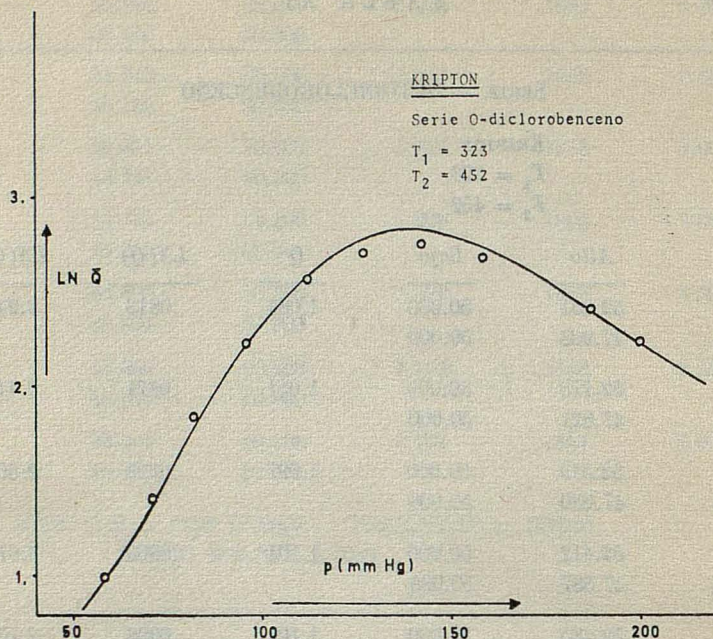


FIG. 13

TABLA XII

SERIE. — ORTODICLOROBENCENO

XENON

 $T_2 = 452$ $T_1 = 323$

P	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	Q	$\text{LN}(Q)$	$\text{LN}(Q)R$
131.	50.859	50.000	1.035	.0344	1.1352
	49.140	50.000			
120.	50.992	50.000	1.040	.0397	1.3101
	49.007	50.000			
110.	51.085	50.000	1.044	.0434	1.4336
	48.914	50.000			
98.	51.174	50.000	1.048	.0469	1.5503
	48.825	50.000			

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

	51.264	50.000	1.051	.0505	1.6697
85.	48.735	50.000			
	51.221	50.000	1.050	.0488	1.6132
73.	48.778	50.000			
	51.114	50.000	1.445	.0445	1.4714
62.	48.885	50.000			
	50.898	50.000	1.036	.0359	1.1862
52.	49.101	50.000			
	50.666	50.000	1.027	.0266	.8791
42.	49.333	50.000			

$A = .0390 \pm .0002$ $B = .0001 \pm .0000$ $PO2/LN(QM) = 006821$
 $PO = 81. \pm .$ $LN(QM) = 1.6913 \pm 0276$

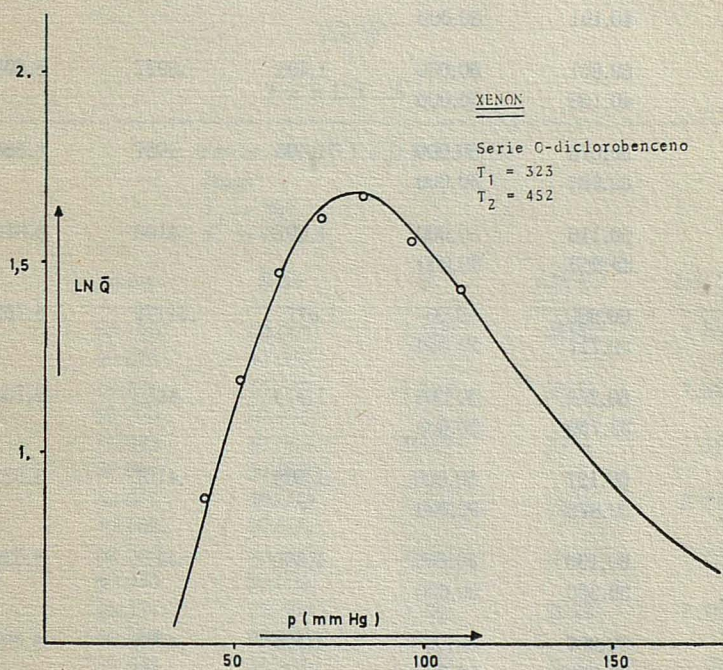


FIG. 14

TABLA XIII

SERIE. — QUINOLEINA

NEON

 $T_1 = 298$ $T_2 = 511$

<i>P</i>	<i>Alto</i>	<i>Bajo</i>	<i>Q</i>	<i>LN(Q)</i>	<i>LN(Q)R</i>
	59.153	50.000	1.448	.3703	7.7767
763.	40.846	50.000			
	59.402	50.000	1.463	.3806	7.9931
740.	40.597	50.000			
	59.613	50.000	1.476	.3894	8.1774
720.	40.386	50.000			
	59.808	50.000	1.488	.3975	8.3475
698.	40.191	50.000			
	59.861	50.000	1.491	.3997	8.3940
677.	40.138	50.000			
	60.078	50.000	1.405	.4087	8.5832
663.	39.921	50.000			
	60.116	50.000	1.507	.4103	8.6167
646.	39.883	50.000			
	60.282	50.00	1.517	.44172	8.7624
631.	39.717	50.000			
	60.249	50.000	1.515	.4158	8.7334
611.	39.750	50.000			
	60.127	50.000	1.508	.4107	8.6264
593.	39.872	50.000			
	60.133	50.000	1.508	.4110	8.6320
574.	39.866	50.000			
	60.097	50.000	1.506	.4095	8.5999
554.	39.902	50.000			

$$A = 10.8588 \pm .0497 \quad B = .3885 \pm .0046 \quad PO2/LN(QM) = .071571$$

$$PO = 600. \quad \pm 1. \quad LN(QM) = 8.7097 \pm .0920$$

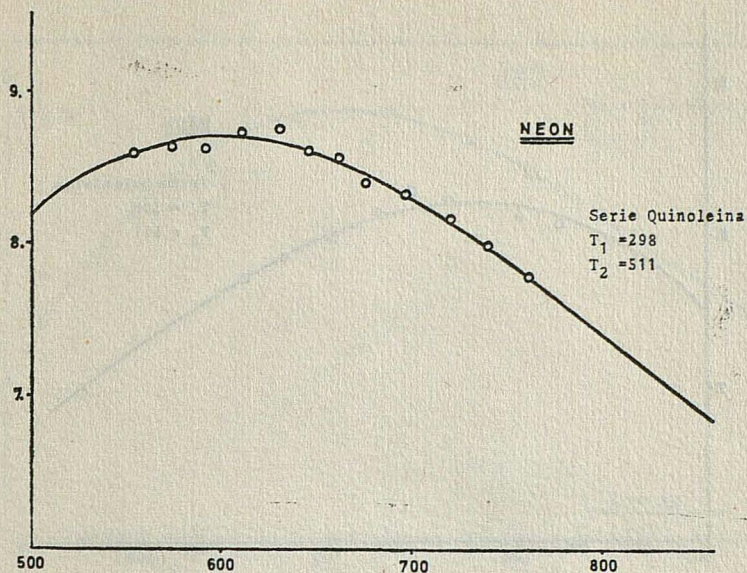


FIG. 15

TABLA XIV

SERIE. — QUINOLEINA

NEON

 $T_1 = 308$ $T_2 = 511$

P	Alto	Bajo	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
	59.123	50.000	1.446	.3690	7.7506
744.	40.876	50.000			
	59.236	50.000	1.453	.3737	7.8491
724.	40.763	50.000			
	59.342	50.000	1.459	.3781	7.9414
698.	40.657	50.000			
	59.617	50.000	1.476	.3895	8.1803
674.	40.382	50.000			
	59.766	50.000	1.485	.3957	8.3107
656.	40.233	50.000			
	59.711	50.000	1.482	.3934	8.2626
637.	40.288	50.000			
	59.563	50.000	1.472	.3873	8.1333
600.	40.436	50.000			
	59.515	50.000	1.470	.3853	8.0919
578.	40.484	50.000			

$$A = 11.0739 \pm 1298 \quad B = .4526 \pm .0127 \quad PO2/LN(QM) = .081753$$

$$PO = 623. \pm 4. \quad LN(QM) = 8.2296 \pm .2123$$

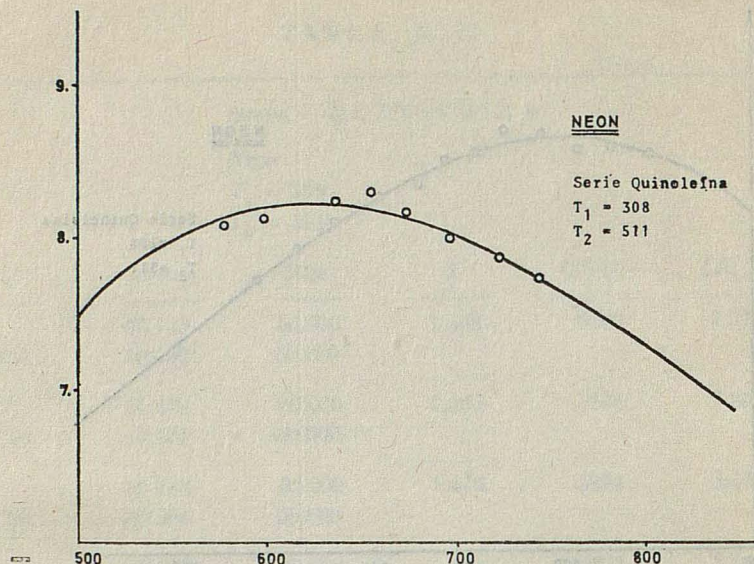


FIG. 16

TABLA XV

SERIE. — QUINOLEINA

ARGON

 $T_1 = 308$
 $T_2 = 511$

P	Alto	Bajo	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
	56.739	50.000	1.311	.2712	5.1537
306.	43.260	50.000			
	57.064	50.000	1.329	.2845	5.4055
288.	42.935	50.000			
	57.366	50.000	1.345	.2968	5.6399
270.	42.633	50.000			
	57.591	50.000	1.358	.3060	5.8142
250.	42.408	50.000			
	57.517	50.000	1.353	.3029	5.7567
226.	42.482	50.000			
	57.096	50.000	1.330	.2851	5.4298
204.	42.903	50.000			
	56.723	50.000	1.310	.2705	5.1406
182.	43.276	50.000			
	55.824	50.000	1.263	.2340	4.4468
160.	44.175	50.000			

$$A = 1.1377 \pm .0060 \quad B = .0095 \pm .0001 \quad PO2/LN(QM) = .016799$$

$$PO = 237. \pm . \quad LN(QM) = 5.8192 \pm .0699$$

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

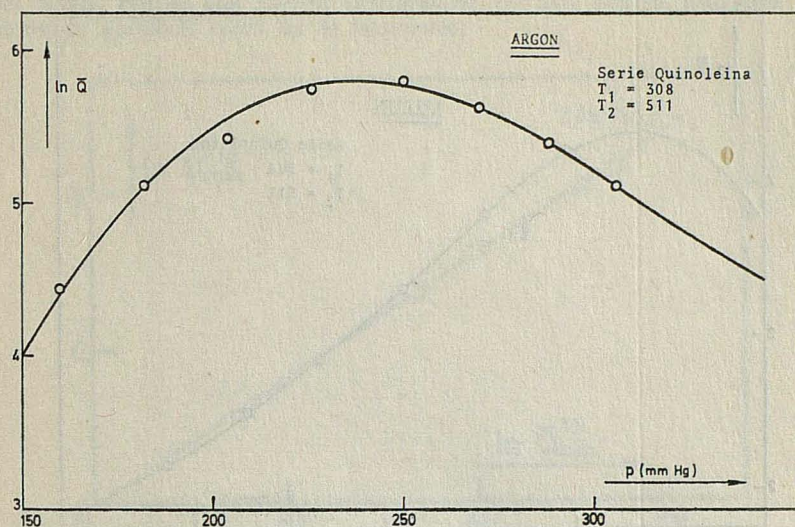


FIG. 17

TABLA XVI

SERIE. — QUINOLEINA

KRIPTON
 $T_1 = 308$
 $T_2 = 511$

P	Alto	Bajo	Q	$LN(Q)$	$LN(Q)R$
	51.966	50.000	1.081	.0787	2.1778
257.	48.033	50.000			
	52.269	50.000	1.095	.0908	2.5133
237.	47.730	50.000			
	52.588	50.000	1.109	.1036	2.8673
217.	47.411	50.000			
	52.989	50.000	1.127	.1197	3.3127
195.	47.010	50.000			
	53.445	50.000	1.148	.1380	3.8185
173.	46.554	50.000			
	53.795	50.000	1.164	.1521	4.2086
152.	46.204	50.000			
	53.959	50.000	1.172	.1587	4.3910
131.	46.040	50.000			

$A = .2674 \pm .0005$ $B = .0009 \pm .0000$ $PO2/LN(QM) = .007053$,
 $PO = 133. \pm .$ $LN(QM) = 4.3536 \pm .0443$

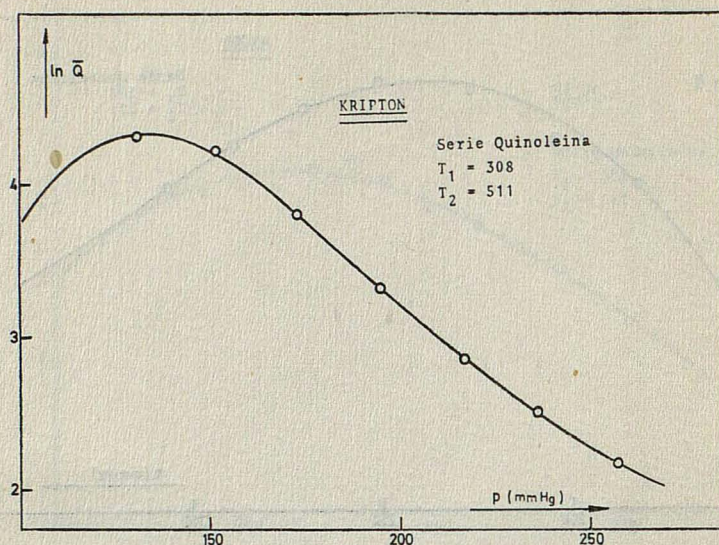


Fig. 18

IV. Discusión de los resultados

1. Factor máximo de separación

Estudiaremos en primer lugar los resultados experimentales para el factor máximo de separación en las muestras de Neon. Un resumen de los mismos figura en la Tabla XVIII.

Empleando la relación (39) intentaremos obtener una correlación entre los valores de $\ln Q_{\text{Max}}^{\text{exp.}}$ y los de $\ln Q_{\text{Max}}^{\text{Th.}}$ calculados con (38).

TABLA XVIII
FACTOR MÁXIMO DE SEPARACIÓN PARA EL NEON

$T_1(^{\circ}\text{K})$	$T_2(^{\circ}\text{K})$	$\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$	$\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.*}}$
290	452	6.98 ± 0.9	44.643
298	511	8.71 ± 0.09	54.943
304	452	6.6 ± 0.1	39.925
308	511	9.2 ± 0.2	51.643
323	452	5.43 ± 0.09	33.882

* Calculado con el mod. L-J (12-6), $\epsilon/k = 35.7$

Para el cálculo de los valores de $Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ es necesario elegir un modelo de interacción molecular con los parámetros adecuados. Como modelo utilizaremos el de Lennard Jones (12-6), suficientemente capaz, como hemos dicho, de representar el gas en el intervalo de temperatura de nuestras medidas.

Como parámetro de interacción apropiado para el Neon tomaremos el que figura en la Tabla XVIII, con el que pueden interpretarse de una manera razonable tanto las propiedades de equilibrio como las de transporte.

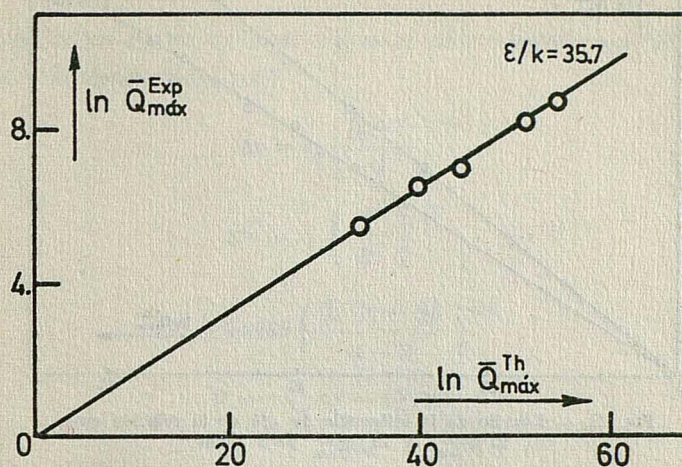


FIG. 19. — Correlación de $\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$ — $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ para el Neon

El cálculo de las magnitudes Φ y $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ a partir de (38) requiere el conocimiento previo del valor de la combinación de factores de forma (36). Aun cuando se han dado tabulaciones para ellos, hemos preferido proceder a calcularlos directamente mediante el procedimiento indicado en la referencia. El cálculo directo evita las posibles imprecisiones de una interpolación de varios parámetros y la acumulación de errores causada por la posterior manipulación de los datos. Para los valores α_0 se ha tomado la tabulación de Hirschfelder obtenida con la aproximación de Chapman-Cowling⁵.

Los resultados para $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ se muestran, junto con los experimentales, en la Tabla XVIII. En la Fig. 19 se han representado los valores de $\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$ frente a los de $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$.

Los puntos experimentales se sitúan sobre una recta de ecuación

$$\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}} = \bar{m} \ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}} \quad (39)$$

que pasa por el origen, ya que en condiciones físicas de ausencia de separación tanto $Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ como $Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$ valen la unidad.

Estudiaremos a continuación la influencia del parámetro ϵ/k en la validez de la relación (39).

El procedimiento seguido es utilizar para el cálculo $Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ valores del parámetro de interacción muy distintos del correspondiente al potencial que describe el gas. Se han calculado los $Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ correspondientes a valores de ϵ/k desde 20 a 100°K, ambos muy alejados de la interacción real (piénsese que para Helio y Argon ϵ/k vale respectivamente 10 y 124°K). Con los resultados obtenidos se han ajustado los valores de m de la ecuación (39). Los resultados para los extremos del intervalo de ϵ/k elegido se muestran gráficamente en la Fig. 20.

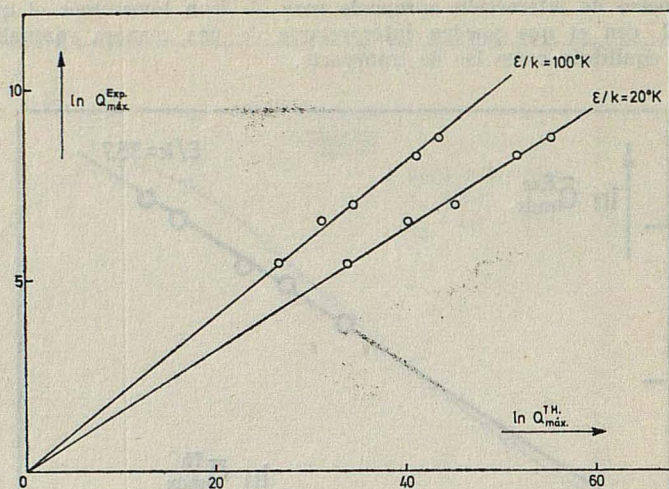


FIG. 20. — Estudio de la influencia de ε/k en la relación entre $\ln Q^{\text{Th.}}_{\text{Max.}}$ y $\ln Q^{\text{Exp.}}_{\text{Max.}}$ para Neon

TABLA XIX

VARIACIÓN DE m CON ε/k PARA EL NEON

ε/k	\bar{m}	$\Delta\bar{m}$	$\frac{\Delta\bar{m}}{\bar{m}} \times 10^2$
20	.1648	.0058	3.5
30	.1645	.0057	3.5
31	.1645	.0056	3.4
32	.1646	.0055	3.4
33	.1649	.0054	3.3
34	.1653	.0055	3.3
35	.1657	.0054	3.3
35.4	.1660	.0055	3.3
35.7	.1661	.0055	3.3
36	.1663	.0056	3.4
37	.1669	.0056	3.4
38	.1675	.0057	3.4
39	.1680	.0058	3.5
40	.1686	.0058	3.5
50	.1729	.0058	3.4
60	.1777	.0058	3.3
70	.1846	.0064	3.4
80	.1922	.0068	3.6
90	.2009	.0074	3.7
100	.2103	.0082	3.9

Los valores de la pendiente \bar{m} se obtienen por un ajuste por mínimos cuadrados y los del error probable $\Delta\bar{m}$ como se expone a continuación.

