

R. 10.783

3.1/22/12 CIEN
Var
347/6

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS Y
NATURALES DE ZARAGOZA

ESTADOS FUERA DE EQUILIBRIO Y PROPIEDADES MOLECULARES

DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. JOSE MARIA SAVIRON CIDON

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE
CELEBRADO EL DIA 25 DE MAYO DE 1992*

Y

DISCURSO DE CONTESTACION POR EL

Ilmo. Sr. D. JUSTINIANO CASAS PELAEZ

ACADEMICO NUMERARIO



ZARAGOZA
1992

**ESTADOS FUERA DE EQUILIBRIO
Y PROPIEDADES MOLECULARES**

POR EL

Ilmo Sr. D. JOSE MARIA SAVIRON CIDON

Depósito legal: Z. 951 — 1992

Impime:

Coop. de Artes Gráficas
LIBRERIA GENERAL
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza

A LA MEMORIA DE
LUIS SAVIRON FELIU Y
JORGE SAVIRON CIDÓN.

*Excmo. Sr. Presidente,
Excmos. e Ilmos. Señores Académicos
Señoras y Señores:*

Me resulta obligado, en primer lugar, mostrar mi reconocimiento hacia la Academia que me ha elegido para formar parte de ella. Tengo muchos motivos, científicos y personales, para sentirme muy distinguido con su elección; entre Vds. están hoy muchos de mis buenos amigos, muy queridos compañeros y mis mejores Profesores. Son razones suficientes para ello.

También es obligado recordar que aquí han estado y trabajado, en épocas anteriores, muchos otros ilustres Académicos cuya tarea personal ha dejado huellas indelebles en el quehacer científico de la Academia y de su inseparable compañera de tareas, nuestra Facultad de Ciencias. Hoy, ante los retratos que ennoblecen esta sala, no puedo dejar de pensar cuanto tiempo y empeño pusieron para tratar de asentar en la sociedad de su tiempo, la idea de que la Ciencia es Cultura, y, en mi opinión, que está, ciertamente, en la vanguardia de la cultura moderna. A este respecto, cuando escuchaba a Alberto Galindo, mostrar categóricamente su convencimiento de que "*...nadie ha hecho tanto por la Humanidad en los tiempos modernos como Sir Isaac Newton*", me preguntaba si mi generación de científicos esta cumpliendo con la consciencia debida su obligación ineludible de seguir haciendo llegar este iluminante mensaje cultural a nuestro entorno social. Y muy especialmente a los inteligentes, creativos y trabajadores estudiantes aragoneses. Se muy bien que ésta es una de las tareas primordiales de la Academia, a la que ofrezco desde ahora mi humilde pero ilusionada colaboración.

Debo hablarles a continuación de una parte de mi actividad científica. La que se ha desarrollado en el campo de la Físicoquímica y a la que he dedicado cerca de veinte años de tarea en la Facultad. En ella entré de la mano de mi Director de Tesis, el emérito y querido Prof. Casas, y en ella ha habido, como en humana actividad, de todo, bueno y malo. Los méritos y los éxitos en este trabajo, que los ha habido, se

deben en una parte importantísima a los que han sido o son ahora mis colaboradores. Decir aquí que he tenido el privilegio y la gran fortuna de trabajar al lado de personas cultas, inteligentes y generosas es sólo una forma muy sincera de anotar la realidad de los hechos. Por esto quiero hoy recordar ante Vds. lo que de común tiene la tarea de todos en el campo científico objeto de esta intervención.

Debo decir que disfruté en este período de la ayuda leal de mis compañeros de la Facultad. Y esto quiero agradecerlo hoy públicamente. Como también el apoyo de mis particulares amigos, que hoy estarán en esta sala para darme una prueba más de la afectuosa tolerancia con que han soportado mi reconocida incapacidad para separar mi trabajo científico de mi vida personal.

Quisiera, finalmente, haber encontrado la más expresiva de las fórmulas para dedicar este trabajo a toda mi familia, pequeños y mayores. Ellos me han ofrecido generosamente otro de mis raros privilegios: el de enseñarme, permitirme y ayudarme a vivir cultural e intelectualmente libre.

Separación estadística de mezcla fluidas. Un modelo sencillo.

Mucho de lo que vamos a tratar está relacionado con temas de separación, por lo cual, creo que resultará ilustrativo presentar, en primer lugar, una descripción fenomenológica sencilla y general de los procesos de segregación de base estadística en un colectivo de especies moleculares, lo que nos ayudará, sin duda, en el desarrollo posterior de la revisión que nos hemos propuesto hacer en estas páginas.

Segregar, en el sentido en que se va a emplear este término en lo que sigue, es equivalente a producir gradientes espaciales de composición en una mezcla de especies que se encontraba inicialmente *mezclada y en un estado uniforme*, ocupando un recinto de un determinado volumen. Producir segregación en una mezcla tal es, de alguna manera, equivalente a *ordenarla*. Y esto requiere, como exigencia natural o termodinámica, una actuación desde el exterior. Esta intervención se concreta, como es obvio, en el aporte, a través de las fronteras del recinto que ocupa, de la energía necesaria para producir el proceso de ordenación (*energía libre*). Pero, para que la energía aportada a la mezcla llegue a ella de forma efectiva y cumpla el objetivo de segregarla, es necesario procurarnos algunos mecanismos inductores de

la segregación, así como tener en cuenta la tendencia de la naturaleza a forzar la remezcla en cualquier estado segregado.

Es posible dar una visión simple, y sin embargo correcta, del funcionamiento conjunto de los mecanismos que producen la segregación sobre unas hipótesis muy generales. Para comenzar, podemos establecer que si se trata de segregar especies diferentes, estas han de ser, de hecho, *conscientes de sus diferencias*. El punto es importante cuando, p. ej., se está tratando con especies sin apenas diferenciación química, como pueden ser las especies isotópicas de los gases nobles en fase gas. En general, se requiere una actuación desde el exterior, colocando la asamblea en campos externos de fuerzas (*generalizadas*), para lograr que aparezcan las referidas diferencias. Ejemplos de ello son los campos de temperatura, de presión, eléctricos, gravitatorios, etc. El segundo paso es dotar a los individuos de cada especie de una cierta *capacidad migratoria*, de forma que puedan apartarse de los individuos de especie distinta cuando los reconozcan como tales en un encuentro. Aquí, el término *migrar*, significa tener una velocidad media, no nula, en una dirección espacial determinada. Muchas veces, las mismas causas que producen las diferencias entre las distintas especies, se encargan también de dotarlas de la requerida capacidad migratoria. Pero, aunque esto sea así, la tendencia migratoria es con frecuencia demasiado pequeña y tiene que ser acrecentada desde el medio exterior. Podemos decir, de todas maneras, que estos son los dos factores necesarios para producir la deseada segregación. No entraremos ahora en detalles técnicos referentes a la realización práctica de estos procesos y nos limitaremos a tratar de hacer entender, con un ejemplo en otro contexto, la manera en que se produce la segregación de una colectividad de especies.

Imaginemos un colectivo homogéneo y lo bastante numeroso de personas ocupando un recinto largo y estrecho. Si estas personas han recibido un grado suficiente de instrucción política, es razonable suponer que se hayan alineado en alguna de las opciones posibles. Aunque no sea tan obvio, aceptaremos que ninguno de ellos va a cambiar nunca de opción. Parece claro que, en estas circunstancias, pronto aparecerán unas tendencias migratorias análogas a las que experimentaba el colectivo molecular. El individuo de una opción determinada, cuando encuentra a otro y lo identifica como un adversario, trata de separarse de él, buscando ocupar un lugar diferente en el recinto. Parece también razonable suponer que las citadas *tendencias al alejamiento* aumentan conforme es mayor la distancia ideológica entre quienes se encuentran. Y no lo es menos constatar que hay un signo que caracteriza la dirección en que cada individuo se

aparta de su adversario: trata de situarse más a su izquierda o más a su derecha, según sean los resultados obtenidos durante el intercambio de información. Situaciones que, de forma absoluta, requieren convenir de antemano los significados de derecha e izquierda de una manera convencional.

No hay duda de que una vez transcurrido el tiempo necesario para que los individuos de esta activa y pululante colectividad hayan tenido ocasión de escrutar sus diferencias mutuas, cada opción acabará por agruparse y ocupar su propio espacio físico en la habitación que hemos de suponer tiene el tamaño suficiente para permitirlo. El colectivo se ha estructurado, o *segregado*, y cada opción ocupa su propio espacio político. Existen, de todas formas, tendencias naturales muy conocidas que actúan impidiendo el agrupamiento excesivo de los individuos de una misma opción y que tienen como consecuencia inevitable ensanchar un tanto el territorio ocupado por cada una de ellas. La ausencia de tráfugas, que antes habíamos postulado, es equivalente a reconocer la ausencia de reacciones químicas entre los individuos que se encuentran y aceptar, en consecuencia, que estos mantienen a ultranza sus lealtades después de cada contacto. La situación descrita corresponde, en definitiva, a una lucha entre especies distintas, dotadas de un comportamiento antisocial para con sus disimilares y que tratan de repartirse tribalmente el territorio que les es accesible.

Esta descripción informal de la manera en que se segrega un colectivo de individuos, puede trasladarse, sin más requerimientos, para describir el comportamiento de una mezcla de especies de gases perfectos. Para ello hay que adscribir valores determinados a las *diferencias* entre las n especies en la mezcla. Sean $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, los parámetros que las caracterizan ante un campo externo determinado. Llamemos $c_i(x,t)$ a las fracciones (de número) que expresan la composición en un punto, x , del recinto para un tiempo dado, t y v la densidad de número. Resulta bastante sencillo obtener que la evolución de la colectividad obedece al sistema de ecuaciones diferenciales

$$v\partial(c_i)/\partial t = -(\partial/\partial x)[A\sum_k(\lambda_i - \lambda_k)c_i c_k - D(\partial c_i/\partial x)], \quad i=1,2,\dots,n, \quad ..(1)$$

que expresa, en forma local, que los cambios en el número de individuos de cada especie dentro de un elemento de volumen, producidos por las tendencias migratorias son las causa del cambio temporal de la composición en cada punto. Se ha supuesto, por sencillez, que la segregación se produce en un recinto de una dimensión, de forma que el territorio objeto de disputa es un intervalo del eje x de una longitud L . Para construir la Ec.(1) se ha admitido que los individuos de especie i

adquieren, en encuentros con individuos de especie k , velocidades proporcionales a $\lambda_i - \lambda_k$. El factor $c_i c_k$ da cuenta de que el número de contactos en un punto es proporcional a la abundancia relativa de individuos de ambas especies presentes en una muestra tomada en ese punto. El sumatorio reúne las contribuciones a la migración de la especie i producida por todas las disimilares. El factor de proporcionalidad, A , depende de las dimensiones del recinto, de las características del campo externo que se haya sobrepuesto, de los mecanismos que se hayan procurado para aumentar la capacidad migratoria y, supondremos, que de aquellas propiedades físicas que son comunes a todas las especies de la colectividad. Esta hipótesis es equivalente a admitir que las únicas propiedades de las diferentes especies que son relevantes en el proceso de segregación son las que se manifiestan a través de las λ_i . El último término del corchete en (1) da cuenta de los efectos de remezcla espontánea por difusión de concentración. La constancia del coeficiente D se debe a las mismas razones que las dadas para el A .

Podemos decir como resumen que la evolución temporal de nuestras dos colectividades, la de individuos estructurando sus opciones políticas y la mezcla de especies no reaccionantes de gases perfectos vienen descritas, bajo nuestras hipótesis, por unas mismas ecuaciones de evolución. Es cierto que un sociólogo tendría bastantes dificultades para asignar, *a priori*, valores numéricos a las magnitudes λ_i , que caracterizan las diferencias políticas, así como a los restantes parámetros que aparecen en (1). Pero físicos y químicos pueden hacerlo para una asamblea de especies inertes como la considerada. Lo que resta para comprender en forma cuantitativa el proceso de segregación es resolver el sistema diferencial (1). Tendremos ocasión de ver que esto no es, de ninguna manera, un problema trivial.

Separación de isótopos estables. Los viejos tiempos.

