

01.70.15

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

EL SISTEMA TANTALIO HIDROGENO

Eduardo Arturo García

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

EL SISTEMA TANTALIO HIDROGENO

Eduardo Arturo García

Tesis para optar al título
de Doctor en Física .

-1970-

A mis padres.

A mi esposa.

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos los que han contribuido con su apoyo a la realización de este trabajo: Profesor Jorge Sábato, Ingeniero Carlos A. Martínez Vidal, Doctor Antonio Rodríguez, Doctor Juan Carlos Di Primio, Ingeniero Jorge Kittl, Licenciado Estanislao Zuzek, Doctor José Luis Boschi, Señor Tomás F. Greco, Señor César Piroli y Señor Oscar J. Curotto.

I - INTRODUCCION

Las recientes investigaciones realizadas con el objeto de estudiar las cinéticas de absorción de hidrógeno por tantalio mediante la resistencia eléctrica ¹⁴, mostraron que el estado superficial del tantalio controlaba fundamentalmente la cinética de absorción y que dicho control superficial disminuía cuando los vacíos, en que se calentaba el metal, se hacían más elevados, de forma tal que no fue posible obtener cinéticas reproducibles.

Las cinéticas como ya se ha dicho, se seguían mediante la variación de la resistencia eléctrica bajo la hipótesis de que el incremento de ésta, era proporcional a la cantidad de hidrógeno absorbido.

El presente trabajo se propone establecer una relación entre el aumento de resistencia eléctrica y la cantidad de hidrógeno en solución en las condiciones experimentales adecuadas que permitan mantener libre de impurezas la superficie del absorbente, con el objeto de realizar un estudio cinético de la absorción y desorción de hidrógeno por tantalio.

El capítulo I consiste en una breve reseña de los principales estados posibles por los que deben atravesar los átomos del gas hasta introducirse en el sólido, para luego difundir en él y de la influencia que tienen los intersticiales sobre la resistencia eléctrica. Finaliza el mismo, con un resumen de los principales trabajos relacionados con el tema.

El capítulo II encara el estudio de la ecuación de difusión en un cilindro infinito desde dos puntos de vista; uno si la cinética es seguida por gravimetría o volumetría y el otro si dicha cinética es seguida por la resistencia eléctrica.

En el capítulo III, se realiza una descripción detallada del equipo utilizado y en el capítulo IV, se esumeran los resultados experimentales así como también los cálculos realizados .

Finalmente en el capítulo V se exponen las conclusiones alcanzadas .

Cabe mencionar que un análisis más amplio de los puntos en carados en el capítulo I, pueden encontrarse en el trabajo referido anteriormente , en lo respectivo a los dos primeros .

I - 1 REACCIONES GAS METAL

La mayoría de los metales y aleaciones son proclives a incorporar considerables cantidades de gases, conociéndose este proceso con el nombre genérico de sorción¹ y también bajo determinadas condiciones, en algunos sistemas, es posible hacer que los metales eliminen los gases retenidos en la sorción conociéndose este proceso con el nombre de desorción o degasado.

El proceso de sorción incluye diferentes mecanismos a saber: la incorporación de gases sobre la superficie del sólido (adsorción) y la admisión de gases en su red (absorción) estando ligado éste, en forma directa con el proceso de difusión.

Dos tipos de adsorción se distinguen: la adsorción física y la activada o quémisorción. Esta diferencia de denominación proviene del tipo de fuerza que liga la molécula adsorbida con los átomos del sólido.

El estudio de las relaciones gas metal, está restringida a la comprensión de cada uno de los mecanismos mencionados, como así también al de la obtención del diagrama de equilibrio correspondiente y sus funciones termodinámicas.

I - 2 SORCION

Se tratarán en detalle cada uno de los procesos mencionados en I - 1 y que forman parte del mecanismo de sorción, intentando dar una idea general del conocimiento de éstos hasta el presente.

I - 2-1 ADSORCION

De un análisis de las fuerzas que actúan sobre un átomo de una red cristalina, es inmediato encontrar un desequilibrio de fuerzas cuando el lugar que ocupa dicho átomo se encuentra próximo a la superficie y se hace máximo sobre la superficie misma, de tal forma que, cuando un gas se halla en contacto con el sólido, las moléculas del gas al chocar contra la superficie tienen cierta probabilidad de quedar atrapadas por el campo de fuerzas referido y el de las moléculas (adsorción). Esta probabilidad de pegado depende de la presión del gas y de la temperatura del sistema gas metal, de la naturaleza de ambos y del plano cristalino expuesto por el metal.

Cuando las fuerzas que ligan a las moléculas adsorbidas son del tipo Van der Waals, la adsorción se conoce como adsorción física y si las fuerzas son del tipo químico, se lo hace, con el de adsorción química (química adsorción) o adsorción activada.

Se dará a continuación una descripción de las características fundamentales de estos dos tipos de adsorción.

I - 2 -la ADSORCION FISICA

Las fuerzas involucradas en la adsorción física pueden ser clasificadas por estar asociadas con:

- a) momento dipolar permanente de la molécula adsorbida.
- b) distorsión de la distribución de carga en la molécula adsorbida.
- c) efecto de la dispersión.
- d) efecto repulsivo de corto alcance.

Cuando la adsorción se produce sobre el metal, las fuerzas a) y b) son insignificantes, teniendo éstas gran importancia cuando el sólido es iónico, dado lo cual no se tratarán aquí.

La fuerza de dispersión, también conocida con el nombre de Van der Waals, fue evaluada por London² usando la teoría de las perturbaciones de la mecánica cuántica.

La expresión por él encontrada para la energía potencial de dos átomos $U(r)$ separados por la distancia r puede ser escrita en forma aproximada:

$$U(r) = - \frac{c}{r^6}$$

donde c es una constante que depende de las propiedades físicas de los átomos.

Las fuerzas repulsivas de corto alcance y que se oponen a las anteriores, se originan cuando los átomos se acercan lo suficiente como para que sus nubes electrónicas se interpenetren y pueden representarse empíricamente su energía potencial por

$$U(r) = \frac{b}{r^m}$$

donde m es usualmente tomado como 12 y b es una constante difícil de calcular.

Estas dos fuerzas dan como resultado una posición de equilibrio r_0 en la figura I.1 en la que se observa la suma de las dos energías potenciales.

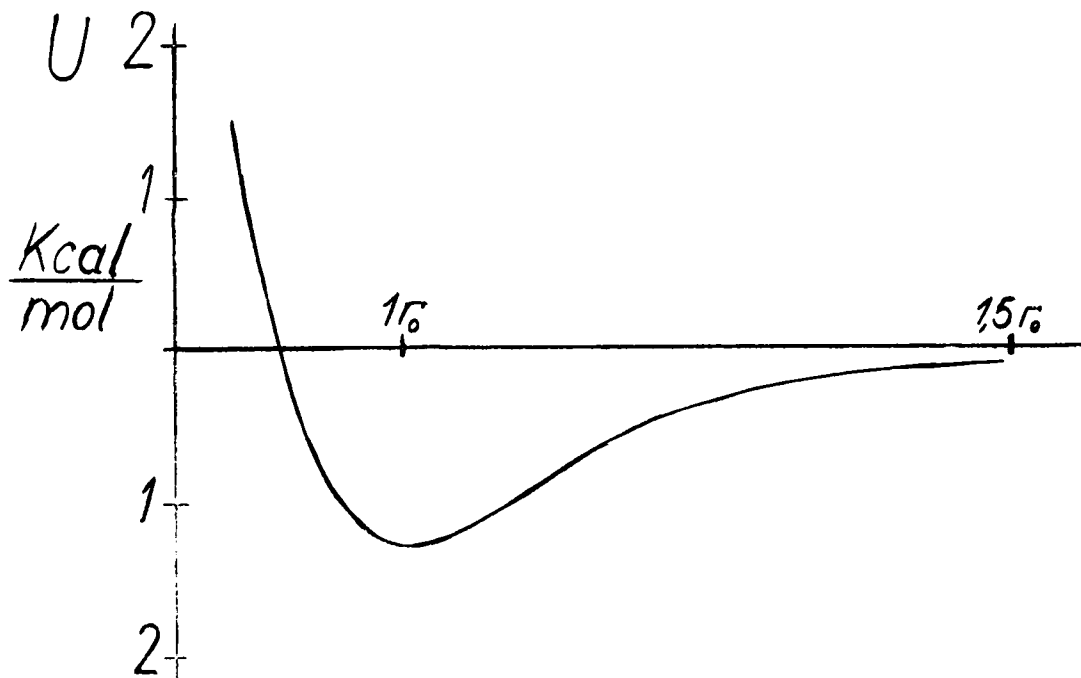


Fig. I-1 Gráfico de la energía potencial $U(r)$ entre dos átomos aislados, como una función de la distancia que los separa $r_0 =$ distancia en equilibrio.

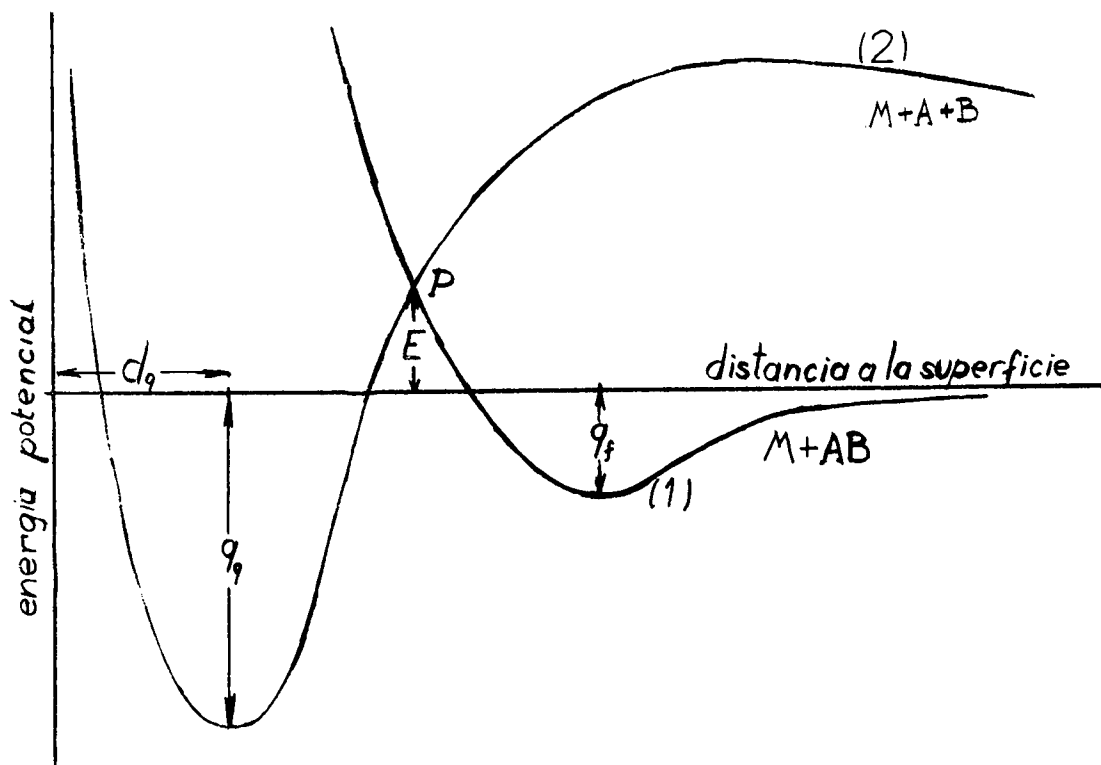


Fig. I-2 Curvas de energía potencial para adsorción molecular Metal + AB (2) y para adsorción Metal + A + B (1)

Es importante notar que, cuando se enfrenta una molécula a una superficie de un sólido ideal, la curva de energía potencial es similar a la de la fig. I. 1, donde sólo es necesario cambiar la escala, fig. I- 2, curva (1).

La energía representada por q_i es el calor de adsorción física.

El número de moléculas de gas absorbidas sobre un área unitaria de una superficie a un tiempo dado, está determinado por

$$\sigma = \nu \bar{\tau}$$

donde ν es el número de moléculas que chocan contra la superficie de 1 cm² por segundo y $\bar{\tau}$ es el tiempo promedio que cada molécula permanece sobre la misma.

$$\nu = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad , \quad \bar{\tau} = \tau_0 e^{Q/RT}$$

donde M es el peso molecular de AB, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, N el número de Avogadro, p la presión, τ_0 es el tiempo de vibración y Q el calor de adsorción.

La adsorción a temperatura constante es

$$\sigma = k_1 p$$

bajo condiciones isotérmicas, el número de moléculas adsorbidas sobre una superficie es proporcional a la presión. A presión constante

$$\sigma = k_2 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \frac{1}{\sqrt{T}}$$

El término importante es el exponencial, desde que $1/T$ tiene poco efecto sobre σ .

El número de moléculas adsorbidas sobre una superficie a presión constante decrece exponencialmente cuando la temperatura aumenta.

La descripción del mecanismo de adsorción ha sido dada por Langmuir. El modelo es bastante correcto a presiones de ultra-alto-vacío, si la superficie del adsorbente es uniforme. Si σ_0 es el número máximo de moléculas que se necesitan para formar una monocapa completa y σ el número de moléculas adsorbidas, entonces σ/σ_0 es la fracción de moléculas adsorbidas θ . La fracción de superficie descubierta es $1 - \theta$ y entonces la ecuación de adsorción es

$$\sigma = v(1 - \theta)\sigma_0$$

entonces

$$\theta = \frac{v\sigma_0/\sigma_0}{1 + v\sigma_0/\sigma_0}$$

en donde reemplazando v se obtiene

$$\theta = \frac{k_p p}{1 + k_p p}$$

que representa las isothermas de adsorción de Langmuir.

Este modelo es útil cuando las fuerzas entre las moléculas adsorbidas es despreciable, de manera que éstas, no estén obligadas a migrar por efecto de las fuerzas repulsivas (difusión superficial). Por esta razón, el mecanismo aquí descrito, explica con más éxito la quimisorción que la adsorción física.

I - 2- 1b ADSORCION QUIMICA

La curva (2) de la fig. I - 2 representa el cambio de energía potencial cuando la molécula está disociada, A + B; la energía es mayor que la de AB debido a la disociación.

A medida que A + B se aproxima a M, la energía potencial decrece a un mínimo q que representa el calor de quemisorción a una distancia d_q . Se puede ver que, si a una molécula adsorbida físicamente AB, se le da una energía E suficiente como para llevarla a la intersección de las dos curvas P hay una cierta probabilidad de que pase a ser quemisorbida con disociación.

La adsorción ha sido considerada desde el punto de vista de cantidades de gas adsorbidas sin tener en cuenta el tiempo en que esta adsorción se produce, magnitud que se hace muy importante en ultra-alto-vacío.

Los factores que gobiernan dicha velocidad de adsorción son:

- 1) La probabilidad de que moléculas del gas posean la energía requerida E.
- 2) La probabilidad α de que un impacto produzca adsorción.
- 3) La frecuencia de bombardeo ν .
- 4) La probabilidad de que la molécula encuentre un sitio vacante, dependiendo ésta, de la fracción de superficie cubierta $f(\theta)$.

La velocidad de adsorción queda representada por

$$u = \alpha \nu f(\theta) e^{-E/RT} = \frac{\alpha p N}{\sqrt{2\pi M RT}} f(\theta) e^{-E/RT}$$

Las modificaciones más frecuentes se deben a la naturaleza heterogénea de las superficies absorbentes; la velocidad total se obtiene integrando sobre elementos de área con características similares

$$U = \frac{pN}{\sqrt{2\pi MRT}} \int \alpha_x dx \int f(\theta_x) \exp(-E_x/RT) dx$$

para adsorción no activada $E_x \rightarrow 0$ y si α_x y θ_x varían muy poco con x

$$U = \frac{\alpha p N}{\sqrt{2\pi MRT}} f(\theta)$$

es una ecuación que gobierna la velocidad de moléculas adsorbidas físicamente

A todas estas características que distinguen adsorción química, es necesario agregar una serie de criterios prácticos que han sido expuestos por J.C. Di Primio.¹⁴

I - 3 REGLA DE MATTHIESSEN

La resistencia eléctrica de un metal que contiene átomos extraños en solución sólida, es siempre mayor que la del metal puro.

Matthiessen³ fue el primero en mostrar que el aumento de de resistnsncia eléctrica debida a pequeñas concentraciones de otro metal en solución sólida, es en general independiente de la temperatura. Esto puede ser visto en la figura I-3 donde la resistencia eléctrica del Cu en función de la temperatura está graficada, así como también la del Cu con pequeñas cantidades de níquel. El paralelismo de las rectas da cuenta del descubrimiento de Matthiessen.

Como es bien conocido de la teoría cuántica de la conductividad, un electrón puede moverse completamente libre en un reticulado perfecto y en consecuencia su resistencia eléctrica ser nula. La resistividad eléctrica de un metal puro es debida a la agitación térmica de los átomos que destruyen la periodicidad de la red.

Cuando un átomo extraño se encuentra en solución sólida, la periodicidad del reticulado se pierde en ese punto y en consecuencia la resistividad de la solución es mayor que la del metal puro aún a muy bajas temperaturas, cuando la agitación térmica es despreciable, cero absoluto.

La resistividad de un metal con átomos extraños en solución sólida, puede escribirse:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T$$

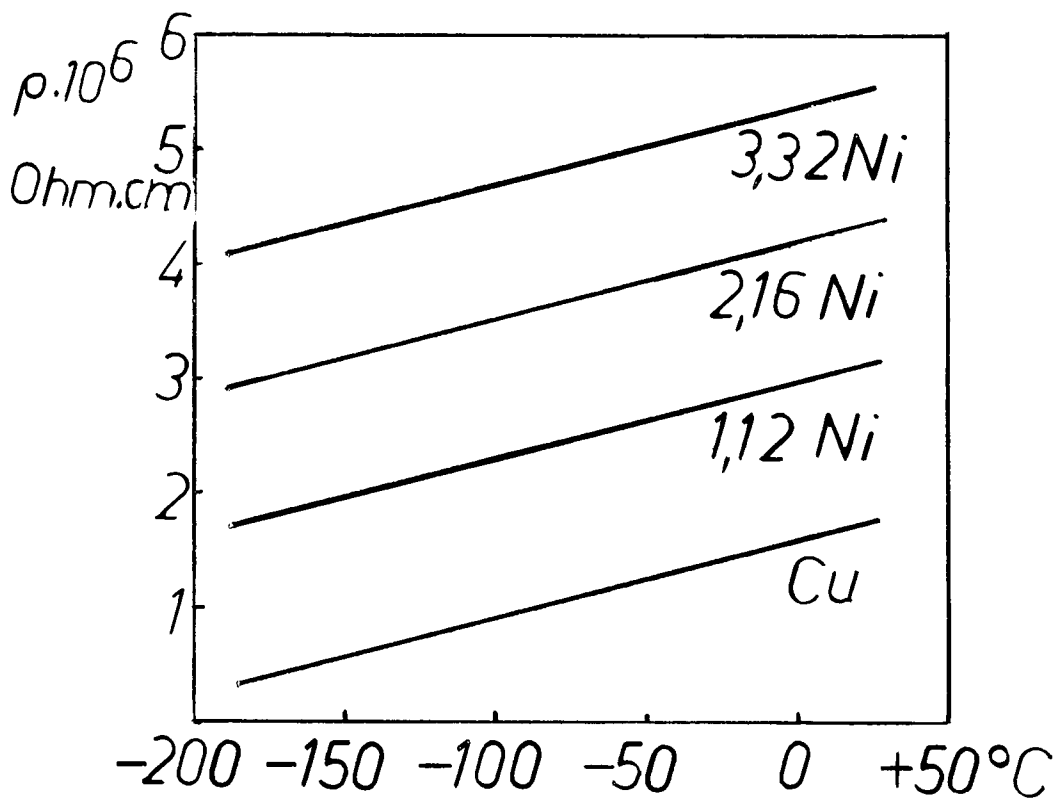


Figura I - 3. Curvas de resistencia eléctrica vs. temperatura de Cu y Cu con diferentes porcentajes de Ni, según Linde, Ann. d. Physik, 15 (1932), 219.

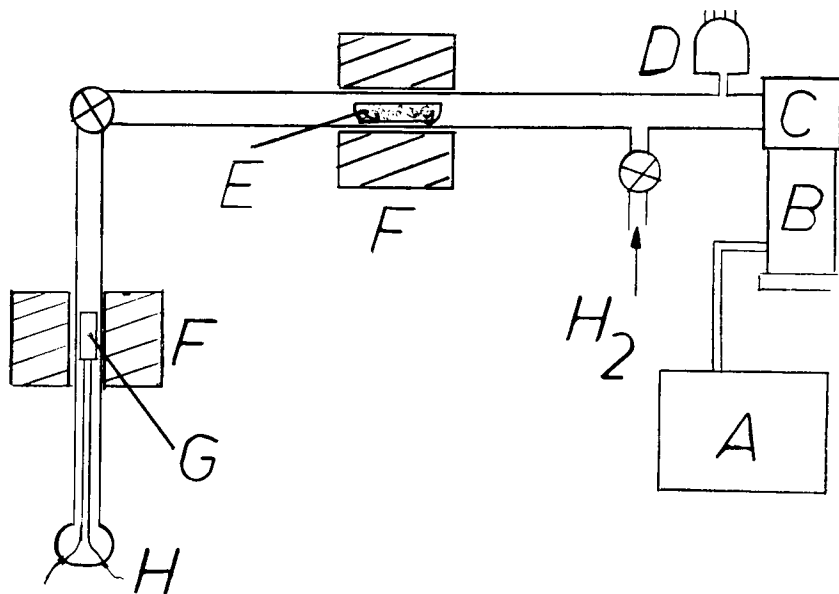


Figura I - 4. Esquema del equipo utilizado por J. C. Di Primio¹⁴. A, bomba mecánica; B, bomba difusora; C, válvula de plato; D, manómetro de ionización; E, navicilla con virutas de uranio; F, hornos para calentar la probeta y las virutas de uranio; G, ubicación de la probeta de tantalio; H, pasantes de los conductores, de la probeta y de la termocupla al exterior.

donde ρ_0 es la resistividad eléctrica de la solución sólida a la temperatura de 0°K y es independiente de la temperatura; ρ_T será proporcional a la temperatura como en un metal puro.

La aplicabilidad de la regla de Matthiessen a sistemas gas-metal ha sido estudiada en muy pocos casos; ella es válida en los sistemas: Ta-O₂⁴, Nb-O₂⁵ y Fe-H₂⁶.

La resistencia eléctrica ha sido usada por P. Wright⁷ para estudiar el sistema Pd-H₂, del mismo modo que A. Sieverts y H. Brünig⁸ lo hicieron con el Ta-H₂.

I - 4 EL SISTEMA TANTALIO-HIDROGENO, RESEÑA BIBLIOGRAFICA

Una buena revisión bibliográfica sobre el tema fue realizada por G. L. Miller⁹ desde el año 1905, con el trabajo de W. Von Bolton¹⁰ hasta 1959. Ese mismo año, P. Kofstad, W. E. Wallace y I. Hyvonen¹¹ determinaron en forma volumétrica la solubilidad de hidrógeno en tantalio y obtuvieron las cantidades termodinámicas correspondientes a la formación de la solución sólida.

Trabajaron entre 164 y 402°C y para contenidos de 0,1 a 33% atómico de hidrógeno. Comprobaron la validez de la ley de Sieverts a concentraciones intermedias, observando desviaciones a muy bajas concentraciones que fueron atribuidas a impurezas gaseosas y desviaciones a altas concentraciones que fueron explicadas, indicando que producían una reducción de la entropía del sistema.

Las muestras se pulieron bajo aceite y luego se desengrasaron y pulieron con tolueno, acetona y éter. Una vez introducidas en el equipo se desgasaron a 900°C a presiones de 10^{-6} torr.

No se realizaron determinaciones cinéticas.

En 1962, N. M. Malett y B. G. Koehl^{12,13}, estudiaron el sistema con resultados similares a los de Kofstad. También tuvieron en cuenta la cinética de la absorción y determinaron el coeficiente de difusión, haciendo notar que la energía de activación para dicho proceso era mayor que la obtenida para la difusión de hidrógeno en otros metales.