La recta a ajustar tiene de ecuación

$$y = a + \bar{m} x$$

si (x_i, y_i) es uno de los puntos medidos, e \bar{y}_i es el valor calculado con (38), los errores probables en a y \bar{m} vienen dados por⁷⁵:

$$\Delta a = r_e \left(\frac{\sum x_i^2}{D} \right)^{1/2} \quad (45)$$

$$\Delta \bar{m} = r_e \left(\frac{n}{D} \right)^{1/2} \quad (46)$$

con

$$r_e = 0.6745 \left(\frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n - 2} \right)^{1/2}$$

$$D = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$$

Los resultados obtenidos para \bar{m} , $\Delta \bar{m}$ y $\frac{\Delta \bar{m}}{\bar{m}} \times 10^2$ se muestran en la Tabla XIX.

El error probable de cada ajuste en tanto por ciento del valor de la pendiente \bar{m} se ha representado en la Fig. 21 tomando en abscisas los valores correspondientes de ϵ/k . De la figura se desprende que todos los ajustes realizados son igualmente buenos dentro del error experimental cometido y, como consecuencia, que la relación (39) representa una familia de rectas, es decir se cumple independientemente de la interacción es-cogida para describir el gas, y de las temperaturas de la instalación.

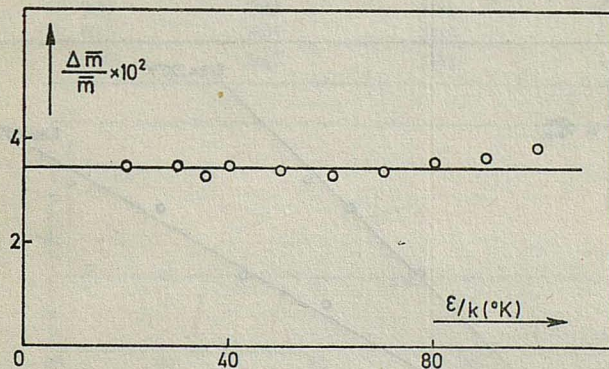


FIG. 21. — Variación del error relativo de \bar{m} con el parámetro de interacción, para Neon

Este resultado nuevo y en cierto sentido sorprendente es difícil de justificar teóricamente dada la complejidad que presenta la formulación del fenómeno, por ello parece conveniente asegurarse experimentalmente de su validez con nuevas comprobaciones.

Los datos que registra la bibliografía no son todos apropiados para una comprobación de este tipo. Los de Moran y Watson⁵⁵ son resultados de experiencias realizadas con distintos gases en las mismas condiciones de temperatura, como ocurre con los

resultados de Reinhold²⁶ para los gases nobles. Unos resultados en principio apropiados son los de Grove et al.⁵³ que abarcan una variada gama de temperatura aunque desafortunadamente, la mezcla empleada para las experiencias (He-H_2) está demasiado lejos de las condiciones que la teoría FJO supone para describir el gas: mezclas isotópicas monoatómicas capaces de ser descritas por potenciales convencionales y en las cuales las correcciones cuánticas no sean importantes. Por ello hemos preferido utilizar los datos de Savirón y González Alvarez⁷⁴ obtenidos en una columna del tipo de hilo caliente para la mezcla isotópica multicomponente de Kriptón.

TABLA XX

FACTOR MÁXIMO DE SEPARACIÓN PARA EL KRIPTON. LOS DATOS EXPERIMENTALES SON LOS DE LA REFERENCIA (74).

$T_1(^{\circ}\text{K})$	$T_2(^{\circ}\text{K})$	$\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$	$\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$
292	600	28.08	41.737
292	700	41.82	55.963
292	800	51.34	70.400
292	1020	70.53	100.775

* Calculado con el mod. L-J (12-6), $\epsilon/k = 172$

Los resultados citados se muestran en la Tabla XX, en ella puede verse que las condiciones del experimento son particularmente apropiadas para un test más severo de la validez de la relación entre los factores de separación máxima teóricos y experimentales. Por un lado la relación de radios es 24.5 frente a 2.28 que tiene nuestra instalación, por otro los defectos de construcción señalados anteriormente son más patentes en una columna de hilo caliente que en una de tubos concéntricos y por último se emplea un gas de interacción muy diferente al Neon ($\epsilon/k = 172^{\circ}\text{K}$ para el Kriptón frente a $\epsilon/k = 35.7^{\circ}\text{K}$ para Neon).

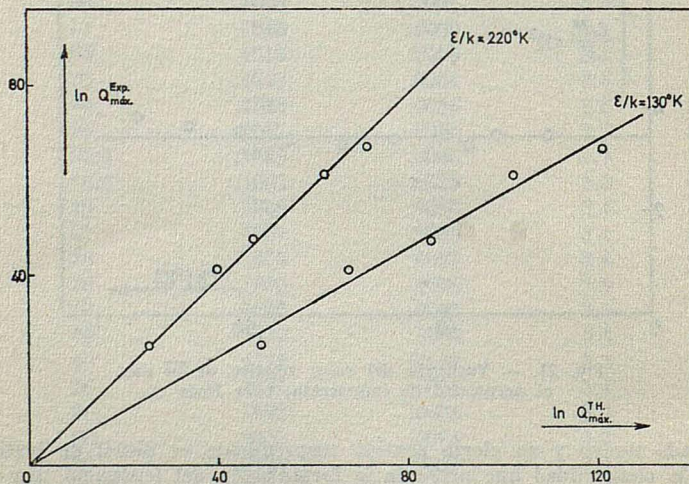


FIG. 22. — Estudio de la influencia de ϵ/k en la relación $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th.}}$ — $\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$ para los datos de Kriptón de González Alvarez

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

El tratamiento de los datos experimentales de la Tabla XX se realiza como se ha descrito anteriormente para las medidas de Neon.

Se escoge primeramente un intervalo de valores del parámetro ϵ/k , que en nuestro caso va de 130°K a 220°K. Con cada uno de ellos se calculan los valores de $Q_{\max}^{\text{Th.}}$ correspondientes a cada pareja de temperaturas $T_1 - T_2$ reseñadas en la Tabla XX, y finalmente se ajusta por mínimos cuadrados el valor de \bar{m} .

En la Fig. 22 se muestran los valores obtenidos para los valores extremos del intervalo de ϵ/k elegido.

En la Tabla XXI se muestran los resultados obtenidos para la pendiente m de cada una de las rectas, el error probable Δm de cada uno de los ajustes y el error relativo en tantos por ciento, finalmente en la Fig. 23 se representan los errores probables, en tantos por ciento del valor de la pendiente para cada uno de los ajustes.

TABLA XXI

VALORES DE \bar{m} , $\Delta \bar{m}$ $\frac{\Delta \bar{m}}{\bar{m}} \cdot 10^2$ PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES DE KRIPTON, REFERENCIA (74)

$\epsilon/k(^{\circ}\text{K})$	\bar{m}	$\Delta \bar{m}$	$\frac{\Delta \bar{m}}{\bar{m}} \times 10^2$
130	.579	.013	2.2
140	.607	.012	2.0
150	.637	.011	1.8
160	.671	.012	1.7
170	.708	.013	1.8
172	.716	.013	1.8
180	.748	.015	2.0
190	.792	.017	2.2
200	.839	.021	2.5
210	.891	.025	2.8
220	.947	.031	3.3

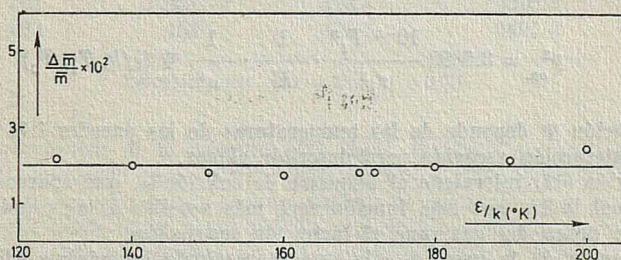


FIG. 23. — Variación del error relativo de \bar{m} con el parámetro de interacción para Kriptón, en columna de hilo caliente, ref. (74)

Nuevamente se confirma que dentro de un amplio margen de valores del parámetro de interacción la relación entre $\ln Q_{\max}^{\text{Th.}}$ y $\ln Q_{\max}^{\text{exp.}}$ es lineal independientemente del valor de ϵ/k escogido para el cálculo de $Q_{\max}^{\text{Th.}}$. Este resultado obtenido para dos casos límites de operación, como son, el empleo de un gas ligero, Neon, en una instalación de relación de radios próximo a uno, como la empleada por nosotros, o el uso de un

gas de alta masa molecular, Kripton, en una columna de alta relación de radios, parecen confirmar suficientemente que, al menos dentro de los márgenes de error experimental, los valores de la separación para un gas en una instalación de termodifusión, pueden ser calculados de la teoría mediante el conocimiento previo del comportamiento experimental de la misma, en condiciones de temperatura cualesquiera.

El alcance de esta conclusión en lo que respecta a la tan discutida validez de la teoría, para ser utilizada en el proyecto de instalaciones de termodifusión será analizado en las conclusiones generales, juntamente con el resto de los resultados de este trabajo.

TABLA XXII

VALORES DE \bar{m} , $\Delta\bar{m}$ Y $\frac{\Delta\bar{m}}{\bar{m}} \times 10^2$ PARA LOS GASES UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO

Gas	$\varepsilon/k(^{\circ}K)$	m	Δm	$\Delta m/m \times 10^2$
Neon	35.7	0.166	0.006	3.3
Argon	125	0.169	0.009	5.5
Kripton	172	0.167	0.006	3.5
Xenon	229	0.160	0.004	2.7

El mismo resultado que el que acabamos de exponer, ha sido obtenido para el resto de los gases que se han utilizado en nuestras experiencias, Argon, Kripton y Xenon. En la Tabla XXII se muestran los valores de \bar{m} así como los correspondientes errores para cada uno de los ajustes. Puede observarse que los rangos de validez de los ajustes para cada gas son análogos a los encontrados para el Neon.

2. Estudio de la presión óptima de separación

En este apartado estudiaremos las correlaciones existentes entre los resultados previstos por la teoría para las presiones que dan la máxima separación en la instalación y los correspondientes resultados experimentales.

Es sabido que la expresión que da la presión óptima es

$$p_{op}^2 = 3.5389 \frac{10^{-6} T_1^3}{r_1^3} \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{\sigma^4} \Psi(\varepsilon/k, T_1, T_2) \quad (42)$$

en donde la función Ψ depende de las temperaturas de las paredes fría y caliente y del parámetro de interacción escogido para describir el gas.

En la expresión (42) interviene el diámetro de colisión σ , que aparece en el potencial molecular, lo cual indica que esta función será más sensible a las propiedades de transporte de primer orden del gas, que el factor de separación.

La determinación de la presión a la que corresponde la máxima eficiencia termodinámica en una operación está relacionada directamente con el valor de p_{op} , y es por lo tanto un factor importante en el diseño de una instalación. Es cierto y se desprenderá de los resultados que iremos exponiendo, que el cálculo teórico de tal magnitud conduce a resultados mucho mayores que los obtenidos experimentalmente para una instalación convencional de construcción no muy cuidadosa.

Este hecho ha sido constantemente reseñado en la bibliografía.

Por otra parte las predicciones cualitativas de la teoría, como la dependencia del factor de separación con la presión, y la variación de la presión óptima con la temperatura del hilo caliente, estudiada por González Alvarez⁷⁴, se cumplen con gran precisión. Po-

dría resumirse la cuestión a este respecto indicando que aún cuando las predicciones cualitativas son buenas, la validez cuantitativa de la teoría es hoy día prácticamente nula. Piénsese que en una instalación convencional, como la descrita en la referencia (74), un error del 30 % en la presión óptima puede conducir, para gases pesados como Kr y Xe, a la aparición del régimen turbulento en el proceso de convección libre que tiene lugar en la columna, con la consiguiente pérdida de utilidad de toda la formulación.

En este apartado se pretenden deducir del estudio de la correlación entre la presión óptima medida y la calculada teóricamente, consecuencias que permitan resolver el estado actual de desacuerdo entre la teoría y la experiencia.

Seguiremos para el tratamiento de los datos experimentales de presión óptima un procedimiento análogo al del apartado anterior.

Los resultados de Neon a las temperaturas de calefacción correspondientes al ortodichlorobenceno y quinoleína que figuran en las Tablas I a XVI serán empleados para estudiar la relación.

$$p_{op.}^{exp.} = \bar{p} p_{op.}^{Th.} \quad (47)$$

Interesa saber hasta dónde \bar{p} puede ser considerada como una constante geométrica independiente, para cada gas, de las temperaturas de las paredes fría y caliente,

Un resumen de los resultados obtenidos para Neon se muestran en la Tabla XXIII donde figuran junto a las temperaturas de la operación los valores medidos y los calculados, para la presión óptima, mediante el valor correcto de la interacción para este gas.

TABLA XXIII

VALORES DE LA PRESIÓN ÓPTIMA, EXPERIMENTALES Y
TEÓRICOS PARA NEON

$T_1(^{\circ}K)$	$T_2(^{\circ}K)$	$p_{op.}^{Ex.} (mmHg)$	$p_{op.}^{Ex.} (mmHg)^*$
290	452	547.1	2775.6
298	511	600.0	2859.7
304	452	582.3	3052.5
308	511	523.4	3028.4
323	452	672.5	3491.2

* Calculado con $\varepsilon/k = 35.7$, $\sigma = 2.786$

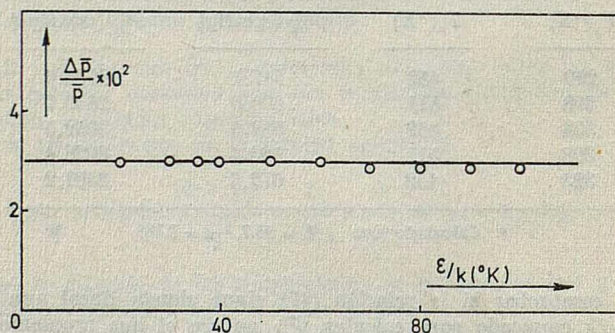
Con objeto de comprobar si la relación (47) sigue siendo lineal aun en el caso en que el valor de ε/k empleado para calcular $p_{op.}^{Th.}$ no sea el que propiamente describe la interacción del gas, se ha seguido un proceso análogo al empleado en el apartado 1. Utilizando valores de ε/k desde 20°K hasta 100°K, y el mismo valor de σ para todos ellos, se han calculado con (42) los valores de $p_{op.}^{Th.}$ correspondientes a todas las operaciones realizadas. Para cada valor de ε/k se ha ajustado por un procedimiento de mínimos cuadrados la recta (47), obteniéndose de cada ajuste el error probable $\Delta\bar{p}$ con las expresiones (45) y (46). En la Tabla XXIV figura un resumen de los resultados obtenidos. En la Fig. 24 se representan los errores probables en tantos por ciento para cada uno de los ajustes.

Parece en principio que es posible obtener relaciones lineales entre los valores teóricos y experimentales a la presión óptima, aun empleando para el cálculo teórico valores de los parámetros de interacción muy alejados del que correctamente corresponde al gas.

TABLA XXIV

VARIACIÓN DE \bar{p} CON ε/k PARA EL NEON

$\varepsilon/k(^{\circ}\text{K})$	\bar{p}	$\Delta\bar{p}$	$\frac{\Delta\bar{p}}{\bar{p}} \times 10^2$
20	.1816	.0055	3.0
30	.1934	.0056	3.0
31	.1944	.0059	3.0
32	.1953	.0059	3.0
33	.1962	.0059	3.0
34	.1971	.0060	3.0
35	.1980	.0060	3.0
35.4	.1984	.0060	3.0
35.7	.1986	.0060	3.0
36	.1989	.0060	3.0
37	.1997	.0060	3.0
38	.2006	.0060	3.0
39	.2014	.0061	3.0
40	.2022	.0061	3.0
50	.2099	.0063	3.0
60	.2167	.0064	3.0
70	.2230	.0065	2.9
80	.2289	.0067	2.9
100	.2402	.0069	2.9

FIG. 24. — Variación del error relativo de \bar{p} con el parámetro de interacción, para Neon

Expondremos a continuación los resultados obtenidos con las medidas de Kriptón, en una columna del tipo de hilo caliente realizadas por González Alvarez. En la Tabla XXV se resumen los correspondientes datos experimentales. Figuran en ella asimismo los valores teóricos calculados con los parámetros de interacción del Kriptón. En la Fig. 25 se representan los valores de $p_{\text{op}}^{\text{ex}}$ frente a los de $p_{\text{op}}^{\text{th}}$.

Empleando los valores de ε/k que figuran en la Tabla XXIV se han realizado también sucesivos ajustes por mínimos cuadrados de la expresión (47). Los resultados para

TABLA XXV

VALORES DE p_{op} , EXPERIMENTALES* Y TEÓRICOS** PARA KRIPTON

$T_1(^{\circ}K)$	$T_1(^{\circ}K)$	$p_{op}^{Ex.} (mmHg)$	$p_{op}^{Ex.} (mmHg)^*$
292	600	325.1	342.9
292	700	314.4	345.1
292	800	321.8	355.0
292	900	331.2	369.4
292	1020	349.2	390.5

* Los valores experimentales son los de 74)

** Calculados con $\epsilon/k = 172^{\circ}K$, $\sigma = 3.591$

el error probable se hallan representados en la Fig. 26 en tantos por ciento del valor de \bar{p} . Para todos los cálculos se ha empleado el mismo valor de σ que figura en la Tabla XXV. Un resumen de los resultados se da en la Tabla XXVI.

Si se utilizase en el cálculo otro valor cualquiera del parámetro de colisión σ los resultados para \bar{p} y $\Delta\bar{p}$ serían afectados únicamente por un factor de escala y se obtendrían los mismos resultados para las dispersiones en tantos por ciento.

El hecho de que exista una relación lineal entre los valores experimentales y los teóricos, calculados con cualquier interacción, parece pues suficientemente probado. La linealidad se mantiene variando entre límites muy amplios de temperatura la operación de la instalación, el gas que la ocupa e incluso, y lo que parece más significativo, el tipo de instalación, pasando desde una instalación de tubos concéntricos hasta el otro caso extremo, la columna de hilo caliente. Las consecuencias que se derivan de este hecho, algunas nuevas e importantes como para el caso del factor de separación, serán pospuestas a las conclusiones generales. También se ha omitido en este estudio preliminar la consideración de los errores experimentales que afectan a los diversos parámetros utilizados en el cálculo de los valores teóricos, cuestión que será tratada más adelante.

TABLA XXVI

VARIACIÓN DE \bar{p} CON ϵ/k PARA LOS DATOS DE KRIPTON DE GONZÁLEZ ÁLVAREZ

$\epsilon/k(^{\circ}K)$	\bar{p}	$\Delta\bar{p}$	$\Delta\bar{p}/\bar{p} \times 10^2$
130	.943	.011	1.3
140	.860	.012	1.4
150	.876	.013	1.5
160	.891	.014	1.6
170	.907	.015	1.7
172	.910	.016	1.7
180	.922	.017	1.8
190	.938	.018	1.9
200	.953	.019	2.0
210	.968	.021	2.1
220	.983	.022	2.2

Concluiremos este apartado, mostrando en la Tabla XXVII el conjunto de los resultados obtenidos por nosotros para las operaciones realizadas con Neon, Argon, Kripton y Xenon. Puede verse en ella que las conclusiones obtenidas para Neon pueden extenderse al resto de los gases. Los parámetros de interacción utilizados son los reseñados. Se indican también los resultados para el Neon con objeto de facilitar la comparación. Indicaremos por último que los errores probables de todos los ajustes son del mismo orden de magnitud.

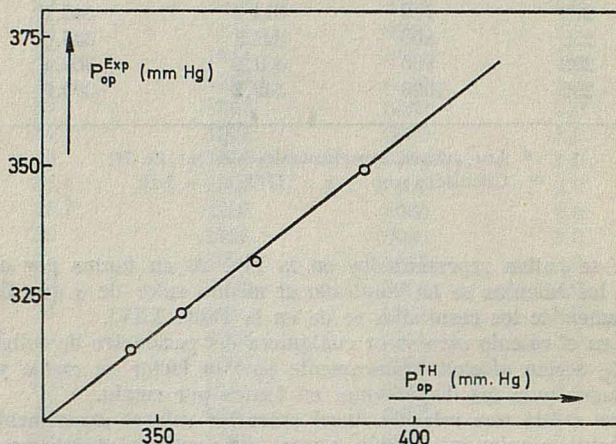


FIG. 25. — Relación entre los valores experimental y teórico de la presión óptima para Kripton en columna de hilo caliente, ref. (74).