Una buena parte de los resultados más recientes, que deseamos exponer aquí, tienen tantos antecedentes en el trabajo iniciado en Zaragoza al principio de los años sesenta que parece obligado hacer mención de ello ahora. Nos referimos a investigaciones en el campo de la Teoría Cinética de gases y líquidos, cuyas técnicas básicas derivaron de un tema de trabajo, estrictamente aplicado, contratado por la Junta de Energía Nuclear. Había en aquel momento gran interés por disponer de isótopos estables de un grado de enriquecimiento alto. Las técnicas de separación puestas a punto por Klaus Clusius, en Zürich, que estaban basadas en la segregación por difusión térmica, resultaban

prometedoras y el interés de la comunidad en desarrollarlas era notable. Estos motivos aconsejaron al activo grupo de trabajo que dirigía JUSTINIANO CASAS, en Zaragoza, seleccionar esta técnica de separación como la más adecuada; aunque sea indudable que en la elección influyeron no poco razones de viabilidad técnica local al lado de las de oportunidad científica. El propio Casas importó las técnicas experimentales desde Zürich, mientras en Zaragoza se preparaban los soportes instrumentales necesarios, incluida la aventura pionera de construir, con manos y medios propios, un espectrómetro de masas de sector magnético.

Es importante señalar que los tiempos de respuesta de la Física experimental española aquellas fechas se medían en años. Y años, por tanto, tomó a aquel grupo de autodidactas el llegar a dar los primeros resultados científicos presentables ante la comunidad internacional. Debemos repasarlos.

MANUEL QUINTANILLA presentó en 1960 su preciosa Tesis Doctoral, realizada en Zürich, bajo la dirección de Clusius. Desde la perspectiva actual, fue una contribución científica a la Teoría Cinética muy importante en aquel momento y a la que habremos de referirnos en lo que sigue. Quien les habla, presentó la suya poco antes, dirigida por el propio Casas. Se trataba de predecir valores para los parámetros que figuran en la Ec.(1), que fueran capaces de dar cuenta de los experimentos. No era una buena época para hacer cálculo numérico eficiente, y hubo que atacar el problema por métodos analíticos de perturbaciones. Los resultados avanzaron ya una conclusión que habría de quedar más tarde definitivamente establecida: que la sensibilidad del fenómeno de separación por difusión térmica a la naturaleza íntima de la interacción molecular era muy grande y que las descripciones teóricas existentes no bastaban para dar predicciones útiles, ni siquiera las necesarias para el diseño correcto de instalaciones de medida.

En cualquier caso, la propiedad molecular en cuestión aparece en un abstracto segundo nivel de aproximación en la Teoría Cinética de Enskog. Ha sido corriente en la bibliografía referirse al carácter de la difusión térmica por comparación con propiedades cinéticas de primer orden, como son la conductividad térmica, la difusión de concentración o la viscosidad. Se ha destacado siempre el hecho de que estas propiedades dependen esencialmente de los intercambios de macromagnitudes mecánicas que se producen durante las colisiones moleculares, mientras que la difusión térmica se debe a la naturaleza de las fuerzas de interacción entre las moléculas que contactan.

Digamos que estas *examinan*, con mucha atención, sus detalles microscópicos más íntimos durante el corto tiempo que duran sus contactos y migran en consecuencia. Recordemos nuestro modelo de segregación de colectivos sociales, en que los individuos estudiaban también sus diferencias mutuas, migrando de acuerdo con lo apreciado y esta comparación ayudará a dar una visión con rostro humano de esta propiedad cinética, que aparece siempre enmascarada dentro de la formidable artillería matemática de la Teoría Cinética Clásica.

Este símil, que quiere destacar el profundo nivel de inspección que puede alcanzarse mediante esta propiedad, nos lleva a una reflexión y a una pregunta colectiva a todos los que nos hemos ocupado de difusión térmica durante estos años. La pregunta es la siguiente: ¿Cómo pudo ser posible que la importancia de los resultados de Clusius y Quintanilla referentes a las moléculas isotópicas e isobáricas de metano, aunque fueran muy citados, pasaran desapercibidos para la comunidad científica, incluyendo en ella a sus noveles miembros del Grupo de Zaragoza? La realidad es que constituían la primera y espectacular prueba de la capacidad de la difusión térmica para reconocer diferencias muy pequeñas entre los potenciales de interacción de los dos componentes de la mezcla. La muerte de Clusius, quien conocía, con toda seguridad, la importancia de estos resultados y de las implicaciones que podían tener en otros campos de la Física y de la Química, ocurrió poco después y una prometedora dirección de trabajo, la de progresar por la vía de la fenomenología, se cerró por largo tiempo.

¿Las razones para ello? Hay que buscarlas en que ningún grupo disponía en aquella época de unas técnicas tan refinadas de medida y experimentación como existían en Zürich, ni de los isótopos puros necesarios para acometer una investigación experimental de esta envergadura con una garantía de éxito razonable. De hecho, en no todas las épocas el terreno ha estado suficientemente abonado para hacer fructificar una nueva idea. Pero tampoco es posible emprender tareas de vanguardia sin estar dotados de los medios de respuesta necesarios para llevarlas a cabo, en tiempo y forma. Esta era, con todo lo que ello implica, la situación en Zaragoza. Aquí se tuvo que optar por dedicar más tiempo y más esfuerzo al desarrollo de técnicas y a encarar el buen número de problemas de infraestructura, grandes y pequeños, que impedían proseguir al ritmo adecuado.

DOMINGO GONZALEZ, dio la primera experimentación y las primeras medidas consistentes sobre segregación espacial de mezclas en su Tesis Doctoral. Se demostró, con el cuidado extremo que puso en la

medida, que nuestra instrumentación nos colocaba en condiciones de competir con los restantes grupos en cuanto a técnicas básicas. Utilizando, con su estilo propio y peculiar, un flamante IBM 1620, regalo enormemente apreciado de CAZAR, pudo comprobar la validez de la formulación (1) para situaciones estacionarias y conocer, bajo las condiciones experimentales accesibles, la gran discriminación a que son sometidas las especies de masas intermedias en el proceso de separación.

Las condiciones de contorno necesarias para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales (1), quedan reducidas por algunas exigencias de carácter experimental a las dos siguientes:

$$c_i(x=0,t) = c_{i0} = \text{cons.} \quad \text{en la operación abierta}$$

$$\int_{-L/2}^{+L/2} c_i(x,t) dx = c_{i0}L \quad \text{en la operación cerrada}$$

$$i=1,2,\dots,n. \quad \dots(2)$$

El primer tipo de operación es el que se realiza utilizando un gran depósito de mezcla con la composición inicial de carga de la instalación, c_{i0} , que permanece conectado a un punto de la instalación durante todo el proceso de segregación. En esta operación, la unidad y el recipiente tampón pueden intercambiar masa; de ahí su nombre. El segundo modo de operar corresponde a la segregación de la mezcla inicial en una unidad *aislada* del exterior. La segunda de las Ec.(2) expresa la conservación de especies en el interior de la unidad durante el proceso.

Los dos modos de operación conducen a claros favoritismos a la hora de enriquecer unas u otras especies. En la primera, las favorecidas son la especie más ligera y la más pesada y basta aumentar lo necesario la longitud de la unidad de separación para aislar estas especies del resto. Por el contrario, el aumento de la longitud en la operación cerrada, favorece el enriquecimiento de los componentes de masa próxima a la media. Estas condiciones obligaban a recurrir a una larga secuencia de operaciones de segregación, con costos termodinámicos muy elevados, para lograr enriquecimientos altos de las especies de masas intermedias.

Para ilustrar estas situaciones volveremos a nuestro modelo de segregación política. La llamada operación *abierta* es una operación no-

selectiva, en la que se permite la participación en el proceso de organización política a una muestra muy numerosa de ciudadanos instruidos, que pueden acceder o abandonar el recinto donde se produce la competición por el poder. Resulta llamativo advertir que tal tipo de operación tiene la consecuencia de permitir la presencia en el juego de las opciones más radicales como grupos nítidos, aun cuando tuvieran pocos seguidores. Por el contrario, en la operación *cerrada*, sólo se permite el acceso a la competición de una muestra limitada de individuos educados y que podríamos llamar propiamente *ciudadanos ilustrados*. Aquí se favorece el agrupamiento de las opciones moderadas, diluyendo en ellas todos los radicalismos.

Esta forma de exponer los resultados de aquella investigación, no oculta un hecho básico: no fue posible entender entonces con qué condiciones de contorno sería posible favorecer el enriquecimiento de una especie predeterminada. Ciertamente que el problema diferencial (1) es no-lineal, con todo lo que ello apareja, pero no se ha conseguido hasta el momento, ni teórica ni experimentalmente, explicar las razones de la discriminación y el problema sigue abierto desde que González redactó su Tesis Doctoral en 1965.

El estudio de los tiempos característicos asociados a los tipos de operación ya referidos, fué abordado por José A. Madariaga (1966) en su Tesis Doctoral. Existían algunas soluciones previas para mezclas de dos componentes en fase gas y bajo ciertas condiciones restrictivas sobre el tamaño de la instalación, asociadas a nombres ilustres en Ciencia, como son P. Debye, J. Bardeen y L. Onsager, dadas durante su trabajo en el Proyecto Manhatam. Asociados a A. Einstein y P.A.M. Dirac, todos ellos Premios Nobel, pusieron las bases para el diseño y la operación, en el modo termodinámicamente más eficiente, de la gigantesca planta construída para el enriquecimiento previo del $^{235}\text{UF}_6$. Una buena parte de este trabajo constituye, aún hoy día, la base de muchos procedimientos de operación de unidades de separación multietapa en la Ingeniería Química de Procesos.

Sin embargo el conocimiento de los tiempos característicos de las pequeñas unidades de segregación usadas en la práctica de laboratorio eran, en aquella etapa, vitales para el diseño de instalaciones y para la comprensión correcta de su operación. Si se reescribe el sistema (1) para una mezcla de dos componentes, con composiciones $c_1=c$ y $c_2=1-c$, se hace el cambio de variable $w=(1/2)-c$ y se pasa a las variables adimensionales $z=Ax/D$ y $t=A^2/vD$, el sistema (1) se reduce a una única ecuación, i.e.

$$\partial v/\partial t + v(\partial v/\partial x) = (\partial^2 v/\partial x^2) \quad \dots(3)$$

que es la ecuación no lineal de Burgers, linealizable con la transformación de Hopf-Cole. Se había demostrado que esta transformación linealizaba simultáneamente las dos condiciones de contorno (2), y se conocía la solución que daba la evolución temporal de la segregación en una unidad sin restricciones de tamaño y para ambos tipos de condiciones de contorno. Madariaga probó experimentalmente la validez de estas soluciones, reformulándolas para dar la evolución temporal del factor de separación. Esta magnitud, introducida por Lord Rayleigh, es proporcional a la disminución de entropía producida por el aumento de orden que crean en la mezcla los mecanismos inductores de la segregación. Entre otros resultados, se obtuvo que el tiempo característico de la operación abierta resultaba ser notablemente más largo que el de la operación cerrada, como se corresponde, en nuestro caso, con el hecho de que son más numerosos los participantes en la primera que en la segunda y que, por tanto, completar todos los procesos de identificación mutua requiere un tiempo más largo.

Puede entenderse que cuando la descripción del problema más sencillo, de dos componentes, presenta una estructura matemática tan compleja como la incluida en la ecuación de Burgers, la solución del problema general (1), llegue a ser técnicamente intratable y, de hecho, así es. Pero, con todo ello, Madariaga fue capaz de obtener soluciones numéricas para mezclas de hasta nueve componentes, usando técnicas propias de diferencias finitas en el primario ordenador disponible entonces. Un resultado notable, válido para unidades de corta longitud, fué el hecho de encontrar regularidades significativas en el factor de separación de Rayleigh de los diferentes pares de especies isotópicas analizadas, con consecuencias de mucho interés práctico porque permitía usar formulaciones analíticas de dos componentes con mezclas más complejas.

Los resultados pudieron ser bien asentados desde el punto de vista termodinámico, atendiendo para ello a conceptos básicos de ordenación de mezclas de gases perfectos (las isotópicas lo son hasta el segundo orden). La evolución temporal de la composición de la mezcla durante el proceso de segregación, que era entonces el punto de interés desde el punto de vista técnico de la separación como tal, ofreció resultados muy sugerentes. Se probó, tanto teórica como experimentalmente, que hay componentes de masa intermedia que se ven compelidos por las ligaduras de conservación de especies, a alcanzar máximos de concentración durante la evolución temporal que eran mucho más altos que los del estado final de equilibrio. Utilizando nuestro modelo de

colectivo social, el resultado anterior se correspondería con una situación en que alguna de las opciones moderadas, si existen muchas cuando comienza la estructuración política de una *sociedad ilustrada*, pueden alcanzar éxitos efímeros durante el proceso de evolución en el tiempo que precede a la estabilización final del colectivo social.