En 1964, B. Pedersen, T. Krogdahl y O. E. Stokkeland¹⁵, midieron T_1 , el tiempo de relajación correspondiente a la interacción del espín del protón con la red, con una técnica de pulsos en función de la temperatura en probetas de tantalio con diferente contenido de hidrógeno.

Discontinuidades en la curva de T_1 , indicaron dos transiciones de fase en ese rango de temperatura de 200 a 400⁰K.

Determinaron, además, la energía de activación para cada una de las fases encontradas y su variación con la composición. Es importante notar que, para la fase α , la energía de activación para la difusión obtenida fue de $1,6 \pm 0,6$ Kcal/mol.

En el laboratorio de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, también se estudió el sistema Ta - H_2 ¹⁴, con el propósito de evaluar la influencia que el hidrógeno disuelto tenía sobre las propiedades mecánicas y eléctricas del metal.

Aquel estudio surgió como una necesidad real, pues recipientes de tantalio, usados para contener líquidos corrosivos en industria química, se quebraban a veces inesperadamente. Tales fallas se atribuyeron a la posible presencia de hidrógeno disuelto.

Las primeras aleaciones se trataron de obtener trabajando a presiones de hidrógeno entre 10 y 500 torr a 450⁰C. Las probetas, que te-

nían formas de cintas, se colocaban dentro de un tubo de Supremax por el que fluía hidrógeno puro.

El hidrógeno absorbido por las probetas, se determinaba gravimétricamente con una microbalanza.

Estos experimentos demostraron que era imprescindible trabajar con un equipo más estanco, por cuanto existía una contaminación no controlable de oxígeno.

Las dificultades para obtener las probetas cargadas de hidrógeno, hizo que el objetivo del trabajo se realizara en más de una etapa.

En primer lugar debió llevarse a cabo el estudio del proceso de absorción, con la obtención de datos de equilibrio y de la cinética del sistema especialmente.

Para ello se requería un aparato estanco, un gas sumamente puro y la elección de una propiedad sensible que diera cuenta de los cambios de concentración desde el momento inicial. Esta recayó sobre la resistencia eléctrica, sobre la base de una correlación lineal encontrada por A. Sieverts y H. Brüning¹⁶, entre la concentración de hidrógeno disuelto en el tantalio y el incremento de la misma.

De esta manera, el estudio de la cinética de absorción, estaba restringido al intervalo de presiones y temperatura donde el sistema revelara una serie continua de soluciones sólidas de comportamiento ideal. Sobre esa base se diseñó un equipo que, en síntesis, poseía las siguientes características: en lo que respecta a la estanqueidad $U = 1 \times 10^{-6}$ torr lit/seg y el vacío final alcanzado 1×10^{-6} torr, puede considerarse un equipo común de alto vacío. Se puede ver un esquema en la fig. 1-4.

Es importante destacar, que la construcción del aparato,

fue similar a la usada por otros investigadores para obtener los datos del diagrama de equilibrio.

Estaba formado por una cámara de reacción transparente de cuarzo ubicada verticalmente, dentro de la cual, la probeta era sostenida por conductores de oro de sección superior a la de ésta.

Rodeaba el tubo de cuarzo transparente, un horno que servía para calentarla. Otro tubo horizontal de cuarzo, unido a la cámara de reacción, contenía en una navicilla, virutas de uranio que, calentadas a 700°C con un horno exterior, actuaban como "getter" de oxígeno, nitrógeno, agua y anhídrido carbónico, purificando de esta manera, el hidrógeno. A continuación de este tubo de cuarzo se encontraba, separado por una válvula de plato, la bomba difusora y la bomba mecánica de vacío.

La inestabilidad de la temperatura de la probeta era de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Esta fluctuación originaba una variación de la resistencia eléctrica de la misma, que producía a la vez la del potencial haciendo que la determinación tuviera un error de 5×10^{-5} voltios.

La presión de hidrógeno se medía con una U de mercurio con un extremo expuesto a la presión atmosférica, donde se podía determinar presiones de 1 a 750 Torr con una precisión de ± 2 Torr. El hidrógeno se producía por disociación del trihidruro de uranio.

Durante las experiencias realizadas, se comprobó que la probeta absorbía otros gases en forma irreversible, mostrando la subsistencia de contaminación. Esto motivó la construcción de un nuevo equipo, siendo este, de ultra alto vacío.

La construcción presentó varios problemas, como el pasaje de conductores al interior de la cámara de reacción. Estos se hicieron de dos tipos: los conductores de corriente y los de tensión provenientes de la probeta, salían al exterior a través de pasantes de tungsteno, mientras que la termocupla lo hacía por tubos de Kovar, el cierre se hizo soldando con aporte de oro.

Todo el aparato fue hecho de vidrio Pirex, salvo la cámara de reacción, que lo fue de cuarzo, unidas hasta el resto del equipo, por un gradiente de cuarzo-Pirex.

Una válvula Granville-Philips tipo C, unió la cámara de reacción con un recipiente en el que se acumulaba el hidrógeno que sería empleado en la reacción siguiente.

Dicho recipiente estaba conectado a una trampa de nitrógeno líquido y esta a la difusora de aceite, mediante una válvula de plato.

El hidrógeno puro se producía por diálisis a través de un tubo de Pd-Ag. La presión de hidrógeno se determinó de igual forma que en el equipo antes descrito.

Como el vacío alcanzado fue de 2×10^{-8} Torr y los valores de estanqueidad del sistema de 1×10^{-10} Torr.lit/seg., las cinéticas se hicieron muy rápidas y fue necesario trabajar a temperaturas más bajas para obtener la inscripción directa del incremento de resistencia eléctrica para todo tiempo. Para ello se empleó un registrador x-t, marca Moseley, modelo 7001.

Como se demostró¹⁴, las curvas de cinéticas obtenidas con este equipo de ultra-alto-vacío, evidenciaban un control superficial de la ab-

sorción de hidrógeno por tantalio.

Esto podía significar: a) que todavía existía contaminación superficial o b) que había un proceso inherente al sistema, en la superficie. De manera que, mejorando las condiciones de trabajo, es decir, eliminando las posibilidades de contaminación de la superficie, si lo que ocurría era el proceso descrito en a), las cinéticas serían muy rápidas, pero si éstas no variaban a pesar de una menor contaminación, el fenómeno se debería al proceso descrito en b).

Entonces se diseñó, un nuevo equipo, con el que se trató de eliminar posibles fuentes de contaminación.

Como se puede observar en la figura I - 5 el hidrógeno era retenido luego de pasar por el tubo de paladio, entre este, la válvula de plato de la difusora donde había anillos de goma y grasa de siliconas, la U de mercurio aislada por una trampa de alto vacío de nitrógeno líquido, evidentemente eficiente a bajas presiones, pero no a presiones de hidrógeno de algunos Torr y la válvula de ultra-alto-vacío que comunicaba este volumen con la cámara de reacción.

A partir de la válvula de ultra-alto-vacío, el equipo fue construido para ser sometido a temperaturas de 400°C , de manera que se obtuviera la limpieza necesaria de la superficie. Pero el hidrógeno retenido en el volumen antes delineado, se contaminaba dada la imposibilidad de calentar ese sector del equipo a 400°C .

Con respecto a los resultados obtenidos por J.C. Di Primio^H con aquel equipo, ellos confirmaron la validez de la ley de Sieverts, supuesta

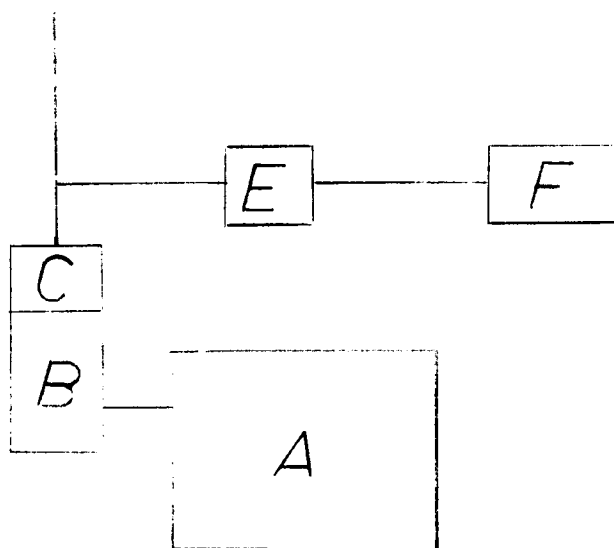
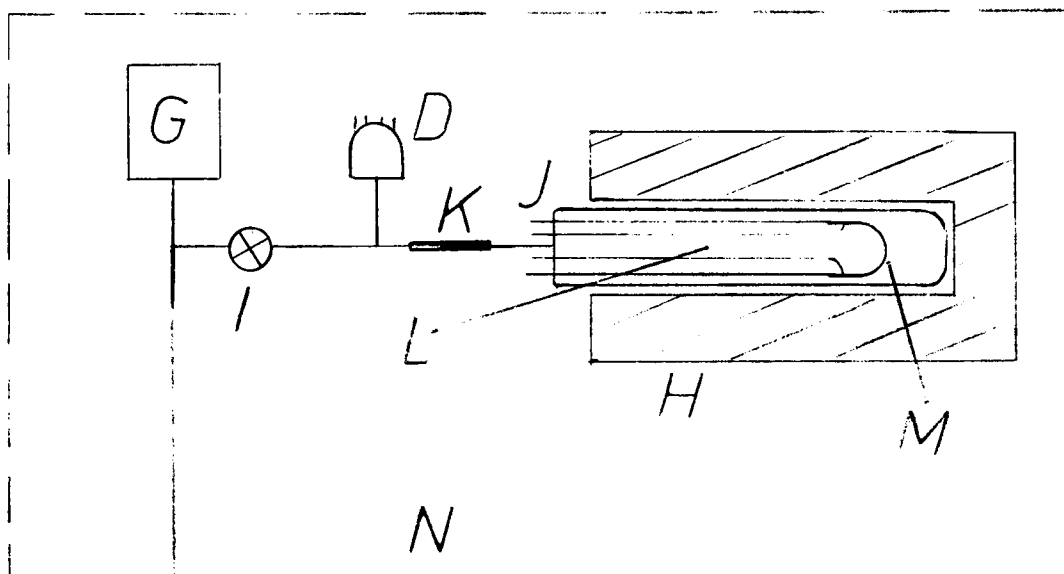


Figura I - 5. Esquema del equipo mejorado.⁴ A, bomba mecánica; B, bomba difusora; C, válvula de plato; D, manómetro de ionización; E, trampa de nitrógeno líquido; F, manómetro de mercurio; G, dializador de paladio plata; H, horno de la probeta; I, válvula de ultra alto vacío; J, conductores a través de vidrio Pirex; K, gradiente cuarzo Pirex; L, cámara de reacción; M, probeta de tantalio (alambre); N, zona del equipo que se calentaba a 400°C para degasarla.

válida la regla de Matthiessen para bajas concentraciones en la fase- α y se determinó la entalpía para la misma.

Este último estudio cinético, hace hincapié en la dificultad para decidir sobre el mecanismo que controla el proceso; pero las evidencias experimentales permiten suponer que la superficie juega el papel más importante de la absorción de hidrógeno, en lo que respecta a la cinética.

II - ABSORCION POR UN CILINDRO INFINITO

Para poder interpretar los resultados experimentales se ha supuesto que el átomo pasa por distintas etapas en el proceso de absorción.

Estas etapas pueden ser: adsorción de la molécula de hidrógeno, disociación de ésta, penetración del átomo en los primeros planos atómicos del sólido, o en la capa de óxido o de otra impureza. Todos estos procesos en éste u otro orden ocurren en lo que se puede denominar la superficie del metal y luego un proceso de difusión del átomo a través del sólido.

Es evidente que en una primera etapa, es importante determinar si el mecanismo que controla la absorción, es un proceso en la superficie del sólido o simplemente es la difusión en él.

La experiencia de absorción puede ser seguida de varias formas; dos de ellas son de interés:

1) La observación directa determinando, por ejemplo gravimétricamente el número de átomos absorbidos por unidad de tiempo en cada instante.

2) La observación indirecta determinando el incremento de resistencia eléctrica producido por dichos átomos absorbidos.

Para cada uno de estos casos se encontrará a que tipo de cinética responden según el mecanismo que controla la absorción.:

- a) La difusión en volumen.
- b) La permeabilidad de la superficie.
- c) La difusión en volumen y la permeabilidad de la superficie.

II - 1 OBSERVACION DIRECTA DE LA CINETICA

II - 1.1 ABSORCION CONTROLADA POR LA DIFUSION EN VOLUMEN

La ecuación de flujo radial en un cilindro, suponiendo que D, coeficiente de difusión, no varía con la concentración de soluto es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (\text{II-1})$$

que puede ser transformada en una ecuación de Bessel de orden cero

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \alpha^2 u = 0 \quad (\text{II-2})$$

donde $u = c \cdot e^{D\alpha^2 t}$

La solución de la ecuación (II-2) se puede obtener de una elección apropiada de las funciones de Bessel, de acuerdo con las condiciones de contorno.

Estas son: el radio del cilindro infinito, a , y la concentración sobre la superficie de los átomos del gas es:

$$c_u^e = f(p_u^e, T) \quad (\text{II-3})$$

donde u son los átomos de soluto, p la presión del gas y e representa el estado de equilibrio final

Se considera entonces que en $t=0$, la concentración superficial de soluto pasa de c_u^i a c_u^e , donde i corresponde a la concentración en el estado inicial, que por simplicidad se supone nula.

La solución para éste caso¹⁷ es:

$$c(r, t) = c_u^e \left[1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} \exp(-D \alpha_n^2 t) \right] \quad (\text{II-4})$$

donde $a\alpha_n = \beta_n$ es la n -ésima raíz de la ecuación

$$J_0(\beta_n) = 0 \quad (\text{II-5})$$

La ecuación (II-4) da la distribución de soluto como función de r y t ; para poder obtener la cantidad de átomos que han ingresado en el alambre por unidad de longitud hasta el instante t , se debe integrar:

$$\bar{c}_u(t) = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a 2\pi r c(r,t) dr = \frac{2}{a^2} \int_0^a c(r,t) r dr \quad (\text{II-6})$$

reemplazando (II-4) en (II-6) e integrando se obtiene:

$$\bar{c}_u(t) = c_u^e \left[1 - \frac{4}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \right] \quad (\text{II-7})$$

sabiendo que

$$\int_0^a r J_0(\alpha_n r) dr = \frac{a}{\alpha_n} J_1(\alpha_n a) \quad (\text{II-8})$$

Si en la ecuación (II-7) se elige t de forma que:

$$1/\alpha_1^2 \exp(-D\alpha_1^2 t_1) = k_1 1/\alpha_2^2 \exp(-D\alpha_2^2 t_1) \quad (\text{II-9})$$

donde k_1 es un número elegido de manera que se cumpla la igualdad y por lo tanto es función de t_1 .

Despejando t_1 en (II-9)

$$t_1 = (1/D(\alpha_2^2 - \alpha_1^2)) \ln k_1 \alpha_1^2 / \alpha_2^2 \quad (\text{II-10})$$

La ecuación (II-7) puede escribirse para $t > t_1$:

$$\bar{q}_u(t) = c_u^e \left(1 - \frac{4}{a^2} \frac{1}{\alpha_1^2} \exp(-D\alpha_1^2 t) \right) \quad (\text{II-11})$$

y entonces:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{q}_u(t)}{c_u^e} = \ln \frac{4}{\beta_1^2} - D\alpha_1^2 t \quad (\text{II-12})$$

para $t > t_1$ son rectas con pendientes $D\alpha_1^2$ y ordenadas al origen constante y negativa dado que $4 < \beta_1^2$. El error absoluto aproximado que se ha cometido en (II-12) es:

$$\Delta \left[\ln \frac{c_u^e - \bar{c}_u(t_1)}{c_u^e} \right] = \ln(1 + 1/k_1) \quad (\text{II-13})$$

donde se ha considerado el caso más desfavorable de la fórmula (II-10).

También es útil, desde el punto de vista experimental, la obtención del valor:

$$\frac{c_u^e - \bar{c}_u(t_1)}{c_u^e} \quad (\text{II-14})$$

correspondiente al valor de t_1 para cada valor de k_1 . Estos datos están tabulados en el Apéndice I. Curvas correspondientes a la ecuación (II-12) pueden observarse en la figura II-1.

II - 1.2 ABSORCION CONTROLADA POR LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE.

Debe suponerse en este modelo que la difusión es infinitamente rápida ($D=\infty$) y que la dificultad que encuentran los átomos del gas para ser absorbidos se localiza en la superficie.

Los átomos se distribuyen homogéneamente, en todo instante, dentro de la probeta dado que $D=\infty$. La absorción de átomos por unidad de tiempo será proporcional a la cantidad de éstos, que faltan entrar para alcanzar el estado de equilibrio; es necesario tener en cuenta que para cada presión del gas y temperatura del sistema se logra un equilibrio, entonces:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha(N^e - N) \quad (\text{II-15})$$

donde N es el número de átomos; o en términos de concentración:

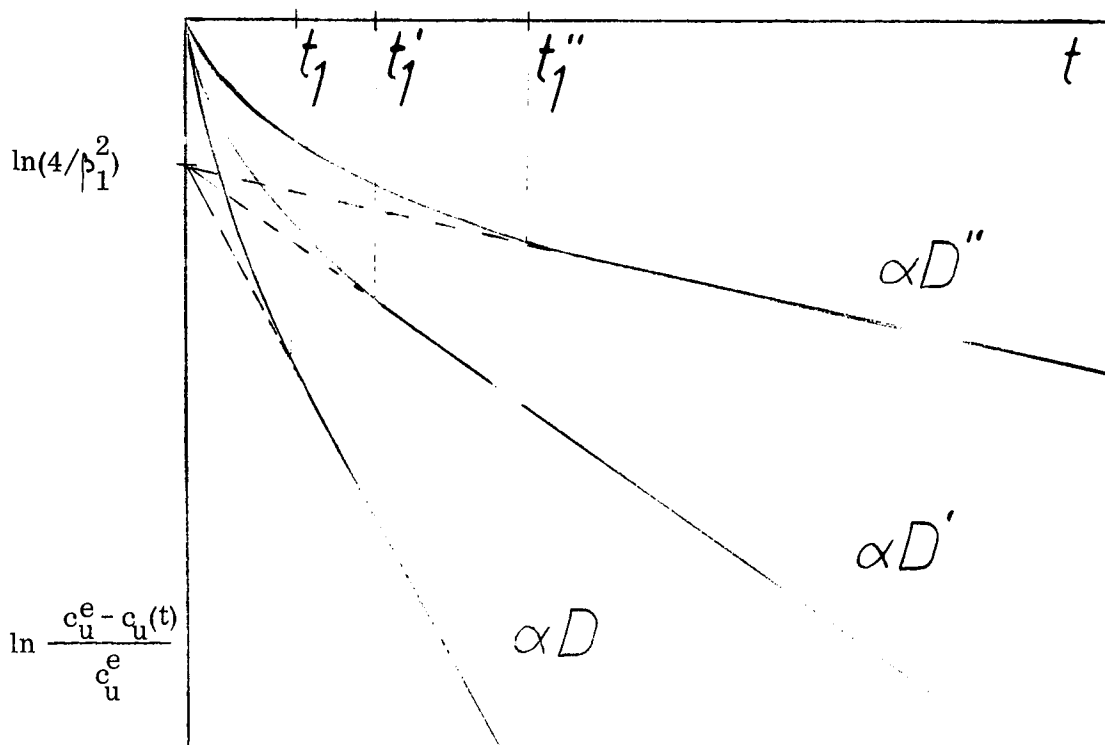


Figura II - 1. Gráfico del $\ln(c^e - c(t)/c^e)$ en función del tiempo correspondiente a la ecuación (II-12) para distintos valores de D y el respectivo valor de t_1 ; $D > D' > D''$.

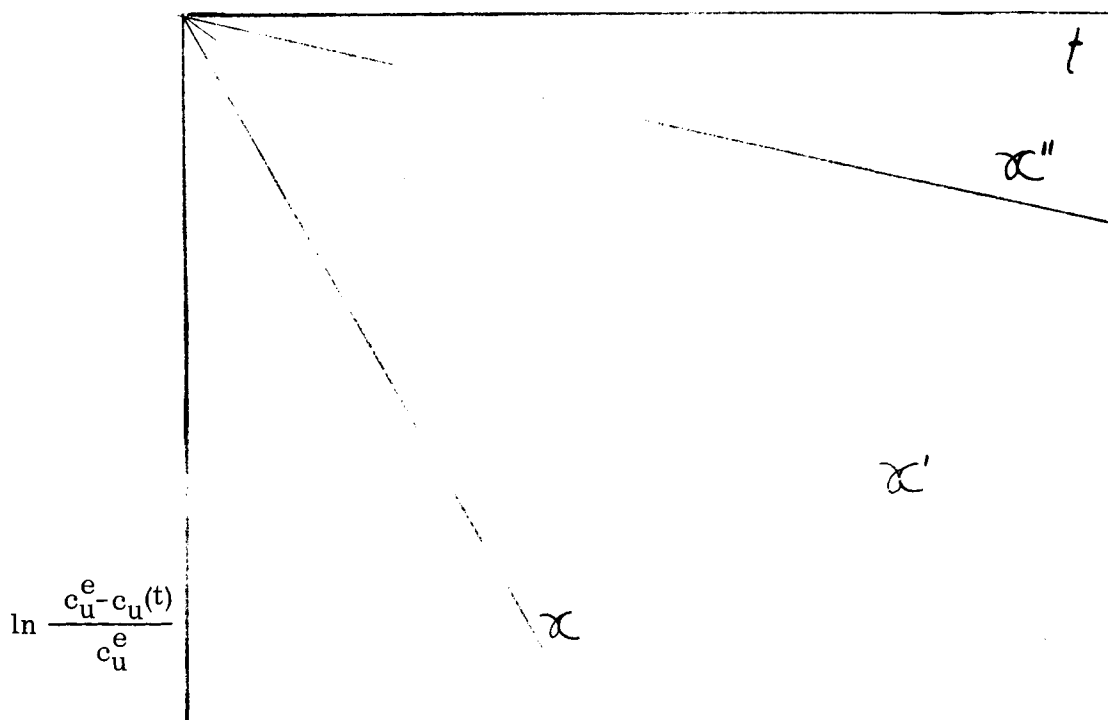


Figura II - 2. Gráfico de $\ln(c^e - c(t)/c^e)$ en función del tiempo correspondiente a la ecuación (II-19) para distintos valores de α ; $\alpha > \alpha' > \alpha''$

$$\frac{d c_u(t)}{d t} = \alpha (c_u^e - c_u(t)) \quad (\text{II-16})$$

La integración de esta ecuación es inmediata con las condiciones de contorno:

$$c_u(0)=0, \quad c_u(\infty)=c_u^e \quad (\text{II-17})$$

entonces:

$$c_u(t) = c_u^e (1 - \exp(-\alpha t)) \quad (\text{II-18})$$

o escrita en la forma de la ecuación (II-12)

$$\ln \frac{c_u^e - c_u(t)}{c_u^e} = -\alpha t \quad (\text{II-19})$$

sin haber hecho ninguna aproximación, pues en este caso coinciden $c_u(t)$ con $\bar{c}(t)$ dado que la distribución es homogénea, (II-19) son rectas con pendiente $-\alpha$ y ordenada al origen nula para todo t . Curvas de este tipo pueden observarse en la figura II-2.

II - 1.3 LA DIFUSION EN VOLUMEN Y LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE CONTROLAN LA CINETICA DE ABSORCION.

En este caso los mecanismos expuestos en II - 1.1 y en II - 1.2 actúan simultáneamente.

Se puede atacar este problema suponiendo que dentro del cilindro se sigue cumpliendo la ecuación (II-1), pero con condiciones de contorno distintas, donde la concentración permanecía constante en la superficie ahora será una función del tiempo $\phi(t)$.