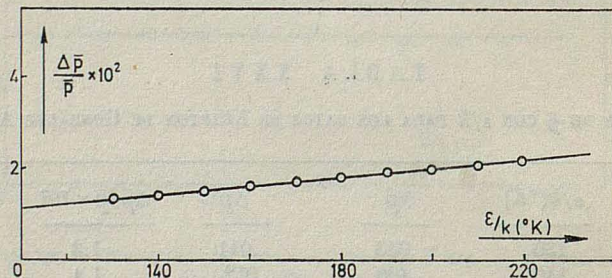


FIG. 26. — Variación del error relativo de \bar{p} con el parámetro de interacción para Kripton, en columna de hilo caliente, ref. (74)

TABLA XXVII

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS PARA LA PRESIÓN ÓPTIMA Y VALORES DE \bar{p} , $\Delta\bar{p}$ Y $\Delta\bar{p}/\bar{p} \times 10^2$, PARA LOS GASES UTILIZADOS

Gas	$T_1(^{\circ}\text{K})$	$T_2(^{\circ}\text{K})$	$p_{\text{op.}}^{\text{Th.}}(\text{mmHg})$	$p_{\text{op.}}^{\text{ex.}}(\text{mmHg})$	\bar{p}	$\Delta\bar{p}$	$\frac{\Delta\bar{p}}{\bar{p}} \times 10^2$
Neon	290	452	2775.6	547.1	.199	.006	3.0
$\epsilon/k = 35.7$	298	511	2859.7	600.0			
$\sigma = 2.786$	304	452	3052.5	582.3			
	308	511	3028.3	623.4			
	323	452	3491.2	672.5			
Argon	290	452	1026.9	210.8	.203	.006	2.8
$\epsilon/k = 125$	304	452	1131.8	225.6			
$\sigma = 3.405$	308	511	1132.4	242.1			
	323	452	1298.1	255.6			
Kripton	290	452	579.5	113.8	.199	.006	3.0
$\epsilon/k = 172$	304	452	639.4	120.4			
$\sigma = 3.591$	308	511	643.1	131.6			
	323	452	734.5	138.4			
Xenon	290	452	331.9	67.1	.197	.004	1.8
$\epsilon/k = 229$	304	452	366.6	72.5			
$\sigma = 4.020$	323	452	421.8	81.3			

3. Influencia de los parámetros de interacción en la constante de presión óptima. Medida del parámetro σ

Trataremos de extender en este apartado las conclusiones del anterior, estudiando en conjunto las operaciones realizadas con los gases Neon, Argon, Kripton y Xenon.

En la Tabla XXVII se resumen los datos correspondientes a la presión óptima, así como los valores teóricos de la misma.

Para el cálculo de los valores teóricos de $p_{\text{op.}}^{\text{Th.}}$ se ha utilizado un modelo de interacción molecular convencional, el Lennard-Jones (12-6), y un conjunto de parámetros ϵ/k y σ , a los que nos referíamos anteriormente como los correctos para describir el gas. Dichos parámetros son los que figuran en la Tabla XXVII. Aun cuando en el capítulo siguiente se dan con la debida extensión las razones por las cuales este conjunto de parámetros se ha preferido ha otro, indicaremos aquí que la elección ha sido hecha atendiendo a los siguientes aspectos:

a) Capacidad de interpretar el mayor número posible de propiedades de equilibrio. Las propiedades termodinámicas tomadas en consideración han sido el segundo coeficiente del virial y las propiedades cristalinas.

b) Capacidad de interpretar, simultáneamente, las propiedades de transporte, viscosidad, difusión ordinaria y conductividad térmica, con exclusión deliberada de la difusión térmica.

c) El conjunto de parámetros escogido debe ser consistente en lo que respecta a la interpretación conjunta de todos los gases.

Una vez escogida la interacción, puede ser determinada la función Ψ dada por (43). Dicha función puede considerarse como una propiedad de transporte "mezcla", puesto que en su determinación intervienen propiedades microscópicas de transporte, junto con propiedades hidrodinámicas macroscópicas, como son la velocidad y propiedades termodinámicas locales, que caracterizan el fenómeno de convección libre que tiene lugar en la instalación.

La interpretación de los resultados del apartado anterior puede orientarse por dos caminos que exponemos a continuación.

El primero consiste en comprobar si la relación lineal, existente para cada gas, entre las presiones óptimas medidas y las calculadas, puede extenderse al conjunto de todos ellos.

Esta comprobación, de confirmarse, permitiría concluir que, con los parámetros adecuados para cada gas, la constante \bar{p} es independiente de las temperaturas de la instalación y de la naturaleza del gas que la ocupa. Es decir \bar{p} será una constante geométrica característica de la instalación.

La segunda posibilidad, consecuencia de la anterior, es que, una vez elegido ϵ/k , es decir para un valor dado de la función Ψ , el conocimiento de la constante geométrica \bar{p} permitiría, en principio, la medida del diámetro de interacción molecular σ , mediante la relación (42). Para ello es necesario estudiar en primer lugar la validez de la constancia de \bar{p} para cualquier gas.

Los resultados experimentales y teóricos de la Tabla XXVII se hallan representados conjuntamente en la Fig. 27. Los trazos horizontales sobre cada punto representan el límite superior estimado de los errores que pueden ser cometidos en el cálculo teórico de la presión óptima debido a imprecisiones en la medida de T_1 y T_2 . Como se indicó en la descripción de la instalación, resulta difícil hacer medidas precisas del valor real de las temperaturas de las paredes en contacto directo con el gas.

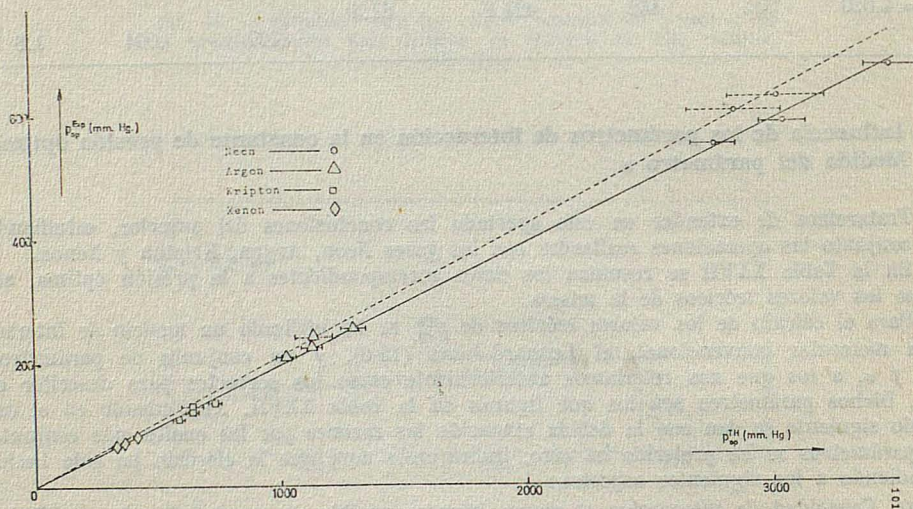


FIG. 27. — Relación entre los valores experimentales y teóricos de la presión óptima para los gases utilizados

El gradiente de temperatura entre ambos lados de la pared de vidrio puede estimarse del flujo de calor por conducción entre los cilindros. Por otra parte las temperaturas de trabajo de las paredes de vidrio deben corregirse para tener en cuenta el efecto del calor disipado por radiación. La utilización de las expresiones apropiadas para el cálculo

del calor radiado entre dos cilindros coaxiales (supuesto un factor de emisión unidad) conduce a una estimación del error máximo cometido en la determinación de las temperaturas de 1,5 % y 2 % para las series de ortodichlorobenceno y quinoleína respectivamente. En ambos casos se ha incluido el efecto del gradiente de temperaturas en las paredes de vidrio.

En la Fig. 27 puede observarse que los puntos experimentales que quedan sistemáticamente altos sobre la recta son los correspondientes a las operaciones realizadas a 511°K. Podría interpretarse esta desviación concluyendo que, las operaciones con distintas temperaturas de la pared caliente deben satisfacer relaciones lineales del tipo (47) con distintos valores de \bar{p} . Esto evidentemente no parece ser así, puesto que dentro del amplio margen de temperaturas T_2 que tienen las medidas de la referencia (74), los resultados pueden ser interpretados como una relación final única, véase Fig. 25.

Parece pues más lógico achacar a la imprecisión en la estimación de las temperaturas, la desviación de los puntos correspondientes.

Un ajuste por mínimos cuadrados realizados para el conjunto de las operaciones, da para el valor de la pendiente \bar{p} .

$$\bar{p} = 0.198 \pm 0.002$$

que indica que dentro del 1 % la constante \bar{p} interpreta todos los resultados experimentales.

Los datos correspondientes a las series de ortodichlorobenceno se han ajustado independientemente de los de quinoleína, obteniéndose

$$\bar{p} = 0.194 \pm 0.001$$

La disminución que se observa en el error probable parece indicar que, la imposibilidad de acotar los errores en la presión óptima para las operaciones con quinoleína, debe ser la causa de la mayor dispersión antes encontrada.

La conclusión anterior, puede ser la base de un nuevo método de medida del parámetro de colisión σ que interviene en la función potencial utilizada. Si se conocen con precisión los valores del parámetro σ para uno o varios gases, basta realizar el suficiente número de medidas de presión óptima, en una instalación adecuada, para determinar la relación teoría-experimento de la Fig. 27. La constante \bar{p} permitirá obtener el valor de σ para el gas problema, la precisión con que será obtenido dependerá de la que se haya obtenido en la determinación de \bar{p} . Por otra parte los valores de σ influyen en el valor de p_{op}^{Th} obtenido de (42), como un factor σ^{-2} que no afecta a la forma lineal de la correlación ni a la precisión de los ajustes.

No es el objeto específico de este trabajo el completar y poner a punto el método de medida de σ que acabamos de exponer, sería necesario para ello más estudio experimental planeado en condiciones de control adecuadas.

4. Dependencia de la constante de separación máxima de la interacción

En este apartado se estudiarán las dependencias entre los factores de separación calculados y los medidos para todos los gases en estudio, siguiendo un proceso análogo al del apartado 3.

En la Tabla XXVIII se muestran resumidos los resultados teóricos y experimentales para las operaciones con todos los gases. Figuran también los resultados de los ajustes de la ecuación (39). Para el cálculo teórico se ha empleado un potencial Lennard-Jones (12-6) con el conjunto de parámetros que figuran en la tabla. En la Fig. 28 se muestran los valores teóricos y calculados para la separación máxima, relacionados en la forma

$$\ln Q_{max}^{exp.} = \bar{m} \ln Q_{max}^{Th.} \quad (39)$$

TABLA XXVIII

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS PARA EL FACTOR DE SEPARACIÓN,
MÁXIMO, PARA LOS GASES UTILIZADOS

Gas	$T_1(^{\circ}K)$	$T_2(^{\circ}K)$	$\ln Q_{\max}^{\text{Exp.}}$	$\ln Q_{\max}^{\text{Th.}}$
Neon $\varepsilon/k = 35.7$	290	452	6.98 ± 0.09	44.643
	298	511	8.71 ± 0.09	54.943
	304	452	6.60 ± 0.1	39.925
	308	511	8.2 ± 0.2	51.643
	323	452	5.43 ± 0.09	33.882
Argon $\varepsilon/k = 125$	290	452	5.05 ± 0.02	29.976
	304	452	4.46 ± 0.12	27.242
	308	511	5.82 ± 0.07	36.570
	323	452	4.77 ± 0.05	23.551
Kripton $\varepsilon/k = 172$	290	452	3.51 ± 0.04	21.653
	304	452	3.25 ± 0.06	19.915
	308	511	4.35 ± 0.04	27.641
	323	452	2.82 ± 0.05	17.468
Xenon $\varepsilon/k = 229$	290	452	2.05 ± 0.10	13.235
	304	452	1.95 ± 0.10	12.444
	323	452	1.69 ± 0.03	11.209

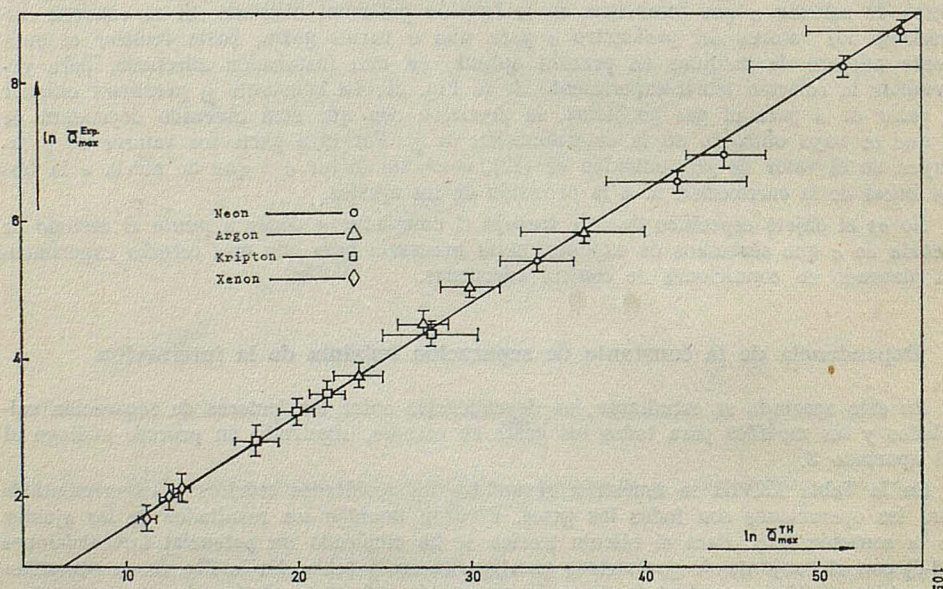


FIG. 28. — Relación entre los valores experimentales y teóricos del factor máximo de separación para los gases utilizados

ESTUDIO DE LA INTERACCION MOLECULAR DE GASES MONOATOMICOS

Los trazos verticales sobre cada punto corresponden a los errores experimentales que figuran en las Tablas I a XVI, y los horizontales a los errores introducidos en el cálculo del factor de separación máximo por la imprecisión en la asignación de las temperaturas T_1 y T_2 , como se indicó en el apartado anterior.

El ajuste por mínimos cuadrados de la expresión (39) conduce al resultado

$$\bar{m} = 0.160 \pm 0.001$$

es decir que dentro de un 0,78 % \bar{m} es, para nuestras medidas experimentales, una constante geométrica independiente de las temperaturas y de la naturaleza del gas que ocupa la instalación.

Algunas de las consecuencias que se desprenden de este resultado son las siguientes.

En el aspecto de construcción de las instalaciones se comprueba el hecho, ya reseñado en la introducción, de que la pobre construcción de la misma es causa inmediata de la disminución de su rendimiento de operación⁴². Del valor de la constante \bar{m} se deduce que nuestra instalación es de bajo rendimiento, un orden menos que el previsto por la teoría. Este hecho concuerda con los resultados de Clusius y Quintanilla⁴⁰ que en una columna de dimensiones idénticas obtienen para Neon un resultado un 50 % más alto.

Ya se ha dicho en la introducción lo difícil que resulta incluir en la teoría las diversas desviaciones del comportamiento ideal de una instalación. El descentramiento y la falta de verticalidad de las paredes cilíndricas, son una de las causas principales¹⁸, que en nuestro caso pueden haber sido causados por una deformación permanente an-

TABLA XXIX

INFLUENCIA DE LOS ERRORES EN LA ESTIMACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE LAS PAREDES FRÍA Y CALIENTE, EN EL VALOR DE LA CONSTANTE \bar{m}

Gas	$T_1 + \Delta T_1$	$T_2 + \Delta T_2$	\bar{m}	$\Delta \bar{m}$	$\frac{\Delta \bar{m}}{\bar{m}} \times 10^2$
Neon	294	448	.174	.004	2.0
	308	500			
	308	448			
	318	500			
	327	448			
Argon	294	448	.175	.002	1.3
	308	448			
	318	500			
	327	448			
Kripton	294	448	.173	.002	1.0
	308	448			
	318	500			
	327	448			
Xenon	294	448	.168	.004	2.0
	308	448			
	327	448			

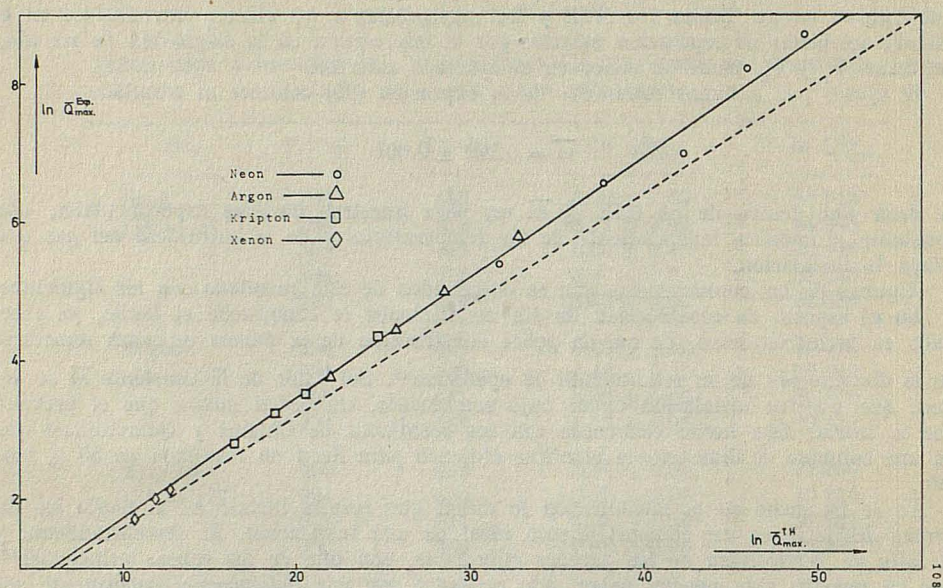


FIG. 29. — Influencia de la estimación de las temperaturas en el valor de \bar{m} . La recta de trazo continuo corresponde a las temperaturas modificadas y la de trazo discontinuo a los valores asignados

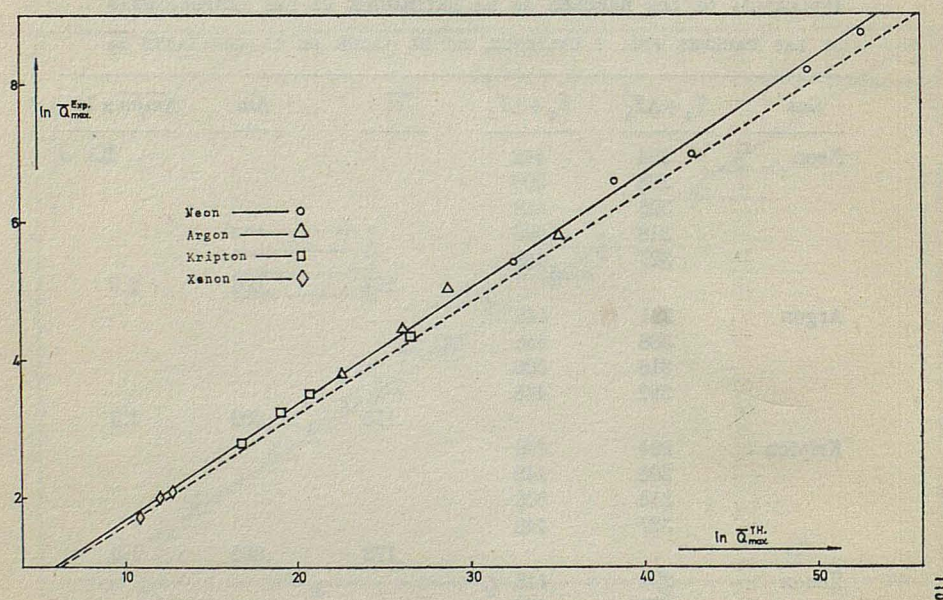


FIG. 30. — Influencia de la relación y_0 en el valor de la constante \bar{m} . La recta de trazo continuo corresponde al valor de y_0 modificado y la de trazo discontinuo al medido

terior a nuestras medidas. Lo sorprendente del resultado, a este respecto, es que la constante \bar{m} parece englobar geométicamente todas las correcciones que debieran ser hechas por las causas citadas.

Algo análogo ocurre cuando se estudia la variación de \bar{m} con las temperaturas de las paredes fría y caliente. En la Tabla XXIV se muestran los resultados obtenidos para \bar{m} cuando se calcula $Q_{\text{max}}^{\text{Th}}$ con las temperaturas de las paredes modificadas en las cantidades $\Delta T_1 \sim 1.5\%$ y $\Delta T_2 \sim \Delta T_1$. La constante \bar{m} se calcula igual que antes ajustando por mínimos cuadrados. Puede verse en la Tabla XXIX que gases tan diferente como el Neon y el Xenon presentan los mismos valores de \bar{m} . Es decir la constante de la correlación parece englobar geométicamente los errores cometidos en la medida de las temperaturas T_1 y T_2 . En la Fig. 29 se representan los valores obtenidos.

En la Tabla XXX se reseñan los valores de \bar{m} para Ne, Ar Kr y Xe calculados para un valor de la relación de radios superior en un 5 % del valor real de la instalación. Se ha obtenido para la pendiente \bar{m} la misma dispersión que la obtenida para la relación y_0 correcta. Puede concluirse que la relación (39) obtenida es estable frente a pequeñas variaciones del valor de y_0 , o lo que es lo mismo la constante \bar{m} es capaz de absorber variaciones pequeñas de la relación r_1/r_2 . Los resultados de la Tabla XXX se muestran gráficamente en la Fig. 30.