Aunque los resultados obtenidos por Madariaga fueran de una importancia técnica indudable para encontrar nuevas vías técnicas de producción de isótopos, lo más llamativo de sus conclusiones fue poder obtener y estudiar numéricamente la rica estructura de las soluciones asociadas a un problema no-lineal que describe muy bien el comportamiento de un colectivo químicamente tan sencillo como es una mezcla isotópica.

Existe un caso particular en que es posible poner en evidencia de una forma analítica sencilla la capacidad de crear estructura desde el desorden que tiene el sistema dinámico disipativo (1). Basta reescribirlo para un colectivo de especies polidispersas, p. ej., una muestra de polímeros, que se pueda describir mediante una distribución continua de especies de movilidad λ , gobernada por una función densidad, $c(x, \lambda)$. Es sencillo llegar a la ecuación adimensional de evolución del colectivo, que es del tipo

$$\begin{aligned} \partial c/\partial t = & -(\partial/\partial x)[(\lambda - \lambda^*)c - (\partial c/\partial x)] \\ \lambda^* = & \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda c(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad \dots(6)$$

en que se ha supuesto que la distribución se extiende en el rango $-\infty < \lambda < +\infty$. En la ecuación (6), que es del tipo Fokker-Planck, se hace patente el hecho de que una molécula que llega a un punto del recinto donde el valor medio de λ , que llamaremos λ^* , es diferente del suyo propio, decide migrar de acuerdo con la diferencia $\lambda - \lambda^*$. Si se parte de una distribución inicial gaussiana, no es difícil obtener que la solución final de equilibrio de la Ec.(6), para las condiciones de contorno (2) que corresponden a una operación abierta, viene dada por

$$c(x, \lambda) = (1/\sigma(2\pi)^{1/2}) \exp[-(\lambda - \sigma^2 x)/2\sigma^2] \quad \dots(7)$$

que evidencia el hecho anunciado arriba: la distribución inicial, que corresponde a $x=0$, es *replicada* a lo largo del recinto de segregación. Con esto se quiere decir que si el recinto estuviera dispuesto verticalmente, el medio mostraría una estratificación en altura. Las

capas más altas corresponderían a mayores valores de λ y las muestras que se tomaran a una altura determinada mostrarían una distribución gaussiana, con la misma anchura, σ , que la distribución original y centrada en el valor de λ correspondiente a su cota. La longitud del recinto que contiene la mezcla controla lo que podríamos llamar el *poder resolutivo* en λ de la instalación. Para longitudes grandes es posible lograr un grado elevado de estratificación y es posible aislar cada especie en estado de alta pureza (dentro del límite $\pm\sigma$). Además, cuando el valor de λ crece, la instalación *tolera*, por así decirlo, la aparición en los extremos del recinto de nuevos y más perfilados estratos, con valores de λ cada vez mayores. Este es un bonito resultado, obtenido recientemente, y también una buena prueba de la capacidad de los mecanismos de segregación estadística para *crear estructura* dentro del recinto.

Pero los problemas básicos abiertos que encontramos al final en los sesenta no han cambiado mucho. El sistema diferencial sigue resistiendo todo intento de linealización y, en particular, no hay nada seriamente establecido, desde el punto de vista matemático, sobre las soluciones no estacionarias. Puede pensarse, como entonces, que la discriminación de especies, adscrita en el equilibrio a las condiciones de contorno, pudiera no producirse fuera de él. La compleja estructura de las soluciones quizá obligue a reformular los criterios de eficiencia. Los dos factores relevantes en los costos termodinámicos de la separación, que son el grado de ordenación final, medido por el factor de Rayleigh, y el tiempo característico de operación, quizá tengan que ser considerados en conjunto, adaptando el criterio de Onsager de minimización de la producción de entropía, a estas formas tan especiales de evolución hacia el equilibrio. De hecho el problema sigue abierto, a pesar de su importancia en otros campos de la Química, de la Ingeniería y, como hemos visto, de las propias Ciencias Sociales.

A este respecto, se habrá podido advertir el paralelismo existente entre el modelo físico de segregación de especies isotópicas que hemos venido empleando y el de comportamiento de un colectivo social constituido por individuos con invariable fe política en una opción dada. La ausencia de tráfugas se corresponde, como hemos advertido antes, con la prohibición expresa de reacciones químicas entre especies. Ambas situaciones se producen por la presencia de interacciones entre individuos o entre especies y complican aun más la descripción de ambos tipos de procesos. Aun así fue posible incluir algunos de estos efectos químicos en nuestros problemas, aunque sólo los que implicaban la consideración de ligaduras entre los números de individuos, es decir

aquellos que no consideraban efectos de *interacciones cooperativas*. En el terreno de la sociología se conoce bien que un individuo se ve mucho más presionado para cambiar de opción cuando entra en contacto con un grupo de opinión corporativa muy consolidada que a través de contactos de tipo individual. En estas últimas condiciones los físicos conocen bien que la estructuración de la opinión, cuando sólo hay dos opciones preferidas, como ocurrió en el Mayo francés, está descrita por las mismas leyes que un ferromagneto de Ising.

Este modelo, como se sabe, predice los estados de opinión cuando los cambios de opción de los individuos del colectivo son muy frecuentes, lo que corresponde a individuos muy independientes de criterio y que es el llamado caso de alta temperatura. Y también las situaciones en que existen individuos muy influibles en sus decisiones y que, sometidos a la fuerte presión de sus vecinos próximos, llegan a separarse en dos opciones sociales muy polarizadas por debajo de cierto umbral crítico de clima social.

Al hacer estas consideraciones, nuestra intención era indicar la capacidad de los modelos sociales de comportamiento para generar situaciones especiales por efectos de interacciones cooperativas. Es posible crear estructura social a partir de estados iniciales desordenados y nada de ello es una elucubración sin sentido, porque hay muchas de las magnitudes sociológicas en juego, aún las de significado más difuso como es el propio concepto de opinión, que son susceptibles de medida. Tenemos el ejemplo de lo bien que la opinión puede medirse en votos.

Con los resultados expuestos y algunas contribuciones bastante citadas, se cerró una primera etapa del trabajo en difusión térmica de nuestro grupo. Hemos querido llamarla *etapa de separación*, porque el interés principal estaba puesto en ella; tanto por razones contractuales, como de adquisición de experiencia. Por entonces, el interés de la comunidad científica por el tema estaba descendiendo, así como el número de publicaciones con esta orientación. Todo ello aconsejó un cambio decidido hacia problemas más básicos de Física Molecular, también dentro del campo de las descripciones cinéticas, que trataremos en los párrafos que siguen.

Factores de difusión térmica isotópica de medidas de separación estacionaria.

Nuestro interés por la medida de factores de difusión térmica tuvo en su primera fase una motivación más bien utilitaria. Esta magnitud era necesaria para el diseño de instalaciones y las medidas disponibles en la bibliografía eran escasas, poco precisas y, muchas veces, inconsistentes, incluso para los sistemas moleculares más simples. Por otra parte, las técnicas convencionales (*two-bulbs*, *trennschaukel*) de medida eran intrínsecamente imprecisas y se iba a requerir, sin duda, medios muy sofisticados y mucho esfuerzo para obtener de ellas una mejor información, a pesar de que ya se disponía entonces de un excelente instrumento de medida de abundancias isotópicas. Se decidió utilizar, como vía alternativa, las potencialidades ofrecidas por la columna de separación para obtener datos de la constante de difusión térmica, α_T , de los sistemas de gases inertes. De hecho, se entró casi a ciegas en un tema de mucho interés en Física Molecular por sí mismo, trabajó en él gente de alta calidad y, pasada la inevitable cuota de años que demandaban las condiciones de contorno científicas de la época y las grandes cargas académicas, se terminaron obteniendo resultados de relieve y consiguiendo lo que para nosotros entonces era prioritario: una presencia internacional modesta, pero reconocida.

El primero que se ocupó de este problema fue JUAN YARZA, quien completó en 1969 su trabajo de Tesis Doctoral. Realizó una serie de medidas en gases nobles utilizando la misma técnica que sirvió a Quintanilla en Zürich para medir los sistemas neon-metano y metano-metano: una columna de Clusius-Dickel con mecanismos de circulación en contracorriente producidos por convección natural para aumentar la segregación total entre los extremos de la unidad.

Aunque las teorías más elementales disponibles en esas fechas daban pie a admitir que el factor de separación y el factor reducido de difusión térmica, α_0 , de la mezcla eran simplemente proporcionales, esto no había podido ser probado y la técnica de medida no era ni aceptada ni empleada, en aquellas fechas, por ningún otro grupo. Las razones para ello eran varias. Unas se derivaban de la baja calidad y escasez de los experimentos de separación en columnas reseñados en la bibliografía de la época, que se diseñaban más con fines técnicos que con la orientación apropiada para dar luz sobre puntos básicos que eran poco accesibles desde las formulaciones teóricas. Estas, por otra parte, imbricaban la magnitud a medir con otras propiedades del gas, del proceso hidrodinámico convectivo y con la propia geometría de la unidad, de una forma particularmente oscura. Como consecuencia de todo ello, la empresa de medir propiedades en columnas era muy poco atractiva para aquellos grupos que estaban más o menos activos en estos temas.

Con los resultados de Yarza se intentaba probar que las conjeturas de Clusius y Quintanilla eran correctas. Estrictamente hablando, lo que tenía que establecerse era la relación funcional existente entre los valores medidos del parámetro de orden termodinámico y los calculados teóricamente. Para los cálculos era necesario conocer, de antemano, los valores de α_0 como función de la temperatura, punto éste sobre el que existía mucha confusión en la bibliografía de la época. Se admitía por entonces que no había razón alguna para que las propiedades cinéticas de primer orden, conductividad térmica, viscosidad y difusión ordinaria, tuvieran que ser descritas conjuntamente con α_0 , dentro de los esquemas cinéticos de Chapman y Enskog, por un mismo potencial de interacción molecular. De hecho, había experimentos que así parecían sugerirlo. Esto condujo a tener que evaluar críticamente las medidas de la citada magnitud tomadas de la bibliografía llegando a la conclusión de que no había razones experimentales lo bastante firmes para soportar, sólo sobre los datos de α_0 , la existencia de inconsistencias entre las descripciones cinéticas de propiedades de primero y segundo orden. Se tomó la decisión de utilizar los datos de interacción del primer orden y Yarza pudo terminar probando que los parámetros de orden predichos y los observados seguían una relación estrictamente lineal. La instalación de medida no permitía una caracterización geométrica, siquiera razonable, pero el rango de potenciales de interacción que se había explorado era tan amplio que parecía plausible aceptar como conjetura que la pendiente de la recta de correlación incluía sólo características geométricas de la unidad.

La hipótesis anterior suponía realizar un verdadero acto de fe en el ara del altar de la consistencia, sobre todo cuando se piensa que la teoría daba unas predicciones dos órdenes superiores a las medidas. Acto de fe que se mostró años más compatible con el apresurado trabajo realizado unos años antes por Fernando Cortés, Horacio Montolar, Quintanilla y este autor, que montaban la citada instalación, la víspera de la Virgen del Pilar de 1962 y sólo unas horas antes de que esta Facultad fuera inaugurada por el Prof. Lora Tamayo. En una publicación posterior la unidad se describe "*como una columna ... con todos los defectos de construcción y de montaje que la literatura recomendaba hasta el momento que fueran evitados con todo cuidado.*" Con esa pulcra frase se aludía a la completa independencia, encontrada años más tarde, de los datos de α_0 , medidos en ella, de los defectos de construcción.

Yarza pudo dar entonces la primera serie consistente de datos para los gases nobles, junto a unos resultados preliminares para nitrógeno y oxígeno. Un trabajo muy bien hecho. Debo recordar el hecho amable que

fue la primera publicación en una revista internacional (JCP) de la máxima difusión, de carácter experimental y hecha en casa, que hizo nuestro grupo, al que me acababa de incorporar entonces como Catedrático para suceder al Académico, Prof. González-Salazar.