Se puede aplicar el teorema de Duhamel¹⁸ que dice:

Si $c=F(x,y,z,t)$ representa la concentración en (x,y,z) al tiempo t en un sólido en el que la concentración inicial es cero, mientras su superficie se mantiene a concentración unitaria, entonces la solución del problema cuando la superficie es mantenida a concentración $\phi(t)$ es dada por:

$$c(r, t) = \int_0^t \phi(\lambda) \frac{\partial}{\partial t} F(x, y, z, t-\lambda) d\lambda \quad (\text{II-20})$$

De la ecuación (II-4) se puede obtener F:

$$F = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} \exp(-D \alpha_n^2 (t-\lambda)) \quad (\text{II-21})$$

y la variación de la concentración en la superficie será dada por la ecuación (II-18) entonces:

$$\phi(\lambda) = c_u^e (1 - \exp(-\alpha \lambda)) \quad (\text{II-22})$$

Reemplazando (II-21) y (II-22) en (II-20)

$$c(r, t) = \frac{2 D c_u^e}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} \exp(-D \alpha_n^2 t) \cdot \int_0^t \exp(D \alpha_n^2 \lambda) (1 - \exp(-\alpha \lambda)) d\lambda \quad (\text{II-23})$$

y efectuando la integral

$$c(r, t) = \frac{2 D c_u^e}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} \exp(-D \alpha_n^2 t) \left(\frac{\exp(D \alpha_n^2 t) - 1}{D \alpha_n^2} - \frac{\exp(D \alpha_n^2 t - \alpha t) - 1}{D \alpha_n^2 - \alpha} \right) \quad (\text{II-24})$$

Ahora es posible calcular $\bar{c}(t)$ de acuerdo con la formula (II-6)

$$\bar{c}(t) = \frac{4}{a} D c_u^e \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D \alpha_n^2 t) \left(\frac{\exp(D \alpha_n^2 t) - 1}{D \alpha_n^2} - \frac{\exp((D \alpha_n^2 - \alpha)t) - 1}{D \alpha_n^2 - \alpha} \right) \quad (\text{II-25})$$

Es lógico que esta ecuación contenga a las anteriores en los casos límites: cuando $D = \infty$ la ecuación (II-25) da la ecuación (II-18) para α finito, es decir control superficial de la absorción; cuando $\alpha \rightarrow \infty$ la ecuación (II-25) da la ecuación (II-7) para D finito, la absorción está controlada por difusión.

Cuando $D=0$ o $\alpha=0$; $\bar{c}(t)$ es nula para todo t . Este es el caso de un material impermeable a los átomos del gas, ya sea por la impermeabi-

lidad de la superficie $\alpha = 0$, o porque la difusión no está permitida $D=0$.

Para poder estudiar la fórmula (II-25) para tiempos grandes, donde es posible una comparación con los resultados experimentales, es necesario dividir el análisis de la fórmula en tres etapas:

- 1) Cuando $D\alpha_1^2 > \alpha$ o $X < \beta_1$
 - 2) Cuando $D\alpha_n^2 < \alpha < D\alpha_{n+1}^2$ o $\beta_n < X < \beta_{n+1}$
 - 3) Cuando $D\alpha_i^2 = \alpha$ o $X = \beta_i$
- } con $X \geq 0$

La nueva variable X es muy útil y está definida de la siguiente forma:

$$X = a \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \quad (\text{II-26})$$

La ecuación (II-25) puede ser reescrita de esta forma:

$$\bar{c}(t) = c_u^e \left[1 - \frac{4}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2} - \frac{4}{a^2} \exp(-\alpha t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2 - \frac{\alpha}{D}} + \frac{4}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2 - \frac{\alpha}{D}} \right] \quad (\text{II-27})$$

Sabiendo que $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} = \frac{1}{4}$ del apéndice II (ecuación A-II-6),

del mismo apéndice se sabe que (ecuación A-II-4):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - z^2} = \frac{1}{2z} \frac{J_1(z)}{J_0(z)} \quad (\text{II-28})$$

entonces en función de la nueva variable (II-26), (II-27) queda:

$$\bar{c}(t) = c_u^e \left[1 - \frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \exp(-D/a^2 \cdot X^2 t) + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{X^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 - X^2)} \exp(-D/a^2 \cdot \beta_n^2 t) \right] \quad (\text{II-29})$$

Que para comparar con los resultados anteriores se puede escribir:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left[\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \exp(-D/a^2 \cdot X^2 t) - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{X^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 - X^2)} \exp(-D/a^2 \cdot \beta_n^2 t) \right] \quad (\text{II-30})$$

1) Ahora si $X < \beta_1$ se puede elegir un tiempo t_2 a partir del cual la ecuación (II-30) queda representada por:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \right) - \alpha t \quad (\text{II-31})$$

En la figura II-3 puede apreciarse la forma de la función

$$\ln \left(\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \right) \quad (\text{II-32})$$

en función de la variable X, la que representa el comportamiento de la ordenada al origen.

De esta forma y bajo la condición $X < \beta_1$ y $t > t_2$ de la ecuación (II-31) es posible obtener α de la pendiente, y de la ordenada al origen, (II-32) el valor de X correspondiente, y por lo tanto D.

El valor mínimo de la ordenada al origen se alcanza cuando $X=0$ y vale cero. De manera que cuando la superficie controla la absorción, las ordenadas son siempre positivas con el caso extremo en que se anula, cuando $D=\infty$.

Es importante determinar el valor de t_2 y el error aproximado que se comete al despreciar términos.

$$\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \exp\left(-\frac{D}{a^2} X^2 t_2\right) = 4k_2 \frac{X^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2)} \exp\left(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_2\right) \quad (\text{II-33})$$

entonces:

$$t \geq t_2 = \frac{a^2}{D(\beta_1^2 - X^2)} \ln \frac{2 k_2 X^3 J_0(X)}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2) J_1(X)} \quad (\text{II-34})$$

el error absoluto es aproximadamente:

$$\text{E. A.} = \ln \left(1 - \frac{1}{k_2} \right) \quad (\text{II-35})$$

y el valor de la ordenada para $t=t_2$ es:

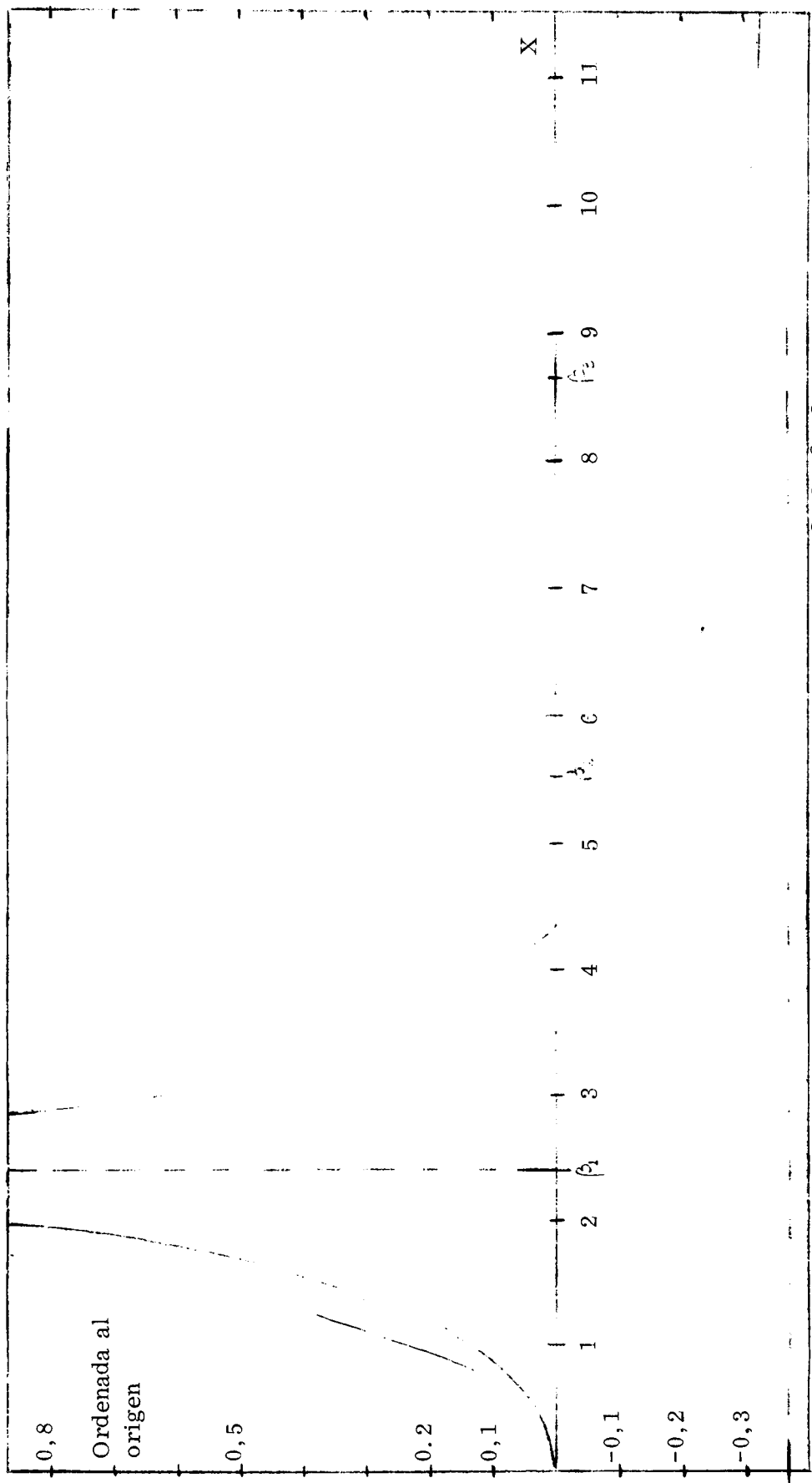


Figura II - 3. Representación de $\ln(2J_1(X)/XJ_0(X))$ para $0 < X < \beta_1$, de $\ln(4X^2/\beta_1^2(X^2 - \beta_1^2))$ para $\beta_1 < X < \infty$ y de $\ln(\beta_1^2/(\beta_1^2 - X^2))$ para $0 < X < \beta_1^2$, en función de X.

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t_2)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{2 J_1(X)}{X J_0(X)} \right) - \frac{X^2}{(\beta_1^2 - X^2)} \ln \left(\frac{2 k_2 X^3 J_0(X)}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2) J_1(X)} \right) \quad (\text{II-36})$$

Tablas de valores de las fórmulas (II-35) y (II-36) para distintos valores de X y k_2 se encuentran en el apéndice III.

2) Para realizar el análisis es útil remitirse a la fórmula (II-30) recordando además que $X \neq \beta_n$ tomando $t > t_3$:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{4 X^2}{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)} \right) - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-37})$$

El valor de t_3 depende de si i) $X > \beta_2$ o ii) $\beta_1 < X < \beta_2$

i) De la misma forma que en (II-33) debe ahora considerarse la igualdad:

$$\frac{4 X^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2)} \exp \left(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_3 \right) = k_3 \frac{4 X^2}{\beta_2^2 (\beta_2^2 - X^2)} \exp \left(-\frac{D}{a^2} \beta_2^2 t_3 \right) \quad (\text{II-38})$$

de donde

$$t \geq t_3 = \frac{a^2}{D(\beta_2^2 - \beta_1^2)} \ln \left(k_3 \frac{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)}{\beta_2^2 (X^2 - \beta_2^2)} \right) \quad (\text{II-39})$$

reemplazando (II-39) en (II-37) se obtiene

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t_3)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{4 X^2}{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)} \right) - \frac{\beta_1^2}{\beta_2^2 - \beta_1^2} \ln \left(k_3 \frac{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)}{\beta_2^2 (X^2 - \beta_2^2)} \right) \quad (\text{II-40})$$

con un error absoluto de

$$\text{E.A.} = \ln \left(1 + 1/k_3 \right) \quad (\text{II-41})$$

tablas correspondientes a las ecuaciones (II-40) y (II-41) se encuentran en el apéndice IV

ii) Ya no vale la ecuación (II-30) pues la igualdad (II-28) sólo

vale para $z < \beta_1$, entonces:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left(4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - X^2} \exp(-D/a^2 \cdot X^2 t) - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{X^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 - X^2)} \exp(-D/a^2 \cdot \beta_n^2 t) \right) \quad (\text{II-42})$$

tomando $t > t_4$:

$$k_4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - X^2} \exp(-D/a^2 \cdot X^2 t_4) = \frac{X^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2)} \exp(-D/a^2 \cdot \beta_1^2 t_4) \quad (\text{II-43})$$

de donde:

$$t_4 = \frac{a^2}{D(X^2 - \beta_1^2)} \ln \left(k_4 \frac{\beta_1^2}{X^2} \left| \beta_1^2 - X^2 \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - X^2} \right) \quad (\text{II-44})$$

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t_4)}{c_u^e} = \ln \frac{4X^2}{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)} - \frac{\beta_1^2}{X^2 - \beta_1^2} \ln \left(k_4 \frac{\beta_1^2}{X^2} \left| \beta_1^2 - X^2 \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - X^2} \right) \quad (\text{II-45})$$

calculando el error aproximadamente:

$$\Delta \ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t_4)}{c_u^e} = \ln(1 + 1/k_4) \quad (\text{II-46})$$

En el apéndice V se encuentran las tablas correspondientes a las ecuaciones (II-45) y (II-46).

Es evidente que la ecuación (II-37) cuando $X \rightarrow \infty$ manteniendo D finito, se obtiene la ecuación (II-12) como era de esperar. El valor de la ordenada al origen cuando $X > \beta_1$ se encuentra en la figura II-3.

3) Para analizar este caso es necesario volver a la ecuación (II-27) y reescribirla así:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left[4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D/a^2 \cdot \beta_n^2 t)}{\beta_n^2} - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\exp(-\frac{D}{a^2} \beta_n^2 t)}{\beta_n^2 - X^2} - \frac{\exp(-\frac{D}{a^2} X^2 t)}{\beta_n^2 - X^2} \right) \right]$$

que cuando $X = \beta_1$ se puede escribir:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left[4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\frac{D}{a^2} \beta_n^2 t)}{\beta_n^2} - 4 \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^{\infty} \left(\frac{\exp(-\frac{D}{a^2} \beta_n^2 t) - \exp(-\frac{D}{a^2} \beta_i^2 t)}{\beta_n^2 - \beta_i^2} \right) + (4Dt/a^2) \exp(-D\beta_i^2 t/a^2) \right] \quad (\text{II-47})$$

Si $i > 1$ para $t > t_5$:

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{4\beta_i^2}{\beta_1^2(\beta_i^2 - \beta_1^2)} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \right) \quad (\text{II-48})$$

que coincide con la ecuación (II-37) para $X = \beta_i$.

Para obtener el valor de t_5 en el caso más desfavorable, donde el error es máximo, se toma $i=2$ en (II-47)

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left[\frac{4\beta_2^2}{\beta_1^2(\beta_2^2 - \beta_1^2)} \exp(-D\beta_1^2 t/a^2) + \left(\frac{4Dt}{a^2} - \frac{4\beta_1^2}{\beta_2^2(\beta_2^2 - \beta_1^2)} \right) \exp(-D\beta_2^2 t/a^2) \right] \quad (\text{II-49})$$

eligiendo un k_5 adecuado:

$$\frac{4\beta_2^2}{\beta_1^2(\beta_2^2 - \beta_1^2)} \exp(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_5) = k_5 \left(\frac{4Dt_5}{a^2} - \frac{4\beta_1^2}{\beta_2^2(\beta_2^2 - \beta_1^2)} \right) \exp(-D\beta_2^2 t_5/a^2) \quad (\text{II-50})$$

de donde es posible obtener el valor de t_5 para un determinado k_5 , apéndice VI. El error cometido en éste caso es aproximadamente:

$$E.A. = \ln (1 - 1/k_5) \quad (\text{II-51})$$

Si ahora es $i=1$ para $t > t_6$

$$\ln \frac{c_u^e - \bar{c}(t)}{c_u^e} = \ln \left(\frac{4}{\beta_1^2} - \frac{4}{\beta_2^2 - \beta_1^2} + \frac{4D}{a^2} t \right) - \frac{\beta_1^2}{a^2} Dt \quad (\text{II-52})$$

En este caso la ordenada depende del tiempo y no es posible obtener información de ella. Los valores de t_6 por esta razón no han sido calculados pues pierden su sentido.

La figura II-3 resume los resultados con respecto a la ordenada al origen y a la pendiente:

$$X > \beta_1 ; \text{pendiente} = -\frac{i_1^2}{a^2} D; \text{ordenada al origen} \geq 0$$

$$X < \beta_1 ; \text{pendiente} = \infty ; \text{ordenada al origen} > 0$$

De la experiencia se obtienen dos valores, la ordenada al origen y la pendiente. Es evidente que este método es unívoco, de la figura II-3, cuando la ordenada al origen es negativa, pero nada se puede decir cuando ésta es nula o positiva, pues es imposible decidir con que magnitud está relacionada la pendiente.

II-2 OBSERVACION INDIRECTA DE LA CINETICA DE ABSORCION

En los próximos pasos se tratarán los mecanismos a), b) y c) analizando la influencia que tendrá la concentración de intersticiales sobre la resistencia eléctrica de un cilindro infinito.

Interesa ahora determinar el aumento de resistencia eléctrica producida por absorción de átomos gaseosos, en sus intersticios, dentro del rango de validez de la regla de Matthiessen

$$\Delta R = k \frac{c_u}{M} \quad (\text{II-53})$$

donde ΔR es el incremento de resistencia eléctrica debido a los intersticiales c_u distribuídos uniformemente en el alambre.

Es importante notar que esta relación vale, en algunos casos, para el estado de equilibrio, dado que durante la cinética, la concentración de intersticiales depende del radio del cilindro infinito, como se observa en las fórmulas (II-4) y (II-24).

La fórmula (II-53) puede ser reescrita considerando que c_u^e

es la concentración de intersticiales que van a entrar luego de que la cinética se haya producido, y el incremento de resistencia eléctrica será el correspondiente a dichos intersticiales.

$$R^e = k_M c^e \quad (\text{II-54})$$

$$\rho^e \frac{l}{s} = k_M c^e \quad (\text{II-55})$$

$$\rho^e = k c^e \quad (\text{II-56})$$

donde $k = \frac{k_M s}{l}$

La resistencia del cilindro de longitud l y superficie s , estará dada por el paralelo de infinitas capas de radios entre r y $r + dr$ y longitud l donde en cada una de estas capas la concentración de intersticiales es constante, como se puede observar en la figura II-4 y en cada una de éstas se cumple la ley de Matthiessen.

Entonces para un radio r dado el diferencial de conductividad $d(1/R)$ estará dado por:

$$d(1/R) = ds / \rho l \quad (\text{II-57})$$

donde a su vez se puede reemplazar ρ por la relación (II-56) que se cumple para cada dr ,

$$d(1/R) = \frac{2 \pi r dr}{l k c(r,t)} \quad (\text{II-58})$$

Integrando para obtener la conductividad

$$1/R = \frac{2 \pi}{l k} \int_0^a \frac{r dr}{c(r,t)} \quad (\text{II-59})$$

entonces:

$$R(t) = \frac{l k}{2 \pi} \frac{1}{\int_0^a \frac{r dr}{c(r,t)}} \quad (\text{II-60})$$

Ahora es posible analizar el primer caso de esta segunda

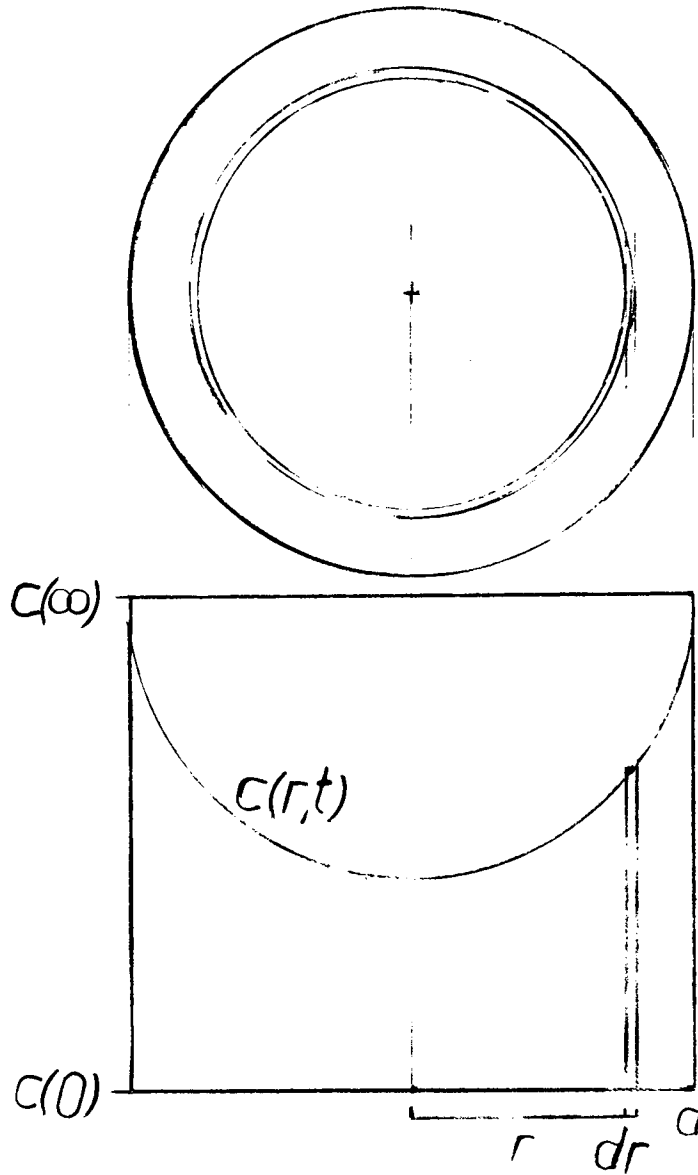


Figura II - 4. Gráfico de la concentración de intersticiales, durante la difusión, en un cilindro infinito en función del radio para un instante t , $\infty, t \geq 0$.
 Se ha dividido en infinitos cilindros de espesor dr y radio r , para calcular la resistencia eléctrica resultante de la distribución $c=c(r, t)$ de intersticiales.

parte.

II - 2.1 ABSORCION CONTROLADA POR LA DIFUSION EN VOLUMEN

Para ello es necesario reemplazar en la fórmula (II-60) el valor correspondiente para este caso de $c(r, t)$ de la fórmula (II-4),

$$R(t) = \frac{1}{2} \frac{k c^e}{\eta I} = \frac{a^2}{2} \frac{R^e}{I} \quad (\text{II-61})$$

donde

$$I = \int_0^a \frac{r dr}{1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} \exp(-D\alpha_n^2 t)} \quad (\text{II-62})$$

como siempre es de interés calcular la relación:

$$\ln \frac{R^e - R(t)}{R^e} = \ln(1 - a^2/2I) \quad (\text{II-63})$$

para simplificar la notación : $\frac{R^e - R(t)}{R^e} = R^*(t)$, de ahora en más.

Es necesario calcular I de (II-62); para tiempos $t > t_1$, donde t_1 es del mismo orden del calculado en (II-10) se tiene: desarrollando en serie el integrando, tomando hasta el término cuadrático y dado que:

$$\int_0^a J_0^2(\alpha_1 r) r dr = \frac{a^2}{2} J_1^2(\alpha_1) \quad (\text{II-64})$$

del apéndice XI:

$$I = \frac{a^2}{2} \left(1 + \frac{4}{\beta_1^2} \exp(-D\alpha_1^2 t) + \frac{4}{\beta_1^2} \exp(-2D\alpha_1^2 t) \right) \quad (\text{II-65})$$

eligiendo ahora $t > t_7$ de manera de no considerar el término cuadrático

$$t \gg t_7 = \frac{a^2}{D\beta_1^2} \ln k_7 \quad (\text{II-66})$$

el error cometido en este paso está calculado en el apéndice VII.

entonces

$$\ln R^*(t) = \ln \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{4}{\beta_1^2} \exp(-D\alpha_1^2 t)} \right) \quad (\text{II-67})$$

Desarrollando en serie (II-67) y eliminando los términos cuadráticos

se obtiene:

$$\ln R^*(t) = \ln \frac{4}{\beta_1^2} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-68})$$

donde en la ultima aproximación se tomó $t > t_8$,

$$t_8 = a^2 / D \beta_1^2 \ln 4 k_8 / \beta_1^2 \quad (\text{II-69})$$

y el error en $t=t_8$ es:

$$\text{E.A.} = \ln (1 - 1/k_8) \quad (\text{II-70})$$

y la ecuación (II-68) en $t=t_8$

$$\ln R^*(t_8) = \ln 1/k_8 \quad (\text{II-71})$$

Una tabla de valores de las ecuaciones (II-70) y (II-71) se encuentran en el apéndice VII.