T A B L A X X X

INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE RADIOS y_0 EN EL VALOR DE \bar{m}

$y_0 = 2.40 \quad \Delta y_0/y_0 \cdot 10^2 \simeq 5.$			
Gas	\bar{m}	$\Delta \bar{m}$	$\Delta \bar{m}/\bar{m} \times 10^2$
Neon	.166	.002	1.2
Argon	.169	.003	1.9
Kripton	.168	.002	1.3
Xenon	.166	.004	2.6

Queda únicamente por analizar la sensibilidad de \bar{m} frente al parámetro de interacción escogido. En el apartado IV-1 se han calculado las pendientes de la recta (39) en función de la interacción escogida. Por ejemplo, en la Tabla XIX figura la variación de \bar{m} para el neon en función de ε/k . La sensibilidad no es la misma para distintas zonas de variación del parámetro de interacción.

En la Fig. 31 se representa la función Φ frente al valor de ε/k . Dicha función definida en (38) es proporcional a $\ln Q_{\text{max}}^{\text{Th}}$ y puede considerarse en cierto modo como una propiedad de transporte "mezcla", puesto que es el producto de la constante α de difusión térmica por una combinación de factores de forma en cuyo cálculo interviene η , λ y D . La variación con ε/k de la función Φ depende del rango de variación de ε/k en forma análoga a α_0 , y ésta es la propiedad de transporte más sensible al parámetro de interacción.

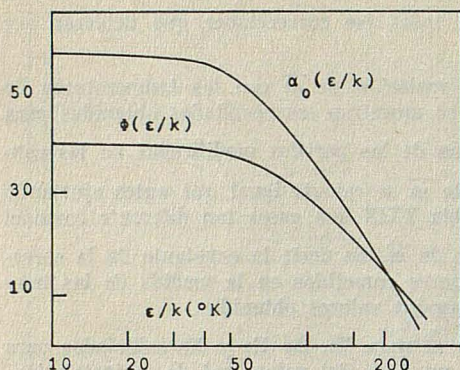


FIG. 31. — Variación de Φ y α_0 con el parámetro de interacción

Fig. 32

de temperaturas determinada, la expresión teórica también tiene la misma forma, pero es sabido que los valores de a' y b' calculados y los de a y b medidos, difieren a veces en más de un orden de magnitud. Puesto que a y b están relacionados con $\ln Q_{\text{max}}^{\text{exp.}}$ y $p_{\text{ob.}}$ por (18) y lo mismo ocurre con a' y b' mediante las correspondientes expresiones teóricas, la solución del sistema de ecuaciones permitirá expresar a y b en la forma

$$a = k_1 \cdot a' \quad b = k_2 \cdot b'$$

en que la relación entre los valores k_1 y k_2 y los de \bar{m} y \bar{p} es obvia.

Respecto de la operación experimental, este hecho significa que la medida de un gas en una instalación para unas determinadas condiciones de temperatura, permite predecir inmediatamente la forma completa de la función que relaciona el factor de separación y la presión, para cualquier otro gas y cualquier otro par de temperaturas, dentro probablemente de unos pocos por ciento.

Las conclusiones que hasta la fecha registra la bibliografía, son bastante más pesimistas. SAXENA y RAMAN, en una revisión del trabajo experimental en columnas de difusión térmica³², señalan márgenes de hasta el 70 %, y las experiencias de Von HALL⁷⁶ con XENON presentan diferencias de hasta un 30 %. La conclusión anterior es particularmente interesante en el estudio del enriquecimiento de isótopos de muy baja abundancia natural. En estos casos el diseño debe ser muy cuidadoso puesto que una instalación no apropiada disminuye drásticamente el rendimiento, por otra parte cuando la abundancia natural es muy baja resulta difícil hacer las medidas necesarias para la corrección de la operación.

5. Parámetros de interacción de los gases nobles

La determinación del potencial de interacción molecular correspondiente a los gases estudiados en este trabajo, es un problema que ha recibido y recibe gran atención por parte de los investigadores en este campo.

Las particularidades especiales de los gases nobles, que los distinguen del resto de las especies gaseosas, como son poseer capas electrónicas completas, ser moléculas monoatómicas con simetría esférica, tener estructuras cristalinas simples, etc., los hacen únicos para un estudio detallado de sus campos moleculares de interacción.

Teniendo en cuenta que tanto α_0 como Φ son funciones únicamente de ϵ/k y no de σ , a diferencia del resto de las propiedades de transporte, puede concluirse que la magnitud Φ es preferible, en principio, para determinar parámetros de interacción a las η , λ y D , exactamente por las mismas razones que lo es α_0 . En el apartado siguiente se discutirán en detalle las razones concretas de esta mayor sensibilidad.

Finalmente expondremos brevemente alguna de las consecuencias que se deducen de la constancia de \bar{m} y \bar{p} respecto a la interpretación de los resultados cualitativos que la bibliografía señala como buenos para la teoría fenomenológica de las columnas.

La variación del factor de separación con la presión, ecuación (18), ha sido siempre una de las excelentes predicciones cualitativas de la teoría. Para un gas y una pareja

No haremos en este apartado un estudio detallado de la situación en que se encuentra la cuestión referente a la interacción molecular de los gases nobles. Daremos únicamente una referencia general de aquellos aspectos relacionados con la difusión térmica. Indicaremos también los métodos que generalmente se utilizan para la determinación de los mejores parámetros de interacción, correspondientes a una función potencial dada, cuando se trata de juzgar la capacidad relativa de cada una de esas funciones, para la interpretación de datos experimentales de propiedades termodinámicas y de transporte. Finalmente se realizará una comparación detallada de los resultados que da la bibliografía para los parámetros de interacción deducidos de difusión térmica con los resultados de este trabajo.

En lo que sigue serán utilizados los potenciales de pares de Lennard-Jones (12-6) y Buckingham Exp.-6. El resto de las funciones potenciales que se emplean en la práctica o tienen expresiones analíticas más sencillas, y por lo tanto más cómodas para la prospección primaria de alguna propiedad del gas, o son potenciales empíricos construidos sobre bases puramente experimentales, o bien no tienen expresión analítica

como los recientemente introducidos por Smith y Munn⁷⁷ y Gugengheim y Mc Glashan⁷⁸. Por otra parte, los potenciales Lennard-Jones (12-6) y Buckingham Exp.-6 son capaces en principio de describir con bastante seguridad el conjunto de propiedades de un gas dentro de un rango de temperatura suficientemente amplio. Las expresiones analíticas de estos potenciales vienen dados por la expresión (48) para el Lennard-Jones (12-6) y (49) para el Buckingham Exp.-6:

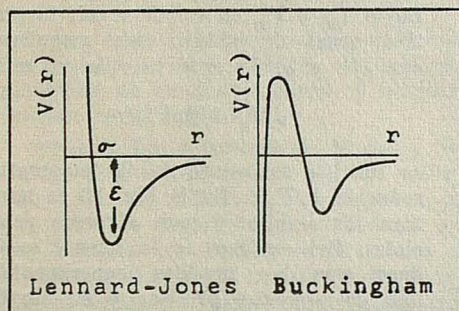


FIG. 32

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (48)$$

$$V(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\left(\frac{6}{\alpha} \exp. \right) \left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m} \right] \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (49)$$

En la Fig. 32 se muestra gráficamente el significado de los parámetros α y ϵ . El parámetro r_m que figura en (49) está relacionado con σ por

$$r_m = 2^{1/6} \cdot \sigma$$

La determinación de parámetro de interacción a partir de datos experimentales requiere el conocimiento de alguna propiedad termodinámica o de transporte en un rango amplio de temperaturas. Esta determinación plantea algunos problemas. El primero se refiere a la forma de obtener los parámetros para cada función potencial. Si se emplean propiedades de transporte de primer orden, como el coeficiente de viscosidad η , el de conductividad térmica, λ o el de difusión ordinaria D , por estar todos ellos relacionados por expresiones microscópicas prácticamente independientes del modelo molecular escogido⁷⁹, los parámetros determinados con una de las tres propiedades explican inmediatamente las otras dos.

Cuando se emplea el coeficiente de viscosidad, como es la práctica usual, resulta que la pareja de parámetros que hace mínimas las diferencias entre los valores calculados y los medios no es, en muchos casos, única. Distintos conjuntos de parámetros dan acuerdos igualmente buenos dentro del error experimental^{80, 81} y lo mismo puede decirse del empleo de medidas del segundo coeficiente del virial. A estos hechos nos referimos en

lo que sigue diciendo que las propiedades citadas son sensibles a los parámetros de interacción.

El otro problema aparece cuando se trata de discernir, utilizando resultados experimentales, cuál de las funciones potenciales describe mejor el gas. Si se utilizan simultáneamente dos propiedades, por ejemplo el segundo coeficiente del viral $B(T)$ y la viscosidad η resulta que la expresión

$$\eta^\alpha \cdot B^\beta$$

sólo depende de la temperatura reducida T^* y no del parámetro $\sigma^{12, 82}$.

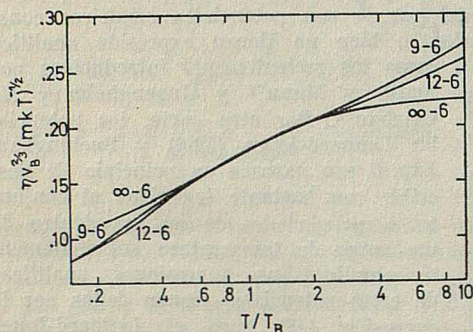


FIG. 33. — Representación gráfica de la función $\eta V_B^{2/3} / (mkT)^{1/2}$ para diversos potenciales moleculares

Para tratar de comparar diversas funciones potenciales sobre una misma escala física, emplearemos magnitudes reducidas, T y V con los parámetros de Boyle T_B y V_B , en vez de seguir la práctica usual de reducir las magnitudes con ϵ/k y σ . En este caso la expresión

$$\eta V_B^{2/3} / (mkT)^{1/2}$$

es función solamente de la temperatura reducida T/T_B^{12} . En la Fig. 33 se muestran los resultados para diversos potenciales. Del examen de la misma se deduce que las medidas experimentales han de ser muy precisas y en amplios rangos de temperatura, para que sean capaces de juzgar qué función potencial debe ser preferida a otra. En este senti-

do el par $B(T) - \eta(T)$ no parece ser muy satisfactorio.

Una representación de los valores de α_0 en función de T/T_B se muestra en la figura 34; es evidente que los problemas antes expuestos no aparecen. En primer lugar, α_0 depende sólo de T/T_B es decir del parámetro ϵ/k y esta propiedad debe bastar por sí sola para determinarlo. Por otra parte la capacidad de distinguir entre unos y otros modelos es mayor para la función α_0 que para la pareja $B - \eta$. Por estas razones parece conveniente concentrar el trabajo de determinación de parámetros ϵ sobre las medidas de difusión térmica. Mason^{38, 84}, Xaxena⁸⁵, Smith⁷⁷ y otros autores sustentan esta opinión. Saxena y Joshi⁸⁶, en una reciente puesta a punto del trabajo en la medida de constantes de difusión térmica, señalan esta tarea como "... de urgente necesidad".

Ya se indicaron en la introducción las dificultades que presentaba la medida directa de la constante de difusión térmica. En las Figs. 35, 36, 37 y 38 se muestran gráficamente los resultados experimentales para α_0 , registrados hasta la fecha por la bibliografía. Se aprecian grandes diferencias entre los resultados de los distintos auto-

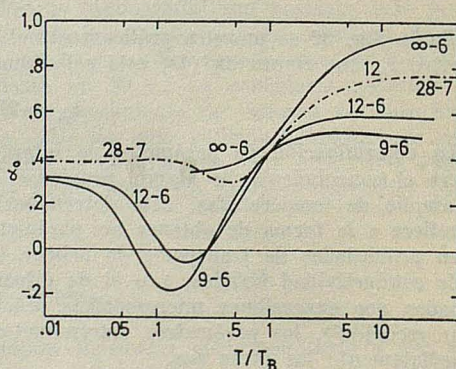


FIG. 34. — Representación gráfica de la función α_0 para diversos potenciales moleculares

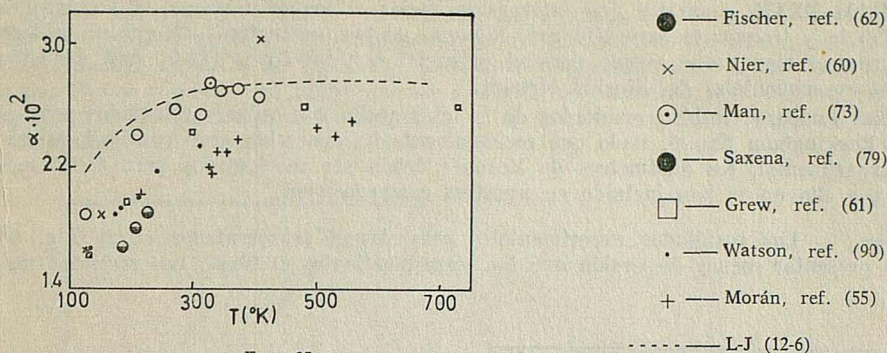


FIG. 35

res. Las líneas de trazo representan los valores teóricos calculados con un potencial Lennard-Jones (12-6), usando el esquema de cálculo de Chapman y Cowling, con los resultados de Saxena y Mason, y utilizando como parámetros de interacción los que se reseñan en la Tabla XXXII.

NEON — Los resultados de Moran y Watson⁵⁵ y los de Saxena et al.⁷⁹ han sido criticados posteriormente por Saxena y Joshi⁸⁵, Saxena y Fischer⁶² como excesivamente bajos. Los dos últimos lo atribuyen a un defecto de construcción del "trenschaukel". Los datos de Grew⁶¹ medidos con un aparato de dos bulbos son algo más bajos que los obtenidos por Fischer empleando la técnica del "trenschaukel". Los resultados de Watson et al.⁹⁰ están medidos a bajas temperaturas y en la zona en que coinciden con los de Moran y Watson son prácticamente consistentes con ellos, como señala Saxena. Todos estos datos se representan conjuntamente en la Fig. 35.

TABLA XXXII

PARÁMETROS DE INTERACCIÓN EMPLEADOS EN EL CÁLCULO TEÓRICO

Gas	$\epsilon/k(^{\circ}K)$	$\sigma(\text{\AA})$
Ne	35.7	2.786
Ar	125	3.405
Kr	172	3.591
Xe	229	4.020

Es razonable suponer que cualquier error que pueda ser cometido, tanto en el diseño como en la operación de un separador oscilante, debe influir disminuyendo la separación. Por otra parte la asignación de temperaturas medias en un aparato de dos bulbos presenta dificultades, debidos a que para obtener separaciones medibles los dos bulbos deben mantenerse a temperaturas bastante diferentes. Los trabajos de Grew no contienen el suficiente número de detalles referentes a este punto. En este sentido parece indicado dar más confianza a los valores de Fischer que al resto de las medidas, pues presentan valores más altos y el proceso de operación ha sido muy elaborado.

La curva teórica se ha trazado con el potencial Lennard-Jones (12-6) y el parámetro $\epsilon/k = 35.7^{12}$. A la vista de los resultados de esta revisión puede deducirse que el margen de confianza que presentan unos parámetros deducidos de las medidas de la figura 35 debe ser bajo.

Siguiendo a Saxena hemos elegido para las comparaciones teóricas los parámetros de la Tabla XXXII, como los que interpretan mejor el mayor número de propiedades de equilibrio y transporte para este gas. Ninguno de los parámetros ϵ/k que se utilicen en las comparaciones que siguen para el potencial Lennard-Jones (12-6) será deducido de datos experimentales de difusión térmica.

Saxena compara también resultados de la bibliografía con valores calculados para el modelo Buckingham Exp.-6. Dado que recientemente ha aparecido gran cantidad de material experimental, los parámetros de Mason⁸³ deben ser recalculados para dicho modelo y por ello no se han incluido en nuestras comparaciones.

ARGÓN. — Los resultados experimentales para Argón representados en la Fig. 36 parecen presentar menor dispersión que los correspondientes al Neon. Las recientes me-

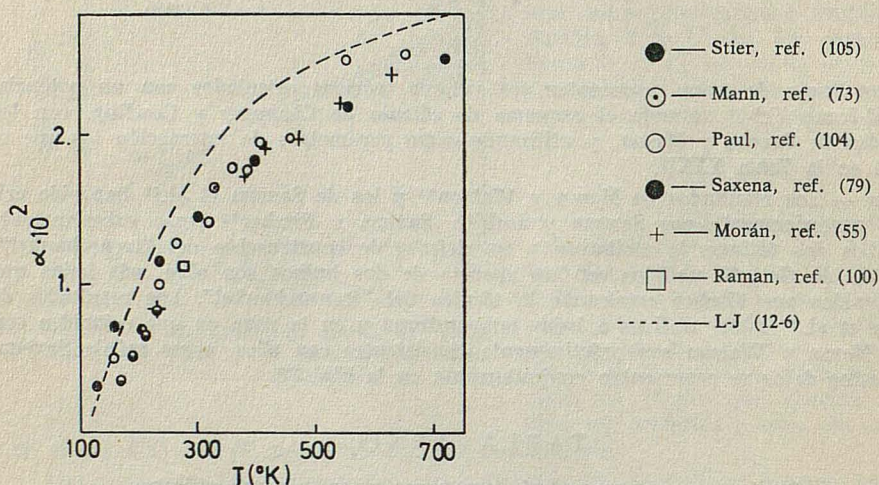


FIG. 36

didadas de Paul et al.¹⁰⁰ empleando un "trennschaukel" parecen mejorar los bajos valores de Moran y Watson⁵⁵. No obstante los parámetros deducidos de sus medidas no reproducen los datos del segundo coeficiente del virial.

Un reciente cálculo de Rossi y Danon¹⁰¹ utilizando propiedades de viscosidad y virial conduce a un valor de $\epsilon/k = 124^{\circ}\text{K}$. Con este valor y el de σ que aparece en la Tabla XXXII se interpretan también las propiedades de cristal del Argón. Rigby y Smith¹⁰² han medido posteriormente la viscosidad de este gas y aunque sus datos no sean usados para la determinación del valor citado, confirman las medidas ya existentes. Con este valor se ha trazado la curva teórica correspondiente al potencial Lennard-Jones (12-6). Parece deducirse que los valores previstos teóricamente para α_0 son mayores que los medidos experimentalmente.

KRIPTON. — En su revisión Saxena no incluye comparaciones para este gas puesto que las únicas medidas disponibles entonces eran las de Corbett y Watson¹⁰³ afectadas de errores hasta del 200 % y las de Moran y Watson¹⁰³ cuyos valores son demasiado bajos. Recientemente Paul et al.⁷¹ han dado valores de α_0 para Kriptón, obtenidos empleando un "trannschaukel". Sus resultados son prácticamente consistentes con los de Moran y Watson y los parámetros deducidos de ellos no interpretan satisfactoriamente el resto de las propiedades, especialmente las de virial.

Las medidas se representan en la Fig. 37. Se muestra asimismo la curva teórica para el modelo Lennard-Jones (12-6) correspondiente a $\epsilon/k = 172^\circ\text{K}$, valor reseñado por Rossi y Danon¹⁰¹, deducido de medidas recientes del segundo coeficiente del virial, y aunque emplea los datos de viscosidad de Clifton⁶⁷ reputados como 2 % demasiado bajos por Rigby y Smith, un nuevo cálculo realizado por nosotros para el parámetro ϵ/k empleando el procedimiento de Savirón et al.²⁴, da un valor concordante dentro del error experimental.

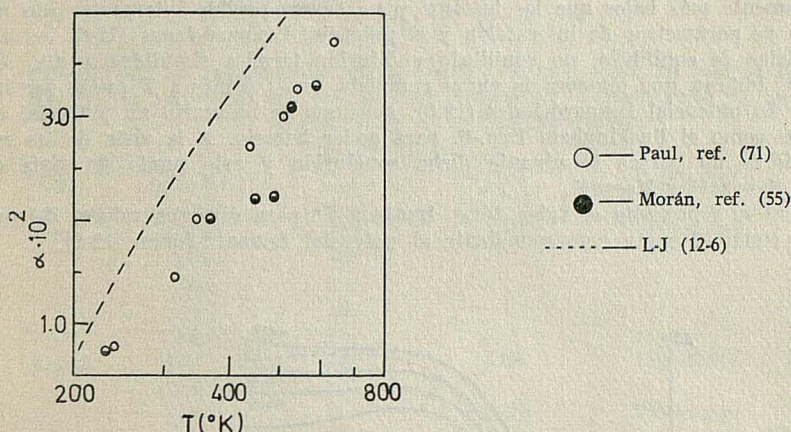


FIG. 37

XENON. — Para el trazado de la curva teórica correspondiente al modelo Lennard-Jones (12-6) se ha empleado el valor $\epsilon/k = 228.6^\circ\text{K}$ de la referencia (12) deducido también de medidas recientes de virial y viscosidad, que interpreta satisfactoriamente las propiedades de cristal.