Pero los resultados obtenidos no resolvían completamente el problema de utilizar la unidad de separación para dar medidas fiables en cualquier otra mezcla de especies. Era necesario explorar hasta qué punto la correlación era independiente de las propiedades de la mezcla, y si esta constancia se mantenía para gradientes de temperatura mucho más altos que los estudiados. Esta es la condición real con que operan las unidades que se utilizan normalmente en la práctica de separación y era lógico que se atendiera a este problema, que no estaba resuelto ni mucho menos, y que era de mucha importancia a la hora de predecir el comportamiento estacionario de tales unidades.

MIGUEL ANGEL HIDALGO se ocupó, con todo éxito, de esta investigación. Pero, a la vez y sugerido por la sensibilidad de la separación a cualquier cambio en la interacción molecular, se planeó una investigación encaminada a detectar el efecto Senti-Beenaker en difusión térmica. Se conocía el efecto de campos magnéticos sobre las propiedades de transporte de primer orden. Se sabía que el efecto era producido por el acoplamiento del momento angular y del momento magnético de una especie paramagnética, que tiene lugar en fase gas y en campos no-uniformes de temperatura. Y se sospechaba que α_T sería mucho más sensible al acoplamiento que lo era, p. ej., la conductividad térmica del gas. Se decidió montar una instalación de separación para trabajar con oxígeno con el componente paramagnético, el ^{18}O , suficientemente enriquecido para que el efecto fuera detectable. El aparato operaba con el campo magnético normal al gradiente de temperatura. Los resultados del experimento sirvieron al grupo de Leiden para descubrir el efecto usando otra configuración (con el campo paralelo al gradiente térmico) que era inaccesible por razones experimentales para nosotros.

Esta experiencia fue una aventura costosa en esfuerzo y en tiempo, de la que quedó mucho material no publicado, al que debo referirme ahora. Requirió, en primer lugar, el montaje de una gran instalación de separación multietapa para enriquecer ^{18}O hasta el valor de la concentración del 5%, que se estimó como conveniente y que se alcanzaría al cabo de, aproximadamente, unas mil horas de funcionamiento continuo. Pero las condiciones de las redes de abastecimiento eléctrico y de agua de refrigeración del edificio, cierto que apropiadas para un *edificio para enseñanza*, impedían la continuidad

del proceso mas allá de veinte horas. Se acabó logrando la mezcla y completando el experimento, pero es preferible no vivir ahora la penosa sensación que tuvimos todos al tomar conciencia de nuestro tiempo real de respuesta ante problemas de vanguardia en nuestro campo. Incluso en situaciones como ésta, en que se trataba de técnicas conocidas y aparentemente dominadas.

Situaciones ambientales como la descrita eran la causa principal de la escasez de grupos de trabajo en Física experimental que había en nuestro país en ese período. El riesgo de ver pasar la Física por delante era muy alto y era necesario mucho coraje para plantearse problemas y resolverlos, pasando por encima de las tremendas servidumbres tecnológicas, instrumentales y académicas que se padecían. Fue realmente duro para todos aceptar la realidad de no ser todavía un grupo dotado de los medios necesarios para correr, sin demasiado retraso de fase, nuestras propias aventuras científicas. Y más, estando plenamente convencidos de que sin aventura no se hace investigación experimental, ni siquiera investigación científica. Y que tampoco se está participando en un proyecto honrado de investigación propedéutica universitaria, que podría haber sido concebible y socialmente útil en aquellos momentos y habernos servido, al menos, de consuelo.

Pero volvamos a nuestro tema. El núcleo del trabajo de Hidalgo dejó cerrado el problema de la predicción de experimentos estacionarios en unidades de separación. Una buena prueba de ello es que la bibliografía no volvió a reseñar más experiencias dedicadas a este problema. No menos importante fue el dar la prueba experimental de que las correlaciones de Yarza, se extendían hasta temperaturas del orden de 1100K y para unidades de cualquier geometría. Hidalgo también consiguió demostrar, a partir de la teoría, que el parámetro de orden en el equilibrio correspondiente a una determinada presión de operación, era independiente de las propiedades termodinámicas y de transporte de primer orden de la mezcla: el estado final de segregación dependía sólo del factor de difusión térmica y era estrictamente proporcional a α_T . Redondeó su trabajo dando, además, expresiones analíticas para la temperatura media a que debe ser asignado el valor de α_T obtenido.

Los resultados de Yarza y de Hidalgo hicieron que nuestras técnicas de medida fueran, al fin, aceptadas internacionalmente. Cesaron las viejas peleas con los censores de las revistas internacionales, que pasaron de discutirnos cualquier conjetura a solicitarnos que aportáramos en las publicaciones más de " ... *nuestra considerable experiencia en el campo*." El ritmo de éstas comenzó a ser normal y fluido y la productividad científica de nuestro grupo consiguió situarse

en las cotas tan deseadas por todos nosotros. Con la vista atrás, puede pensarse, que las intuiciones más las ideas, vividas y tratadas sin prejuicios y desde puntos de vista diferentes a los aceptados, no hubieran dado muchos frutos sin las medidas precisas y serias que hicieron aquella etapa.

Segregación isotópica no-estacionaria. Fenomenología y técnicas. La eficiencia de Onsager.

En 1966, LOLA MENDIA comenzaba a realizar su Tesis Doctoral. Se había decidido, como objetivo primario, acopiar material experimental de datos de separación fuera de equilibrio y hacerlo de una manera sistemática y suficientemente completa para caracterizar de una vez este tipo de situaciones.

En aquel momento, había muy poca experimentación disponible en la bibliografía. Sólo el Grupo de Leipzig había dado algunos resultados de interés en mezclas multicomponentes para tiempos del orden del tiempo característico. Las medidas a tiempos cortos del propio DICKEL habían sido cuestionadas por Madariaga. Y la influencia de los espacios no-activos, sólo había sido tratado, muy someramente y por caminos empíricos, por los grupos de Leipzig y Cluj. Como resumen pude decirse que la casi total ausencia de fenomenología era la causa de que las formulaciones disponibles no pudieran ser utilizadas en la predicción de tiempos característicos.

A pesar de estas carencias de información, el trabajo de Madariaga era una buena base de partida para establecer los puntos oscuros y sugerir las vías de ataque adecuadas. El problema era importante porque de su solución dependía el poder disponer de una descripción completa de la operación de las unidades de segregación, en y fuera del equilibrio. Lola Mendía obtuvo una gran cantidad de información experimental nueva y de mucha calidad. Quizá la parte más bonita de su trabajo, vista desde ahora, fue su estudio del comportamiento de la separación a tiempos muy bajos, en unidades de corta longitud y con importantes efectos de borde. Sirvió para dar soporte experimental a resultados teóricos de Madariaga y para anunciar la importancia de tener en cuenta debidamente las condiciones de contorno, reales y no ideales, que gobiernan la operación no estacionaria en la práctica normal de laboratorio. Que eran, como se pudo establecer, las responsables de buena parte de las discrepancias teoría-experimento en la predicción de tiempos característicos. Completó su trabajo dando una formulación

adimensional en forma analítica para los tiempos característicos de la operación real y presentando nuevas soluciones para tiempos del orden del tiempo característico. Todo ello bien contrastado por sus propios resultados experimentales. Un bonito trabajo, dirigido por Domingo González, en el que se consiguió que todos los objetivos planteados quedaran cubiertos y cerrados por completo.

Pero el problema de predecir la separación no estacionaria requería aún un esfuerzo final para quedar definitivamente establecido. Se requería pasar de las soluciones adimensionales a la predicción de los factores de escala, es decir a estimar la influencia de las propiedades del gas.

JOSE LUIS BRUN completó con éxito esta investigación en 1973. Una buena parte de su trabajo fué de carácter experimental, pero requirió también un gran esfuerzo de cálculo, de tratamiento de datos y, sobre todo, de rigor intelectual en el mucho trabajo de síntesis que se tuvo que hacer. Como consecuencia de su tarea quedaron definitivamente establecidos muchos los puntos que nos habían preocupado a lo largo de todos estos años. Quedó resuelto, al fin, el problema de predecir la separación fuera de equilibrio dando el modo en que la teoría podía ser empleado para ello, incluso en unidades cuyo tipo de construcción no permitía una caracterización geométrica lo bastante buena.

Brun mostró, por primera vez, la calidad de la descripción clásica de la operación de la columna de separación, sobre la que muchos grupos de trabajo mostraban tantas reservas. Aunque, como hemos dicho, el tipo de construcción de cada unidad no solía permitir una caracterización geométrica muy precisa y, por esta razón, no podían esperarse, *a priori*, acuerdos cuantitativos teoría-experiencia, sí pudo probar que las variación con la temperatura y con las propiedades del gas de los parámetros integrales que caracterizan la separación era predicha por la teoría de una manera sorprendentemente precisa. Sus resultados, asociados a los datos de equilibrio de Hidalgo y unos experimentos complementarios de Florin Bunus, permitieron, de una vez por todas, dar las respuestas finales a un problema largamente perseguido. La operación, estacionaria o no, de los gases nobles y otras especies ligeras podía ser anticipada disponiendo sólo del potencial molecular de cada especie. Y, lo que era más importante, que todos los puntos pendientes acerca de la posibilidad de diseñar este tipo de unidades quedaban positivamente resueltos. Y, naturalmente, señaladas las vías no transitables; porque debe resultar claro a todos que también en estos años se exploraron bastantes caminos, algunos que se aparcaron y otros sin salida. Pero entre las practicable quedó un

elegante resultado de Brun referente a la medida de coeficientes de difusión ordinaria. Las mezclas isotópicas previamente segregadas, se remezclan por difusión en la propia unidad, una vez desconectados los mecanismos inductores de aquella. Del tiempo característico de remezcla se obtiene el referido coeficiente de autodifusión, o de difusión isotópica. Es notable que la relación entre los tiempos de segregación (proceso directo) de remezcla, (proceso inverso) sea justamente 1/2 cuando las condiciones de trabajo son tales que la segregación final sea la máxima que puede producir la instalación. Brun dio una justificación de este resultado, que se vio luego confirmado en experimentos en líquidos. EDUARDO ALMENARA, en su Trabajo de Licenciatura, había encontrado también, reformulando el problema matemático de remezcla por difusión en términos del grado de ordenación termodinámico, que el tiempo de remezcla era independiente del perfil de composición a tiempo cero. Un precioso resultado.

Del trabajo de Brun quedó resuelto un punto importante, física y técnicamente, asociado a la predicción de la eficiencia termodinámica en el diseño de plantas de separación a gran escala. La eficiencia de una gran unidad de separación depende de dos factores. Uno es el modo óptimo de operación del conjunto serie-paralelo de unidades que la forman, para el que hay criterios entrópicos bien establecidos de optimización. Otro es la propia eficiencia termodinámica de cada unidad de longitud de columna empleada en la cascada. Este último depende de un factor de eficiencia derivado por Onsager sobre la base de la separación por difusión térmica, pero que tiene validez general para cualquier proceso de separación en contracorriente.

Onsager trata el problema de la eficiencia asociándolo a uno de minimización de la producción de entropía. Parfraseando sus argumentos en términos económicos, su razonamiento está basado en el manejo de tres conceptos: calidad del producto enriquecido, cantidad producida y costos de producción. Resulta obvio que la calidad disminuye con la producción y puede admitirse que lo hace linealmente con ella. Si se quiere encontrar el mejor compromiso entre ambas uno se ve forzado por el *sentido común* a optimizar el producto de ambos factores. La mejor solución resulta ser la de fabricar con la mitad de la calidad máxima posible y mantener la producción a la mitad de su ritmo máximo. En nuestras hipótesis, la máxima calidad se puede identificar con la situación de producción cero, mientras la máxima producción corresponde a calidad nula. El referido producto calidad-cantidad fue introducido en el contexto de la Ingeniería de Separación por P.A.M. Dirac. Onsager definió propiamente los términos del compromiso, asociando la calidad al factor de separación de Rayleigh, la cantidad al

flujo másico de material enriquecido y los costos de producción a los costos energéticos. El resultado obtenido minimiza el costo a la vez que la producción de entropía del universo. Esta es la forma en que Onsager cuantificó la solución de sentido común de Dirac en el contexto de los problemas de separación con el mismo éxito que en otros campos muy alejados que van desde el cálculo de la eficiencia de dispositivos termoeléctricos hasta la predicción de los tiempos de carrera de un maratoniano. En nuestro terreno Onsager probó que la eficiencia de la unidad de separación era proporcional a la magnitud A^2/D , siendo A y D los parámetros que aparecen en (1). Brun probó que las eficiencias calculadas estaban de acuerdo con la obtenidas de sus experimentos. JORGE SAVIRON realizó, en su Trabajo de Licenciatura, la única investigación en formulaciones de equilibrio y no equilibrio en régimen de extracción de producto enriquecido que se emprendió en nuestro grupo.