II - 2.2 ABSORCION CONTROLADA POR LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE

La misma ecuación obtenida en II - 1.2 vale si se hace una observación resistométrica de la cinética de absorción para este mecanismo, pues en estas condiciones la distribución de intersticiales en la probeta es uniforme en todo instante.

De la ecuación (II-60) dado que $c(r, t) = c(t)$

$$R(t) = \frac{1}{a^2} k c(t). \quad (\text{II-72})$$

Y la expresión de $c(t)$, es la de la ecuación (II-18); usando las ecuación

(II-54)

$$R(t) = R^e (1 - \exp(-\chi t)) \quad (\text{II-73})$$

y también

$$\ln R^*(t) = -\chi t \quad (\text{II-74})$$

que coincide con la (II-19).

II - 2.3 LA DIFUSION EN VOLUMEN Y LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE
CONTROLAN LA CINETICA DE ABSORCION.

Para resolver este último caso es necesario reescribir la ecuación (II-24) en función de la variable X

$$c(r,t) = c \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(h\beta_n)}{n J_1(\beta_n)} \frac{\beta_n^2 \exp(-DX^2t/a^2) - X^2 \exp(-D\beta_n^2t/a^2)}{\beta_n^2 - X^2} \right] \quad (II-75)$$

En la que se puede, de la misma forma que en II - 1.3, dividir el análisis en tres pasos:

- 1) $0 \leq X < \beta_1$
- 2) $\beta_i < X < \beta_{i+1}$
- 3) $X = \beta_i$

Es importante adelantar que los resultados a que conduce este análisis, coincide con los obtenidos en II - 1.3, luego de hacer una serie de aproximaciones. Como éstas dependen de X, el error introducido al calcularlas, también dependen de dicha variable. Dada la complejidad del cálculo, la determinación del error introducido, es sólo aproximada y sirve para evaluarlo.

1) Si en (II-75) se toman valores grandes de t resulta:

$$c(r,t) = c \left\{ 1 - \left[2 \exp\left(-\frac{D}{a^2} X^2 t\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(h\beta_n)}{n J_1(\beta_n)} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 - X^2} + \frac{2X J_0(h\beta_1) \exp(-D\beta_1^2 t/a^2)}{\beta_1 J_1(\beta_1) (\beta_1^2 - X^2)} \right] \right\} \quad (II-76)$$

Debe calcularse:

$$\ln R^*(t) = \ln(1 - a^2/2l) \quad (II-77)$$

donde

$$I = \int_0^a \frac{r dr}{c(r,t)/c^e} \quad (\text{II-78})$$

Reemplazando (II-75) en (II-78), y utilizando la igualdad deducida en el apéndice XI, luego de desarrollar en serie de potencias y tomar hasta el término cuadrático de más peso, teniendo en cuenta que se está considerando el caso $0 < X < \beta_1$, una cota superior de I se puede escribir:

$$I = \frac{a^2}{2} \left[1 + \exp(DX^2 t/a^2) \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} + \exp(-2DX^2 t/a^2) \left(\frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} \right)^2 + \frac{4X^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X^2)} \exp(-D\beta_1^2 t/a^2) \right] \quad (\text{II-79})$$

Con el objeto de determinar el error introducido, es necesario para valores de X cada vez más pequeños (denominados X_n , n define su ámbito de influencia: $\beta_1^{2/n+1} < X_n^2 < \beta_1^{2/n}$) tener en cuenta un término complementario*:

$$I_n = \frac{a^2}{2} \left(\frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X_n^2} \right)^n \exp(-nDX_n^2 t/a^2) \quad (\text{II-80})$$

El error que se introduce al eliminar el último término depende del valor de X, de manera que:

$$2I_n/a^2 = 4k_9 \frac{X_n^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 - X_n^2)} \exp(-D\beta_1^2 t_9/a^2) \quad (\text{II-81})$$

despejando t_9

$$t_9 = \frac{a^2}{9 D(\beta_1^2 - nX_n^2)} \ln \frac{4k_9 X_n^2 (\beta_1^2 - X_n^2)^{n-1}}{\beta_1^{2(n-1)}} \quad (\text{II-82})$$

a partir de $t > t_9$ la ecuación (II-79) se puede escribir:

$$I = \frac{a^2}{2} \left(1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} \exp(-\chi t) \right) \quad (\text{II-83})$$

* Apéndice VIII

y entonces

$$\ln R^*(t) = \ln \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} - \alpha t \quad (\text{II-84})$$

para $t > t_9$ y $X^2 < \beta_1^2$; reemplazando (II-82) en (II-84) se obtiene $\ln R^*(t_9)$ y su error:

$$\text{E.A.} = \Delta \ln R^*(t_9) = 1/2k_9 (R^*(t_9))^{n-1} \quad (\text{II-85})$$

dato que

$$\text{E.A.} = \frac{1}{2k_9} \left(\frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} \right)^{n-1} \exp(-(n-1)\alpha t_9) \quad (\text{II-86})$$

pues

$$\ln R^*(t_9) = \frac{\Delta I}{2I - a^2} - \frac{a^2}{2I} \quad (\text{II-87})$$

para poder obtener curvas correspondientes a

$$\ln R^*(t_9) = f(X) \quad (\text{II-88})$$

para $\text{E.A.} = \text{cte.}$, es necesario despejar de la ecuación $\ln R^*(t_9)$, k_9 donde previamente se ha despejado de (II-86) $R^*(t_9)$ y reemplazado en $\ln R^*(t_9)$ es posible despejar k_9 en función de E.A. y X .

$$\ln k_9 = \frac{\beta_1^2 - X^2}{\beta_1^2 - X^2 (n-1)} \ln \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} - \frac{X^2}{\beta_1^2 - X^2 (n-1)} \ln \frac{4X^2 (\beta_1^2 - X^2)^{n-1}}{\beta_1^{2(n-1)}} \quad (\text{II-89})$$

para obtener valores de k_9 se han tomado valores de X correspondiente al promedio de su cota superior e inferior, es decir:

$$X = \left(\frac{\sqrt{n+1} + \sqrt{n}}{2\sqrt{n(n+1)}} \right) \beta_1 \quad (\text{II-90})$$

que cuando n es grande se reduce:

$$X = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (\text{II-91})$$

Una vez obtenido k_9 es posible calcular

$$\ln R^*(t_9) = (1/n) \ln(2 k_9 \text{ E.A.}) \quad (\text{II-92})$$

Tablas correspondientes a las ecuaciones(II-86) y (II-92) se encuentran en el apéndice IX.

De esta manera con la aproximación (II-81) se obtiene:

$$\ln R^*(t) = \ln \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} - \alpha t \quad (\text{II-93})$$

que con los distintos valores calculados oportunamente coincide con la ecuación(II-31) en lo que respecta a la pendiente.

2) Si en (II-75) se toman valores elevados de t, reemplazando en (II-78) y teniendo en cuenta que $\beta_1^2 < X^2 < 2\beta_1^2$, se tiene:

$$I = \frac{a^2}{2} \left(1 - 4 \frac{1}{X^2 - \beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} X^2 t\right) + \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t\right) \right) \quad (\text{II-94})$$

eligiendo un valor de k_{10} adecuado, tal que:

$$4 \frac{k_{10}}{X^2 - \beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} X^2 t_{10}\right) = \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_{10}\right) \quad (\text{II-95})$$

queda determinado t_{10} :

$$t_{10} = \left(\frac{a^2}{D(X^2 - \beta_1^2)} \right) \ln \frac{2k_{10}}{\beta_1^2} / X^2 \quad (\text{II-96})$$

el error en t_{10}

$$\text{E. A.} = \Delta \ln R^*(t_{10}) = \frac{1}{2k_{10}} \frac{1}{1 + R^*(t_{10})} \quad (\text{II-97})$$

realizando una nueva aproximación , donde se ha elegido k_{11} de manera que

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_{11}\right) \quad (\text{II-98})$$

que define t_{11}

$$t_{11} = \frac{a^2}{D\beta_1^2} \ln \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} k_{11} \quad (\text{II-99})$$

donde el nuevo error es

$$E.A. = \ln R^*(t_{11}) = \ln \left(1 - \frac{1}{k_{11}}\right) \quad (\text{II-100})$$

y entonces

$$\ln R^*(t_{11}) = \ln (1/k_{11}) \quad (\text{II-101})$$

con estas aproximaciones se obtiene:

$$\ln R^*(t) = \ln \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-102})$$

Si ahora $X^2 > 2\beta_1^2$ para t grande la ecuación correspondiente

a la ecuación (II-94), es :

$$I = \frac{a^2}{2} \left\{ 1 + \frac{4 X^2}{(X^2 - \beta_1^2)^2} \exp(-D \beta_1^2 t / a^2) + (4 X^2)^2 / \beta_1^4 (X^2 - \beta_1^2)^2 \exp(-\frac{D}{a^2} 2 \beta_1^2 t) \right\} \quad (\text{II-103})$$

de la misma forma que con (II-94)

$$E.A. = 1/2(k_{12} + 1) \quad (\text{II-104})$$

$$E.A. = \ln (1 - 1/k_{13}) \quad (\text{II-105})$$

con

$$\ln R^*(t_{12}) = \ln(1/k_{12}) \quad (\text{II-106})$$

$$\ln R^*(t_{13}) = \ln(1/k_{13}) \quad (\text{II-107})$$

la ecuación que se obtiene es idéntica a la (II-102) con los errores (II-104, 105)

para $\beta_1 < X < \sqrt{2} \beta_1$ y (II-79, 100) para $X > \sqrt{2} \beta_1$ que se encuentran en los apéndices VII, IX y X.

3) Si se vuelve a la ecuación (II-75) y se escribe su verdadero valor para el caso en que X coincide con algún cero de la función de Bessel se tiene la misma ecuación que en (II-102) con $X = \beta_i$ con $i = 2$. Si $i=1$ no es posible aproximar la ecuación a una recta como ya ocurrió antes en la fórmula (II-52).

II - 3 RESUMEN

Es necesario agrupar los resultados para luego poder interpretar las determinaciones experimentales.

Importa notar que ellos valen para $t \geq t_A$ donde el valor de t_A depende de la magnitud relativa de determinados parámetros como α , D y a , que fijan el máximo apartamiento de la curva teórica de la curva correspondiente a la aproximación lineal. La fig. II-5 aclara lo expuesto para el caso de difusión pura.

A continuación se sintetizan los resultados:

II - 1 Observación directa de la cinética

II - 1. 1 Absorción controlada por la difusión de volumen

$$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e} = \ln \frac{4}{\beta_1^2} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad \text{para } t > t_1 \quad (\text{II-12})$$

II - 1.2 Absorción controlada por la superficie del absorbente

$$\ln \frac{c^e - c(t)}{c^e} = - \alpha t \quad (\text{II-19})$$

II - 1.3 La difusión en volumen y la superficie del absorbente controlan la cinética de absorción

$$\beta_1^2 > X^2; \ln \frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e} = \ln \left(\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)} \right) - \alpha t, \quad \text{para } t > t_2 \quad (\text{II-31})$$

con $X = a\sqrt{\alpha/D}$

$$\beta_1^2 < X^2; \ln \frac{c^e - c(t)}{c^e} = \ln \left(\frac{4 X^2}{2(X^2 - \beta_1^2)} \right) - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-37})$$

para $t > t_3$ si $X > \beta_2$, $t > t_4$ si $\beta_1 < X < \beta_2$ y $t > t_5$ si $X = \beta_i$ con $i \neq 1$

II - 2 Observación indirecta de la cinética de absorción

II - 2.1 Absorción controlada por la difusión en volumen

$$\ln R^*(t) = \ln \frac{4}{\beta_1^2} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-68})$$

para $t > t_7, t_8$.

II - 2.2 Absorción controlada por la superficie del absorbente

$$\ln R^*(t) = -\alpha t \quad (\text{II-74})$$

para todo t

II - 2.3 La difusión en volumen y la superficie del absorbente controlan la cinética de absorción

$$1) X < \beta_1 \quad \ln R^*(t) = \ln \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} - \alpha t \quad (\text{II-84})$$

para $t > t_9$

$$2) X > \beta_1 \quad \ln R^*(t) = \ln \frac{4}{\beta_1^2} \frac{X^2}{X^2 - \beta_1^2} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t \quad (\text{II-102})$$

para $t > t_{10}, t_{11}, t_{12}$ y t_{13} .

Como en IV , se van a necesitar las ecuaciones para un ci lindro finito, se resumen a continuación los resultados finales correspondiente a la solución teórica en el caso de observación directa para un cilindro de longitud l y radio a , cuando la difusión en volumen del absorbente controla la cinética.

Para $t > t_0$ y $X_{1,0} > 1$:

$$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e} = \ln \left(\frac{32}{\pi^2 \beta_1^2} \frac{X_{1,0}^2}{X_{1,0}^2 - 1} \right) - \frac{c}{X_{1,0}^2} t \quad (\text{II-108})$$

donde

$$X_{1,0}^2 = \frac{a^2 \alpha C}{D(\beta_1^2 + a^2 \pi^2 / l^2)} \quad \text{pues} \quad X_{m,n}^2 = \frac{a^2 \alpha C}{D(\beta_m^2 + (2n+1)^2 \pi^2 a^2 / l^2)} \quad (\text{II-109})$$

y para $t > t'_0$ y $X_{1,0}^2 \ll 1$:

$$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e} = - \ln \left(\frac{1}{1 - X_{1,0}^2} \right) - \alpha t \quad (\text{II-110})$$

Cuando $X_{1,0} \rightarrow \infty$, la ecuación II-108 coincide con la usada por M. W. Mallett y B. G. Koehl¹³ para interpretar las cinéticas en el sistema tantalio-hidrógeno, desarrollada por A. Demavez y A. J. Hock y F. A. Meunier.¹⁹

Los gráficos de las ecuaciones II-108 y II-110, están en la fig. II-8.-

Siguen los resúmenes gráficos de los resultados obtenidos en II-1.3 y II-2.3, pues todos los demás están contenidos en éstos. También se encuentran los correspondientes a un cilindro finito.

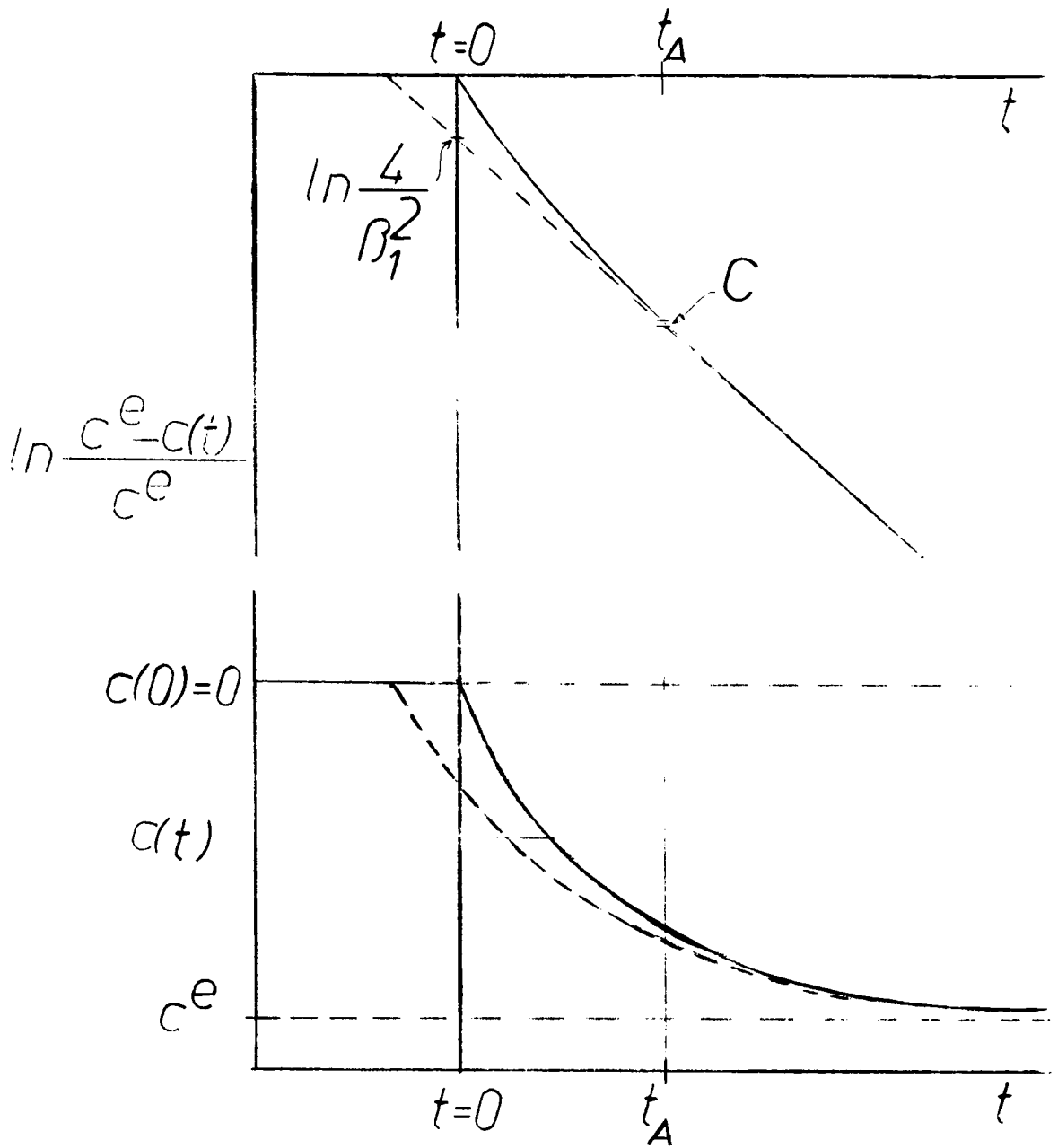


Figura II - 5. Curvas en el caso de difusión pura cuando se determina el número de átomos que ha desorbido una muestra cilíndrica de longitud infinita.

— Curva teórica exacta

---- Curva aproximada para $t \geq t_A$.

C es el error cometido en la aproximación y $100 \times \frac{c^e - c(t_A)}{c^e}$ es la fracción porcentual de la curva que puede ser considerada una exponencial con un error C .

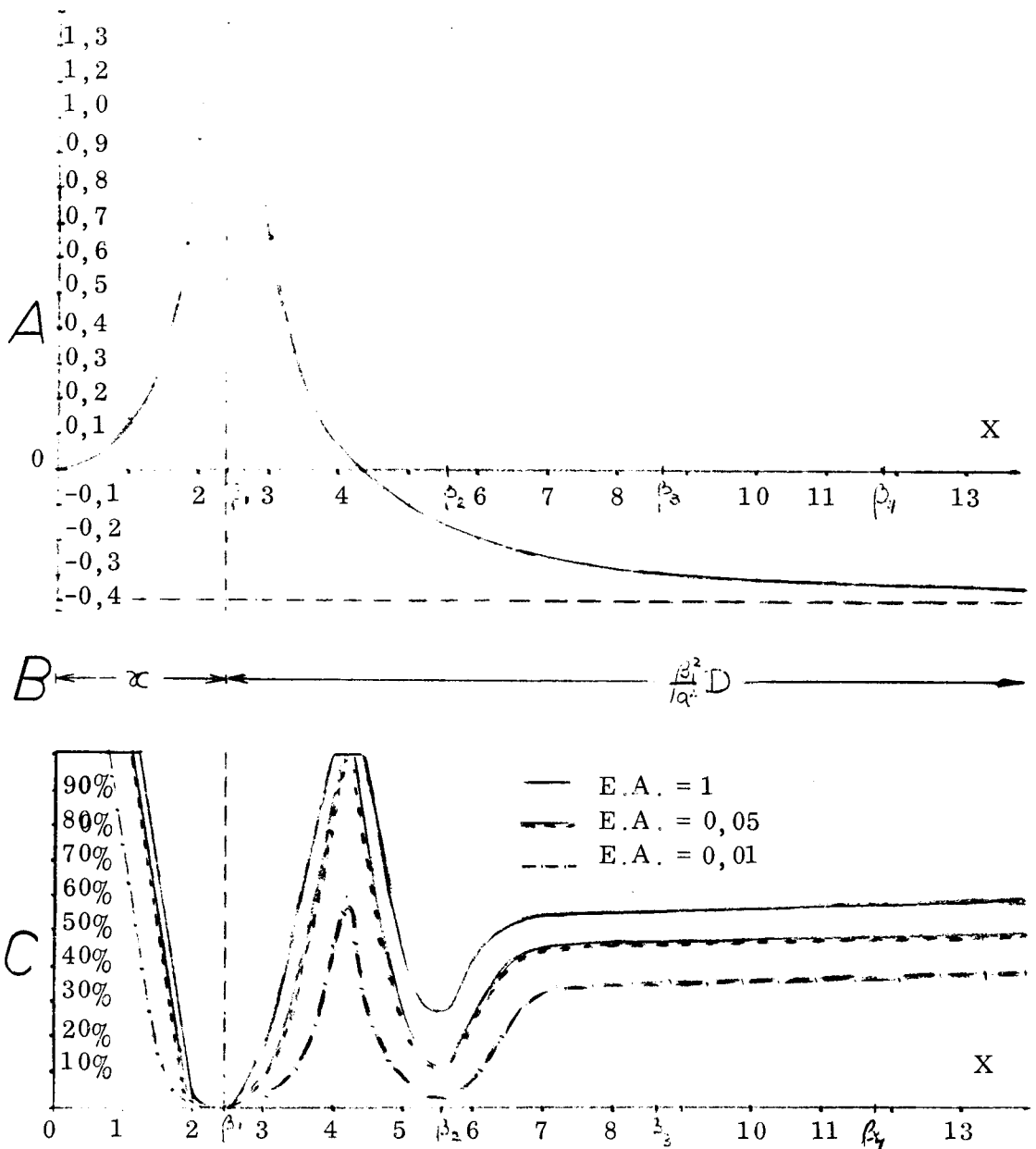
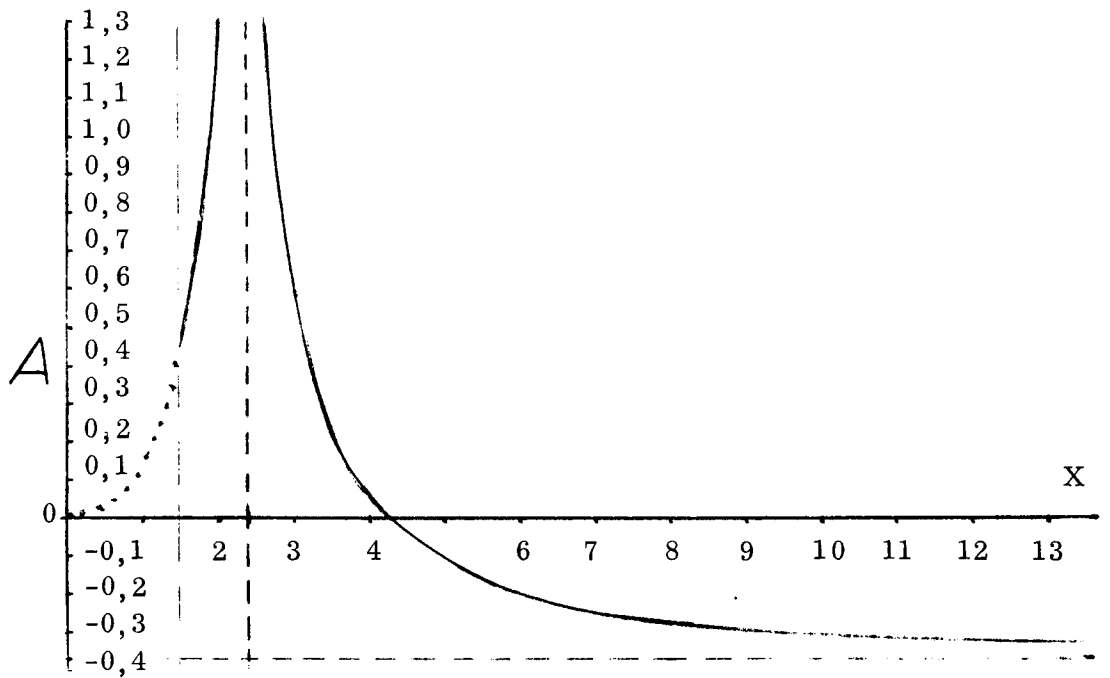


Figura II-6. A.-Curvas correspondientes a las ordenadas al origen de las ecuaciones II-31 y II-37 en función de X según las tablas del Apéndice XII.