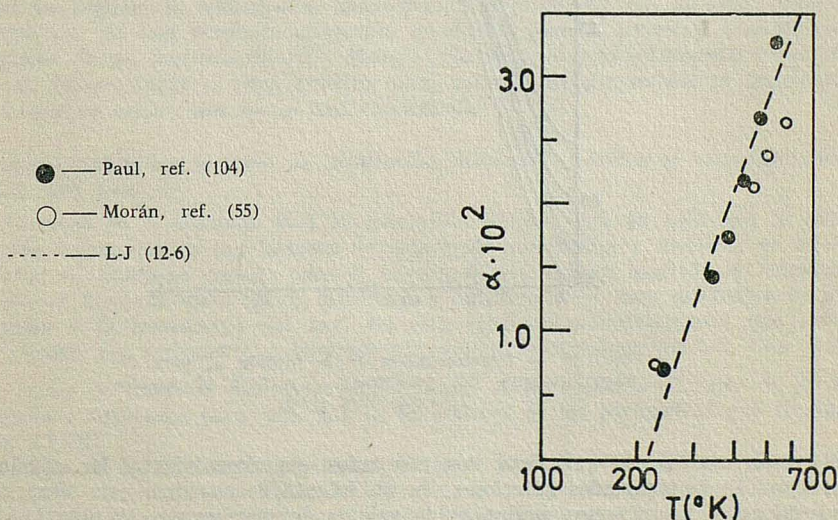


FIG. 38

En la Fig. 38 se representan los valores de Moran y Watson⁵⁵ y los de Paul, Howard y Watson¹⁰⁴. Puede verse que coinciden razonablemente con los valores calculados. El aparato empleado en las medidas es de diseño distinto al empleado por dichos autores para el Kriptón y los parámetros deducidos de estas medidas para el Xenón interpretan bien el resto de las propiedades de transporte y virial.

En la comparación anterior se pone de manifiesto el estado de confusión existente entre los resultados de difusión térmica que registra la bibliografía. Salvo las medidas de Fischer para Neon y las de Paul et al. para Xenón, el resto de los resultados para α_0 son sistemáticamente más bajos que los teóricos y no parece posible interpretar con un único conjunto de parámetros de interacción y el potencial Lennard-Jones (12-6) los datos experimentales de equilibrio, no equilibrio y difusión térmica simultáneamente. Algunos autores⁸⁵ indican que tampoco la curva completa de α_0 frente a T puede ser interpretada con un potencial Lennard-Jones (12-6), sino que es necesario un potencial de tres parámetros como el Buckingham Exp.-6, para poder hacerlo. A la vista de los resultados anteriores no parece terminante dicha conclusión y este punto de vista es mantenido por Saxena⁸⁵ y Mason⁸³.

En la Fig. 39 se representa el valor de α_0 frente a T^* para diversos valores del parámetro α así como la curva correspondiente al potencial Lennard-Jones (12-6).

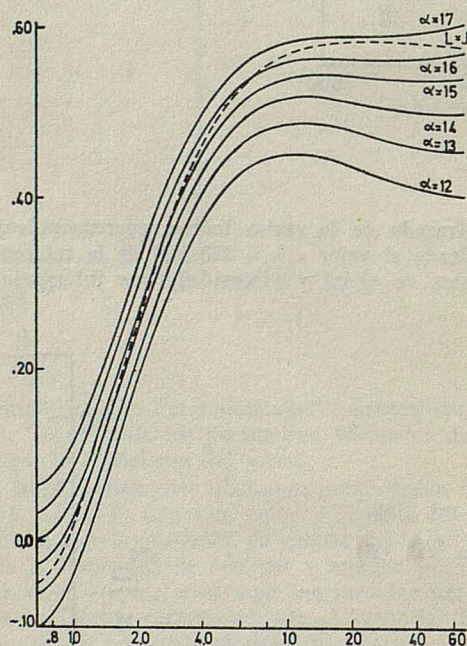


FIG. 39. — Representación de la función α_0 para diversos valores del parámetro α y para el modelo Lennard-Jones (12-6)

Utilizaremos en lo que sigue los resultados experimentales y las conclusiones ya obtenidas en los apartados anteriores, en un intento de clarificar esta situación de desacuerdo entre los diversos conjuntos de valores del parámetro ε/k obtenidos de medidas del factor de difusión térmica.

6. Comparación de los potenciales Lennard-Jones (12-6) y Buckingham Exp.6.

6. a) *Parámetros deducidos de difusión térmica*

En la Tabla XXXIII se muestran resumidos los valores de los parámetros de interacción ϵ/k y α , r_m , obtenidos de medidas del factor de difusión térmica, correspondientes a algunos de los resultados que se muestran en las Figs. 35 a 38.

TABLA XXXIII

PARÁMETROS DE INTERACCIÓN DE LOS GASES NOBLES, PARA EL MODELO BUCKINGHAM EXP.-6. EN LOS CASOS EN QUE LA BIBLIOGRAFÍA DA VALORES PARA r_m SE INDICA LA PROPIEDAD DE LA QUE SE HA OBTENIDO

Gas	ϵ/k (K)	α	r_m (Å)	Propiedad	Referencia
Neon	66.6	14.0	2.96	Viscosidad	(106)
	46.0	13.			(90)
	38.0	15.			(61)
	40.0	13.			(55)
	51.94	17.			Este trabajo
Argon	148	14.	3.68	Viscosidad	(106)
	125	12.			(55)
	176	17.	3.535	Viscosidad	(107)
Kripton	180	12.5	3.88	Viscosidad	(71)
	244	16.1			(83)
	200	13.5	4.036	Viscosidad	(83)
Xenon	220	13.	4.41	Viscosidad	(108)
	257	16.			

Se indica asimismo en la Tabla XXXIII el valor del parámetro r_m en los casos en que también los registra la bibliografía, mencionando la propiedad que ha sido utilizada para su obtención. Se han reseñado solamente resultados para el potencial Buckingham Exp.-6. Algunas de las medidas Stier¹⁰⁵, Mann⁷³, etc. no son suficientemente seguras⁸⁵ o el rango de temperaturas es poco extenso, para suministrar parámetros lo suficientemente seguros y en estos casos no se han recalculado.

6. b) *Relación entre los factores de separación máximos, teóricos y experimentales, para cada gas.*

Hemos obtenido en el apartado IV-1 la conclusión de que para un solo gas, la relación entre los logaritmos de los factores de separación calculados y medidos, es lineal y la linealidad se mantiene cuando para el cálculo de los valores teóricos se emplean, con un potencial Lennard-Jones (12-6), parámetros de interacción muy diferentes de los correspondientes a la interacción del gas. En este apartado comprobaremos que estos resultados pueden ser fácilmente extendidos al modelo Buckingham Exp.-6. Con cada una de las series de nuestras medidas experimentales se ha ajustado el valor de \bar{m} de (39) por mínimos cuadrados para cada uno de los valores de los parámetros que figuran en la Tabla XXXIII.

Los resultados de los ajustes acompañados del error probable deducido de (45) y (46) se muestran para cada gas en la Tabla XXXIV. De ella se deduce que todos los ajustes tienen desviaciones del mismo orden, y que por tanto ningún conjunto de parámetros puede en principio preferirse a otro.

TABLA XXXIV

VALORES DE \bar{m} , $\Delta\bar{m}$ Y $\Delta\bar{m}/\bar{m} \cdot 10^2$ PARA EL CONJUNTO DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN, DEDUCIDOS DE LOS DATOS DE DIFUSIÓN TÉRMICA

Gas	$\varepsilon/(^{\circ}\text{K})$	\bar{m}	$\Delta\bar{m} \cdot 10^2$	$\Delta\bar{m}/\bar{m} \cdot 10^2$	Ref.
Neon	66.6	.205	.27	1.32	(106)
	51.94	.174	.22	1.30	(62)
	46.0	.204	.26	1.28	(90)
	38.	.182	.23	1.31	(61)
	40.	.204	.26	1.28	(55)
Argon	148	.220	.56	2.55	(106)
	125	.227	.53	2.33	(55)
	176	.206	.50	2.46	(107)
Kripton	180	.240	.55	2.31	(55)
	244	.243	.59	2.41	(71)
	200	.264	.62	2.52	(83)
Xenon	220	.204	.59	2.89	(55)
	257	.167	.37	2.20	(108)

6. c) *Relación entre los factores de separación máximos, teóricos y experimentales, para el conjunto de los gases.*

Como ya hemos dicho, para el modelo Lennard-Jones (12-6) los resultados experimentales obtenidos para un solo gas en la columna a distintas temperaturas no son suficientes para obtener el valor correcto de la interacción del mismo, ya que la linealidad en (39) se mantiene para valores muy distintos del parámetro ε/k . En el apartado anterior se ha comprobado que esto ocurre también para el modelo Buckingham Exp.-6.

Por otra parte en el apartado IV-4 llegamos a la conclusión de que la constante \bar{m} es independiente del gas y de las condiciones de operación sólo cuando se emplean los valores correctos de la interacción en el cálculo de los factores de separación máximos. Analizaremos a continuación, con esta conclusión como base, los resultados obtenidos cuando se emplea para dicho cálculo el conjunto de parámetros deducidos de datos de difusión térmica.

En la Fig. 40 se muestran gráficamente los resultados de los ajustes para cada gas, detallados en la Tabla XXXIV (curvas a a m). Se ha dibujado asimismo el ajuste de datos experimentales correspondiente al modelo Lennard-Jones (12-6) de la Fig. 28. Deliberadamente se han omitido en la representación los puntos experimentales.

Comencemos por analizar el conjunto de datos de Moran y Watson⁵⁵ para todos los gases. Estos resultados se obtienen de valores de α_0 sistemáticamente bajos, lo que equivale a valores altos del parámetro de interacción ε/k y en consecuencia a que los valores de $Q_{\text{max}}^{\text{Th}}$ sean también bajos. Las rectas c, f, k y l muestran esta peculiaridad. Por otra parte la linealidad no se mantiene y los datos no presentan la consistencia debida. La mayor desviación la presenta el Kripton. En tiempos fue interpretada por Mason^{83, 84} como un comportamiento especial de su campo de interacción. Análisis posteriores de Fender^{88, 89} y los ya citados de Saxena y Joshi⁸⁶ aclararon la cuestión, estando hoy comprobado que los resultados experimentales son demasiado bajos.

Algo análogo ocurre con gran parte de las medidas reseñadas, todas aquellas alejadas de la recta L-J (12-6) de la Fig. 40 interpretan notablemente mal las propiedades de equilibrio y transporte, y recíprocamente, aquellas medidas como las de Fischer para

Neon y Paul et al. para Xenon que interpretan bien el conjunto de propiedades de dichos gases, se sitúan sobre nuestra recta o lo que es lo mismo, son capaces de interpretar nuestros datos de separación.

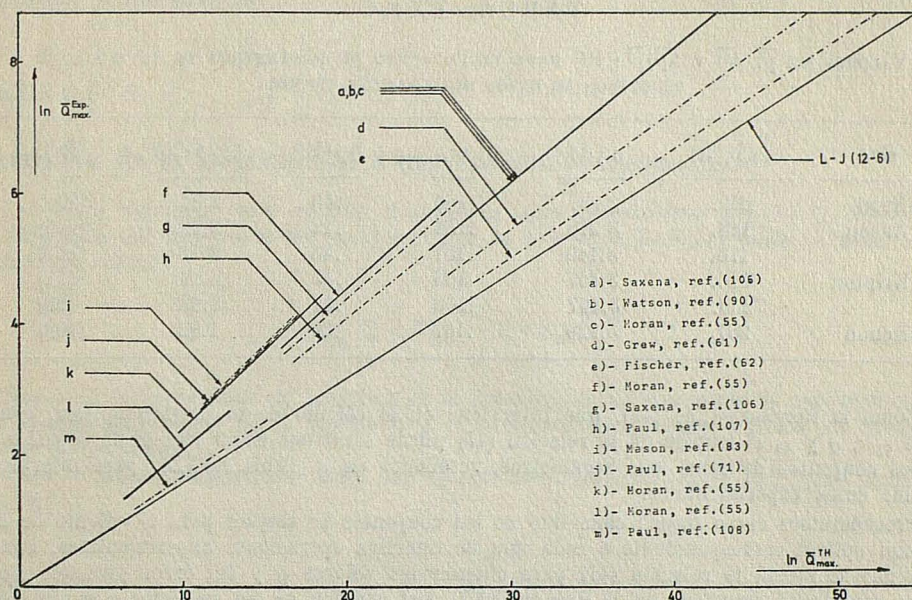


FIG. 40

En este sentido nos inclinamos a concluir de nuestro análisis, que una gran parte de los resultados obtenidos hasta el momento para α_0 , son sistemáticamente bajos, y los parámetros de interacción deducidos de ellos no son capaces de interpretar con la debida consistencia los datos de separación, para columnas de difusión térmica, de los que en última instancia es responsable el valor de α_0 .

Refiriéndonos ahora al conjunto de parámetros de interacción para el Lennard-Jones (12-6) utilizados en este trabajo, Tabla XXXII, podría estudiarse la posibilidad de determinarlos utilizando la constancia del valor de m . Esto requeriría primeramente una completa puesta a punto de la gran cantidad de material experimental que sobre propiedades termodinámicas, de transporte, de cristal, de dispersión de haces moleculares, etc. ha aparecido en los últimos tiempos, pero este no es el propósito de nuestro trabajo. Nos limitaremos pues a sugerirlo como método para la interpretación de conjuntos de parámetros de interacción, en lo relativo a su consistencia interna y a su capacidad de interpretar datos de separación obtenidos en columnas de difusión térmica.

6. d) Relación entre los valores teóricos y experimentales para la presión óptima

En la Tabla XXXIII se muestran los parámetros deducidos de medidas de difusión térmica y junto con ellos los valores del parámetro de colisión r_m , ambos determinados para el potencial Buckingham Expo.-6. En este apartado estudiaremos la consistencia de este conjunto de parámetros utilizando las conclusiones de los apartados IV-2 y IV-3.

En primer lugar se observa en la Tabla XXXIII que para la determinación del valor de r_m se ha utilizado la viscosidad, teniendo en cuenta la flexibilidad de los modelos de interacción de tres parámetros, deberemos esperar que los datos de viscosidad sean bien interpretados. Esto, en efecto, es lo que ocurre.

Respecto al resto de las propiedades termodinámicas la bibliografía no registra más comparaciones que las realizadas con $B(T)$, y para ellas el acuerdo teoría-experimento deja de ser bueno, excepción hecha de los datos del Xenon.

TABLA XXXV

VALORES DE \bar{p} , $\Delta\bar{p}$ Y $\Delta\bar{p}/\bar{p} \cdot 10^2$ PARA EL CONJUNTO DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN DEDUCIDOS DE DATOS DE DIFUSIÓN TÉRMICA

Gas	$\epsilon/k(^{\circ}K)$	$\sigma (\text{\AA})$	\bar{p}	$\Delta\bar{p} \cdot 10^2$	$\Delta\bar{p}/\bar{p} \cdot 10^2$	Ref.
Neon	666.	2.637	.153	.45	2.91	(106)
Argon	148.	3.278	.154	.42	2.72	(106)
	176.	3.149	.157	.43	2.73	(107)
Kripton	244.	3.457	.163	.47	2.89	(71)
	200.	3.457	.163	.47	2.89	(83)
Xenon	257.	3.929	.157	.29	1.82	(108)

Como la función Ψ de (42), que interviene en el cálculo de la presión óptima, contiene ϵ/k , σ y α , el empleo de la relación (47) puede servirnos como test de la capacidad de los conjuntos de estos tres parámetros, reseñados en la Tabla XXXIII, para interpretar los datos experimentales.

Procederemos como sigue: cada uno de los conjuntos se emplea para el cálculo de la presión óptima correspondiente a cada una de nuestras operaciones experimentales. Para cada gas se ajusta la relación (47) para obtener los valores \bar{p} y del error probable $\Delta\bar{p}$. Estos valores se muestran en la Tabla XXXV. Del examen de los resultados se obtiene como primera conclusión que, el orden de las dispersiones es el mismo y la relación lineal (47) se mantiene para cada uno de los gases. En este sentido el potencial Lennard-Jones (12-6) o el Buckingham Exp.-6 tienen la misma capacidad interpretativa en lo que respecta a la relación (47).

Se observa sin embargo que cuando se considera el conjunto de todos los gases dicha relación deja de cumplirse. Esto puede interpretarse como sigue.

La magnitud $p_{op}^{Th.}$ contiene propiedades termodinámicas y de transporte en las que la difusión térmica no aparece. Por lo tanto parece razonable suponer que conjuntos de parámetros como los anteriormente utilizados y que dan para \bar{p} , cuando se considera el conjunto de todos los gases, una dispersión pequeña, deben ser capaces de interpretar los resultados experimentales de presión óptima mejor que otros cualesquiera.

Por otra parte hemos hablado ya de la flexibilidad del coeficiente de viscosidad respecto a los parámetros del potencial. No hay por qué suponer que ocurra lo mismo para la expresión de $p_{op}^{Th.}$. Un conjunto de parámetros ϵ , σ y α puede ser interpolatoriamente bueno para dar cuenta de una pareja de propiedades y no ser el adecuado a la verdadera interacción, como señalan Fender^{88, 89} y Walley^{80, 81}.

Por ejemplo los parámetros del Xenon que dan acuerdos razonablemente buenos para varias propiedades, puede ocurrir que no sean capaces de hacerlo con la magnitud $p_{op}^{Th.}$ y entonces la recta correspondiente no coincida tampoco con la de la interacción correcta.

Señalaremos por último la tendencia de los diversos datos de difusión térmica estudiados en este apartado, a separarse del comportamiento señalado como correcto. Esto corrobora el hecho, señalado en la bibliografía, de que dichos datos no son apropiados para describir el conjunto de los gases.

Deliberadamente hemos omitido en este apartado obtener conclusiones cuantitativas. Para ello es necesario utilizar una instalación que junto a separaciones más altas, en

especial para los gases pesados, de curvas de presión óptima más selectivas o lo que es lo mismo menos planas. Esto añadido a un mejor control en la medida de las temperaturas puede servir en nuestra opinión para comprobar, con mayor seguridad, la validez de la expresión (47) como test a los parámetros de interacción de cada potencial, y más elaborado, a determinarlos.

APENDICE I

Extensión de la formulación a mezclas multicomponentes

La teoría expuesta para mezclas binarias ha sido generalizada por R. C. Jones⁷². La expresión del transporte del componente k de la mezcla isotópica hacia la parte superior del tubo es

$$\tau_k = -c_k \sum_j c_j H_{kj} - (K_c + K_d) \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (I-1)$$

en que z es la coordenada de longitud de la columna, la c_k representa la concentración (en átomos por ciento) de la especie k y el sumatorio se extiende a todos los componentes de la mezcla.

Para el estado estacionario todos los τ_k son cero. La integración (I-1) para todo k nos da:

$$\ln Q_{jk} = \frac{H_{kj} L}{K_c + K_d} \quad (I-2)$$

en que el factor de separación para dos isótopos se define como:

$$Q_{kj} = (c_k/c_j)_A / (c_k/c_j)_B$$

y L es la longitud de la columna.

Con el cambio

$$H_{kj} = \frac{105}{118} \frac{m_k - m_j}{m_k + m_j} \alpha H_0$$

la (I-2) puede escribirse como

$$\ln Q_{jk} = \frac{105}{118} \frac{m_k - m_j}{m_k + m_j} \alpha \frac{H_0 L}{K_c + K_d}$$

puesto que, $\alpha^* = \frac{105}{118} \alpha$, y H_0 son independientes de la pareja de isótopos⁷² la magnitud

$$\ln Q_{kj} \frac{m_k + m_j}{m_k - m_j} = \ln \overline{Q} \quad (I-3)$$

también debe serlo. Para medir errores experimentales, el primer miembro de (I-3) se mide experimentalmente para todos los isótopos. El valor resultante, $\ln \overline{Q}$, se conoce con el nombre de factor de separación reducido medio.

Conclusiones

1.^a Al igual que lo registrado en la bibliografía, por la mayoría de los autores, se confirma que la dependencia cualitativa del factor de separación con la presión es la predicha por la teoría, aunque los valores experimentales son siempre mucho menores que los teóricos habiendo obtenido en una instalación de tubos concéntricos reproductibilidades mejores que un 0.2 %.

2.^a Para cada uno de los gases estudiados se encuentra que la relación entre los logaritmos neperianos de los factores de separación máximos, teóricos y experimentales, al variar las temperaturas de trabajo, es una recta que pasa por el origen. La pendiente de la recta es función de los parámetros de interacción elegidos para evaluar el valor teórico del factor máximo de separación.

3.^a La conclusión anterior ha sido confirmada para datos experimentales obtenidos en una columna de hilo caliente con gas Kriptón. Como antes la linealidad entre valores medidos y calculados se mantienen aun cuando se emplean en el cálculo teórico valores del parámetro ε/k muy diferentes del que corresponde a la interacción correcta, y que por ello no interpretan ninguna propiedad del gas.

4.^a La relación lineal encontrada permite predecir la operación de una columna para un gas, partiendo de los resultados para el mismo gas y en condiciones de temperatura cualesquiera, sin que sea necesario el conocimiento previo de las propiedades microscópicas del gas.