Una buena parte del trabajo de desarrollo de técnicas complementarias que se llevó a cabo en aquel tiempo se debió a la necesidad tan sentida de continuar mejorando nuestra capacidad de respuesta experimental. ROGELIO SAN PIO, comenzó su trabajo de Tesis Doctoral en Ingeniería, con el énfasis puesto en buscar soluciones técnicas al problema de enriquecer isótopos intermedios en mezclas multicomponentes, tema que seguía siendo para nosotros un constante desafío. Las dos especies isotópicas de bromuro de hidrógeno, presentes en casi igual proporción en el producto natural, eran un buen medio para *falsificar* las proporciones de las especies de igual masa molecular del Kr natural, y analizar así la influencia de cambios en la composición de la mezcla de partida. Se buscaba obtener ventajas para un posible proceso de producción de estas especies. La alta reactividad química de la mezcla que tratábamos de segregar en nuestras unidades de vidrio, con controles de presión de mercurio y toda otra suerte de inconvenientes, obligó a San Pio a dar soluciones técnicas, bonitas e ingeniosas, a un buen número de problemas de operación y de análisis. Se pudo caracterizar el comportamiento en segregación de las especies de HBr, y en particular sus diferencias con las especies homólogas de Kr, que resultaron menores de lo esperado a pesar del carácter polar de aquellas y de las evidentes diferencias en la interacción molecular de ambas. Se pudo concluir que la mezcla, en conjunto, podía ser bien descrita con nuestra formulación tomando aquellas especies como pseudo-isótopos del Kr. Las conclusiones finales, que podían haber sido extendidas a otras especies filtro químicamente más convenientes, señalaban que, en cualquier caso, iban a ser necesarias unidades de separación mucho más largas de las que se disponía para lograr resultados efectivos en separación. Con estos resultados y con un

último intento, que realizó SANTIAGO MAR en su Tesina de Licenciatura, para obtener ventajas adicionales en la separación, forzando el proceso de contracorriente mediante una recirculación de Helio, terminaron definitivamente todas nuestras aventuras y excursiones en el campo de las técnicas de separación. En aquellos momentos, ya estaba bastante avanzado el trabajo en otros temas de mayor interés básico.

Propiedades de transporte en gases. La situación al final de los 60.

A pesar de todos los esfuerzos realizados, al principio de 1970, todavía quedaba abierto un problema básico importante: la determinación de las interacciones de pares. Y, en particular, las correspondientes a los gases nobles, especies éstas que constituyen un duro *test* de cualquier método de obtención de aquellas propiedades. Esta cuestión estaba sido atacada desde varios frentes. En primer lugar, desde el ángulo, tradicional, de las propiedades de transporte de primer orden, conductividad térmica, viscosidad y difusión de concentración. Era posible, desde el trabajo de Chapman y Enskog, relacionar la interacción molecular con los datos experimentales de aquellas propiedades por medio de esquemas cinéticos muy bien establecidos. La actividad en este campo era intensa y se disponía de una amplia base de datos experimentales generados por muchos grupos con buena técnica experimental. Pero, a pesar de ello, la situación distaba mucho de ser clara y una de las razones para ello, quizá la más importante, estaba en la misma esencia de las citadas propiedades. Estas dependen, en el nivel primario, de la existencia de encuentros moleculares y ponen de manifiesto, en el nivel macroscópico, las huellas que han dejado los campos de fuerza que rodean a las especies durante el tiempo de duración de la propia colisión. Pero las señas de identidad que trascienden a lo macroscópico son muy poco aparentes porque son muchos los procesos físicos que suceden antes de que tales señas aparezcan en el citado nivel. Hablando más técnicamente, todas estas propiedades, macroscópicas, son funcionales del potencial intermolecular, microscópico. Y estos dos niveles de descripción están separados por tres capas de integración: una para obtener la sección eficaz de colisión; la segunda, para obtener las secciones eficaces de transporte a cada temperatura y, la última, para obtener los promedios estrictamente cinéticos requeridos por la no uniformidad térmica de la mezcla gaseosa. Esta sucesión de promedios suaviza, como es obvio, una buena parte de los detalles del potencial intermolecular que se desea inferir de las medidas macroscópicas.

Con seguridad se habrá ya observado que la conexión entre lo macro y lo microscópico es, en esencia, la cuestión principal en este problema. Y que se trata entonces de buscar la solución de lo que se conoce en Física como un *problema inverso*. Del tipo, p. ej., de los solubles con la conocida ecuación de Gelfand-Levitan-Marchenko, que conectan secciones eficaces de scattering (clásico) y potenciales de interacción. Pero abandonemos, por el momento, este punto para pasar a los detalles, más cercanos a nuestra experiencia, del modo en que se manifiesta en la práctica este implacable proceso de suavizado.

En el proceso directo, si se usa un potencial de dos parámetros, el conocimiento de la forma funcional del potencial y de los dos valores de los parámetros que lo escalan, una energía (o temperatura) característica y una longitud, asociada al alcance del potencial, bastan para generar, vía teórica, los valores de cualquier propiedad de transporte como función de la temperatura. Pero el camino inverso es menos claro, en especial si no se dispone de medidas en un rango extenso de temperaturas. En la práctica, la forma funcional del potencial y los parámetros de tamaño y energía no pueden ser obtenidos *unívocamente* de datos experimentales. Debe advertirse que no está probado rigurosamente que *no lo puedan ser*, pero sí está, de hecho, bien comprobado. Una revisión atenta de la bibliografía revela una desarrollada zoología de funciones potenciales y toda suerte de valores de los parámetros de interacción, incluso, p. ej., para especies tan estudiadas como son los gases inertes. Una actitud normal ante estas situaciones es la de ser escéptico ante cualquier intento de adscribir significado físico concreto a tales funciones y parámetros, y conceder al conjunto la simple capacidad de interpolar la variación con la temperatura de la propiedad que ha servido para derivarlas. Aunque se sea muy consciente que ésa no sea la actitud con que se pueda resolver ningún problema.

Una técnica que hizo concebir esperanzas de dar solución a las cuestiones referidas antes fue la colisión directa de haces moleculares. El nivel físico de descripción que se pudo obtener de esta técnica, que ahora es más profundo puesto que desciende al de obtención directa de secciones eficaces de colisión átomo-átomo, podía considerarse, en principio, como una mejor posición de partida para la investigación de la interacción entre especies. Refiriéndonos ahora a los gases inertes, hay que decir que se realizaron bastantes experiencias para obtener información acerca de las referidas propiedades, aunque es posible que no todas estuvieran diseñadas específicamente para ese fin y algunas cubrieran rangos de temperatura (cinética) bastante más altos que los correspondientes a los experimentos en propiedades de transporte.

Cierto también, que el desarrollo de la técnica en aquel momento no era el suficiente. Y la flexibilidad y versatilidad de los instrumentos no era lo bastante alta para permitir la elección de las condiciones térmicas deseables. Pero el hecho era que empezaron a aparecer datos de interacción átomo-átomo y que los resultados para los gases nobles parecían irreconciliables con los obtenidos de propiedades de transporte.

En estas condiciones, la situación en lo que respecta a la predicción del factor de difusión térmica podía calificarse de dramática. Las diferencias en las funciones potenciales y sus correspondientes parámetros característicos que publicaban los diferentes autores eran muy grandes. Y su reflejo en los factores de difusión térmica, tan sensibles a la interacción, eran sencillamente intolerables, hasta el extremo que el estado de opinión general se estaba desplazando a admitir que no debía esperarse consistencia entre las descripciones cinéticas de primero y de segundo orden. Por ejemplo, se empezó a investigar la influencia de las colisiones inelásticas en α_T y a buscar tratamientos cinéticos que incluyeran la existencia de grados internos de libertad. Pero, con todo ello, es de destacar que apenas un par de grupos solventes se ocupaban de dar trabajo experimental sobre un tema tan controvertido y en el que la propia consistencia de los datos experimentales de α_T era muy cuestionable.

Las muchas llamadas a la importancia del tema que se hacían desde la bibliografía hacían creer que éste era de verdadero interés, pero la ausencia de esfuerzos en él, desarrollados con seriedad y realismo, suscribía enteramente la opinión contraria. Era obvio, para nosotros, que cualquier avance en este campo tenía que ir asociado a un mayor esfuerzo experimental y esto no lo estaba haciendo nadie. Faltaban esfuerzos e ideas y comenzaba a instaurarse la tendencia general de aceptar que sólo era rentable trabajar en aquello que asegurara un razonable rendimiento en número de publicaciones, mejores o peores. Esto era lo que se nos estaba mostrando claramente desde fuera.

Pero debo, inexcusablemente, a mis colaboradores de entonces, hacer breve mención de la situación de *dentro*. No necesita ser destacado el entusiasmo con que se han acogido siempre en nuestro país, pero siempre *mutatis mutandis*, los paradigmas aceptados en cada tiempo en otras sociedades científicas más desarrolladas. Y por ello no era de extrañar que muchos irresponsables de este país, de toda edad y condición y mucho más citados en las páginas de Pío Baroja que en la literatura científica, se sumaran con entusiasmo a esta tesis y, aparte de ofrecernos con diligencia notables cantidades de pseudo-ciencia,

decidieran pasar a imponerla donde más daño podía hacer: en la elección de Profesorado Universitario, justamente donde no se hacía en ninguna de las sociedades aludidas. No era, pues, nada estimulante nuestra situación ambiental en aquellos momentos. Sobre todo en lo que se refiere a las posibilidades promoción académica de nuestra gente. Pero había que seguir y se siguió. Y pienso ahora que por el camino derecho: el único que asegura la supervivencia científica propia y no corta la de los demás. También, todo hay que decirlo, encontramos ayudas inestimables y generosas.

Interacciones moleculares en sistemas simples.

En 1973 comienza un programa de trabajo dedicado a la medida sistemática de factores de difusión térmica de pares de gases nobles. Se puso a punto un sistema de medida tradicional, de dos bulbos, para la obtención directa de α_T con la intención de usar estos resultados para compararlos con los obtenidos con nuestra técnica.

CARLOS SANTAMARIA desarrolló todo el trabajo de montaje, de puesta a punto de los métodos de medida y preparación de las mezclas, de afinado de los procedimientos de análisis espectrométrico y de disponer todas las técnicas numéricas necesarias para la adecuada extracción de la información acerca de α_T a partir de las medidas. Esta técnica, que no es adecuada para medidas en mezclas isotópicas da, de hecho, una buena precisión en la medida de especies disimilares, porque las separaciones obtenidas son mucho mayores que en el caso isotópico y pueden ser determinadas con mejor precisión. En contrapartida, es necesario trabajar con una diferencia de temperaturas relativamente alta y esto genera dificultades en la correcta asignación de valores medios de temperatura y composición a los datos de α_T , derivados de cada experimento.

En su Tesis Doctoral, presentada en 1975, Santamaría dio, por primera vez, un conjunto consistente de valores de α_T para todos los pares de gases nobles, que cubría todo el rango de composición. Estos resultados permitieron, también por vez primera, hacer un test muy severo de las formulaciones teóricas de Chapman y Enskog y de los esquemas cinéticos de aproximación de más alto orden. Supusieron un avance substancial en el difícil terreno de determinar los parámetros característicos de la interacción de pares para especies disimilares, problema éste que había sido abordado alguna vez en la bibliografía,

pero sin llegar a obtener, por lo escaso del soporte experimental que se manejaba, conclusiones claras. Santamaría pudo establecer que los datos a diferentes composiciones permiten la determinación unívoca de los parámetros de energía, ϵ_{12} , y de tamaño, σ_{12} , que caracterizan las interacciones entre especies diferentes. Demostró que el valor de α_T extrapolado a trazas del componente más ligero, suministra el valor de ϵ_{12} , mientras la extrapolación al otro extremo del rango de composición da el de σ_{12} . Esta propiedad confiere a la difusión térmica una capacidad de discriminación de los parámetros del potencial que es única entre todas las propiedades de transporte. Tendremos ocasión, más adelante, de analizar algunas consecuencias interesantes de este resultado, que pudo obtenerse a base de una experimentación sumamente cuidada y de la brillante capacidad de análisis de su autor.