B.-Se indica con que magnitud está directamente relacionada la pendiente para tiempos grandes.

C.-Porcentaje de la curva experimental que es posible utilizar para distintos valores del error calculado, según la envolvente resultante al considerar el mayor error posible de acuerdo a las ecuaciones II-35, II-45, II-46 y II-51 que se encuentran tabulados en los Apéndices III, IV, V y IV



B \propto

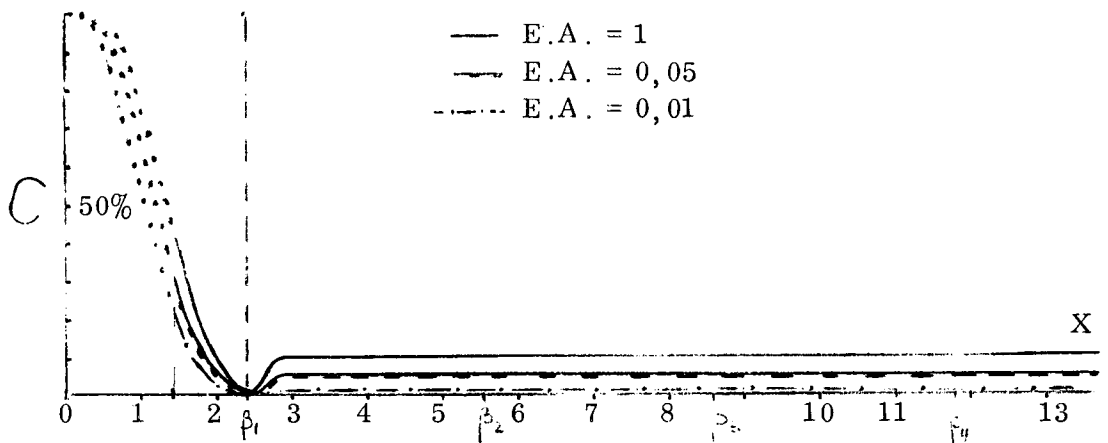


Figura II-7.- A. Curvas correspondientes a las ordenadas al origen de las ecuaciones II-84 y II-102 en función de X según las tablas del Apéndice XII.

B. Se indica con que magnitud está directamente relacionada la pendiente para tiempos grandes.

C. Porcentaje de la curva experimental que es posible utilizar para distintos valores del error absoluto, según la envolvente resultante al considerar el mayor error posible de acuerdo a las ecuaciones II-86, II-97, II-100, II-104 y II-105 que se encuentran tabulados en los Apéndices VII, IX y X.-

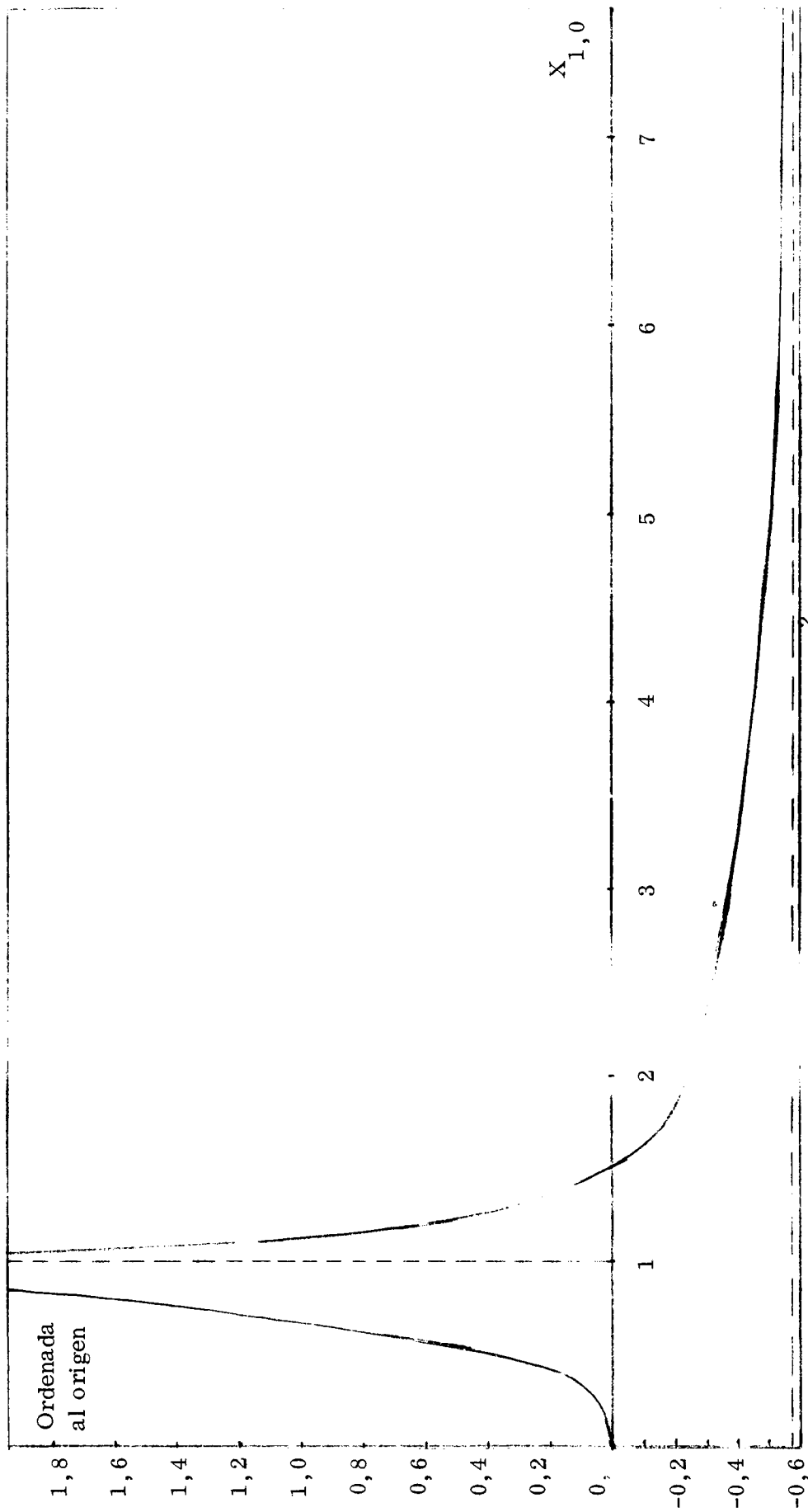


Figura II-8.- Representación de $\ln \frac{1}{1 - X_{1,0}^2}$ para $X_{1,0}$ y $\ln \frac{32}{n^2} \frac{X_{1,0}^2}{X_{1,0}^2 - 1}$ para $X_{1,0}$, en función de $X_{1,0}$. Tabla de valo

de estas funciones se encuentran en el Apéndice XIV.-

II-4 OBSERVACION RESISTOMETRICA DE LA CINETICA CONTROLADA POR
LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE CONSIDERANDO EL CALOR DES-
PRENDIDO EN EL PROCESO

Cuando la reacción es exotérmica, existe la posibilidad de que la probeta se caliente durante el proceso de absorción; esto daría una ordenada negativa, aún cuando la superficie fuera la que controlara el proceso. Por esta razón se realiza el cálculo detallado para este caso.

Siendo Q_A la cantidad de calor absorbida por la probeta, Q_B la cantidad de calor entregada a la probeta como producto de la reacción exotérmica y θ , la diferencia de temperatura de la probeta con el gas, como consecuencia del proceso:

$$\frac{d Q_A}{dt} = \frac{d Q_B}{dt} - \frac{k A}{L} \theta \quad (\text{II-111})$$

donde k es la constante de conductividad térmica del gas, A la superficie en contacto con éste y L la distancia a la cual el gas permanece a temperatura constante.

La ecuación II-111 puede escribirse:

$$C_{Ta} n_{Ta} \frac{d \theta}{dt} = q \frac{d n}{dt} - \kappa \theta \quad (\text{II-112})$$

y suponiendo que el control es superficial:

$$C_{Ta} n_{Ta} \frac{d \theta}{dt} = q n_o \alpha \exp(-\alpha t) - \kappa \theta \quad (\text{II-113})$$

donde se ha tomado como aproximación la capacidad calorífica de la probeta de tantalio y q es la cantidad de calor desprendida al absorber un mol de hidrógeno.

La solución de la ecuación II-113 es:

$$\theta = \frac{q n_o \alpha}{K - C_{Ta} n_{Ta} \alpha} (\exp(-\alpha t) - \exp(-\kappa t / C_{Ta} n_{Ta})) \quad (\text{II-114})$$

Sabiendo que $R = R_{\infty} - (R_{\infty} - R_0) \exp(-\alpha t)$, ecuación II-74, a temperatura constante T y la influencia sobre la resistencia eléctrica de θ es $R_1 = R(1 + \alpha\theta)$.

No se ha considerado el desplazamiento del equilibrio producido por θ , entonces:

$$\frac{R_{\infty} - R_1}{R_{\infty} - R_0} = \exp(-\alpha t) \left\{ 1 + \frac{q\alpha n_o \alpha}{K - C_{Ta} n_{Ta} \alpha} (\exp(-\alpha t) - \exp(-\kappa t / C_{Ta} n_{Ta}))^{-r} + r \exp((\alpha - \kappa / C_{Ta} n_{Ta})t) \right\} \quad (\text{II-115})$$

con $r = \frac{R_{\infty}}{R_{\infty} - R_0}$, o también:

$$\ln \frac{R_{\infty} - R_1}{R_{\infty} - R_0} = -\alpha t + \ln \left\{ 1 + \frac{q\alpha n_o \alpha}{K - C_{Ta} n_{Ta} \alpha} (\exp(-\alpha t) - \exp(-\kappa t / C_{Ta} n_{Ta}))^{-r} + r \exp((\alpha - \kappa / C_{Ta} n_{Ta})t) \right\} \quad (\text{II-116})$$

Ahora se puede calcular

$$P_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \left\{ \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{R_{\infty} - R_1}{R_{\infty} - R_0} \right) \right\} = -\alpha \left\{ 1 - \frac{\alpha q n_o}{C_{Ta} n_{Ta}} (1-r) \right\} \quad (\text{II-117})$$

es decir la pendiente en el origen; de la misma forma, la pendiente para tiempos grandes.

$$P_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{R_{\infty} - R_1}{R_{\infty} - R_0} \right) \right\} = -\alpha \quad (\text{II-118})$$

La ordenada al origen para tiempos grandes es:

$$O_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \ln \left(\frac{R_{\infty} - R_1}{R_{\infty} - R_0} \right) + \alpha t \right\} = \ln \left(1 - \frac{\alpha q n_0}{C_{Ta} n_{Ta}} r \right) \quad (\text{II-119})$$

La relación importante y que es posible comparar con los resultados experimentales es :

$$\frac{P_0}{P_{\infty}} = 1 - \frac{\alpha q n_0}{C_{Ta} n_{Ta}} (1 - r) \quad (\text{II-120})$$

III - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

III - 1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo consta fundamentalmente de una cámara de reacción construída de vidrio Pirex, en su interior se aloja la probeta consistente en un alambre de tantalio, unida a conductores que salen al exterior a través del vidrio (fig. III - 1).

La cámara de reacción se mantiene a temperatura por medio de un horno controlado por un estabilizador desarrollado en este laboratorio²⁴ y al que se le realizara algunas modificaciones para adaptarlo al equipo.

El vacío de la cámara se determina mediante un manómetro de ionización para ultra-alto-vacío, marca Leybold IM IV que permite medir hasta 10^{-12} torr.

Ella está conectada a una bomba iónica Varian de 1 lit/seg, por una válvula Granville-Philips tipo C para ultra-alto-vacío de cierre metal-metal, otra válvula similar la conecta a un recipiente en el que se determina la presión de hidrógeno y por lo tanto, la cantidad de gas a expandirse en la cámara de reacción.

Dicho recipiente está conectado a una trampa de nitrógeno líquido, por una válvula tipo C; finalmente la trampa se une a la bomba difusora de mercurio. Por otra parte, el recipiente se halla conectado al tubo de paladio-plata por una válvula aguja para ultra-alto-vacío. La presión en el recipiente se determina mediante un manómetro a fuelle de vidrio²³

El tubo de paladio-plata se calienta con un pequeño horno alimentado por un autotransformador variable.

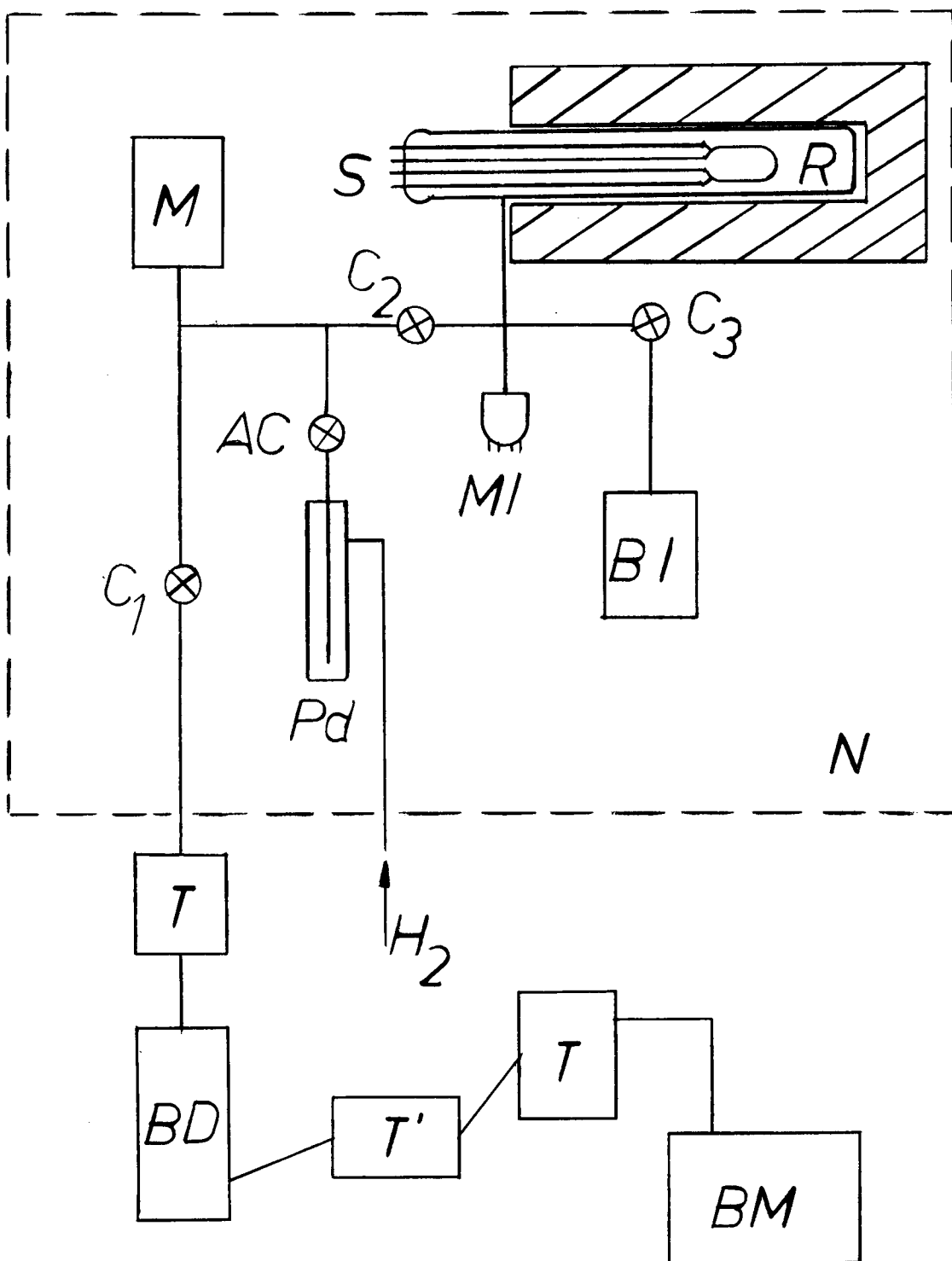


Figura III - 1. Esquema del equipo. C_1 , C_2 y C_3 , válvulas de ultra alto vacío; AC, válvula de ultra alto vacío de paso regulable (de aguja); BD, bomba difusora; BI, bomba iónica; BM, bomba mecánica; M, manómetro a fuelle de vidrio; MI, manómetro de ionización; T, trampas de nitrógeno líquido; T', trampa de agua; Pd, dializador de Pd-Ag; R, cámara de reacción; S, pasantes eléctricos a través de Pirex; N, zona del equipo que se calienta a 450°C para degasar.

Todo el aparato aquí descrito, excluyendo la trampa de nitrógeno líquido, se puede calentar hasta 450°C para su degasado.

La bomba difusora empleada, es una copia del modelo Leybold Q 30 de 30 lit/seg, habiendo sido realizada en la Comisión de Energía Atómica de la Argentina.

En la salida de alta presión de la difusora, fue colocada una trampa de agua para retener en su mayor parte los vapores de mercurio, evitando su llegada a la trampa de nitrógeno líquido, la que está ubicada entre la trampa de agua y la bomba mecánica y sirve para que los vapores de aceite de retroceso producidos por la bomba mecánica no lleguen a la difusora, impidiendo, de esta manera, el "craqueo" del aceite al entrar en contacto con el mercurio caliente de la difusora, liberando gases que limitarían el rendimiento del equipo.

La bomba mecánica empleada es común, marca Leybold de 2 m³ por hora de capacidad de bombeo.

La parte del aparato que se debe calentar a 450°C, está montada sobre una mesa de hierro cuya tapa es de "cindanjo". El horno de calentamiento pende del techo y puede bajarse sobre el equipo cuando es requerida su utilización.

Con estas precauciones, la estanqueidad del sistema llega a $U = 10^{-14}$ torr lit/seg con un vacío del orden de 5×10^{-10} torr.

III - 2 TIPO Y MONTAJE DE LA PROBETA USADA

Dadas las condiciones de degasado de la probeta, consideradas más adelante, ésta fue construída con un alambre de tantalio de sección

circular de 0,25 mm de diámetro y 180 mm de largo al cual iban soldados los electrodos que definen la longitud de la probeta propiamente dicha y que es de 85 mm y consistía en dos alambre de tantalio del mismo diámetro que el de la probeta. Esto se hace con el fin de no contaminar la probeta como se observa en la fig. III - 2.

La soldadura de estos electrodos se realizó con la soldadora de punto Sciaky de 3 KVA de potencia bajo atmósfera de argón 99,998 % con el objeto de que no absorbiera gases en la operación y de obtener una buena unión.

Para que el conjunto a soldar no sufriera contaminación proveniente del cobre de los electrodos de la soldadora, se reemplazaron éstos, por dos electrodos de tantalio de 3 mm de diámetro, con lo que se eliminó la última posibilidad de impurificar la probeta.

Cada una de las cuatro terminales de tantalio de unos 20 mm de largo, se soldaron a alambres de oro de 1 mm de diámetro y 200 mm de longitud hasta los pasantes de níquel-tungsteno-níquel, que sirven para extraer las conexiones eléctricas de la cámara de reacción.

III - 3 PUREZA DEL TANTALIO Y DEL HIDROGENO USADOS

El tantalio fue suministrado por la firma Wah Chang Corporation de Oregón, en forma de alambre de 0,010" \pm 0,001" de diámetro, juntamente con el análisis que se detalla a continuación:

Al	\angle 20 ^{ppm}
B	\angle 1
C	\angle 30
Cd	\angle 5

	ppm
Co	∠ 20
Cr	∠ 20
Cu	∠ 40
Fe	∠ 100
H	2.2
Mg	∠ 20
Mn	∠ 20
Mo	∠ 20
N	∠ 48
Ni	∠ 20
O	∠ 50
Pb	∠ 20
Si	∠ 100
Sn	∠ 20
Ti	∠ 150
V	∠ 20
W	∠ 200
Zn	∠ 20

Para obtener hidrógeno muy puro se optó por el método de diálisis de hidrógeno comercial a través de una delgada lámina en forma de tubo de una aleación de paladio-plata.

El dispositivo armado puede observarse en la fig. III - 3.

El hidrógeno comercial toma contacto con las paredes del exterior del tubo de paladio-plata que se encuentra a una temperatura de trabajo

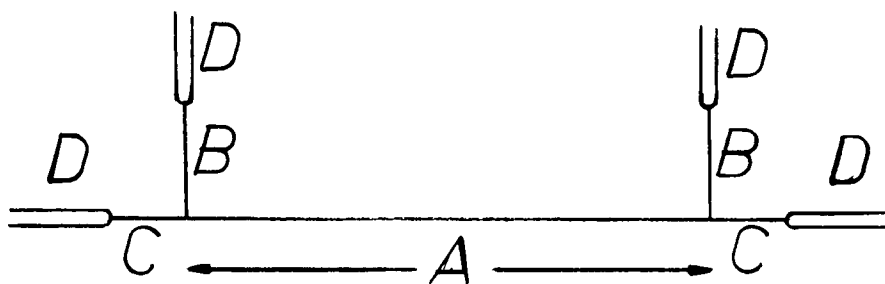


Figura III - 2. Esquema de la probeta. A, probeta propiamente dicha; B, conductores de tensión de Ta; C, conductores de corriente de Ta; D, prolongación de los conductores con alambres de Au.

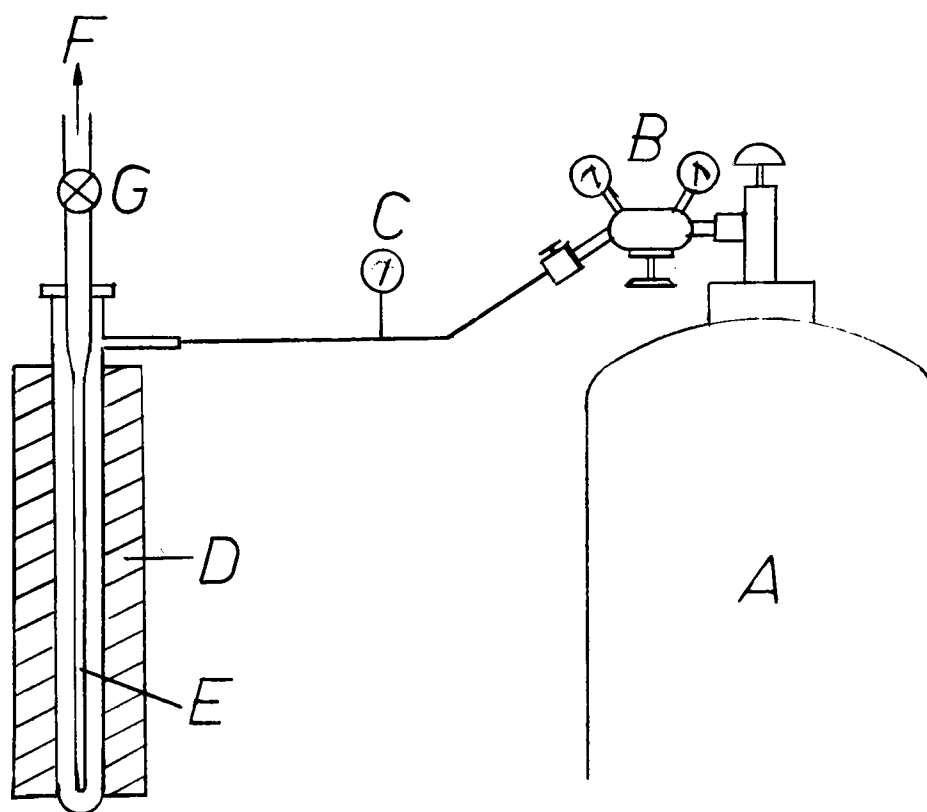


Figura III - 3. Sistema de suministro de hidrógeno puro. A, tubo de hidrógeno comercial; B, manómetro reductor; C, manómetro auxiliar; D, horno; E, tubo diazador de Pd-Ag; F, salida de hidrógeno puro; G, válvula de aguja para regular el paso del hidrógeno puro.

de 400°C a 450°C; solamente el hidrógeno pasa a través de la aleación, obteniéndose en el interior del tubo en pocos segundos, cantidades considerables de hidrógeno con impurezas menores que uno en 10^{10} .