5.^a Para el conjunto de medidas realizadas con los gases Neon, Argón, Kriptón y Xenón, se encuentra que la relación lineal $\ln Q_{\max}^{\text{Exp.}} = \bar{m} \ln Q_{\max}^{\text{Th.}}$ se mantiene sí, y sólo sí, se emplean para el cálculo de los valores teóricos los parámetros ε/k que interpretan correctamente el conjunto de propiedades termodinámicas y de transporte de cada gas.

6.^a La medida del factor de separación máximo para un gas a temperaturas cualesquiera, permite predecir la operación experimental de la columna con otro gas. La constante \bar{m} es característica de la instalación.

7.^a La relación lineal encontrada se mantiene frente a pequeñas variaciones de la relación de radios y temperaturas de la instalación. Es decir asignaciones incorrectas de temperaturas y radios, coherentes para el conjunto de los gases, sitúan todos los puntos experimentales sobre una nueva recta.

8.^a Conclusiones análogas a las anteriores se han obtenido para la relación entre valores teóricos y experimentales de la presión óptima. De nuevo una constante, determinable por tarado, caracteriza a este respecto a la columna.

9.^a Las dos constantes obtenidas \bar{m} y \bar{p} , permiten interpretar completamente las curvas de variación del factor de separación con la presión, para cualquier gas y a cualquier temperatura. Los datos obtenidos con un gas de interacción conocida permiten determinar el valor del parámetro ε/k para cualquier otro gas.

10.^a Las correcciones de no idealidad de la instalación, tan difíciles de incluir en la formulación, pueden ser englobadas en las dos constantes características antes mencionadas. Esta conclusión es importante en el diseño y operación de instalaciones, para los que hasta ahora la teoría no era suficiente.

11.^a Para el establecimiento de las conclusiones anteriores se ha empleado el modelo de LENNARD-JONES (12-6). Todas ellas son igualmente válidas si se utiliza el modelo de tres parámetros de BUCKINGHAM-Exp-6, al menos dentro del rango de temperaturas medias y altas utilizadas.

12.^a La conclusión 5.^a proporciona un nuevo procedimiento para probar la consistencia de un conjunto de parámetro de interacción de los gases nobles. La sensibilidad del método en lo referente a la determinación del parámetro ε/k es del mismo orden que si se utilizase el factor de difusión térmica, que es la magnitud de transporte más sensible al modelo de interacción.

13.^a Para probar la consistencia del conjunto de parámetros correspondiente al modelo LENNARD-JONES (12-6) empleado por SAXENA en una reciente revisión de la situación experimental en propiedades de transporte y equilibrio, hemos empleado el procedimiento anteriormente propuesto. Se ha encontrado que dicho conjunto es el que interpreta *con menor dispersión nuestros datos de separación*. Cualquier otro conjunto de parámetros, cuando deja de interpretar una o varias de las propiedades termodinámicas o de transporte que se utilizan en la práctica, *deja a la vez de interpretar consistentemente nuestros datos de separación*, en cuanto a la relación lineal antes encontrada se refiere.

14.^a Se han estudiado los conjuntos de parámetros de interacción registrados en la bibliografía como deducidos de medidas directas del factor de difusión térmica. Con los citados conjuntos no es posible interpretar nuestros datos de separación. Muchos de los resultados para α_0 han sido señalados como bajos por varios autores y como en definitiva es α_0 el responsable de la separación en nuestra instalación, concluimos de nuestro trabajo que sólo los resultados de FISHER para neon, PAUL para xenon y MANN para neon, pueden ser aceptados entre todos los existentes. En todos los casos se observa que cuando los parámetros deducidos de difusión térmica dejan de interpretar propiedades como la viscosidad, conductividad térmica, difusión ordinaria o vírtial, simultáneamente deja de cumplirse la relación lineal propuesta en este trabajo, obteniéndose valores teóricos del factor de separación máxima excesivamente bajos.

15.^a Los buenos acuerdos obtenidos para neon y xenon y la opinión aceptada de que no parece probable esperar comportamientos anormales en la interacción de alguno de los gases nobles, conducen a la conclusión de que los valores registrados en la bibliografía para el factor de difusión térmica son efectivamente bajos.

16.^a Dentro del rango de temperaturas de 300° K a 600° K de nuestras medidas puede concluirse que tanto el potencial LENNARD-JONES (12-6) como el BUCKINGHAM Exp. 6 son capaces de interpretar en conjunto las propiedades de los gases nobles, incluida la difusión térmica. Esta conclusión estaba en tela de juicio si se aceptaban como buenos los resultados experimentales para α_0 . Posiblemente y a la vista de las comparaciones realizadas en una columna de hilo caliente (hasta 1020° K) el rango de temperaturas pueda ser extendido.

17.^a La posibilidad de determinar el parámetro de colisión σ , ha sido analizada. Las mismas consideraciones de las conclusiones anteriores son válidas. El procedimiento requiere un más amplio estudio experimental con instalaciones de diseño apropiado.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Prof. J. CASAS su interés por este trabajo, también la ayuda y comentarios críticos del Prof. M. QUINTANILLA han sido inestimable para su desarrollo. Dos de los autores (D. G. A. y J. M. S.) quieren agradecer al Fondo para el Desarrollo de la Investigación en la Universidad por su ayuda económica.

BIBLIOGRAFÍA

1. LUDWIG, C.: Wein Akad, Ber. 20, 539 (1856).
2. SORET, C.: Arch. Sci. Phys. Nat. (Geneva) 2, 48 (1879).
3. CHAPMAN, S.: Phil. Trans. Roy Soc. (London) A217, 115 (1917).
4. Una excelente puesta a punto se encuentra en Refs. 3 y 12.
5. CHAPMAN, S.; COWLING, T. G.: *The Mathematical Theory of non-Uniform Gases* Cambridge University Press, New York.
6. JANCEL, K.; KAHAN, T.: *Electrodynamics of Plasmas*. Wiley, New York 1960.
7. ENSKOG, D.: *Thesis*. Upsala 1917.
8. GRAD, H.: *Handbuch der Physik* XVIII, Springer Verlag 1950.
- 9-10. BURNETT, P.; IKENBERRY, I.: Una excelente puesta a punto figura en Ref. 8.
11. KIHARA, T.: *Imperfect Gases*. Office of Air Research-Wright Paterson Air Force 1956.
12. HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. (Wiley, New York 1954)
13. KAGAN, YU.; AFANESEV, M.: *Soviet JETP* 5, 1096 (1962).
14. Una referencia muy completa figura en KORVING, J.: *Thesis*. Leiden 1967.
15. BARUA, A. T.: *J. Chem. Phys.* 90, 1132 (1968).
16. QUINTANILLA, M.: *Tesis*. Zaragoza 1964.
17. CLUSIUS, K.; DICKEL, G.: *Naturwiss.* 26, 254 (1938).
18. FURRY, W. H.; JONES, R. C.; ONSAGER, L.: *Rev. Mod. Phys.* 18, 151 (1946).
19. CASAS, J.; SAVIRÓN, J. M.: *Rev. Acad. Cien. Zaragoza*. 26, 117 (1961).
20. MC INTEER, B. B.; REISFELD, M. J.: *J. Chem. Phys.* 33, 570 (1960).
21. CURTISS, M. L.; WURTSNER, V.; GROVE, G. R.: *USEC Rept. MLM-1104* (1960).
22. GREENE, E.; HOGLUND, R. L.: *Von Halle U. SAEC Rept. K-1469* (1966).
23. YOUSSEF, A.; HANNA, M. M.; MIGAHED, M. D.: *Z. Naturforsch.* 20, 665 (1965).
24. SAVIRÓN, J. M.; GONZÁLEZ, D.; QUINTANILLA, M.; MADARIAGA, J. A.: *Kennenergie*, 36, 12 (1965).
25. SVIRASTAVA, K. P.: *J. Chem. Phys.* 26, 570 (1957).
26. REINHOLD, G.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*. 224, 384 (1963).
28. MAJUMDAR, S. D.: *Phys. Rev.* 81, 844 (1951).
29. MADARIAGA, J. A.: *Tesis*. Zaragoza 1966.
30. FURRY, W. H.; JONES, R. C.; ONSAGER, L.: *Phys. Rev.* 55, 1083 (1939).
31. Ver Refs. 25 y 26.
32. SAXENA, S. C. y RAMAN, S.: *Rev. Mod. Phys.* 34, 252 (1962).
33. RUTHERFORD, W. M.: *Jour. Chem. Phys.* 46, 900 (1967).
35. KLEM, A.: *Z. Naturforsch.* 7a, 417 (1952).
36. DICKEL, G.; BURKHOLZ, A.: *Z. Naturforsch.* 16a, 760 (1961).
37. MORF, E.: *Tesis*, Zürich 1964.
38. CLUSIUS, K.; HUBER, M.: *Z. Naturforsch.* 10a, 230 (1955).
39. CLUSIUS, K.; FLUBACHER, P.: *Experientia*, 6, 262 (1950).
40. CLUSIUS, K.; QUINTANILLA, M.: *Anal. Real. Soc. E. Fis. Quím.* 60a, 159 (1964).
41. MADARIAGA, J. A.; MENDÍA, M. D.: *Lab. Rept. SIE-029*. Zaragoza 1968.
42. RUTHERFORD, W. M.; KAMINSKY, K. J.: *Jour. Chem. Phys.* 47, 5427 (1967).
43. NARTEN, A. H.; LANDAU, L.: *J. Chem. Phys.* 43, 751 (1965).
44. MC INTEER, B. B.; REISFELD, J. M.: *USAEC Repts. LAMS 2517* (1961).
45. SAVIRÓN, J. M.; GONZÁLEZ, D.; QUINTANILLA, M.; MADARIAGA, J. A.: *Lab. Rept. SIE-018*. Zaragoza 1965.
46. Véase Ref. 53.
47. MÜLLER, G.; REINHOLD, G.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*. 224, 384 (1963).
48. RAMAN, S.; DAVE, S. M.; NARAYANAN, T. K. S.: *Phys. Fluids* 8, 1964 (1965).

49. RUTHERFORD, W. M.: J. Chem. Phys. 42, 869 (1965).
50. RUTHERFORD, W. M.: J. Chem. Phys. 46, 900 (1960).
51. SAXENA, S. C.; WATSON, W. W.: Phys. Fluids 15, 312 (1960).
52. CLUSIUS, K.: Helv. Chim. Act. 33, 2134 (1950).
53. GROVE, G. R.: *Int. Symposium on Isotope Separation*. Amsterdam 1961.
54. GONZÁLEZ, D.; SAVIRÓN, J. M.: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 20, 203 (1965).
55. MORAN, T. I.; WATSON, W. W.: Phys. Rev. 109, 1184 (1958).
56. HUBER, M.: *Tesis*. Zurich 1952.
57. VAN DER WAERDEN, B. L.: Z. Naturforsch 12a, 583 (1957).
58. JENSEN, H.: Angew. Chem. 54, 405 (1941).
59. Catálogos MAT-Variam *Método de compensación* Bremen 1967.
60. NIER, A. O.: Phys. Rev. 57, 338 (1940).
61. GREW, K. E.; MUNDY, J. N.: Phys. Fluid 4, 1325 (1961).
62. FISCHER, A.: *Tesis*. Zurich 1959.
63. RAMAN, S.: Rep. AEET-204, 1965.
64. Ver Ref. 62.
65. Ver Ref. 12, pág. 581.
66. WEISSMAN, S.: J. Chem. Phys. 37, 1289 (1962).
67. CLIFTON, D. G.: J. Chem. Phys. 38, 1123 (1963).
68. SAXENA, S. C.; MATHUR, B. P.: Modern Phys. 37, 316 (1965).
69. SAXENA, S. C.; MASON, E. A.: J. Chem. Phys. 28, 623 (1958).
70. Ver Ref 55.
71. PAUL, R.; WATSON, W. W.: Jour. Chem. Phys. 45, 4132 (1966).
72. JONES, R. S.: Phys. Rev. 58, 11 (1940).
73. MANN, K.: Phys. Rev. 73, 412 (1948).
74. GONZÁLEZ, D.: *Tesis*. Zaragoza (1965).
75. MARGEAU, H.; MURPHY, G. M.: *Las Matemáticas de la Física y de la Química*, EPESA, Madrid (1952).
76. VON HALLE, E.: *Evaluation of the Performance of Thermal Diffusion Columns*, Union Carbide Nuclear Company, Oak Ridge, Tennessee.
77. MASON, E. A.; MUNN, R. J. and SMITH, F. J.: Dis. Faraday Soc. N.º 40, 27 (1965).
78. CUGGENHEIM, E. A. and Mc GLASHAN, M. L.: Disc. Faraday Soc. N.º 40, 76 (1965).
79. SAXENA, S. C.; KELLEY, J. G.; WATSON, W. M.: Phys. Fluid. 4, 1216 (1961).
80. WHALLEY, E.: Can. J. Chem. 32, 485 (1954).
81. WHALLEY, E. and SHNEIDER, W. G.: J. Chem. Phys. 20, 657 (1952).
82. MUNN, R. J.: Discuss. Faraday Soc. 40, 130 (1965).
83. MASON, E. A.: J. Chem. Phys. 32, 1832 (1960).
84. MASON, E. A.: J. Chem. Phys. 33, 2245 (1961).
85. SAXENA, S. C.: Rev. Mod. Phys. 38, 380 (1966).
86. SAXENA, S. C. and JOSHI, R. K.: Physica. 29 257 (1963).
88. FENDER, B. E. F. and HALSEY, G. D.: J. Chem. Phys., 36, 1881 (1962).
89. FENDER, B. E. F.: J. Chem. Phys. 35, 2243 (1961).
90. WATSON, W. W., HOWARD, J. A., MILLER, N. E. and SHIFFRIN, R. M.: Z. Naturforsch, 18a, 242, (1963).
100. RAMAN, S., PAUL, S., WATSON, W. W.: J. Chem. Phys. 46, 3916, (1967).
101. ROSSI, J. C. and DANON, F.: Disc. Saraday Soc. núm. 40, 97 (1965).
102. RIGBY, M. and SMITH, E. G.: Trans. Faraday Soc. 62, 54 (1966).
103. CORBERT, J. W. and WATSON, W. W.: J. Chem. Phys. 25, 385 (1956).
104. PAUL, P., HOWARD A. J. and WATSON, W. W.: J. Chem. Phys. 13, 1890 (1965).
105. STIER, L. G.: Rev. 62, 548 (1942).
106. SAXENA, S. C.: Phys. Fluid, 4 (1961).
107. PAUL, R., HOWARD A. J. and WATSON, W. W.: J. Chem. Phys. 39, 3053 (1963).
108. PAUL, R., HOWARD, A. J. and WATSON, W. W.: J. Chem. Phys. 43 (1965).

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS TRES ACIDOS BENCENOTRICARBOXILICOS*

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y J. M. FORNIÉS MARQUINA

Departamentos de Química Física y de Electricidad y Electrónica.
Universidad de Zaragoza

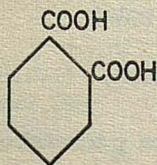
Resumen

En un intento de interpretar la influencia que en algunas propiedades físico-químicas de isómeros químicos tiene la posición relativa de los grupos funcionales, se han estudiado por difracción con rayos X los tres ácidos benconotricarboxílicos. Se han determinado las dimensiones de sus celdillas elementales y sus grupos espaciales. Se hace un intento de interpretar ciertos comportamientos químicos conocidos de estos cuerpos.

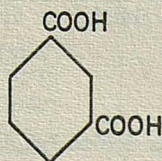
Introducción

La realización de los diagramas de Debye-Scherrer de los doce ácidos benconocarboxílicos existentes, diagramas cuyo fin último era su utilización como patrones en la identificación de los compuestos químicos obtenidos por oxidación del carbón¹, nos puso en contacto con estos cuerpos en los que se pueden encontrar tres grupos de isómeros de posición: los ácidos 1,2; 1,3 y 1,4 benconodicarboxílicos, los 1,2,3; 1,2,4 y 1,2,5 benconotricarboxílicos y, los 1,2,3,4; 1,2,3,5 y 1,2,4,5 benconotetracarboxílicos. Cada grupo posee la misma fórmula química bruta: $C_6H_4(COOH)_2$ para los di, $C_6H_3(COOH)_3$ para los tri y $C_6H_2(COOH)_4$ para los tetracarboxílicos respectivamente.

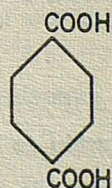
Los trabajos de GONZÁLEZ SÁNCHEZ², GÓMEZ ARANDA, GÓMEZ BELTRÁN y USÓN LACAL³, y, GÓMEZ BELTRÁN y FORNIÉS MARQUINA¹ ponen de manifiesto que la diferente posición alrededor del anillo benconico de los grupos carboxilos influye notablemente en las propiedades que presentan dichos cuerpos y, sin duda de ninguna clase, uno de los aspectos donde se podrá apreciar la influencia de la geometría molecular será en la con-



Ftálico



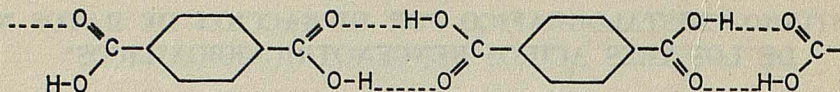
Isotálico



Tereftálico

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de J. M. FORNIÉS MARQUINA, leída el 7-7-69 en la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

figuración cristalina, pues la forma de empaquetamiento más adecuada al tipo de fuerzas de unión la determinará en gran medida la posición de los grupos —COOH en el espacio.



Para los ácidos bencenodicarboxílicos la evidencia acerca de esta influencia es notoria, pues en el tereftálico, la estructura corresponde sin duda a la formación de fuertes puentes de hidrógeno entre sus moléculas dando lugar a largas cadenas. Este tipo de estructura produce un compuesto mucho más insoluble en agua que el ácido ftálico, como puede observarse en la Tabla I.

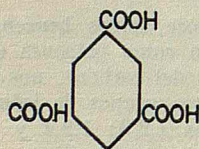
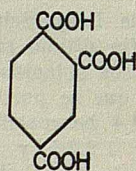
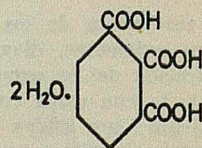
TABLA I

Solubilidades de los ácidos bencenodicarboxílicos

<i>Ftálico</i>	<i>Isoftálico</i>	<i>Tereftálico</i>
Solubilidad 0,54 (20°C) (gr/100 g. H_2O)	0,0128 (25°C)	0,001

El ácido Ftálico, debido a los impedimentos estéricos entre sus dos grupos carboxilos vecinos, puede que no adopte una estructura tan polimerizada como el tereftálico, lo que se revelaría en su solubilidad en agua.

Pensando que un estudio cristalográfico de los tres ácidos bencenotricarboxílicos se-

TrimésicoTrimelíticoHemimelítico

ría interesante como medio de evidenciar la influencia de la posición de los grupos COOH en el tipo de empaquetamiento y simetría adoptado en cada caso, y, disponiendo de muestras puras de estos compuestos, lo hemos abordado.

Durante la realización de este trabajo tuvimos conocimiento del estudio de D. J. DUCHAMP sobre el ácido trimésico⁴, que permitió comprobar algunos de nuestros resultados y verificar la buena puesta en práctica de nuestros métodos de trabajo.

Parte experimental

Preparación de los cristales de los ácidos hemimelítico, trimelítico y trimésico

Partimos de muestras puras de estos cuerpos, obtenidas en el Departamento de Zaragoza del Instituto Nacional del Carbón. De ellas, la del ácido hemimelítico procedía de un compuesto obtenido por oxidación del 1,2,3 trimetilbenceno con permanganato potásico acuoso, y, las otras dos de productos Fluka, calidad purum. En los tres casos, los productos finales eran el resultado de varias cristalizaciones en agua y sus análisis elementales correspondían a los compuestos $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, y, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

respectivamente para el trimésico, trimelítico y hemimelítico, presentando este último agua de cristalización. Las propiedades de estos ácidos se resumen en la Tabla II y, de ellas se observa:

a) El punto de fusión del trimésico es unos 150°C más alto que el del hemimelítico y unos 110°C mayor que el del trimelítico. Ello indica un enlace más robusto entre las moléculas de este ácido, cuyo origen puede que sea la existencia de una estructura muy unida por puentes de hidrógeno.

b) La formación de largas cadenas debidas a puentes de hidrógeno es la causa de la muy baja solubilidad en agua del tereftálico (1,4 bencenodicarboxílico) frente al ftálico (1,2 bencenodicarboxílico) ya reseñada en la Tabla I. Sin embargo, tal cosa no aparece de forma paralela en el hemimelítico y trimésico. La mayor acumulación de grupos ácido en la molécula produce, sin duda, una mayor analogía entre sus solubilidades en agua.

c) Un examen de las constantes de disociación revela:

1.º Que el ácido trimésico es el más débil de los tres respecto a K_1 . (La mitad que el hemomelítico y la cuarta parte que el trimelítico).

2.º Que las constantes K_1 , K_2 y K_3 más parecidas entre sí corresponden al trimésico.