De la experimentación, realizada a baja temperatura para hacer más evidentes las diferencias entre las especies, quedaron bastantes cosas importantes. Entre otras datos del coeficiente de difusión mutua de los gases nobles medidos a partir de un proceso de remezcla isoterma y un método, también original, para medir estos coeficientes a baja temperatura. Pero quizá lo más importante de todo fué establecer que los datos de interacción de binarios eran consistentes con las propiedades de interacción de las especies isotópicas deducidas de los datos de Yarza. Esto apuntaba a que todo el conjunto de interacciones átomo-átomo de los gases inertes podrían ser interpretadas por un misma función potencial de pares. Sólo faltaba una confirmación a alta temperatura y tratar de entender de una vez el camino que debería tomarse para salir de las limitaciones impuestas por el desconocimiento de las condiciones exactas de solución del *problema inverso*.

ALBERTO CARRION se ocupó del primer punto. Midió a alta temperatura las mezclas de gases nobles utilizando la misma instalación donde Yarza había dado los resultados de α_T para las mezclas isotópicas, teniendo que dedicar mucho esfuerzo y tiempo para monitorizarla cuidadosamente. En 1975 presentó, en su Memoria Doctoral, un extenso material experimental de valores de α_T para los gases nobles. Justo el material que era necesario para resolver los problemas abiertos hasta el momento en la literatura.

Los datos de Carrión confirmaron todos los resultados de baja temperatura y tuvieron como consecuencia la de poder establecer con claridad y definitivamente la capacidad de las columnas de separación para suministrar datos precisos de la constante de difusión térmica de

mezclas gaseosas, isotópicas y no-isotópicas. El problema planteado quedaba resuelto y la técnica fue desde entonces reconocida y aceptada internacionalmente. Tendremos ocasión de analizar sus consecuencias en lo que sigue.

El Problema Inverso en propiedades moleculares.

Pasaremos ahora a exponer el estado de cosas a finales de 1976, en cuanto a la obtención de información del potencial de interacción molecular a partir de datos de transporte. Examinaremos, en primer lugar y de una manera más técnica, el factor de difusión térmica de mezclas binarias.

Llamaremos α_{ik} al valor de α_T para el par (i-k), y designaremos por

$$U_{ik}(\epsilon_{ik}, \sigma_{ik}; r), U_{ii}(\epsilon_{ii}, \sigma_{ii}; r) \text{ y } U_{kk}(\epsilon_{kk}, \sigma_{kk}; r) \quad \dots(8)$$

las tres funciones potenciales que determinan el valor de α_{ik} para la mezcla y que corresponden a la interacción entre especies idénticas, (i-i) y (k-k), y entre especies disimilares, (i-k). Los ϵ_{ik} son los parámetros de energía, los σ_{ik} los de tamaño y r es la distancia entre las moléculas que colisionan. La expresión general que da las α_{ik} como función de la temperatura es

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ik}(T; \{U_{ii}\}; \{U_{ij}\}; \{U_{ij}\}) \quad \dots(9)$$

en que con la notación $\{U\}$ se ha querido hacer explícito que las α_{ik} son funcionales de los tres potenciales que caracterizan las interacciones en la mezcla. Si se supone que la forma analítica de los tres potenciales es la misma y se escala a variables adimensionales, mediante los cambios $U_{ik}^* = U_{ik}/kT$ y $r_{ik}^* = r_{ik}/\sigma_{ik}$, (k es la constante de Boltzman) se obtienen las formas adimensionales de los potenciales y de la temperatura que aparecen con frecuencia en Teoría Cinética.

Resulta interesante indicar cuales son las expresiones cinéticas formales para una propiedad de transporte de primer orden, p. ej., el primer coeficiente de viscosidad, η , y para una de segundo orden, el coeficiente de difusión térmica, α . Para especies puras se obtiene

$$\eta = \eta(T^*; \{U^*\}; \epsilon, \sigma) \text{ y } \alpha_T = \alpha_T(T^*; \{U^*\}; \epsilon, \sigma) \quad \dots(10)$$

donde se han suprimido los subíndices por razón de claridad. El resultado (10) ilustrará cuales son las dificultades prácticas que plantea la solución del problema inverso. Por un lado, la presencia de $\{U^*\}$ condiciona la forma analítica de la función η vs. T . Cuando esta dependencia de la temperatura es *suave*, es decir, la función es cuasi-lineal o poco *estructurada*, pequeños cambios en los parámetros, ϵ y σ , pueden contrarrestar las variaciones inducidas por cambios, también pequeños, en la forma del potencial U^* . Esta situación es la corriente en los gases nobles y se acentúa cuando el intervalo de temperatura de las medidas es pequeño. Es evidente, y a ello se hizo referencia anteriormente, que una manera de resolver esta situación es tratar de colocarse en condiciones en que la función η vs. T sea más estructurada y esto puede conseguirse, extendiendo el rango de temperatura de las medidas a la zonas de temperaturas altas y bajas, donde los efectos de la interacción favorecen que así sea. De todas formas, hay un límite a esta posibilidad, puesto que en la última región pueden presentarse, y se presentan, efectos de interacción que no permiten tratar el gas mediante la Teoría Cinética de gases diluidos. En la zona de temperaturas muy altas, el comportamiento del gas se acerca al modelo de esferas duras, en que las colisiones están gobernadas por una barrera potencial muy repulsiva y son incapaces de ver regiones muy amplias del potencial. Como consecuencia de lo dicho suele ocurrir que la extensión del rango de temperaturas no llega a generar, en la práctica, suficiente estructuración en η vs. T . Todo parece como si la naturaleza hubiera decidido ocultarnos muchos detalles de la interacción microscópica. De hecho los tiene muy bien escondidos en este nivel de descripción. El camino es buscar otra vía que permita una inspección que alcance niveles más profundos.

Un examen de la expresión para α_T en (3) muestra una notable mejora de la situación, porque ahora α_T depende sólo del parámetro de energía ϵ . Aunque esto no sea evidente de (3), podemos decir que las funciones α_T vs. T , presentan una estructuración mucho mayor que las η vs. T . En estas condiciones parece claro que la capacidad del factor de difusión térmica para discriminar el par (ϵ, U^*) es mucho mayor que en el caso anterior y de hecho esto es lo que ocurre.

Los resultados anteriores deben ser considerados como hechos a la hora de plantearse el problema de inversión para obtener la interacción entre individuos. Dicho en términos muy generales, el problema de obtener la función potencial completa invirtiendo datos de viscosidad puede tener solución única; como se ha dicho, no hay ninguna prueba en contra de que así sea. Pero si se supone, puestos en el mejor de los

casos, que tal solución existe, es única y puede obtenerse, p. ej., por algún procedimiento iterativo asociado a la minimización de alguna función de mérito, resulta plausible pensar que la iteración sería, con seguridad, poco convergente y probablemente inestable frente a la perturbación introducida por cualquier *ruido*, experimental o numérico, en los datos de entrada. Resulta obvio de que la situación debe ser mucho más favorable cuando se utilicen datos de α_T vs. T .

E.B. Smith introdujo en 1974 un método de inversión iterativo, basado en datos de viscosidad, en el momento en que la confusión existente sobre el problema era más alta. Conducía el proceso de iteración modificando en cada paso la función $U(r)$, usando la información macroscópica obtenida en el paso anterior. Smith tomaba esta información de las denominadas integrales de colisión, que son recalculadas en cada paso de iteración, en particular de la función $\Omega^{(2,2)}(T^*)$, que representa el promedio cinético de las secciones eficaces reducidas de transferencia de momento. Usaba para ello la relación

$$r^* = [\Omega^{(2,2)}(T^*)]^{1/2} \quad \dots(11)$$

que de alguna manera parece *asociar* a cada temperatura (o a cada energía) un punto sobre la curva de energía potencial. Esta correspondencia parece sugerir que hay zonas en la curva de energía potencial que son, de alguna manera, responsables de las colisiones con energía (reducida) $E^* \approx \kappa T^*$. Durante mi grata estancia en Oxford, como Invited Fellow en el Physical Chemistry Lab., pudimos probar, con Smith, que era innecesario suponer la existencia de tales conexiones, dando una versión sencilla del método de inversión que explicaba las razones por las cuales la iteración progresaba de la manera adecuada. Resultó sorprendente advertir que la relación r_1^* frente a r_2^* , extraída de

$$U_1^*(r_1^*) = U_2^*(r_2^*), \quad \dots(12)$$

donde U_1 y U_2 son funciones potenciales diferentes, es del tipo $r_1^* = \mu r_2^*$ y que μ es próximo a la unidad cuando ambas funciones pertenecen a una misma familia, p. ej., si son potenciales tipo Lennard-Jones. La iteración progresa cuando la función inicial, que sirve para arrancar el proceso, y la final, que interpreta ya correctamente los datos experimentales, tienen un valor común de μ que no difiere demasiado de la unidad. Pero no lo hace si sus diferencias son mayores. Es también sorprendente que la representación *homóloga*, $\Omega^{(2,2)}(T_1^*)$ vs.

$\Omega^{(2,2)}(T_2^*)$, es también aproximadamente lineal y tiene una pendiente muy cercana al valor de μ . De aquí es de donde toma Smith una ventajosa información para la iteración y ésta es la razón por la cual aquella progresa hasta alcanzar un valor de la pendiente igual a la unidad. Esto expresa el hecho de que los potenciales terminan por ser compatibles con las integrales $\Omega^{(2,2)*}$ generadas de ellos. El resultado añade una posibilidad de solución del problema cinético inverso. El interés radica en que pueda obtenerse de forma más simple la solución final correcta si se conoce de antemano una buena aproximación a la misma. En cualquiera de los casos, intentos posteriores de dar una base física firme a los *Smith's links*, como la ofrecida por Mason, *et al.*, no han conducido a resultados concluyentes, puesto que aparecen dificultades conceptuales serias cuando se intenta reducir todo el proceso de colisiones a una colisión media clásica que se pueda asociar directamente a los parámetros macroscópicos.

El éxito de los métodos de Smith se amplió a difusión térmica durante la estancia en Oxford de Brun. Con ello quedaba establecido que las posibilidades de deducir funciones potenciales que fueran realmente representativas de la física del problema era mayor de la supuesta hasta el momento.

Aun hay en este terreno un punto interesante al que conviene referirse. Smith y su grupo se habían ocupado también del problema de inversión de datos de secciones eficaces diferenciales obtenidos del *scattering* de haces moleculares. Más arriba se ha hecho ya referencia a este punto y comentado que en ese tiempo había diferencias, en muchos casos irreconciliables, entre los potenciales de interacción derivados de estos experimentos y los obtenidos de propiedades de transporte. Se conoce bien que las secciones eficaces del *scattering* gas noble-gas noble, a energías térmicas, presentan una dependencia angular fuertemente estructurada, donde se pone de manifiesto toda la parafernalia de singularidades semiclásicas del *scattering*: *halos*, *arco iris*., etc. El proceso de inversión puede ser realizado, pero sigue presentando una especial sensibilidad a la calidad de los datos experimentales. La suficiente para dar problemas análogos a los que presentan los datos de transporte. La esperanza de que esta técnica cerrara el problema de obtener la interacción de estas especies no se vio correspondida por los hechos; en buena parte a causa de los sofisticados medios técnicos necesarios para dar experimentos con la precisiones requerida. Otra vez, pues, los gases nobles parecían negarse a que se observaran las características de su interacción.

Este era pues el estado de la cuestión en 1978. Las direcciones de trabajo aparecían más iluminadas, pero los problemas básicos no estaban ni mucho menos cerrados, al menos en lo que concernía a la difusión térmica. Es obligado repetir que ningún grupo había dado en los últimos seis años trabajo experimental orientado adecuadamente para resolver esta cuestión básica.

La Ley de Estados Correspondientes en Física Molecular.

Es difícil extender los métodos de inversión para obtener la interacción de pares en una mezcla binaria. Hay tres razones de importancia para ello. La primera es el esfuerzo tan considerable que se requiere para producir el conjunto de datos experimentales de partida, porque ahora la propiedad de base tiene que ser conocida a diferentes temperaturas y composiciones. La segunda, es que las exigencias de precisión en la medida de la composición de las mezclas son también altas. Y, finalmente, que el rango de temperatura en que las mezclas pueden ser consideradas como gases diluidos está mucho más limitado que en el caso de componentes puros. Hay razones termodinámicas para ello, y éstas son especialmente limitantes cuando los dos componentes de la mezcla son especies con propiedades físicas muy diferentes.