El horno de calentamiento fue alimentado por un autotransformador variable de 2 Kw marca Varian, el que estaba ajustado con un voltaje de salida de manera tal que se alcanzara la temperatura de 400°C en equilibrio.

III - 4 CIRCUITO USADO PARA EL DEGASADO Y PARA LA DETERMINACION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DE LA PROBETA DE TANTALIO

Este debía cumplir los siguientes requisitos:

- a) poder determinar la resistencia eléctrica con el potenciómetro K-3 como resultado del promedio de dos mediciones tomada una con el sentido de la corriente a través de la probeta invertida respecto de la otra.
- b) determinar la temperatura de la probeta con el potenciómetro.
- c) poder degasar la probeta asegurando que la corriente alternada usada para ello, no se introdujera en el circuito del potenciómetro.
- d) que mientras se realizaba el degasado, no se interrumpiera el circuito de la batería, usada para hacer pasar una pequeña corriente por la resistencia patrón y la probeta, con el objeto de que la batería no se fuera de régimen.

El circuito adoptado, fue el de la fig. III - 4. Las llaves usadas era marca Leeds y Northrup de baja resistencia de contacto con cableado de alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro.

Las baterías de 2 voltios usadas, eran marca Wilard de 500 amperios hora.

III - 5 SISTEMA PARA EL DEGASADO DEL EQUIPO

Para obtener ultra-alto-vacío (presiones menores a 10^{-8} torr)

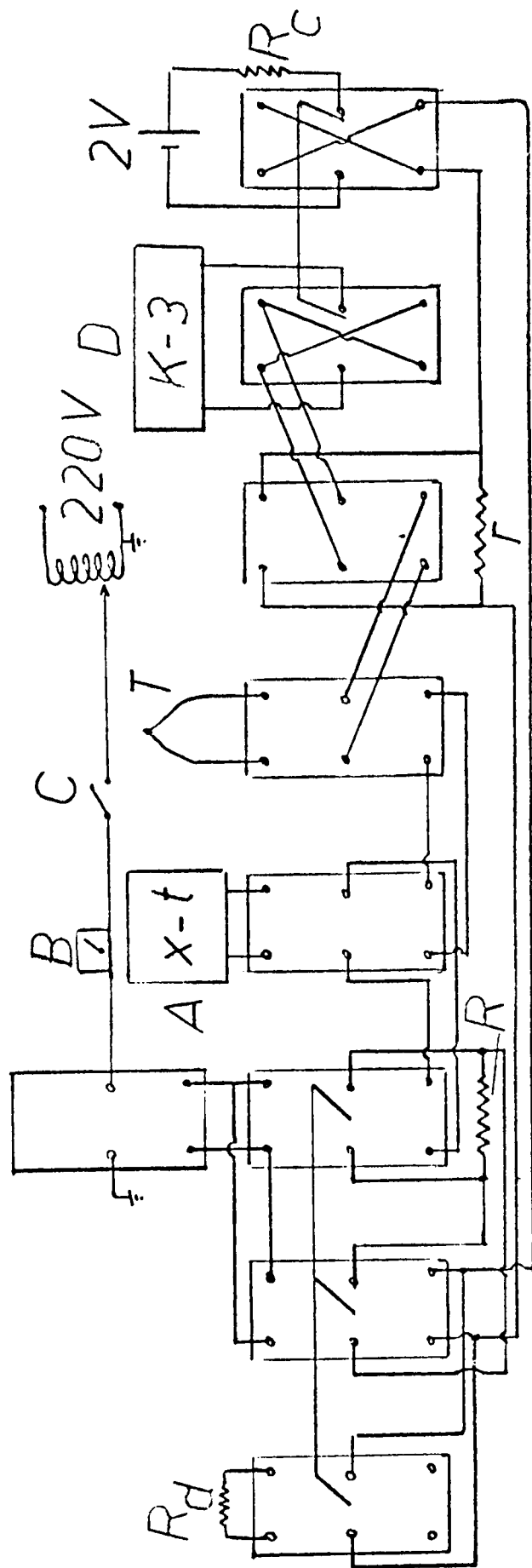


Figura III - 4. Tablero de llaves. A, registrador X-t; B, amperímetro; C, llave; D, potenciómetro, modelo K-3; R, resistencia de la probeta (Ta); R_c , resistencia de 200Ω ; R_d , resistencia de igual valor que R; r, resistencia patrón de $0,1\Omega$; T, termocupla de la cámara de reacción.

se necesitó calentar el equipo, desde la boca de la difusora en adelante, como está mostrado en la fig. III - 1, hasta la temperatura de aproximadamente 400°C dependiendo, ésta, del material usado para la construcción del equipo.

Todo ese sector del mismo, fue montado sobre una mesa, cuya tapa era de "cindanjo", sobre la que se podía bajar a voluntad, el horno de gasado que pendía del techo con contrapesos adecuados.

Dada la forma en que el horno estaba montado, debía ser liviano, construyóse entonces de chapa de aluminio siendo sus dimensiones: 60cm x 70 cm x 70 cm en su parte interior y dejando una capa de aire de 1 cm, se forró con amianto de 1 cm de espesor; sobre éste se asentaron los aisladores sobre los que descansaban el alambre de Kantal usado como resistencia calefactora, como se observa en el corte de la fig. III - 5.

Este horno consumía 2 Kw a través de dos bobinados de alambre de 1 mm de diámetro.

Una vez que el horno llegaba a equilibrio (400°C aproximadamente) se lo dejaba durante la noche con el equipo de control de temperatura y un sistema automático cortaba el suministro de corriente eléctrica a las seis de la mañana siguiente, de modo tal que, dos horas después, el equipo, estaba a temperatura ambiente, listo para ser usado.

III -6 SISTEMA DE SUMINISTRO AUTOMATICO DE NITROGENO LIQUIDO

Como algunas partes del equipo fueron hechas de materiales fácilmente atacables por el mercurio de la difusora, fue necesario intercalar entre ésta y el resto del equipo, una trampa de nitrógeno líquido, la que debía mantenerse fría mientras el mercurio, en la difusora, permaneciera caliente

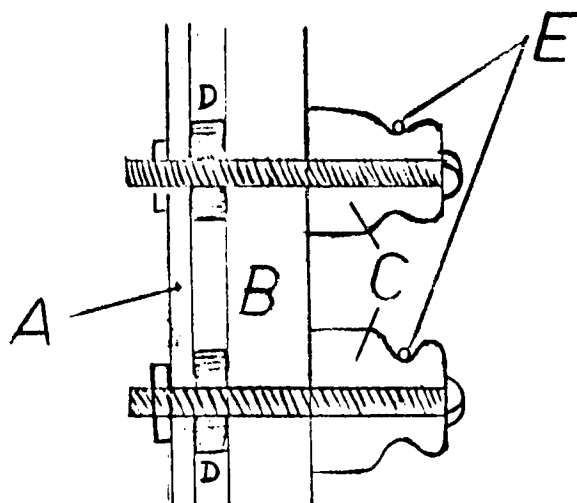


Figura III - 5. Corte esquemático de la pared del horno de degasado. A, aluminio; B, amianto; C, aisladores de cerámica; D, separadores de "Cindanjo"; E, alambre "Kantal".

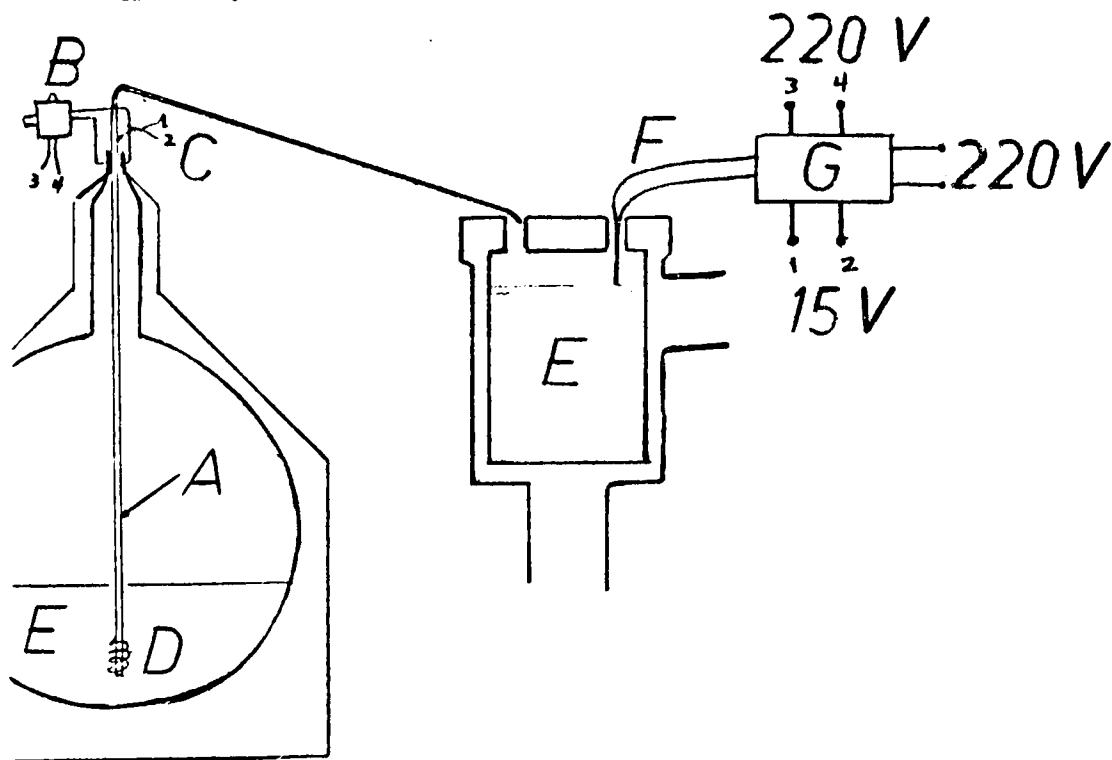


Figura III - 6. Dispositivo de suministro de N_2 líquido. A, tubo de acero inoxidable; B, valvula magnética; C, salida de los conductores de la resistencia; D, resistencia calefactora para aumentar la evaporación de N_2 líquido; E, N_2 líquido; F, termocupla que regula el nivel de N_2 líquido; G, sistema de corte.

te; es decir durante el degasado y las mediciones (aproximadamente 32 horas) Para ello se construyó un equipo de suministro automático de nitrógeno líquido cuyo diagrama y circuito correspondiente se muestra en la fig. III - 6.

III - 7 MANOMETRO PARA DETERMINAR LA PRESION DE HIDROGENO

El manómetro²³ consiste en un fuelle de vidrio Pirex conectado al sistema de ultra-alto-vacío, según se aprecia en la fig. III - 7. Una varilla soldada en la parte inferior del fuelle transmite el movimiento longitudinal de éste, fuera de la zona que es necesario calentar para realizar el degasado.

Todo el conjunto está encerrado en un recipiente donde es posible introducir aire de manera de igualar la presión dentro del fuelle. En esta forma el sistema trabaja como un detector de cero, cuya posición se determina por el siguiente circuito eléctrico:

Una pequeña fuente de luz pre-enfocada, está situada en la base del recipiente en C. La luz proveniente de C es colimada por una cuchilla fija al recipiente y otra a la varilla que transmite el movimiento del fuelle. De esta manera, la cantidad de luz que pasa, es proporcional al desplazamiento del fuelle y se recoge en el LDR (high dependant resistance). Un dispositivo similar, usado como comparador, consta también de un foco D y LDR, A,; de acuerdo a la fig. III - 8.

Los dos LDR, forman parte de un puente de Wheatstone, Fig III - 9, A y B.

Para evitar cualquier vibración transversal de la varilla, ésta, está sumergida en aceite.

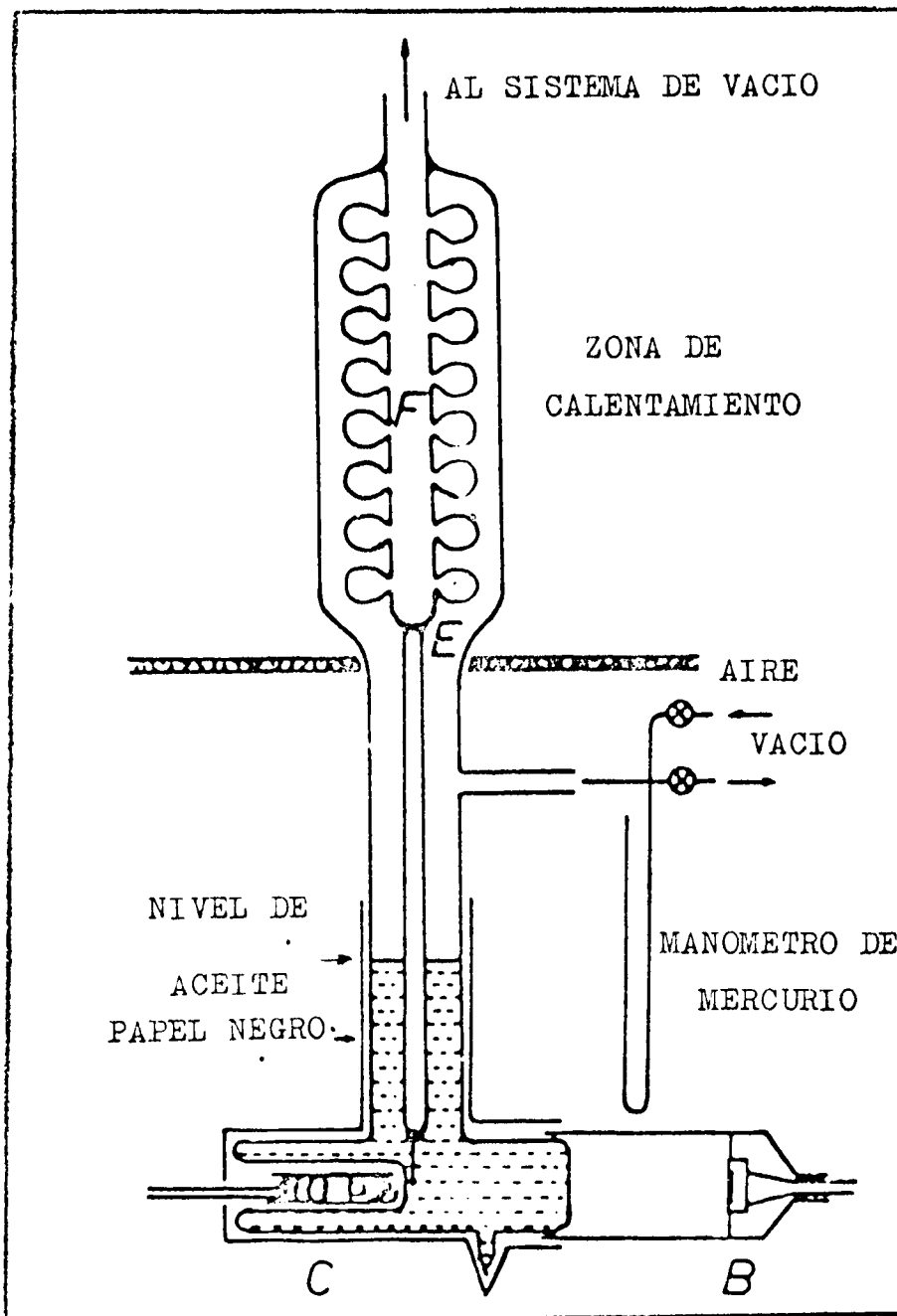


Figura III - 7. Esquema del manómetro. B, LDR; C, fuente de luz; E, volumen exterior al fuelle de vidrio; F, volumen interior al fuelle de vidrio, perteneciente a la zona de ultra alto vacío.

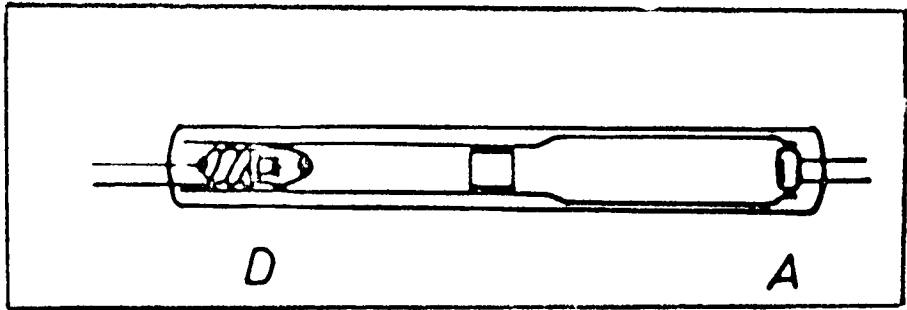


Figura III - 8. Comparador. A, LDR; D, fuente de luz.

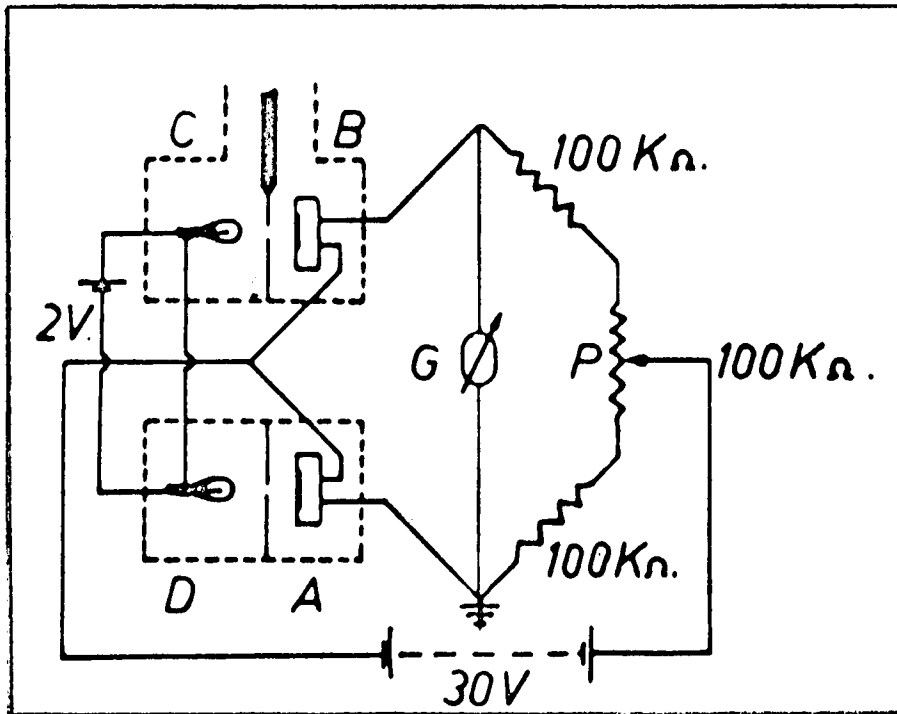


Figura III - 9. Puente de Wheatstone. A y B, dos LDR pertenecientes al manómetro y al comparador; D y C, son las respectivas fuentes de luz; P, potenciómetro, G, galvanómetro.

Al recipiente va conectado un manómetro de mercurio que contiene dos llaves, una para introducir aire y otra para extraerlo. Así es posible igualar la presión interior del fuelle y observar dicha igualdad en el galvanómetro del puente de Wheatstone, por lo cual, la lectura se hace en el manómetro de mercurio donde se lee la presión con una precisión máxima de 0,05 torr.

III -8 PREPARACION DE LA PROBETA

Una vez armada la probeta e instalada en la cámara de reacción, se evacuaba el equipo hasta una presión de 10^{-5} torr a 10^{-6} torr, haciéndose luego un degasado previo por pasaje de corriente hasta una temperatura de aproximadamente 2.700°C a 2.800°C , con el objeto de extraer de la probeta las cantidades más importantes de gases absorbidos en el armado y montaje, tratándose de una probeta nueva o con el fin de extraer los restos de hidrógeno que hubieran quedado de la experiencia anterior.

Acto seguido se realizaba el degasado del equipo de 5 a 7 horas a 400°C . Durante el enfriamiento del equipo, se extraía del horno para poder hacer las conexiones eléctricas que permitieran degasar el manómetro de ionización cuando todavía el equipo se encontraba caliente. La temperatura de la referida operación no podía exceder los 150°C , si eso ocurría, existía la posibilidad que se produjesen rajaduras en el vidrio por enfriamiento violento.

Procedíase luego a otro degasado de la probeta contra vacíos de 10^{-8} a 10^{-9} torr, en los que se calentaba de la misma forma que antes, a 2.800°C durante 15 segundos y dejándose enfriar por espacio de 45 segundos en los que se recuperaba el vacío; 30 ó 50 veces se efectuaron estos ciclos, hasta que el pico máximo de degasado no superara el valor de 5×10^{-7} . Curvas

típicas en la fig. III - 10.

Degasada de este modo la probeta, se llevaba al horno de la cámara de reacción a temperatura a la que se quería trabajar, estabilizado en ella, se repetían por última vez los ciclos de degasado ya expuestos. Esperando después, por espacio de aproximadamente unos 15 minutos, la uniformización y la estabilidad de la temperatura del sistema para proceder a la introducción de hidrógeno.

Estos 15 minutos son muy importantes, si se desea poner hidrógeno en contacto con la probeta antes de que, sobre su superficie, se forme una monocapa. Con un simple cálculo es posible estimar el tiempo necesario para que se forme una monocapa a la presión p de nitrógeno.