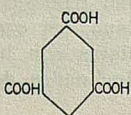
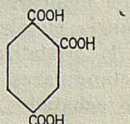
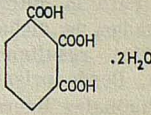
Lo primero revela sin duda en el ácido trimésico que la disociación de H^+ se produce a partir de átomos de hidrógeno que forman puentes de hidrógeno (posiblemente en este caso intramoleculares) y, lo segundo, que la influencia de un grupo $-COOH$ en la disociación del siguiente es menor en el trimésico a causa de su distancia.

d) Finalmente, las densidades revelan que la celda del ácido trimésico es más hueca, de acuerdo con la existencia de muchos puentes de hidrógeno, en concordancia con los resultados de D. J. DUCHAMP₄.

Como se deducirá de los resultados de nuestro trabajo, todos los parámetros cristalinicos del hemimelítico y trimelítico responden a estas interpretaciones.

La obtención de monocristales para su utilización en el examen por rayos X, no presentó problemas dignos de mención en el caso de los ácidos hemimelítico y trimelítico, aunque para el ácido trimésico se presta a la formación de maclas, no favorece precisamente la obtención de buenos cristales para el análisis roentgenográfico.

TABLA II
Propiedades de los ácidos bencenotricarboxílicos

	Trimésico	Trimelítico	Hemimelítico
Fórmula			
Solubilidad en agua*	2,69 (22,5°C) 0,38 (16°C)	Fácil soluble	3,15 (19°C)
Soluble éter	soluble	Fácil soluble	Fácil soluble
P. fusión	345-380°C	215-238°C	190°C descomp.
Constante disociación	$\begin{cases} K_1 & 6,06 \cdot 10^{-4} \\ K_2 & 1,05 \cdot 10^{-4} \\ K_3 & 1,25 \cdot 10^{-5} \end{cases}$	$\begin{cases} 2,85 \cdot 10^{-3} \\ 1,37 \cdot 10^{-4} \\ 7,43 \cdot 10^{-6} \end{cases}$	$\begin{cases} 1,44 \cdot 10^{-3} \\ 6,61 \cdot 10^{-5} \\ 1,51 \cdot 10^{-6} \end{cases}$
Densidad** gr./cm. ³	1,4550	1,5574	1,5435

* Las solubilidades vienen determinadas en todos los casos en gr. soluto/100 gr. disolvente.

** Las densidades fueron determinadas en este trabajo.

La determinación de las densidades se realizó por el método picnométrico⁵: Se determinó la densidad del ácido trimésico a 16°C con agua, y, las correspondientes a los ácidos, trimelítico y hemimelítico en cichexano a 24,5°C. Se empleó un termostato y una cámara de vacío.

Los resultados obtenidos para las densidades son los siguientes:

Acido trimésico	1,4450 gr./cm. ³
Acido trimelítico	1,5574 gr./cm. ³
Acido hemimelítico	1,5435 gr./cm. ³

Diagramas de rayos X

Método de trabajo

Para la ejecución de los diagramas de rayos X se empleó el método de Weissenberg y se utilizaron dos cámaras: una horizontal Nonius, y, una vertical diseñada por J. L. Amorós⁶. Los valores efectivos del radio de ambas se midieron utilizando como patrón cloruro sódico preparado en tubos Lindemann⁷. Los datos del diagrama de polvo de Cl Na se tomaron de A. S. T. M.⁸. De esta forma se corrigieron los valores erróneos de los radios y "shrinkage" no eliminados según la extrapolación de BRADLEY y JAY⁹.

La radiación empleada ha sido $K\alpha$ Cu = 1,5418 Å, con filtro de níquel, y la instalación empleada fue un difractómetro Philips PW 1010 y un generador Lebel trabajando a 35 KV. 20 mA.

Los valores de las constantes instrumentales obtenidas, de las medidas realizadas en los diagramas efectuados, arrojan los siguientes resultados:

Cámara Weissenberg vertical ⁷ : $r = 30,3$ mm.	
$C_1 = 1,8909^\circ/\text{min.}$	$C_2 = 2$
$\eta = 64^\circ 41'$	$2\theta = (0,85465) \cdot 2x_1$
Cámara Weissenberg Nonius: $r = 28,8$ mm.	
$C_1 = 1,9894^\circ/\text{min.}$	$C_2 = 2$
$\eta = 63^\circ 55'$	$2\theta = (0,89062) \cdot 2x$

Estudio cristalográfico el ácido trimésico

Obtención y forma de los cristales

Para la obtención de monocristales de ácido trimésico se emplearon disoluciones saturadas de dicha sustancia en alcohol y acetona, así como en mezclas de ambos disolventes, resultando de la cristalización ejemplares con hábitos cristalinos muy diferentes. Desde prismas rectangulares a prismas inclinados de sección rómbica, pasando por exagonales ligeramente achatados.

Tanto en un caso como en otro se advierte la gran tendencia que posee dicha sustancia a la formación de maclas, como bien se pudo apreciar en el examen óptico.

Se estudiaron dos cristales orientados según las zonas [100] y [010] mediante diagramas giratorios y de Weissenberg (equiinclinación), y del conjunto de las medidas realizadas se obtuvieron los siguientes valores de parámetros a , b , y d_{001} . (Tabla III)

TABLA III
Constantes a , b , d_{001} del ácido trimésico.

$a = 26,52 \pm 0,04 \text{ Å}^\circ$
$b = 16,48 \pm 0,02 \text{ Å}^\circ$
$d_{001} = 26,57 \pm 0,04 \text{ Å}^\circ$

Asimismo, en los diagramas Weissenberg se midieron los ángulos interaxiales con los que quedó finalmente para constantes de la celda.

$$\begin{aligned} a &= 26,52 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 16,48 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 26,58 \pm 0,04 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 91^\circ 58'$$

donde el parámetro correspondiente al eje c se calculó a partir del espaciado d_{001} .

Extinciones

Con los diagramas Weissenberg realizados alrededor de $[100]$ se presentaron las redes recíprocas de sus correspondientes niveles, no pudiéndose encontrar una regla sistemática de extinciones debido a la existencia de una macla polisintética. Sin embargo en el cristal girando alrededor de $[010]$ se encontraron las reflexiones:

$$\begin{array}{lll} h00 & : & h = 2n \\ 001 & : & l = 2n \\ h01 & : & h = 2n \quad l = 2n \end{array}$$

Nos proponíamos analizar la macla, que según parece, originó una pseudosimetría exagonal, cuando tuvimos noticia de la publicación de D. J. DUCHAMP⁴. Este autor propone una celda monoclinica de grupo espacial C_c o $C_{2/c}$ y dimensiones:

$$\begin{aligned} a &= 26,52 \text{ \AA} \\ b &= 16,42 \text{ \AA} \\ c &= 26,55 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 91^\circ 53'$$

Ante esta situación, suspendimos nuestro programa de trabajo para esta sustancia.

Diagrama de Debye-Scherrer

Utilizando los resultados deducidos mediante los diagramas de cristal único, asignamos a cada reflexión del diagrama de polvo sus índices de Miller correspondientes. Para ello, se empleó un programa de cálculo del ordenador IBM 7070 (ver ácido trimelítico), y, se encontró una lista de índices y espaciados suficientemente aproximados para la asignación de todas las reflexiones que aparecieron en el diagrama de polvo. La asignación completa se da en la Tabla IV.

Número de moléculas por celda unidad y densidad roentgenográfica

A partir de las dimensiones de la celda unidad, el volumen y la masa contenida en ellas son:

$$V = 11.638,17 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad M = 16.817,15 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

resultando un número de moléculas de $N = 48,21 \simeq 48$.

La densidad roentgenográfica tiene por valor $\rho_R = 1,4386 \text{ gr./cm}^3$.

TABLA IV
Interpretación Debye*. Acido trimésico

<i>hkl</i>	<i>I/I</i>	<i>dA°</i>	<i>hkl</i>	<i>I/I</i>	<i>dA°</i>
200	83	13,250	800	14	3,319
$\bar{1}11$	3	12,345	045	50	3,247
112	22	9,554	820	11	3,083
020	86	8,208	821	24	3,014
$\bar{3}11$	23	7,538	246	12	2,892
022	53	7,006	$\bar{3}54$	5	2,827
400	13	6,638	550	10	2,791
$\bar{2}04$	26	6,231	428	10	2,702
023	5	5,985	10,0,0	4	2,632
130	8	5,362	9,3,0	4	2,580
420	22	5,169	10,0,2	5	2,554
421	20	4,998	10,2,0	6	2,517
511	19	4,863	248	7	2,495
$\bar{3}31$	6	4,599	462	6	2,470
025	6	4,423	10,0,4	5	2,380
$\bar{1}16$	14	4,246	11,1,0	4	2,367
620	11	3,902	464	6	2,334
$\bar{2}42$	9	3,788	$\bar{6}62$	5	2,304
710	100	3,673	662	4	2,275
440	6	3,499	430	8	2,195
$\bar{4}41$	6	3,460	12,0,2	6	2,151
136	6	3,379	12,2,0	4	2,124

* Las intensidades están medidas con un difractómetro.

Estudio cristalográfico del ácido trimelítico

Obtención y forma de los cristales

Con el fin de obtener monocristales de esta sustancia, se prepararon varias disoluciones en alcohol y agua a distintas proporciones, dando lugar a la formación de cristales prismáticos, transparentes e incoloros muy desarrollados en una dirección que posteriormente resultó ser la zona [100].

Cálculo de parámetros

Se orientaron los cristales para su estudio roentgenográfico según las direcciones zonales 100 y 001 resultándonos como resumen de las medidas realizadas los valores de *a*, *c*, *d*₁₀₀ y *d*₀₁₀ que aparecen en la tabla V.

TABLA V

Constantes a , c , d_{100} y d_{010} del ácido trimelítico.

a	$= 16,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$
c	$= 9,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$
d_{100}	$= 15,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$
d_{010}	$= 12,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Con estos datos se calculó teóricamente el ángulo β , y se encontró $\beta = 100^\circ 41'$ por lo que nos resultan los siguientes valores de la celda:

$$\begin{aligned} a &= 16,13 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 12,39 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 9,10 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 100^\circ 41'$$

valores que comprobaremos con los deducidos mediante el diagrama de polvo.

Extinciones

Las reflexiones aparecidas en los distintos niveles dan la siguiente pauta:

$$\begin{aligned} hkl &: h + k + l = 2n \\ hol &: h = 2n & l = 2n \\ oko &: k = 2n \end{aligned}$$

características propias del grupo espacial I/a del sistema monoclinico.

Diagrama de Debye-Scherrer y asignación de índices

Se realizaron varios difractogramas en un difractómetro Philips PW 1010 con las siguientes condiciones de trabajo: $K\alpha$ Cu = 1,5418 \AA , 40 KV. 20 m. A y 1.650 V en el contador Geiger, ratemeter 16×1 y constante de tiempo 4. Velocidad de la cabeza geométrica $1/2^\circ$ por minuto, intervalo de exploración $4^\circ - 65^\circ$.

Así se obtuvieron los espaciados del cristal así como sus intensidades relativas, datos que se utilizan para la identificación según las normas de A.S.T.M.

A partir de las constantes de la celda deducidas de los diagramas de Weissenberg, es posible asignar a cada reflexión del diagrama de polvo sus índices correspondientes (hkl). Así para el sistema monoclinico¹⁰, los cuadrados de $\sin \theta$ correspondientes a cada terna (hkl) responden a la fórmula analítica:

$$\sin^2_{hkl} \theta = h^2 A + k^2 B + l^2 C + 2hl \sqrt{A \cdot C} \cos \beta$$

siendo:

$$A = \frac{2}{4a^2 \sin^2 \theta} \quad B = \frac{2}{4b^2} \quad C = \frac{2}{4c^2 \sin^2 \beta}$$

Se hizo el cálculo con un programa de cálculo para el ordenador IBM 7070. Este programa está escrito en lenguaje Fortran-Autocoder y es propio para la interpretación de diagramas Debye correspondientes al sistema monoclinico con b como eje binario.

Calcula los senos de los ángulos de Bragg y el espaciado correspondiente a cada reflexión según:

Así se obtuvo una lista de índices y espaciados suficientemente aproximada para poder asignar todas las reflexiones que aparecían en el diagrama de polvo.

La asignación completa de índices a las reflexiones obtenidas, intensidades relativas y los espaciados se expresan en la Tabla VI.

TABLA VI
Interpretación Debye. Acido trimelítico

<i>hkl</i>	<i>I/I</i>	<i>dA°</i>	<i>hkl</i>	<i>I/I</i>	<i>dA°</i>
200	4	7,914	$\bar{4}32$	6	2,555
$\bar{0}11$	4	7,253	332	5	2,513
020	33	6,141	$\bar{6}02$	3	2,462
220	10	4,857	620	4	2,431
002	3	4,481	$\bar{3}42$	8	2,379
012	4	4,164	$\bar{5}32$	4	2,321
320	12	3,768	$\bar{2}04$	10	2,247
202	100	3,608	342	2	2,194
$\bar{2}22$	9	3,479	$\bar{1}52$	2	2,166
420	4	3,324	$\bar{7}12$	3	2,144
500	16	3,132	720	5	2,122
040	9	3,076	612	3	2,085
132	7	2,903	060	3	2,058
240	6	2,870	800	2	1,981
520	5	2,837	802	2	1,939
$\bar{5}12$	7	2,763	820	2	1,895
402	3	2,720	$\bar{6}04$	2	1,877
600	3	2,652			
$\bar{5}22$	5	2,578	044	2	1,803

Teniendo en cuenta los datos del diagrama de polvo se calculó el espaciado d_{100} a partir de los valores $a \sin \beta$ para las reflexiones (200), (400), (600), (800), resultando un valor medio $d_{100} = a \sin \beta = 15,85 \text{ \AA}$ totalmente de acuerdo con el reducido a partir de los diagramas de Weissenberg.

Número de moléculas por celda unidad y densidad roentgenográfica

A partir de las dimensiones de la celda unidad

$$a = 16,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 12,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 9,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100^\circ 41'$$

se calcularon el volumen y la masa:

$$V = 1.787,05 \times 10^{-24} \text{ cm.}^3 \quad M = 2.783,15 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

resultando un número de moléculas por celda de $N = 7,97 \simeq 8$.

La densidad roentgenográfica calculada es:

$$\rho_B = 1,5615 \text{ gr./cm.}^3$$

Estudio cristalográfico del ácido hemimelítico $2H_2O$

Obtención y forma de los cristales

El ácido hemimelítico contiene agua de cristalización por lo que utilizamos agua como disolvente para la obtención de monocristales. Los cristales de este compuesto son láminas prismáticas, incoloras y transparentes que presentan diferentes hábitos y que se desarrollan sobre la dirección [010].

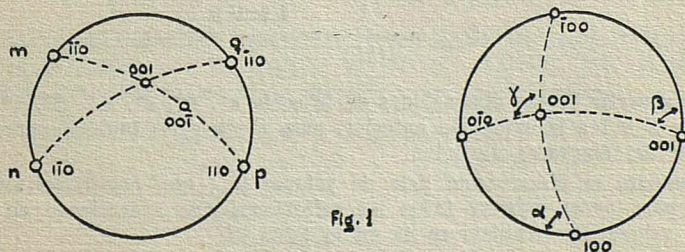
Estudio morfológico

Con este estudio se pretendía comparar las formas que presentaban las dos especies dominantes de la cristalización, y condujo a los siguientes valores:

TABLA VII
Datos de proyección estereográfica

	φ	ρ
001	$28^\circ 6'$	$17^\circ 11'$
110	$24^\circ 56'$	0°
$\overline{110}$	$147^\circ 16'$	0°
$\overline{110}$	$205^\circ 0'$	0°
110	$328^\circ 5'$	0°

Tal como se puede observar en la fig. 1 los cristales del ácido hemimelítico presentan una gran sencillez morfológica con la aparición de un centro de inversión¹¹.



Cálculo de parámetros

El estudio roentgenográfico previo de este compuesto se efectuó mediante el análisis de diagramas oscilantes con ejes de giro paralelos a [100] y [010], y de diagramas Weissenberg con iguales ejes de giro.

A partir de los diagramas indicados se han obtenido los valores estructurales que se expresan en la tabla VIII.

TABLA VIII

Constantes a , b , d_{100} y d_{010} para el ácido hemimelítico.

$a = 712 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	
$b = 8,72 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	(cristal 1)
$b = 8,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	(cristal 2)
$d_{100} = 6,99 \pm 0,01 \text{ \AA}^\circ$	
$d_{010} = 8,39 \pm 0,01 \text{ \AA}^\circ$	
$d_{001} = 8,64 \pm 0,10 \text{ \AA}^\circ$	

Extinciones

Analizando los diagramas Weissenberg en ecuador, primer nivel y segundo nivel, según los ejes de giro [100] y [010], las reflexiones sistemáticas no estaban sujetas a ninguna condición. Este hecho conduce al grupo espacial $P1$ del sistema triclinico de acuerdo con el estudio morfológico realizado anteriormente.

Diagrama de Debye-Scherrer

Las condiciones de trabajo utilizadas para la realización de los difractogramas fueron semejantes a las empleadas para el ácido trimelítico. La asignación de índices se efectuó según el significado del vector σ_{hkl} en el espacio recíproco:

$$\sigma_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^*$$

con lo que existe la siguiente relación:

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Conocidos a partir de las dimensiones de la celda a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* , y Q_{hkl} basta dar valores $h k l$ a la expresión anterior, para obtener los índices correspondientes a cada reflexión del diagrama de polvo.

De esta manera se obtuvo una lista de valores Q_{hkl} que resultaron suficientemente aproximados para poder asignar todas las reflexiones que aparecieron en el diagrama de polvo. La asignación completa se da en la tabla IX.

TABLA IX

Interpretación Debye. Acido demimelítico $2H_2O$

hkl	I/I	dA°	hkl	I/I	dA°
001	12	8,600	211	3	2,844
010	5	8,403	030	3	2,788
011	14	7,077	$\bar{2}21$	5	2,754
100	7	6,983	221	14	2,704
101	5	5,986	022	7	2,655
$\bar{1}10$	6	5,403	$\bar{2}21$	8	2,650
111	4	4,653	$\bar{1}30$	8	2,611
$\bar{1}11$	10	4,500	013	4	2,577
012	7	4,354	103	7	2,504
021	6	4,272	122	4	2,381
110	7	3,973	033	3	2,360
102	47	3,622	300	4	2,332
120	100	3,534	222	4	2,321
200	21	3,453	$3\bar{1}0$	4	2,275
$\bar{2}20$	10	3,340	$3\bar{1}1$	21	2,260
122	7	3,304	024	3	2,186
$2\bar{1}\bar{1}$	4	3,038	$\bar{3}01$	2	2,151
202	11	2,998	040	2	2,080
$3\bar{1}1$	3	2,910	303	2	1,985
003	3	2,866	204	2	1,810
			050	2	1,689

Cálculo de las constantes de la celda

Como resultado de las medidas realizadas se encuentran los siguientes valores:

$$\begin{array}{ll}
 a = 7,12 \text{ \AA}^\circ & d_{100} = 6,99 \text{ \AA}^\circ \\
 b = 8,72 \text{ \AA}^\circ & d_{010} = 8,39 \text{ \AA}^\circ \\
 b = 8,77 \text{ \AA}^\circ & d_{001} = 8,64 \text{ \AA}^\circ
 \end{array}$$

con los ángulos α^* y β^* medidos sobre diagramas de Weissenberg

$$\alpha^* = 105^\circ 58' \quad \text{y} \quad \beta^* = 101^\circ 8'$$

Mediante las propiedades del espacio recíproco y con los datos hallados se calculó teóricamente el parámetro c y los ángulos α^* teóricos. Además, por existir dos valores de b medidos en cristales distintos, se utilizaron cada uno de ellos.

$$\begin{array}{ll}
 \text{Si } b = 8,77 \text{ \AA}^\circ \text{ se encuentra:} & \\
 \alpha^* = 106^\circ 55' & \alpha = 73^\circ 22' \\
 \beta^* = 86^\circ 46' & \beta = 79^\circ 19' \\
 c = 9,14 \text{ \AA}^\circ & \gamma = 90^\circ \\
 V = 536,51 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 &
 \end{array}$$

Si $b = 8,72 \text{ \AA}^\circ$ se tiene:

$$\begin{aligned}\alpha^* &= 105^\circ 49' & \alpha &= 74^\circ 28' \\ \beta^* &= 86^\circ 57' & \beta &= 79^\circ 16' \\ c &= 9,14 \text{ \AA}^\circ & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 536,37 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3\end{aligned}$$

Puesto que el valor teórico de α^* más de acuerdo con el experimental se deduce para el parámetro $b = 8,72 \text{ \AA}^\circ$, las dimensiones de la celda unidad del ácido hemimelfítico. $2H_2O$ serán:

$$\begin{aligned}a &= 7,12 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ & \alpha &= 74^\circ 28' \\ b &= 8,72 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ & \beta &= 79^\circ 16' \\ c &= 9,14 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ & \gamma &= 90^\circ\end{aligned}$$

que nos da un volumen y masa para la celda de:

$$V = 536,88 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad M = 827,90 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$$

con un número de moléculas $N = 2,02 \simeq 2$, siendo el valor de la densidad roentgeno-gráfica $\rho_R = 1,5248 \text{ gr./cm}^3$.