Este estado de cosas, como puede comprenderse, no hacía nada atractivo desarrollar métodos de inversión basados en propiedades termodinámicas o de transporte. La necesidad de tomar otra vía era ya patente: ni los esquemas de trabajo tradicionales, basados en el empleo, más o menos sistemático, de modelos potenciales, ni la explotación de métodos de inversión parecían los caminos adecuados para ordenar una situación con tantas implicaciones en química, en física y en ingeniería.

Kestin fue el primero en adoptar un punto de vista diferente. Advirtió la necesidad, primaria, de disponer de datos experimentales de precisión lo bastante alta de algunas propiedades de transporte y presentó un extenso conjunto de datos de η vs. T para las mezclas de gases nobles, que usó como datos de partida para emprender un nuevo procedimiento de análisis.

Las magnitudes que se necesitan para calcular la viscosidad de un mezcla a partir de primeros principios son las combinaciones $\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)$, en que las integrales de colisión, $\Omega^{(2,2)*}$, se refieren ahora a las tres clases de interacciones que dominan la mezcla. Kestin procedió a la inversa de lo que era habitual y fue capaz de obtener las referidas magnitudes a partir de sus propios datos de viscosidad y del

segundo coeficiente del virial, seleccionados de la bibliografía. En un proceso posterior de ajuste, obtuvo una única función, $\Omega^{(2,2)*}$ vs. T^* , para todas las interacciones de pares, similares y no similares, de los gases nobles. También obtuvo simultáneamente un conjunto de parámetros de interacción, $\epsilon_{i,k}$ y $\sigma_{i,k}$, capaces de dar cuenta de todos los resultados experimentales manejados.

El resultado de Kestin demuestra que existe una función potencial reducida, $U^*_{i,k}$, que es única para todas las interacciones y para todas las especies. Con esto y el proceso de escalado realizado, $U^*_{i,k} = U_{i,k}/\kappa T$ y $T^* = \kappa T/\epsilon$, se obtiene la conclusión de que todo el conjunto de gases nobles obedece a una Ley de Estados Correspondientes. Kestin dio a su esquema el nombre de *Extended Law of Corresponding States* (ELCS). Con algún retoque necesario para incluir las particularidades del helio, quedaba probado que las propiedades de transporte y equilibrio de este sistema de especies moleculares eran consistentes con la citada formulación adimensional. Un resultado muy importante.

El tratamiento de nuestro conjunto de datos de difusión térmica se realizó bajo las mismas bases. Con las técnicas de manipulación de los datos experimentales pudimos probar que la ELCS interpretaba nuestros resultados con buena precisión. Por vez primera se pudo concluir que las propiedades de equilibrio, las de transporte de primer orden y las de segundo se acomodaban en un mismo esquema consistente de descripción. En cierta manera, las dudas existentes acerca de la finura de descripción de la segunda aproximación de Chapman y Enskog quedaban disipadas. El trabajo en este tema quedaba cerrado con las contribuciones de Santamaría y Carrión.

Problemas de Difusión Térmica en Líquidos. Una revisión.

Comenzaremos dando una breve visión del ambiente científico general que rodeaba al trabajo en el campo de la difusión de Fick y de la difusión térmica de líquidos desde la década de los cincuenta. Fue una época en la que se hicieron notables esfuerzos, tanto teóricos como experimentales, para establecer el verdadero alcance de las nuevas técnicas de termodinámica de procesos irreversibles, derivadas de las ideas de Onsager. En el caso de gases, Waldman ya había dado una prueba experimental de las famosas relaciones de reciprocidad con el descubrimiento, en 1945, del llamado *termoeffecto de difusión*. Pudo medir el salto en temperatura que se establecía entre regiones de una mezcla de gases de baja densidad mantenidas en estados de diferente

composición. Este importante resultado llevó a confirmar que los nuevos desarrollos correspondían a las predicciones de la Teoría Cinética de Chapman y Enskog.

Muchos grupos de trabajo especialmente las escuelas belgas, con tanta tradición termodinámica, encabezadas por el Premio Nobel Prigogine, y por DeGroot mantenían una gran actividad en los aspectos experimentales y teóricos relacionados con la difusión y la difusión térmica de fases condensadas. La conocida monografía de Tyrrell da idea del enorme esfuerzo dedicado en veinte años al estudio de flujos de calor y masa, de entropías y calores de transporte de electrolitos y no electrolitos, en soluciones ideales y no ideales etc. En todo este trabajo, subyace la intención básica de llegar a describir las propiedades macroscópicas del estado líquido a partir de las propiedades más íntimas de la interacción molecular.

Ya nos habíamos referido antes a la pérdida de interés de la comunidad científica por el trabajo en difusión en gases que se produjo en el momento en que se pudo establecer el verdadero alcance de las formulaciones de Termodinámica Irreversible. También hemos relatado como se había cerrado y completado el problema de descripción de mezclas gaseosas. Pero tratar de resolver por una vía cinética los problemas pendientes era una empresa bastante más difícil en líquidos que en gases. En primer lugar, por la gran dificultad matemática asociada a la construcción de una Teoría Cinética de líquidos adecuada. Se necesitaba un formalismo que fuera válido hasta el segundo orden de aproximación y que pudiera acomodar la influencia de campos externos y de otros tipos de ligaduras que serían necesarias para la correcta interpretación de la rica fenomenología que venía siendo observada. La gran contribución de Onsager fue precisamente el indicar el camino hacia objetivos, digamos, *más moderados*. En esencia, se trataba de substituir el objetivo clásico de llegar a poder predecir las propiedades macroscópicas a partir de interacciones básicas, para quedarse en un nivel de descripción fenomenológico de aquellas. Y de asentar flujos y fuerzas en una formulación clásica de campos que conservara la poderosa y familiar herramienta de la termodinámica tradicional. A este respecto, las propiedades de difusión, de Fick y térmica, eran las propiedades más relevantes en las nuevas formulaciones. Debe recordarse que los gradientes de composición y de temperatura determinan los de potencial químico y que éstos, a su vez, condicionan la marcha hacia los estados finales de equilibrio de todo sistema químico.

Por consiguiente, no es de extrañar que existiera entonces una gran esperanza en que los desarrollos fuera de equilibrio proporcionaran un camino fructífero para conocer mejor los mecanismos de comportamiento químico. Aquella línea de pensamiento ha perdurado y ha sido, sin duda, la causa de que el trabajo en propiedades de difusión y difusión térmica en fases líquidas se haya mantenido fresco y activo hasta hoy, recibiendo muchas contribuciones desde campos de actividad aparentemente muy dispersos. El auge reciente de la Hidrodinámica Físicoquímica, con tantas implicaciones básicas en Biofísica, Química Física, de la Mecánica de Fluidos, de la Cinéticas de reacciones rápidas, de muchos aspectos de las Ciencias del Espacio etc, son muestras muy expresivas de lo mucho que se desplazado el interés científico hacia descripciones cada vez más fenomenológicas.

Ahora nos queda, para terminar esta breve excursión por los campos de trabajo en este área, dar una breve indicación del estado en que se encontraban las propias técnicas de medida de propiedades de difusión en los últimos diez años. Las medidas en células elementales no eran precisas ni reproducibles a causa del poco desarrollo de las técnicas de análisis. Quizá también por lo escaso de la experimentación disponible, las teorías para describir la operación de la columna termogravitacional, en estado estacionario y fuera del equilibrio, no gozaban de la confianza de la comunidad. Esta situación tampoco estimulaba a nadie a emprender la costosa tarea de estimar seriamente la influencia de algunos efectos instrumentales. O a decidirse a incluir la variación con la composición de la mezcla de las propiedades del fluido. Así nos encontrábamos de nuevo ante la necesidad perentoria de conseguir que la técnica de medida estuviera completamente operativa, antes de emprender una nueva aventura científica.

El final de los setenta era, en Zaragoza, un momento adecuado para replantear las direcciones científicas de nuestro futuro trabajo. Los efectos de la promoción académica o profesional de la casi totalidad de los colaboradores cuyo trabajo he venido refiriendo, había disuelto, de hecho, nuestro grupo. Esta situación, aunque no pudiera calificarse de satisfactoria en el plano de la actividad científica, daba, al menos, la ocasión de liberarse por un tiempo de muchas responsabilidades personales directas y reflexionar sobre las nuevas líneas de investigación, e emprender. El descenso consiguiente de la producción científica, que se podía esperar durante la transición a un nuevo campo de investigación, no afectaría gravemente a la situación personal ni al *currículum* de ningún joven estudiante. Pero se comprenderá, después de todo lo expuesto, que se tuvieran muchas reservas antes de decidirse a abandonar una línea de investigación abierta, en la que se tenían ideas y

experiencia y que podía seguir dando frutos. Decidimos tomar la decisión, contando con todo ello, de cambiar mi línea de trabajo personal. Pronto pudo verse que no todas las consecuencias producidas por esta decisión, en medio de aquella diáspora universitaria, iban a ser negativas para el trabajo en difusión térmica. José A. Madariaga, ya Profesor de la Universidad del País Vasco, en Lejona, y Alberto Carrión, en Zaragoza, se ocuparon de asegurar que esta situación de disgregación no terminara por entero con toda la línea de trabajo ni con un conjunto de técnicas bien dominadas y que podían ser útiles en otros campos.

JESUS NAVARRO recibió el encargo de poner en marcha en Zaragoza las técnicas de segregación en fase líquida. Después de su trabajo de Tesis Doctoral, que completó en 1980, todas las líneas de investigación generadas, junto con las propias técnicas de soporte, serían transplantadas en pleno a la Universidad del País Vasco. Santamaría no tardaría en incorporarse a ella, y de esta manera se llegó, en muy poco tiempo, a consolidar en Lejona un grupo muy activo de trabajo, que está dando contribuciones de primera línea, algunas de las cuales tendremos ocasión de revisar más adelante.

En definitiva, el trabajo en difusión térmica no perdió nada con el trasplante y, en cambio, se ganó mucho en frescura de ideas, en actualidad en el enfoque de situaciones y en una mejora notable de la capacidad creativa individual de los que se disolvieron. Fue la primera prueba directa y cercana que tuve de los tremendos riesgos que puede comportar mantener a ultranza situaciones de endogamia para el desenvolvimiento pleno de la capacidad científica personal de los jóvenes.

La contribución de Navarro fue la última investigación experimental que se hizo en Zaragoza en el campo de las propiedades de transporte, algo después de la presentación del Trabajo de Licenciatura de CARMEN BAQUEDANO, que había completado poco antes en Londres, con Tyrrel, y en la que puso a punto técnicas de medida interferométrica de coeficientes de difusión en células simples. Navarro se encargó de producir el material experimental necesario para arrancar el tema de la separación en fase líquida sobre bases firmes. Construyó una instalación completa de separación y puso a punto los métodos de análisis refractométrico de composiciones y demás detalles necesarios. El objetivo básico de su trabajo era el extender al estado líquido las ideas que se habían mostrado tan fructíferas para el tratamiento de mezclas gaseosas. Navarro midió, con extraordinario cuidado, la segregación de mezclas (ideales) de los líquidos orgánicos que estaban mejor caracterizados en la literatura. Y generó la primera serie de medidas de α_T lo

suficientemente precisa y extensa como para permitir basar sólidamente todo el trabajo posterior, mucho y bueno, que se ha dado en Lejona.

Con este trabajo termina una etapa de casi dos décadas de actividad en propiedades de transporte en Zaragoza. Revisaremos, en lo que sigue, el trabajo del grupo de Lejona, con el que hemos seguido colaborando regularmente desde entonces. Es grato hablar de un buen trabajo, cuyo mérito principal hay que atribuir enteramente a los imaginativos miembros del grupo y en el que se ha tenido sólo una pequeña, pero ilusionada, participación.

Los coeficientes de Onsager. Técnicas de medida y resultados recientes.