Supuesto un gas Maxwelliano de peso molecular m mantenido a temperatura T y a presión p en mm, entonces $3,5 \times 10^{22} p / \sqrt{Tm}$ moléculas atraviesan cada segundo una superficie unitaria; para nitrógeno a 298°K a 1 mm, esta cantidad es $3,84 \times 10^{20}$ molec/cm²seg.²⁵

El tiempo necesario para que se forme una monocapa (aproximadamente 10^{16} átomos de nitrógeno por cm²) y si una molécula de cuatro que chocan, queda adherida a la superficie, entonces:

$$10^{-5} \times p^{-1} \text{seg}$$

si se quiere reducir a 1% la contaminación de la superficie,

$$10^{-7} \times p^{-1} \text{seg}$$

quiere decir que a una presión de 10^{-9} torr en 100 seg, un minuto y medio, son necesarios para un 1% de contaminación superficial y para un 10% de contaminación el tiempo es de 17 minutos aproximadamente; de modo que de la presión

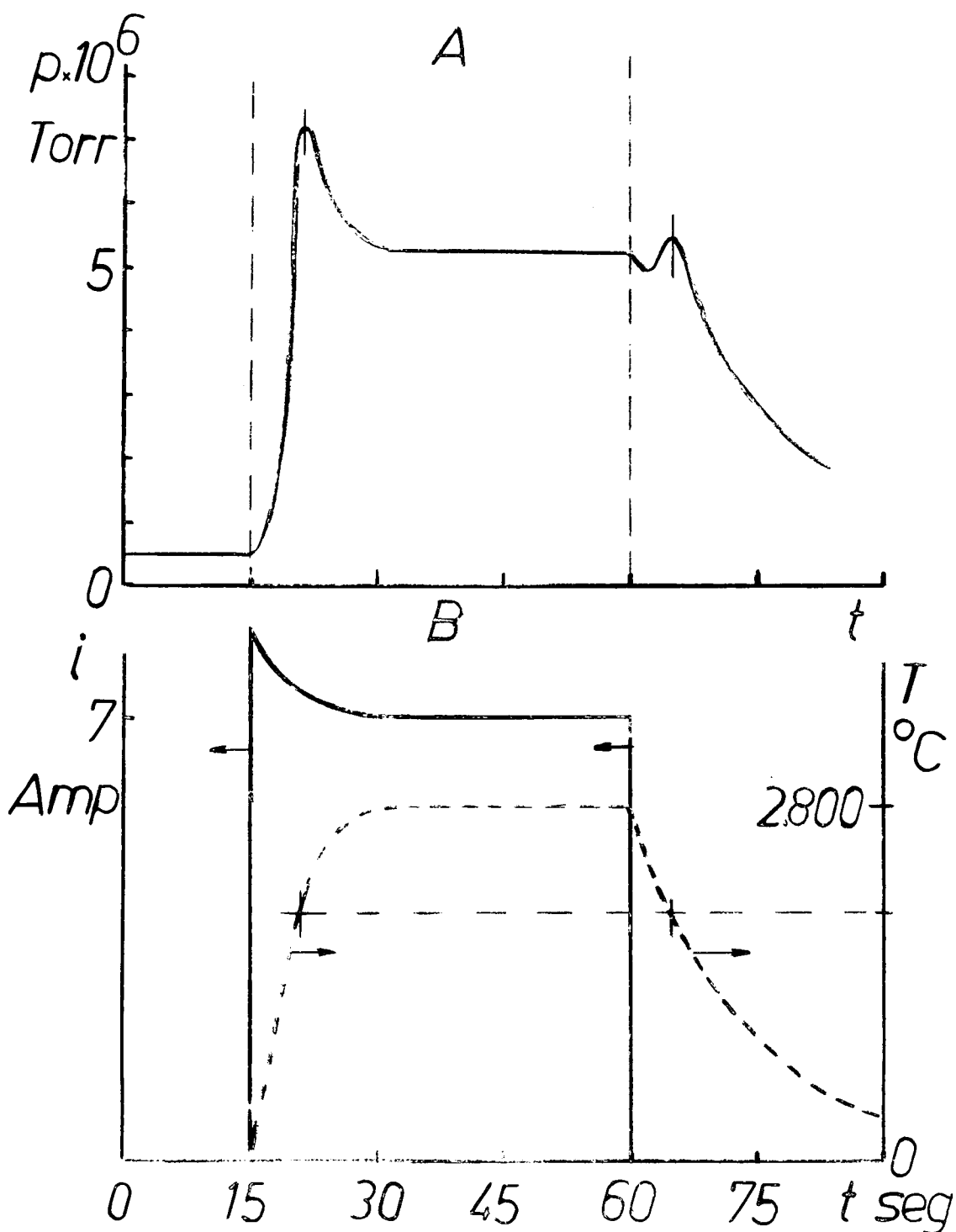


Figura III - 10. Curvas típicas de degasado de la probeta por pasaje de corriente. A, variación de la presión de gases residuales durante el calentamiento y enfriamiento de la probeta, provocada por un pulso de corriente de 45 seg., gráfico B línea llena, de voltaje constante; línea cortada: variación de la temperatura de la probeta.

a la que se estaba trabajando, dependía el tiempo que se podía esperar para estabilizar y uniformizar la temperatura sin contaminar demasiado la superficie.

IV - RESULTADOS EXPERIMENTALES Y METODOS DE CALCULO

IV - 1 INCREMENTOS DE RESISTENCIA CORRESPONDIENTES AL

EQUILIBRIO

Una vez limpia la probeta, como se ha explicado en III - 8, ésta se encuentra a la temperatura de trabajo elegida y en ultra-alto-vacío; entonces, se introduce el hidrógeno en la cámara de reacción abriendo la válvula C_2 , fig. III - 1, dejando expandir el hidrógeno acumulado en el volumen V.A. en el volumen V.A. + V. B.; una vez establecido el equilibrio (la resistencia permanece constante en el tiempo) se determina su nuevo valor, así como también el de la presión de equilibrio. Se cierra la válvula C_2 y se acumula nuevamente hidrógeno en el volumen V.A. con el objeto de obtener luego otra determinación.

Curvas en las que se grafica la $\sqrt{p_f}$ en función del incremento de resistencia se pueden ver en la fig. IV - 1 y las tablas correspondientes se hallan en el apéndice XIII; p_f representa la presión final o presión de equilibrio.

Dos zonas importantes pueden observarse en el gráfico (fig. IV - 1): una en la que el incremento de resistencia varía en forma lineal con la $\sqrt{p_f}$ y otra, en la que dicha pendiente, pasa a ser negativa y depende muy poco de la presión de hidrógeno.

Con respecto a las curvas con pendiente negativa, correspon

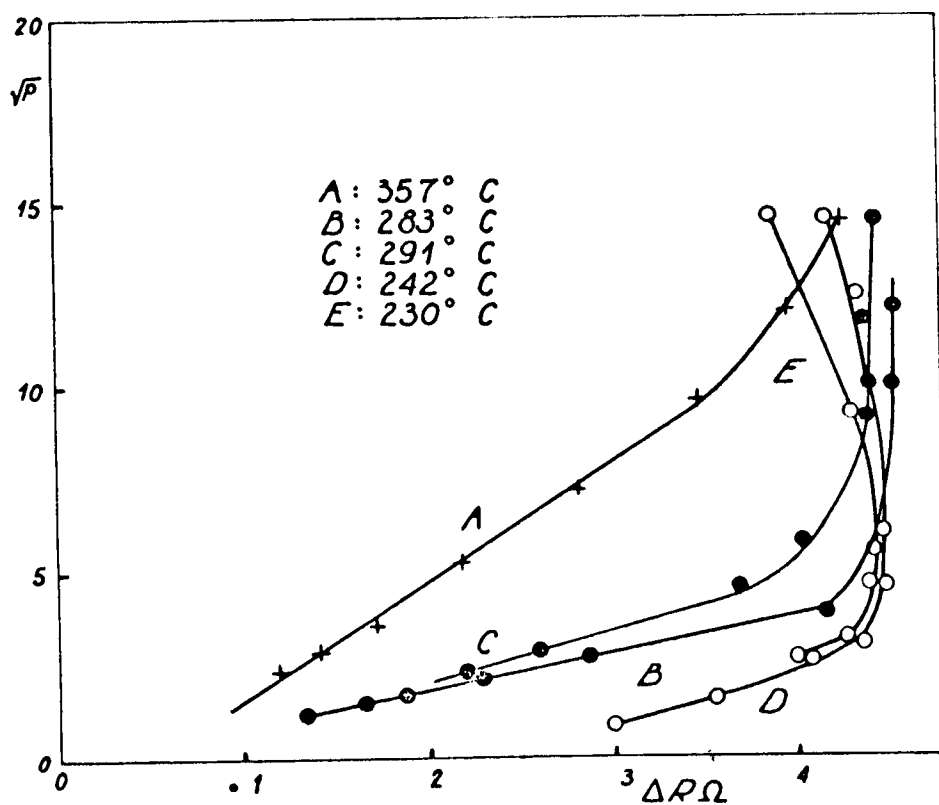


Figura IV - 1. Gráfico de $\sqrt{p_f}$ vs. ΔR a diferentes temperaturas, donde p_f es la presión final de equilibrio y ΔR es el incremento de resistencia eléctrica correspondiente.

den a una nueva fase, que como se verá más adelante, con los datos obtenidos en este trabajo son insuficientes para interpretarlas.

IV -2 CALCULO DE LA ENTALPIA DE SOLUCION

Para poder estudiar los resultados correspondientes al equilibrio, se ha usado el modelo desarrollado por Rex Mac Lellan^{2c} quien los aplicó a los sistemas Fe-N₂ y Ag-O₂ con éxito; aquí se usará para analizar el sistema tantalio-hidrógeno.

Las hipótesis fundamentales de dicho modelo son: i) la energía de activación para la difusión de los átomos de soluto, es mucho mayor que la energía térmica media de dichos átomos; ii) la interacción entre los átomos de soluto es despreciable y se supone que éstos se distribuyen al azar entre los intersticios posibles; iii) la entalpía de solución por átomo está dada por:

$$\Delta H = (\bar{E}_u - E_o^D) - \frac{7}{4} k T \quad (IV-1)$$

donde $-E_o^D$ es la energía de disociación de las moléculas de gas por átomo a 0°K, \bar{E}_u es la diferencia de energía entre un átomo de soluto en reposo en el gas y en la solución.

La ecuación de solubilidad que se obtiene es:

$$\theta/\beta = \frac{A p U_2^{\frac{1}{2}}}{T^{7/4}} \exp(\bar{S}_u^v/k) \cdot \exp(-\bar{E}_u + E_o^D)/kT \quad (IV-2)$$

donde: θ es el cociente del número de átomos de soluto a átomos de solvente.

β es el número de intersticios de un orden dado por átomo de la red.

\bar{S}_u^v es el exceso parcial de entropía de los átomos de soluto de la solución

diluida.

$$A = \frac{h^3}{(2\pi^2 m_u k)^{3/2}} \frac{2 h^2}{8\pi^2 I_{U_2} k} \frac{1}{Z_{U_2}^{el}} \frac{1}{k^{1/2}} \frac{1}{(Z_{U_2}^v)^{1/2}} \quad (IV-3)$$

donde: m_u es la masa de los átomos de soluto.

I_{U_2} es el momento de inercia de las moléculas del gas.

$Z_{U_2}^{el}$ es la función de partición electrónica de las moléculas de U_2 .

$Z_{U_2}^v$ es la función de partición vibracional de las moléculas de U_2 .

El valor de esta constante para el hidrógeno es :

$$A = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ gr}^{-1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ seg}^0 \text{ K}^{7/4} \quad (IV-4)$$

en la que se ha aproximado $(Z_{U_2}^v)^{1/2} = 1$.

En la fig. IV - 2 se ha graficado

$$\ln \frac{T^{7/4}}{\beta_T A} \left(\frac{d\theta}{dT^{1/2}} \right) = \frac{\bar{E}_u - E_0^D}{kT} + \frac{\bar{S}_u^v}{k} \quad (IV-5)$$

de la pendiente de dicha recta se obtiene:

$-\frac{\bar{E}_u - E_0^D}{k}$ y por lo tanto ΔH que se ha graficado en función de la temperatura en la fig. IV - 3; para ello se usaron los datos de concentración obtenidos por P. Kofstad, W. E. Wallace y L. J. Hyvönen^m, fig. IV - 4.

IV - 3 DETERMINACION DEL EXCESO PARCIAL DE ENTROPIA

Es posible obtener el exceso parcial de entropía \bar{S}_u^v de la fig. IV - 2. En los casos de Ag-O₂ y Fe-N₂ esta cantidad resultaba demasiado elevada (8,8 k y 7,2 k respectivamente) y se interpretó, se debía a la vibración de los átomos de soluto.

En el sistema tratado aquí y como es evidente en la fig. IV-2

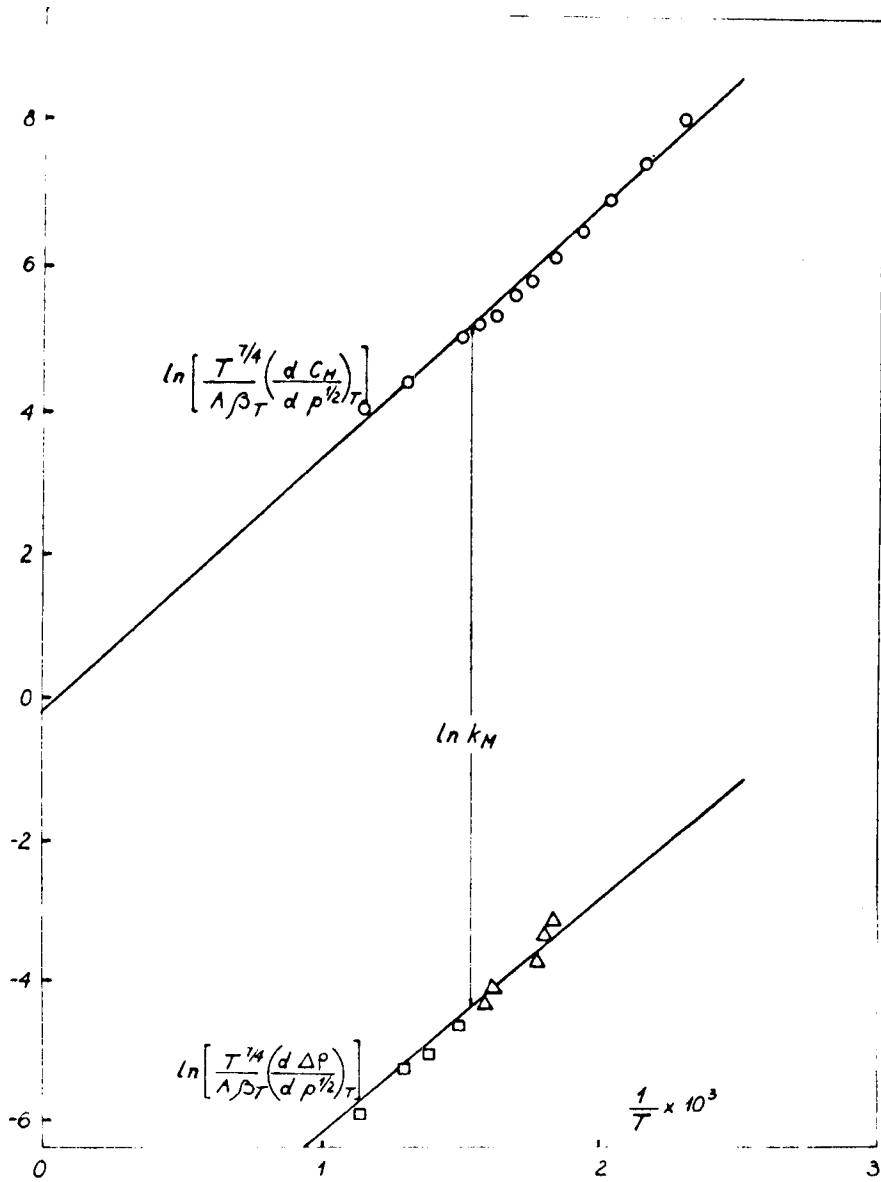


Figura IV - 2. Gráfico de $\ln \frac{T^{7/4}}{\beta_T A} \left(\frac{dc_H}{d\rho^{1/2}} \right)$ vs. $10^3/T$ y $\ln \frac{T^{7/4}}{\beta_T A} \left(\frac{d\Delta\rho}{d\rho^{1/2}} \right)$ vs. $10^3/T$.

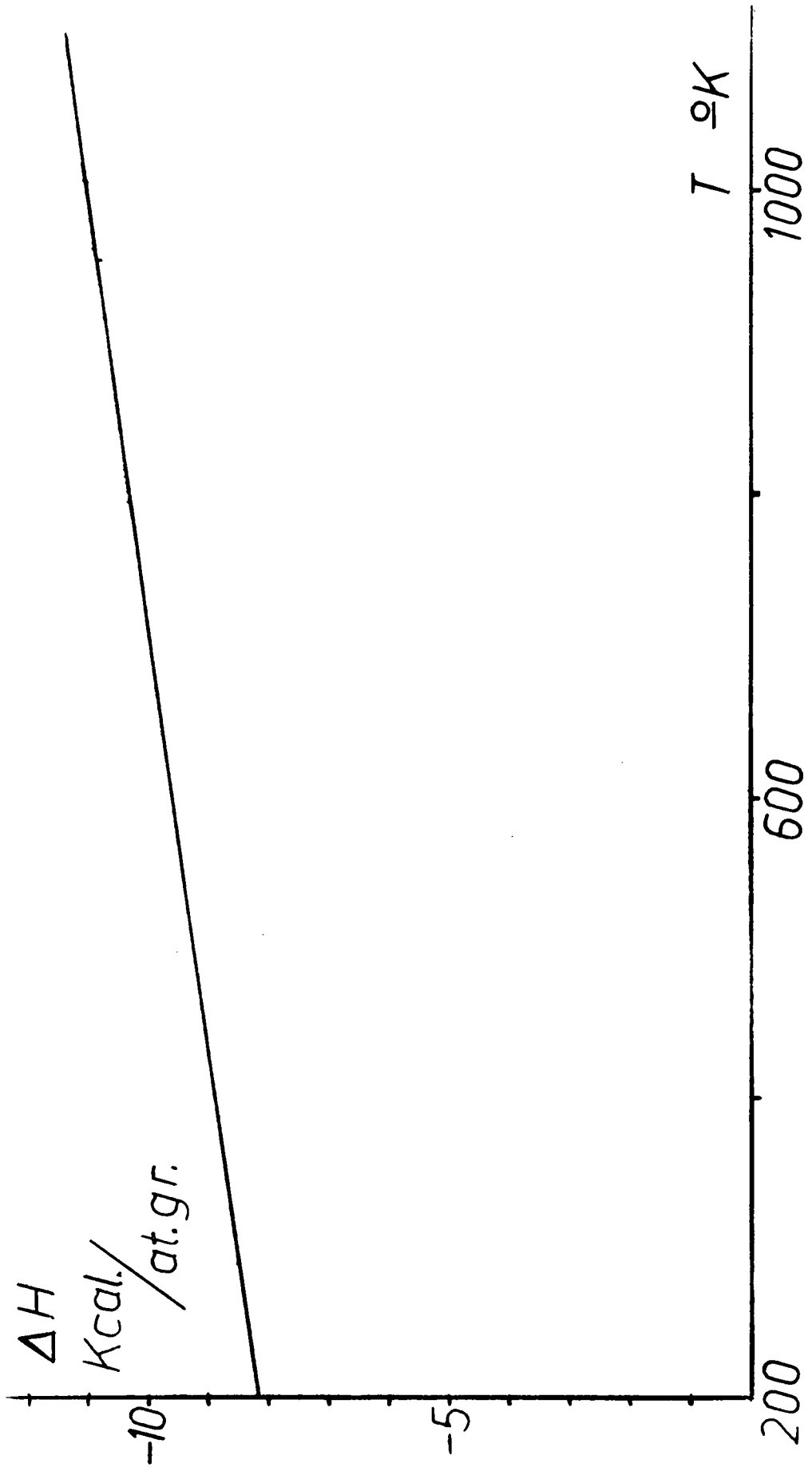


Figura IV - 3. Gráfico de ΔH en función de la temperatura, como resultado de aplicar el modelo de Rex B. McLellan a los datos de Wallace y colaboradores y a los del presente trabajo.

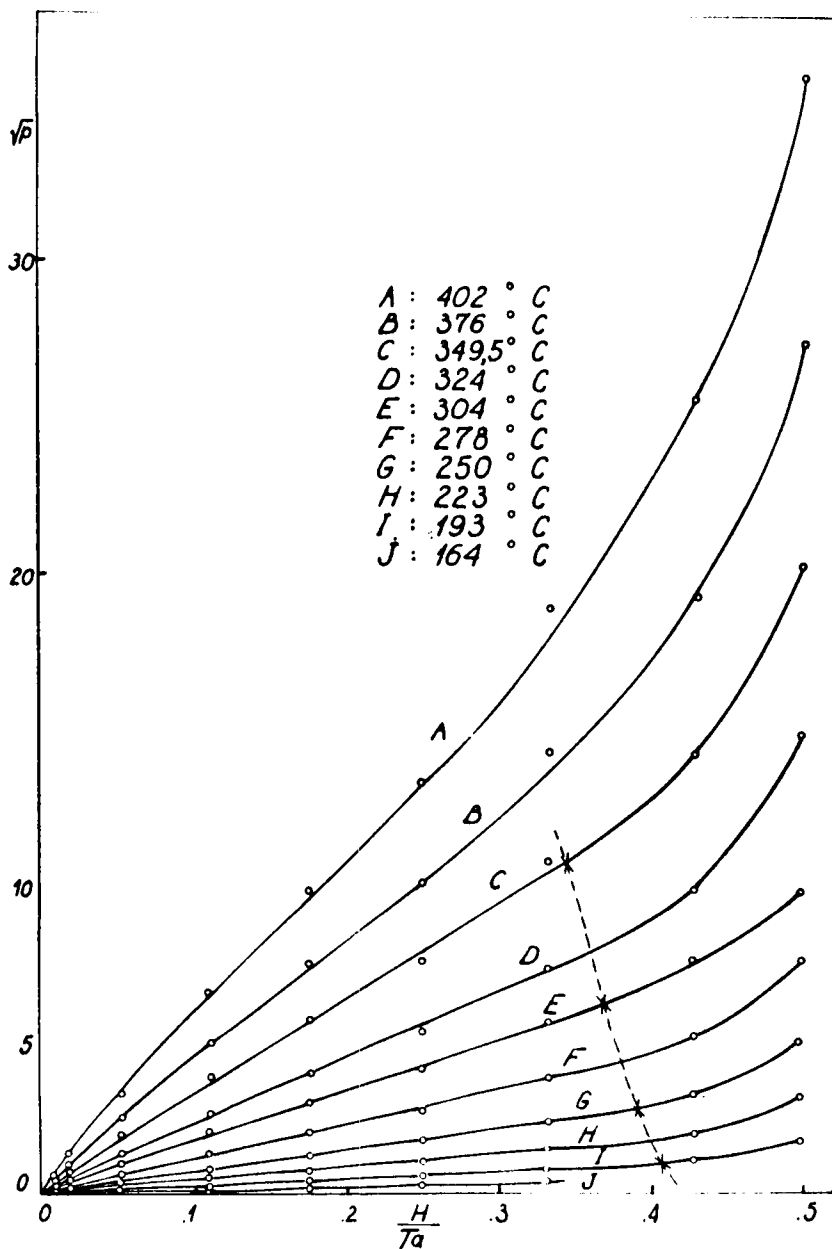


Figura IV - 4. Datos de $\sqrt{p_f}$ vs. concentración de hidrógeno a diferentes temperaturas, obtenidos de : P.Kofstad, W.E.Wallace y L.J.Hyvönen.

$$\left(\bar{S}_{\text{H O}}^{\text{v}} \right) = (0, 51 \pm 0, 20)k \quad \text{y} \quad \left(\bar{S}_{\text{H T}}^{\text{v}} \right) = (-0, 18 \pm 0, 20)k \quad (\text{IV-6})$$

que son muy pequeñas comparadas con los resultados obtenidos por McLellan²⁰. La diferencia entre el subíndice O y el subíndice T depende de la hipótesis que se haya hecho para realizar el cálculo de si los átomos ocupan posiciones octaédricas (O) o tetraédricas (T).

IV - 4 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE MATTHIESSEN

A partir de los resultados dados en la experiencia, se puede graficar:

$$\ln \frac{T^{7/4}}{\beta_T A} \left(\frac{d \Delta \rho}{d p^{1/2}} \right) \text{ vs. } 1/T \quad (\text{IV-7})$$

teniendo en cuenta entonces, que $\Delta \rho = k_M \theta$ (regla de Matthiessen), la diferencia con la curva correspondiente a la ecuación IV-5 es $-\ln k$ en ordenadas para cualquier temperatura, mientras que la pendiente permanece invariable.

Esto significa que, si la regla de Matthiessen se cumple, las rectas de la ecuación IV-5 y IV-7, deben ser paralelas y su distancia está directamente relacionada con la constante k .

Es inmediato que esa regla se cumple para el sistema tantalio-hidrógeno en la fase α , como puede observarse en la fig. IV - 2. El valor de la constante obtenida es:

$$k = 61,4 \pm 3 \mu\Omega \text{cm}/\text{H}/T_a \quad (\text{IV-8})$$

En las ecuaciones IV-5 y IV-7 se tomó la derivada en lugar del cociente, con el objeto de eliminar la parte de la curva a pequeñas concentraciones, donde como se sabe, de los datos obtenidos por P. Kofstad, W. E. Wallace y D. J. Hyvönen¹¹, la ley de Sieverts no se cumple.

IV - 5 INTERPRETACION DE DETERMINACIONES DIRECTAS REALIZADAS
EN EL SISTEMA TANTALIO HIDROGENO

Dado que en la literatura existen estudios cinéticos realizados en el sistema que nos ocupa, es de interés probar las fórmulas desarrolladas en el capítulo II, especialmente las ecuaciones II - 108 y II - 110, con los datos publicados por M. W. Mallet y B. G. Koehl.¹³

M. W. Mallet y B. G. Koehl¹³ usaron las fórmulas desarrolladas por A. J. Hock y F. A. Meunier¹⁹ para interpretar sus resultados, fórmulas que se pueden obtener de las ecuaciones II - 108 cuando $X_{1,0} \rightarrow \infty$ (pag. 43) que es lo mismo que $\tau \rightarrow \infty$ para un D finito; esto significa que la superficie es completamente permeable y la absorción pasa a ser controlada totalmente por difusión, siendo éste el caso resuelto por Hock y Meunier.