Discusión de los resultados

Con el trabajo realizado hasta aquí, se ha llegado a la determinación de los grupos espaciales correspondientes a los tres ácidos bencenotricarboxílicos estudiados y a la asignación completa de índices en los diagramas de Debye-Scherrer. Los resultados obtenidos se pueden resumir en la siguiente tabla:

TABLA X

Trimésico	Trimelítico	Hemimelítico
$a = 26,52 \pm 0,04 \text{ \AA}^\circ$	$a = 16,13 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	$a = 7,12 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$
$b = 16,48 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	$b = 12,39 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	$b = 8,72 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$
$c = 26,58 \pm 0,04 \text{ \AA}^\circ$	$c = 9,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$	$c = 9,14 \pm 0,02 \text{ \AA}^\circ$
$\beta = 91^\circ 58'$	$\beta = 100^\circ 41'$	$\alpha = 74^\circ 28'$
Cc ó C 2/c	I 2/a	$\beta = 79^\circ 16'$
1,4450 gr./cm. ³	1,5574 gr./cm. ³	$\gamma = 90^\circ$
$N = 48$ moléculas	$N = 8$ moléculas	$P\bar{1}$
		1,5435 gr./cm. ³
		$N = 2$ moléculas

Como se vio en la introducción, todas las propiedades fisicoquímicas del ácido trimésico conducen a la existencia de una estructura abierta, con gran número de puentes de hidrógeno, tal como el análisis estructural de DUCHAMP confirma plenamente, ya que "una estructura satisfactoria se obtuvo con una unidad asimétrica ($C_{54}O_{36}H_{36}$) formada por seis moléculas que se distribuyen en dos grupos de tres moléculas prácticamente paralelas. Todas las moléculas están conectadas por pares de enlaces de hidrógeno, carboxilo a carboxilo, formando una distribución continua de anillos de seis moléculas semejantes a los de un "rete de alambre". Estas distribuciones se doblan para adoptar dos direcciones formando una especie de hojas superpuestas. Las distribuciones en diferentes orientaciones se interpenetran, tres moléculas en una orientación pasando a través de agujeros de tres distribuciones paralelas en la orientación alterna

para producir una red mezclada. Un tercio de los átomos de hidrógeno carboxílico se halló que se encontraban desordenados¹⁴.

Por otra parte, los puentes de hidrógeno en los ácidos bencenocarboxílicos¹², están de tal forma que todos los átomos que los forman son coplanares, adoptando la distribución que se muestra en la fig. 2.

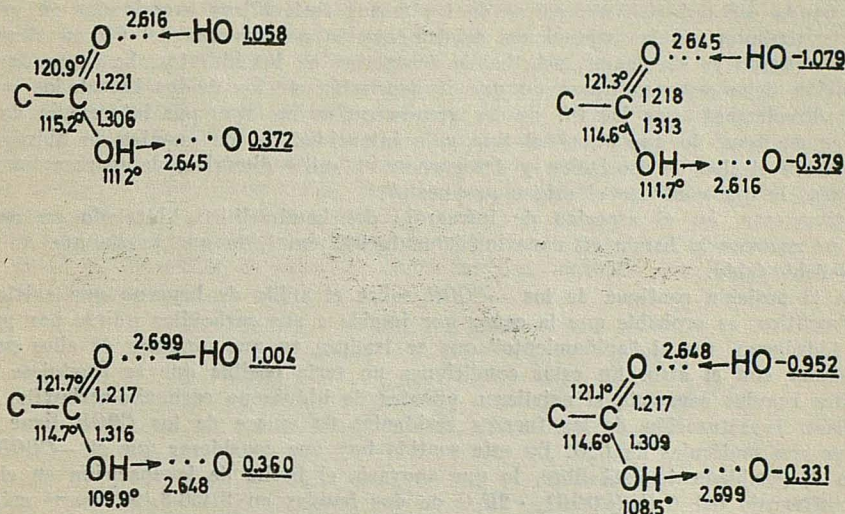
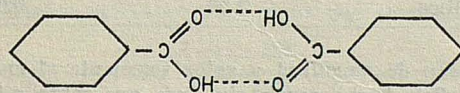


FIG. 2

Así, pues, no hay duda de que las propiedades del ácido trimésico dependen fundamentalmente de los puentes de hidrógeno que contienen dicha sustancia en estado cristalino.

En cuanto al ácido hemimelítico, que cristaliza con dos moléculas de agua, y, cuya celda elemental contiene dos grupos $C_9O_6H_6 \cdot 2H_2O$ y posee centro de simetría, seguramente enlazarán las dos moléculas de agua a sus grupos carboxilos mediante puentes de hidrógeno. Ahora bien, del diagrama de Debye-Scherrer de este compuesto se deduce que los planos (022) son los de mayor contribución a la intensidad, sin embargo tal plano posee en su dimensión mejor una longitud de 7,12 Å, valor que no es capaz de acomodar en cadena



cuya longitud es 12,3 Å.

Dado que los planos de máxima densidad están situados a una distancia de 3,53 Å, es lo más probable que dentro de la celda unidad, las dos moléculas de 1, 2, 3 bencenotricarboxílico estén cada una en un plano de los anteriormente citados, y, que el enlace entre los dos se produzca a través de una molécula de agua.

Existe una confirmación indirecta de la interpretación dada de que las dos moléculas de $C_9O_6H_6$ no están unidas entre sí por puentes de hidrógeno.

F. GONZÁLEZ SÁNCHEZ² en su trabajo sobre los espectros infrarrojos de los ácidos bencenotricarboxílicos dice: "Los espectros infrarrojos de los ácidos bencenocarboxílicos anhidros muestran una banda de intensidad variable entre 935-900 cm.⁻¹. De lo anterior se deduce que los ácidos carboxílicos examinados en estado sólido, es decir, en

estado de asociados como dímeros o polímeros, dan una banda característica del COOH en las proximidades de 900 cm^{-1} . Esta banda que aparece también en otros ácidos carboxílicos, le lleva a afirmar que: "Los ácidos benceno-carboxílicos hidratados no dan ninguna banda cerca de 900 cm^{-1} , lo que nos permite opinar decididamente sobre su origen".

La banda cerca de $935\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ de los ácidos carboxílicos examinados en estado sólido, la atribuimos a las vibraciones de deformación no planares del OH en el anillo dimérico. (Como ya señalamos, esta banda desaparece en los hidratos. La causa de esta desaparición debe de encontrarse en que la asociación de los ácidos hidratados no se produce directamente por los OH de los grupos carboxilos sino por intermedio de las moléculas de agua, lo que altera el tipo y la intensidad de los puentes de hidrógeno. Al cambiarse el tipo de asociación y desaparecer el anillo dimérico, desaparece también esta banda, lo que confirma el origen propuesto".

Efectivamente, en el espectro de infrarrojo del hemimelítico hidratado en estado sólido, no aparece la banda en aproximadamente 900 cm^{-1} , lo que revela que no hay puentes ácido-ácido.

Dada la posición contigua de los —COOH sobre el anillo de benceno que existe en el hemimelítico, es probable que la causa que impide a sus carboxilos unirse por puentes de hidrógeno, sea el "apiñamiento" que se traduce en que ninguno de ellos pueda ser coplanar con el otro. En estas condiciones no sería posible que se produjese una estructura regular compacta si existiesen puentes de hidrógeno carboxilo-carboxilo. Por esta razón, la saturación de las fuerzas residuales de enlace de los COOH tiene que realizarse con moléculas de H_2O . En este sentido hay que considerar que el —COOH en posición 2, posiblemente está libre, lo que apoyaría el hecho de la aparición en el espectro infrarrojo del $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de dos bandas en $3.436\text{--}3.497\text{ cm}^{-1}$ asignadas por GONZÁLEZ SÁNCHEZ a $\delta\text{ OH}$ del —COOH libre, tales bandas no aparecen ni en el trimelítico ni en el trimésico. Aparecen de nuevo en el melofánico, piromelítico hidratado y pentacarboxílico en los que el "apiñamiento" existe también.

La colocación del ácido trimelítico en su celda es un problema más difícil, pues el número de moléculas no permite, en principio, imaginar su disposición definitiva. Ahora bien, un hecho interesante merece mención. Si se comparan los espaciados de mayor contribución a la intensidad, se encuentran:

TABLA XI

	$d(\text{\AA})$	hkl
Trimésico	3,67	710
Trimelítico	3,60	202
Hemimelítico	3,53	022

espaciados del mismo orden de magnitud y valor semejante al encontrado entre anillos bencénicos en el grafito. Este hecho revela sin duda que sobre estos planos se agrupan las moléculas para cada uno de los ácidos en estudio.

A la vista de las superficies ocupadas por dichos planos reticulares se pueden deducir las siguientes consecuencias:

1.º En el caso del ácido trimésico, la superficie del plano (710) contenida en la celda elemental es suficiente para acomodar el exágono formado por seis moléculas de ácido. De esta forma ocupan la celda 42 moléculas sobre los siete planos que contiene, y las restantes seis moléculas se acoplarán sobre dichos planos. Esta estructura tan compleja, con tanto puente de hidrógeno favorece la fuerte tendencia de este compuesto a la formación de maclas, originando una pseudosimetría exagonal.

El espectro infrarrojo del trimésico sólido abona también por esta estructura pues en él hay una banda en 922 cm^{-1} ($\delta\text{ OH}$ (COOH dímero)) y no hay banda en 3.400 cm^{-1} ($\delta\text{ OH}$ (COOH libre)).

2.) Para el ácido trimelítico se podría pensar en una unidad asimétrica formada por cuatro moléculas dispuestas en el plano (202) según la distribución de la fig. 3, sin embargo tal distribución no es posible, teniendo en cuenta sus correspondientes superficies.

Ahora bien, teniendo en cuenta que en el diagrama de Debye-Scherrer, de este compuesto, no aparecen otras reflexiones fuertes podemos pensar que la unidad asimétrica formada por estas cuatro moléculas podría estar en el plano (102), cuya reflexión se extingue dadas las condiciones del grupo espacial a que pertenece este ácido.

Una distribución de moléculas de trimelítico según el modelo anterior se comprueba con los espectros infrarrojos de este ácido en estado sólido, pues aparece una banda en 922 cm^{-1} ($\delta\text{ OH}$ (COOH dímero)) y no aparece banda alguna en 3.400 cm^{-1} ($\delta\text{ OH}$ (COOH libre)). El que no requiera moléculas de agua para saturar la valencia residual de los carboxilos parece que abona también la formación muy extensa de puentes de hidrógeno entre grupos $-\text{COOH}$ a lo largo de toda la red.

3.) En el ácido hemimelítico, el plano reticular con mayor densidad es el (022) cuya mitad de superficie es capaz de acomodar una molécula con su correspondiente agua de cristalización.

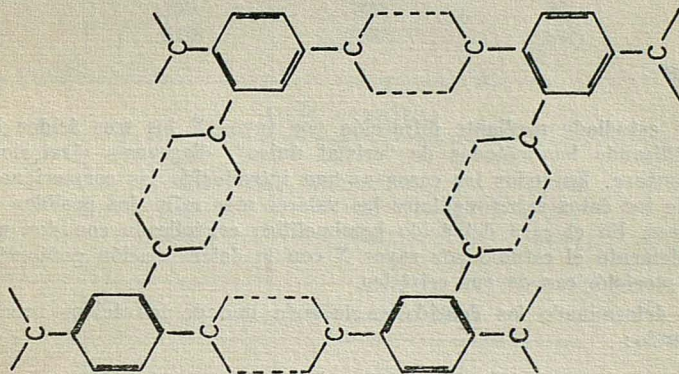


FIG. 3

Estas consideraciones, sobre la posición de las moléculas en la celda de los ácidos estudiados se pueden ampliar a los restantes ácidos bencenocarboxílicos, basándonos en sus diagramas de Debye-Scherrer. Las reflexiones más intensas para estos compuestos corresponden a los espaciados de planos reticulares que se resumen en la tabla XII.

TABLA XII

Acido	I/I_1	$d\text{\AA}^\circ$
Ftálico	100	3,30
Isoftálico	100	3,18
Tereftálico	100	3,20
Hemimelítico $2\text{H}_2\text{O}$	100	3,53
Trimelítico	100	3,60
Trimésico	100	3,67
Piromelítico $2\text{H}_2\text{O}$	100	3,44
Melofánico $2\text{H}_2\text{O}$	100	3,42
Prenítico	100	3,76
Pentacarboxílico $2\text{H}_2\text{O}$	100	3,86
Melítico	100	4,09

En esta tabla podemos apreciar que los espaciados entre planos reticulares correspondientes a reflexiones más intensas, oscilan alrededor de $3,53 \text{ \AA}$. Para los ácidos bencenotricarboxílicos en estudio, la orientación planar de sus moléculas satisface cualitativa y cuantitativamente esta estructuración interna; en los restantes ácidos parece que se conserva la misma tendencia.

Esta disposición de las moléculas sobre planos reticulares bien determinados, hace pensar en la idea de enfocar el estudio completo de sus estructuras cristalinas por medio de la utilización de análogos ópticos, método iniciado por BRAGG¹³ y desarrollado fundamentalmente por LIPSON¹⁴, quien demostró su utilidad en la determinación de estructuras¹⁵. Así, con el aparato de convoluciones se podría obtener lo que ROBERTSON denominó "proyecciones de Patterson teóricas", e incluso síntesis de Fourier mediante el fotosumador armónico de ELLER¹⁶.

En el caso que se nos presenta, bastaría evidenciar los fenómenos de difracción de rayos X por los cristales y la difracción de la luz por redes bidimensionales semejantes a las supuestas dentro del cristal¹⁷. Este método de trabajo permitiría llevar a escala macroscópica un cierto número de fenómenos que se verifican a escala atómica, y, usando esta analogía, dar un carácter más intuitivo al problema de la deducción de la estructura cristalina.

Conclusiones

1.^a Se han estudiado mediante difracción por rayos X los tres ácidos benceno tricarboxílicos utilizando los métodos de "cristal único", diagramas giratorios y diagramas de Weissenberg. En todos los casos se han introducido las correcciones adecuadas para obtener de los datos experimentales los valores más refinados posibles de las constantes reticulares. En el caso del ácido hemimelítico cristalizado con dos moléculas de agua, se complementó el estudio por rayos X con la determinación goniométrica de las características morfológicas de sus cristales.

2.^a Hemos determinado las densidades de cada uno de los ácidos bencenotricarboxílicos, obteniendo:

Acido	Densidad
Trimésico	1,4450 gr./cm. ³ (16°C)
Trimelítico	1,5770 gr./cm. ³ (24,5°C)
Hemimelítico · 2H ₂ O	1,5435 gr./cm. ³ (24,5°C)

3.^a Para el ácido trimésico las constantes cristalográficas determinadas son:

$$a = 26,52 \text{ \AA} \quad b = 16,50 \text{ \AA} \quad c = 26,61 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 91^\circ 58'$$

Sistema monoclinico: Grupo espacial C_c ó $C2/c$

Número de moléculas en la celda unidad = 48

Estos valores concuerdan muy bien con los determinados por D. J. DUCHAMP cosa que, en cierto modo, nos asegura la precisión de nuestros métodos de medida.

4.^a El ácido trimelítico tiene por constantes cristalográficas:

$$a = 16,13 \text{ \AA} \quad b = 12,39 \text{ \AA} \quad c = 9,10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 100^\circ 41'$$

Sistema monoclinico: Grupo espacial $12/a$

Número de moléculas en la celda unidad = 8

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO POR DIFRACCION DE RAYOS X

5.^a Las constantes cristalográficas para el ácido hemimelítico cristalizado con dos moléculas de agua son:

$$\begin{array}{lll} a = 7,12 \text{ \AA} & b = 8,72 \text{ \AA} & c = 9,14 \text{ \AA} \\ \alpha = 74^\circ 28' & \beta = 79^\circ 16' & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Sistema triclínico: Grupo espacial $P1$

Número de moléculas en la celda unidad = 2.

6.^a Con los valores deducidos de las constantes cristalográficas se han interpretado los diagramas de Debye-Scherrer de estos ácidos, asignando los índices a las reflexiones obtenidas. En la tabla XIII se dan los correspondientes a las cuatro reflexiones de máxima intensidad (norma HRF de A.S.T.M.)

TABLA XIII

Acido trimésico

d Å°	3,673	8,20	13,25	7,01
I/I ₁	100	86	83	53
(hkl)	(710)	(020)	(200)	(022)

Acido trimelítico

d Å°	3,608	6,141	3,132	3,768
I/I ₁	100	33	16	12
(hkl)	(202)	(020)	(500)	(320)

Acido hemimelítico 2H₂O

d Å°	3,534	3,622	3,453	2,260
I/I ₁	100	47	21	21
(hkl)	(120)	(102)	(200)	(311)

A la vista de los valores anteriores, es evidente la conclusión que de los planos de máxima densidad electrónica corresponden a espaciados muy semejantes en los tres ácidos estudiados. Dada la forma presumiblemente plana de sus moléculas, no es demasiado arriesgado deducir que los citados planos de máxima densidad contendrán a los anillos bencénicos de los compuestos.

7.^a Con todos los datos obtenidos, se intenta interpretar la distribución y posición de las moléculas en las correspondientes celdas elementales, viendo que existe un acuerdo cualitativo entre tales distribuciones, y, los datos físico-químicos y espectrales (infrarrojo) de estos cuerpos existentes en la literatura.

8.^a Encontrando que en los restantes ácidos bencenocarboxílicos existe un espaciado entre planos de máxima densidad electrónica semejante en valor al hallado en los bencenotricarboxílicos, suponemos que la distribución de las moléculas en sus correspondientes celdas elementales será análoga en todos los casos, a la supuesta para los ácidos aquí estudiados (los anillos bencénicos estarán situados en planos paralelos o casi paralelos). Este hecho sugiere un método de ataque a la determinación de la es-

estructura cristalina en la serie de los bencenocarboxílicos, basado en lo que se llama método de análogos ópticos. Sin duda, tal método facilitaría la práctica de las síntesis de PATTERSON y FOURIER en estos casos.

Agradecimientos

Queremos manifestar nuestro sincero agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan Cabrera Felipe quien con el deseo de ver continuada su labor realizada en el campo de la difracción por Rayos X en esta Universidad puso a nuestra disposición la instalación existente en el Departamento de Electrónica y coordinó nuestra actividad con el Departamento de Cristalografía de la Universidad de Barcelona, y, con la Sección de Rayos X del Instituto de Química-Física "Rocasolano" del C. S. I. C.

Al Prof. Dr. D. Manuel Font-Altaba, por sus enseñanzas durante la estancia de uno de nosotros (S. M. F. M.) en su Laboratorio así, como su posterior preocupación y consejos en el transcurso del trabajo.

Al Dr. D. Severino García Blanco, por la cordial acogida que nos dispuso en todo momento, así como sus acertadas sugerencias.

A todos los componentes del Departamento de Física Fundamental de esta Facultad de Ciencias, y en especial al Prof. Dr. Casas Peláez, por la ayuda efectiva que nos prestaron en cuantas ocasiones recurrimos a ellos.

A la Comisaría de Protección Escolar por la ayuda económica dispensada a uno de nosotros (S. M. F. M.).

BIBLIOGRAFIA

1. F. GÓMEZ BELTRÁN y J. M. FORNIÉS MARQUINA: *Combustibles*, XXIV, (1965).
2. F. GONZÁLEZ SÁNCHEZ: *Tesis Doctoral*. Univ. de Zaragoza (1955).
3. V. GÓMEZ ARANDA, F. GÓMEZ BELTRÁN y R. USÓN LACAL: *Combustibles*, XIII (1962).
4. D. J. DUCHAMP: *California Institute of Technology* (1965).
5. WEINBERGER: *"Physico-Chemical Methods"*, (1943).
6. J. L. AMORÓS, M. GUIBERT, M. L. CANUT y F. ARRESE: *Rev. Ciencia Aplicada* 15, 289 (1961).
7. H. KLUG y L. ALEXANDER: *"X-Rays Diffraction Procedures"*, Wiley (1954).
8. *Index to Powder Diffraction File*. A. S. T. M. 5-0628 (1964).
9. A. J. BRADLEY y A. H. JAY: *Proc. Phys. Soc. (London)* 44, 563 (1932).
10. M. J. BUEGER: *"X-Ray Crystallography"*. Wiley (1942).
11. *Comunicación privada*. M. FONT-ALTABA.
12. J. DONOHUE: *Acta. Cryst.* B24, 1558 (1968).
13. L. BRAGG: *Nature*, 154, 69 (1944).
14. C. A. TAYLOR, R. M. HINDE y H. LIPSON. *Acta Cryst.* 9, 173 (1956).
15. P. R. PINNOCK, C. A. TAYLOR y H. LIPSON: *Acta Cryst.* 9, 173 (1956).
16. G. ELLER: *C. R. Acad. Sci. París*, I 122 (1951).
17. J. L. AMORÓS, M. L. CANUT, L. M. VALDÉS: *Rev. de Ciencia Aplicada* 17, 199 (1963).