Al exponer los resultados más recientes obtenidos en la Universidad del País Vasco, parece oportuno prescindir del orden cronológico en beneficio de la brevedad de esta exposición. Y comenzar por el final. Es decir, señalando el tipo de situaciones que han podido ser atacadas cuando se dispone de unas herramientas bien dominadas de exploración de la realidad. Para fijar ideas, nos ocuparemos del problema del transporte de sustancias químicas a través de la membrana celular.

Los bioquímicos conocen bien la complejidad de los mecanismos que inducen estos transportes y han dado esquemas microscópicos, muy detallados y brillantes depara caracterizar estos procesos de bombeo biológico. Se puede decir que una buena parte de estas descripciones está basada en la consideración de que pequeñas alteraciones de las condiciones de equilibrio químico, dentro o fuera de la célula, añadidas a las condiciones de la membrana, terminan por generar los deseados transportes de materia que son, en definitiva, los que aseguran la nutrición de la célula y el mantenimiento de sus procesos vitales.

Bajo condiciones muy generales, se conoce bien que los potenciales químicos de las especies participantes en un proceso como el descrito, pueden cambiar con la presencia de gradientes locales de temperatura o de composición. La consecuencia final de estos cambios es generar flujos de masa y de energía. Si se adopta un punto de vista microscópico y se prescinde de cualquier descripción detallada de los procesos químicos que intervienen en el nivel básico, se puede admitir que los referidos gradientes pueden ser considerados como los

responsables últimos de los flujos de masa a través de la membrana. Es posible, siguiendo a Onsager, aceptar una aproximación lineal y escribir, para una especie genérica, que el flujo de masa puede ser expresado como

$$J = -D \text{ grad } c + D_T \text{ grad } T \quad \dots(13)$$

en que D mide la difusión fickiana y D_T la contribución Soret, o térmica, a los flujos de materia a través de la pared celular. La ecuación anterior lleva a pensar si existen condiciones en las que la primera contribución es despreciable frente a la segunda. De darse una situación como ésta, el flujo de materia estaría controlado por difusión térmica y ésto implicaría que la célula en cuestión podría importar o exportar materiales químicos recurriendo al simple expediente de calentarse o enfriarse respecto al medio ambiente que la rodea. Un mecanismo físico bien simple y, como tal, muy atractivo.

Claro está que la evaluación de una posibilidad como ésta requiere una exploración previa en sistemas más simples que el complejo medio biológico. Unos buenos candidatos para ello son los sistemas fluidos binarios en estados muy cercanos a sus líneas críticas, en donde es $D=0$. Se conocen algunas mezclas en que D_T no es nulo muy cerca de estas líneas. Parece también posible aceptar la existencia de estados relativamente próximos a las líneas críticas en mezclas tan complejas como las que existen en los referidos medios biológicos. Y como consecuencia, que este sencillo mecanismo de bombeo, controlado por temperatura, pudiera explicar en el nivel fenomenológico muchas situaciones no bien comprendidas del comportamiento celular en situaciones normales o patológicas. Un ejemplo de estas últimas, p. ej., es la observación de la existencia de notables diferencias de temperatura entre las células de tumores cancerosos y su entorno.

Es bien conocida, porque forma parte de la tarea diaria de la creación científica, la importancia de los esquemas fenomenológicos para ayudar a encontrar nuevas vías de progreso. Sin ir más lejos, éste es el camino que está sirviendo de soporte especulativo para la mejor comprensión del enlace químico; un buen ejemplo de los brillantes resultados que se pueden obtener embarcándose en la aventura de provocar estados de interacción, impensables hace pocos años, con el simple apoyo de esquemas fenomenológicos de pensamiento.

Pero volvamos a nuestro atractivo problema. Es indudable que evaluar las posibilidades de un modelo como el propuesto requiere, para empezar, disponer de datos experimentales de los dos coeficientes de

difusión cerca de un punto crítico. Es posible encontrar datos de difusión de concentración cerca de los puntos de inmiscibilidad de binarios. Pero todavía hoy no se conoce bien el comportamiento de la contribución Soret cerca de los puntos críticos. La solución del problema ha de ser propiciada por un mayor esfuerzo experimental, que requiere, sin duda, disponer de unas técnicas de medida muy refinadas.

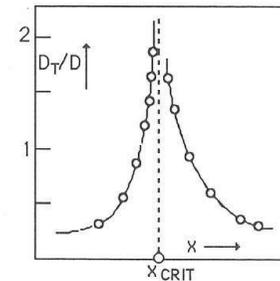
Si al principio de los ochenta hubiera habido que acometer un programa como éste hubiera sido necesario empezar por resolver un buen número de problemas, teóricos y experimentales. Casi todos ellos han sido resueltos en Lejona durante estos años. Paso a referirlos brevemente a continuación.

En primer lugar, hubo que habilitar mejores técnicas de construcción mecánica, lo que no era un problema trivial, pero que Alberto Carrión resolvió con su buen oficio de siempre. Desde el trabajo de Jesús Navarro, había evidencias muy claras de que la geometría de la instalación cambiaba con la temperatura. La dilatación térmica producía cambios en el pequeño espacio libre entre los cilindros concéntricos que forman la instalación y los espacios no activos en los extremos de la instalación también acusaban la influencia de la temperatura de operación de manera patente. Carlos Santamaría resolvió estos problemas con su pragmatismo acostumbrado. Apostó por la construcción de unidades mucho más grandes en tamaño de lo que era usual en la práctica estándar. Y desarrolló, con OSCAR ECENARRO, antiguo estudiante en Zaragoza, una imaginativa rutina de medida con la que consiguió eliminar los efectos instrumentales, usando una extrapolación adecuada. Con esto se pudo probar que las instalaciones de medida, operadas en condiciones estacionarias, eran capaces de dar medidas absolutas de D_T . Era la primera vez que esto se estableció y se pudieron publicar datos del coeficiente Soret de una calidad poco usual.

Madariaga había emprendido por entonces la tarea de revisar a fondo la formulación del problema de separación en la instalación, incluyendo los efectos debidos a los cambios de la densidad de la mezcla con la composición. Esto constituía un problema nada sencillo de Mecánica de Fluidos, que le obligó al desarrollo de técnicas perturbativas para su solución. Consiguió evaluar las influencias instrumentales a que se ha aludido antes. También fue capaz de incluir los efectos de flotación y dar expresiones analíticas, correctas hasta el segundo orden de aproximación, para estimar su influencia en la segregación en el estado estacionario. Y consiguió, finalmente, articular todo ello en un esquema adimensional, muy bonito, porque es físicamente muy claro y muy manejable. Esta serie de trabajos fue

completada con un estudio riguroso del signo de la separación en el campo convectivo vertical. Este problema hidrodinámico está gobernado por tres números adimensionales: el de Grashoff, el de Schmidt y el propio parámetro de separación, S , relacionado con el número de Soret.

Los resultados de Madariaga indican, en función de estos números, el extremo de la unidad de segregación, el superior o el inferior, hacia el que migra un determinado componente en función del signo de D_T . Todo ello es relevante en el análisis de experimentos de segregación y en otras situaciones importantes, p. ej., a la hora de analizar las inestabilidades de la figura de convección.



Sólo faltaba entonces disponer de una formulación que diera la evolución en el tiempo de la separación, que no existía entonces en la bibliografía. Se pudo reducir este problema a uno de desorción no lineal, formalmente análogo, que se resolvió por técnicas numéricas. La solución obtenida se mostró capaz de dar predicciones muy precisas de las medidas de tiempos de relajación que se estaban, obteniendo en Lejona en aquel tiempo.

Como consecuencia de todo ello, ha podido establecerse que las medidas fuera del equilibrio proporcionan un camino muy preciso para la determinación del coeficiente de difusión de concentración. La conclusión final es que los dos coeficientes de Onsager, D y D_T , pueden ser extraídos de las series de medidas con una precisión muy alta. Estos resultados, que acaban de publicarse cuando se están redactando estas líneas, han sido suficientes para conseguir una reivindicación completa de esta técnica de medida.

Tras todo este esfuerzo, ya se estaba en condiciones de sondear el comportamiento crítico de la separación y el del coeficiente D_T . Se eligió el sistema nitrobenzono - hexano, que tiene un consoluto a 292.6K y a una composición crítica $x_c=0.50$. Por debajo de esa temperatura se separa en dos fases líquidas inmiscibles. Se realizaron experimentos de separación con temperaturas de operación dentro de la zona de miscibilidad completa. La figura adjunta muestra los resultados preliminares de los experimentos que mis colegas de Lejona me han

cedido amablemente para que los anuncie aquí antes de ser enviados a publicación. Representan la relación D_T/D como función de la composición inicial de la mezcla que llena la unidad de medida. Se observa en ellos un dramático crecimiento de la separación cuando la concentración de la mezcla de carga se acerca a la concentración crítica de la mezcla. Lo más sorprendente del resultado es que la temperatura del experimento está muy alejada de la temperatura crítica, que es 12K más alta. De alguna manera, ésto constituye una buena indicación de que bien el cociente D_T/D , o el propio coeficiente D_T son muy sensible a los cambios del estado de interacciones en la mezcla que se van produciendo cuando las condiciones empiezan a acercarse a las críticas. Es bien sabido, que por debajo de la temperatura de transición las moléculas deben poseer alguna información sobre la inminencia del cambio de fase que van a sufrir cuando la temperatura aumente lo necesario. Y no es descartable que lo que antes hemos llamado vagamente *información*, que no es normal se manifieste a través de las propiedades termodinámicas de la mezcla, tenga, sin embargo, su reflejo en alguna propiedad de no-equilibrio del colectivo en cuestión.

De hecho, así ocurre en el comportamiento del coeficiente D , que es una propiedad cinética de primer orden, estando bien establecido el exponente crítico en la transición. Por otra parte, los experimentos realizados tienen tiempos de relajación muy largos, aproximadamente un orden más que en condiciones estandar, y esto es indicación de que la mezcla a separar tiene, por así decirlo, un comportamiento típico de estados pre-transicionales. En lo que respecta al comportamiento del coeficiente D_T no ha sido todavía posible extraer conclusiones definitivas referente a su comportamiento crítico. Sin embargo, es posible asegurar que, a diferencia de D , esta magnitud no se anula en el pico. Los resultados son compatibles con la hipótesis $D_T = \text{constante}$, pero no excluyen la existencia de divergencias en el punto crítico. En cualquier caso, es una conjetura atractiva suponer que siendo D_T una propiedad cinética de un orden superior a D , sea mucho más sensible al estado de interacciones en la mezcla. En otras palabras, que *vea mejor* y desde bastante *antes* los acontecimientos críticos que aquella.

Volviendo a nuestro ejemplo biológico, conviene advertir que una situación como la descrita tendría un reflejo importante en el transporte de membrana, porque relajaría mucho las exigencias de estar muy cerca de una línea crítica. Pero, con todo ello, estos resultados preliminares sugieren que es posible encontrar situaciones relativamente alejadas de las transiciones en que el control de los flujos de masa corresponde en gran medida a los gradientes de

temperatura. Un resultado muy atractivo y que puede tener importancia. Debo decir ahora que su soporte técnico y físico y su mérito corresponde a mis compañeros de Lejona. De las conjeturas y especulaciones que les he ofrecido deben hacer sólo responsable a quien les habla.

Este es, pasados los años, el punto en que vamos a volver a iniciar trabajo experimental en este campo. Resultará, sin duda necesario confirmar los resultados, rediseñar las instalaciones de medida, yendo a diseños más operativos y rápidos que utilicen calentamiento laser para la creación de los oportunos mecanismos de amplificación convectiva y desarrollando, paralelamente, las técnicas de descripción. En resumen, volver hacer un camino nuevo sobre lo ya andado en el que hay atractivas posibilidades de creación.

Puede que no sea una casualidad que les haya ofrecido unas ideas de Físico-Química, años después de que mi ilustre abuelo, D. Paulino Savirón, mostrara a sus estudiantes, en su última lección Académica, su honda convicción de que era ésta una de las direcciones en que sería necesario realizar un gran esfuerzo para construir la Ciencia del futuro inmediato; la que tiene que describir nuestro entorno macroscópico inmediato. Es seguro que el propio carácter histórico de nuestra actividad sea la causa del recrecimiento cíclico de las ideas. Por ello he querido ofrecer esta reflexión a mis estudiantes más jóvenes, con la esperanza de que entiendan en lo que hoy me han oído, que nunca hay temas cerrados en nuestro atractivo oficio.

Y, finalmente, me resta expresar mi reconocimiento a todos los presentes.

Muchas gracias.