Es importante notar que en ellas no se consideraba la posibilidad de la existencia de un proceso en la superficie. Por esta razón, es interesante tomar las determinaciones hechas por Mallet y Koehl e interpretarlas con la ecuación II - 108.

13

El cálculo se realizó de la siguiente forma: los autores cal

culan de la pendiente de la curva, para tiempos grandes, el coeficiente de di fusión; como esta recta extrapolada al origen, no pasa por el punto por el que teóricamente debería hacerlo, interpretaron que ello se debía a una no saturación de la superficie y publicaron el tiempo que tardaba la misma en saturarse, de la siguiente forma: la curva (A A₂) fig. IV - 6, corresponde a la solución de A.J.Hock y F.A. Meunier,¹⁹ que para tiempos grandes se aproxima a una recta (A₁ A) con ordenada al origen -y₀. Los resultados de M.W. Mallet y B.G.Koehl¹³ corresponden a curvas del tipo (B₂ B), variando el coeficiente de difusión en las curvas teóricas (A A₂) es posible encontrar una recta (A₁ A) que pasando por -y₀ sea paralela a la recta (B₁ B) de los datos experimentales para tiempos grandes y que pasa por y₁. Dada la discrepancia entre la teoría y la experiencia, los autores llamaron a X_t al tiempo que tarda en saturarse la superficie y publicaron el D de la curva teórica (A₂ A) paralela a (B₂ B) para tiempos grandes.

Teniendo en cuenta las dimensiones de la probeta utilizada y las características del sistema, la difusión en el proceso controlante para tiempos grandes; entonces, siempre es posible trazar una paralela a (B₁ B) que pase por -y₀. La curva (A₂ A) debería coincidir con la experimental si la superficie alcanzara la concentración de equilibrio instantáneamente en t = 0.

IV -5.1 VALORES DE α Y D OBTENIDOS

Relacionando las ecuaciones II-3 (cilindro finito) con el valor de X_t, se despeja α ; llamando P a la pendiente de la recta (B₁ B) :

$$y_1 + y_0 = P X_t \quad (IV-10)$$

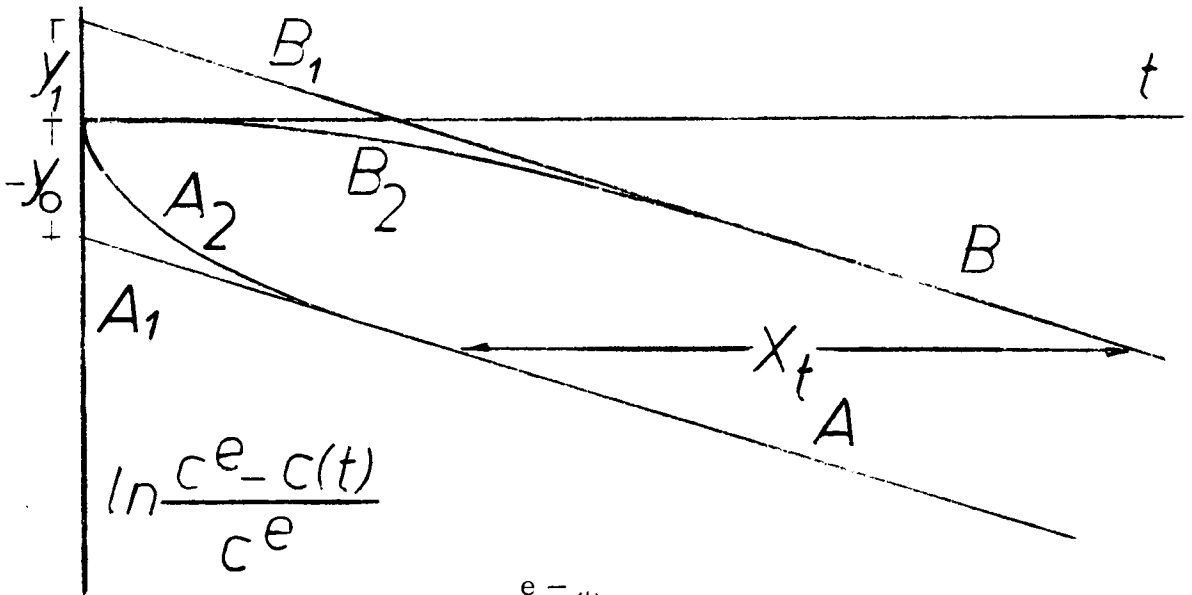


Figura IV - 6. Gráfico de $\ln \frac{c^e - c(t)}{c^e}$ vs. t . En el caso de difusión pura en un cilindro infinito (A_2A) y la $\frac{c^e - c(t)}{c^e}$ aproximación a una recta para tiempos grandes (A_1A). Cuando la superficie controla en parte la cinética de absorción (B_2B) y la aproximación a una recta para tiempos grandes (B_1B). Las ordenadas al origen de las rectas respectivas son $-y_0$ e y_1 ; X_t es el tiempo que según M. W. Mallett y B. G. Koehl tarda en cubrirse la superficie.

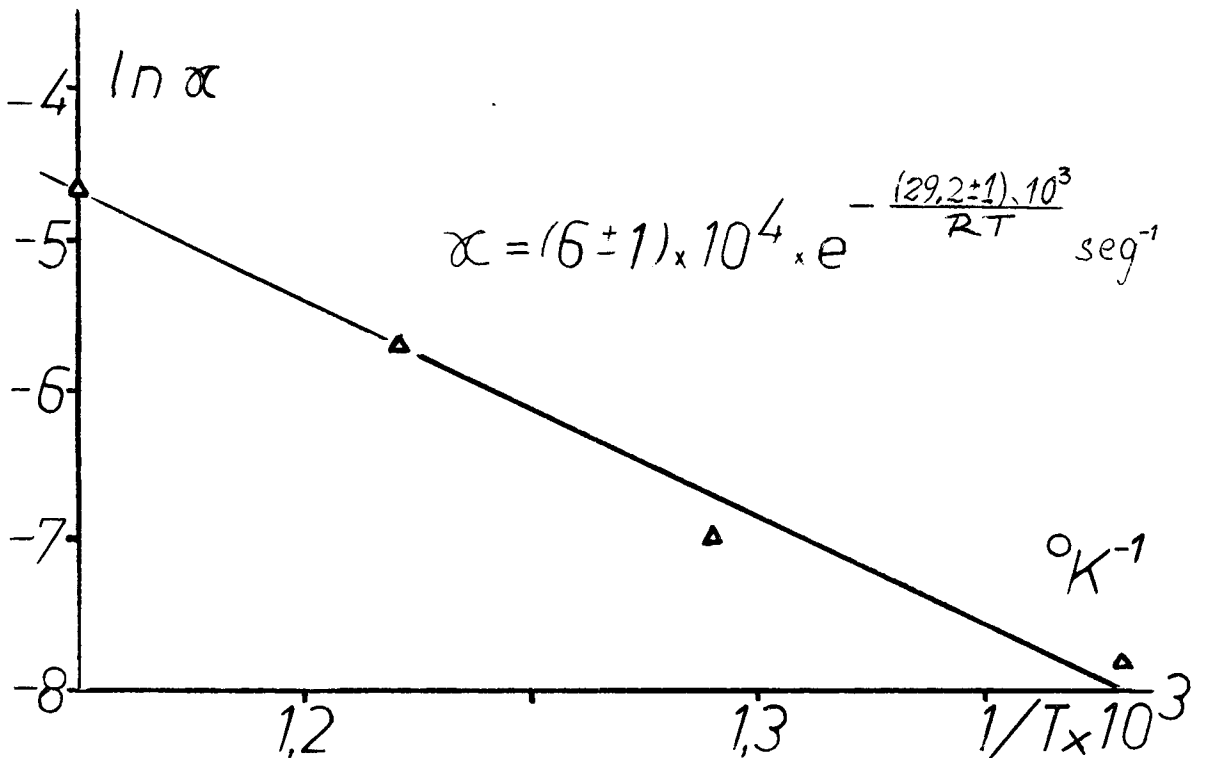


Figura IV - 7. Gráfico de $\ln \alpha$ vs. $1/T$, calculados a partir de los datos de Mallett y Koehl de X_t correspondientes a $0,1 H/Ta$, e interpretados según el modelo para determinaciones directas desarrollado en II para el caso de un cilindro finito. Cuadro de valores en el Apéndice XVI . -

Teniendo en cuenta la ecuación II-108, se escribe:

$$y_1 + y_0 = \frac{D}{a^2} \left(\beta_1^2 + \frac{\pi^2 l^2}{4} \right) X_t \quad (\text{IV-11})$$

y dado que y_0 es dato:

$$y_0 = \ln \frac{32}{\pi^2 \beta_1^2} \quad (\text{IV-12})$$

entonces es posible conocer la ordenada al origen:

$$y_1 = \ln \frac{1}{1 - \frac{D}{a^2 \alpha} \left(\beta_1^2 + \frac{\pi^2 l^2}{4} \right)} \quad (\text{IV-13})$$

donde la única incógnita es α , obteniendo también $X_{1,0}^2$, tabla Ap.XVI .-

Usando la fig. II - 8 se estima entonces, cuales de aquellos valores determinados por M.W. Mallet y B.G. Koehl¹³, estaban afectados de un gran error debido a la contaminación de la superficie. De esta forma, se seleccionaron los datos experimentales correspondientes a valores de α grandes para cada concentración.

IV - 5.2 DEPENDENCIA DE α Y D CON LA TEMPERATURA

De igual forma que con el coeficiente de difusión, se puede expresar :

$$\alpha = \alpha_0 \exp (-\Delta E/RT) \quad (\text{IV-14})$$

Es evidente la dificultad para la obtención experimental de la energía de activación para atravesar la superficie, respecto de la energía de activación para la difusión, desde que es más fácil establecer condiciones similares para distintas experiencias en el interior de un sólido, que en su superficie. Y tanto más dificultoso aún, si la superficie de dicho sólido cambia notablemente sus propiedades, cuando pequeñas cantidades de aire toman

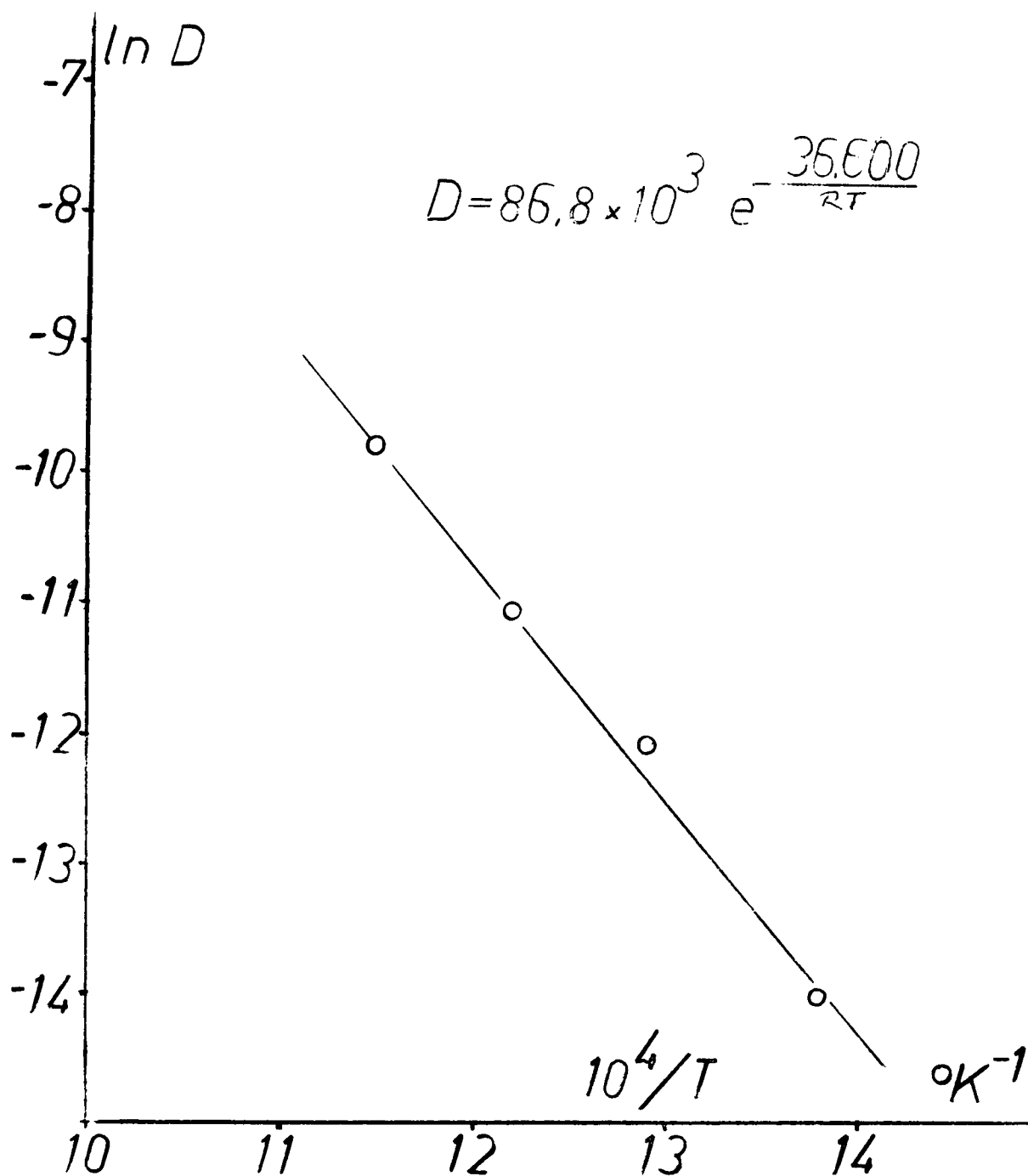


Figura IV - 8. Gráfico de $\ln D$ vs. $1/T$, correspondientes a los datos obtenidos por Mallett y Koehl para 0,1 H/Ta, donde solamente se han tenido en cuenta aquellos valores de D que según el análisis desarrollado en II estaban menos afectados de error como consecuencia de una menor contaminación superficial.

contacto con ella. Por estas razones es de esperar un error muy grande en la determinación de la energía de activación para los datos del presente trabajo. Por ellos se calculó ΔE de la experiencia de Mallet y Koehl¹³ pues ésta se obtuvo en condiciones de superficie suficientemente contaminada, como para que su permeabilidad variara durante la experiencia. Ap. XVI y fig. IV-7.

Con los datos de D del párrafo anterior se calcula la energía de activación para difusión, teniendo solamente en cuenta aquellos valores donde la superficie enmascara menos los resultados, fig. IV-8.

IV - 6 VARIACION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DEL TANTALIO EN FUNCION DEL TIEMPO PROVOCADA POR UN ESCALON DE LA PRESION EN EL TIEMPO

Durante el proceso descrito en IV -1, se registró la variación de resistencia eléctrica en función del tiempo y se obtuvieron curvas del tipo de la fig. IV-9a, correspondientes a un aumento de presión y IV-9b a una disminución de presión, ambas a temperaturas constantes dentro de la zona de fase - α .

Las curvas tomadas en condiciones idénticas a las anteriores, pero que corresponden a la nueva fase, se pueden apreciar en la fig. IV-1

Por razones discutidas posteriormente, las curvas cinéticas de la nueva fase no han sido estudiadas de modo sistemático, pero sí, se ha tratado de explicar su característica general.

En relación a las curvas cinéticas de la fase - α se las ha analizado con el modelo desarrollado en II. Los cálculos se realizaron toman-

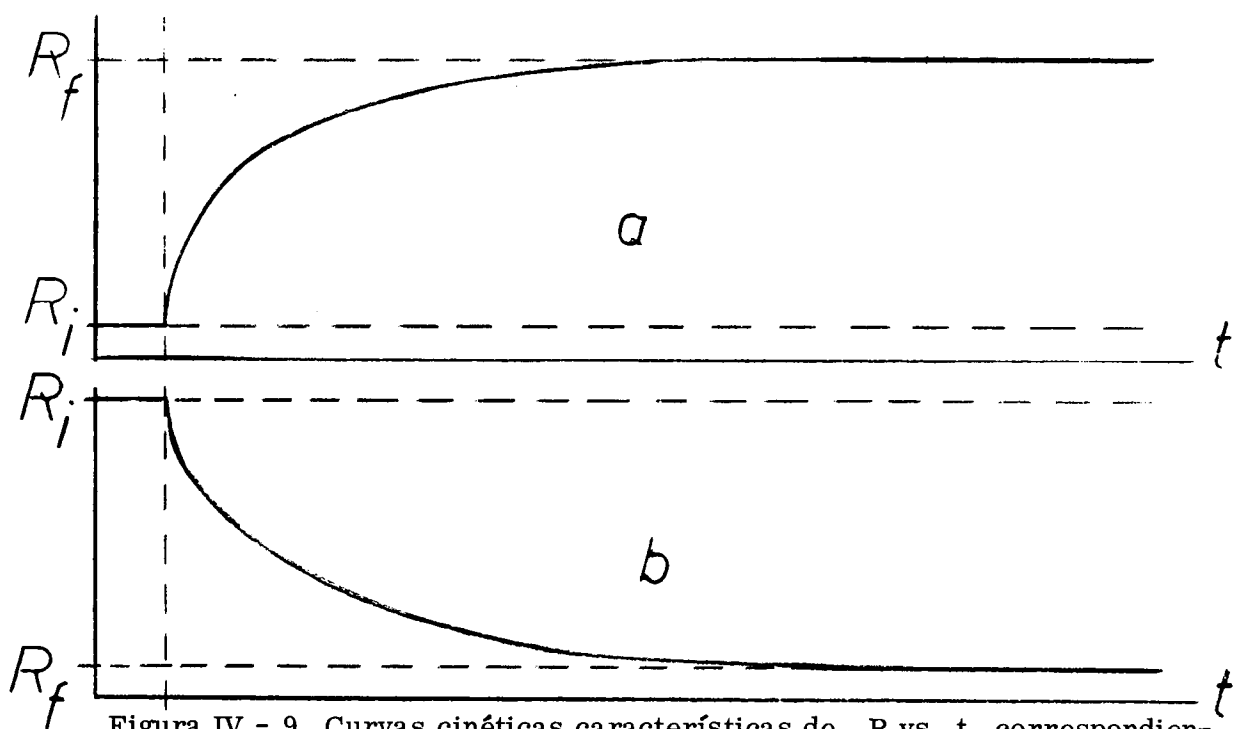


Figura IV - 9. Curvas cinéticas características de R vs. t , correspondientes : (a) aumento de presión (absorción).

(b) disminución de presión (desorción).

Ambas en la fase- α del sistema tantalio-hidrógeno.

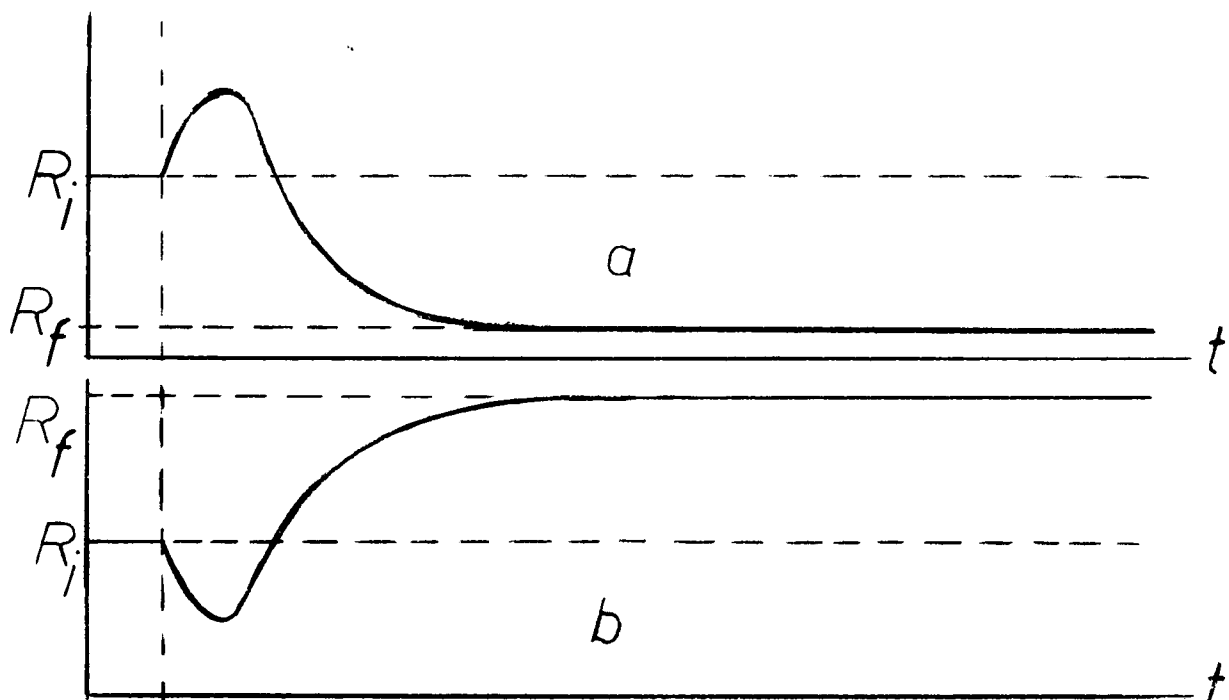


Figura IV - 10. Curvas cinéticas características de R vs. t , correspondientes: (a) aumento de presión (absorción).

(b) disminución de presión (desorción).

Ambas en la fase- β del sistema tantalio-hidrógeno.

do como base el comportamiento de la función $\ln R^*(t)$, fig. IV - 11.

Dado que, por motivos intrínsecos del sistema tantalio-hidrógeno o por la manera en que se diseñó la experiencia, la función antes mencionada, tiene en general ordenada al origen distinta de cero. Por lo tanto, teniendo en cuenta el análisis efectuado en II, se procedió a la determinación de los parámetros de la función antes mencionada, considerando los puntos de la curva que corresponden a $R^*(t) \leq \frac{1}{2}$.

Los detalles son descriptos en el próximo párrafo.

IV-6.1 METODO DE CALCULO EMPLEADO EN LA DETERMINACION DE α

Y D

Como surge del análisis hecho en II, todos los posibles procesos ahí estudiados, se reducen con mayor o menor error a la obtención de una recta al graficar $\ln R^*(t)$ vs t . Para $t > t$ dado. Por consiguiente el método de cálculo se basa en la determinación por cuadrados mínimos de la pendiente de la recta y su ordenada al origen con la restricción planteada en IV-6 el valor límite de la desigualdad, fue representado en la fig. 11-7.

Puesto que los valores de las ordenadas son: $Y_i = \ln y_i$ donde la magnitud medida y_i se ve afectada por un error constante independiente del valor de y_i , al calcular el valor de Y_i y su error, depende de la magnitud de y_i , por eso fue necesario usar un método de cuadrados mínimos con peso.

Las fórmulas²² se enumeran a continuación:

$$U(x) = b_0 + b_1 x$$

$$b_0 = \left(- \sum_{n=1}^N w_i x_i \sum_{n=1}^N w_i x_i y_i + \sum_{n=1}^N w_i x_i^2 \sum_{n=1}^N w_i y_i \right) / D$$

$$b_1 = \left(\sum_{n=1}^N w_i \sum_{n=1}^N w_i x_i y_i - \sum_{n=1}^N w_i x_i \sum_{n=1}^N w_i y_i \right) / D$$

$$D = \sum_{n=1}^N w_i \sum_{n=1}^N w_i x_i^2 - \left(\sum_{n=1}^N w_i x_i \right)^2$$

$$S^2 = \frac{\sum_{n=1}^N w_i (y_i - \bar{y})^2 - b_1^2 \sum_{n=1}^N w_i (x_i - \bar{x})^2}{n-2}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N w_i x_i}{\sum_{n=1}^N w_i} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{n=1}^N w_i y_i}{\sum_{n=1}^N w_i}$$

Donde w_i es el peso. Cuando $y_i = \ln b_i = b_0 + b_1 x_i$ y la variable b_i y la x_i , son las que se determinan experimentalmente con error constante: entonces $w_i = w_{b_i} b_i^2$.

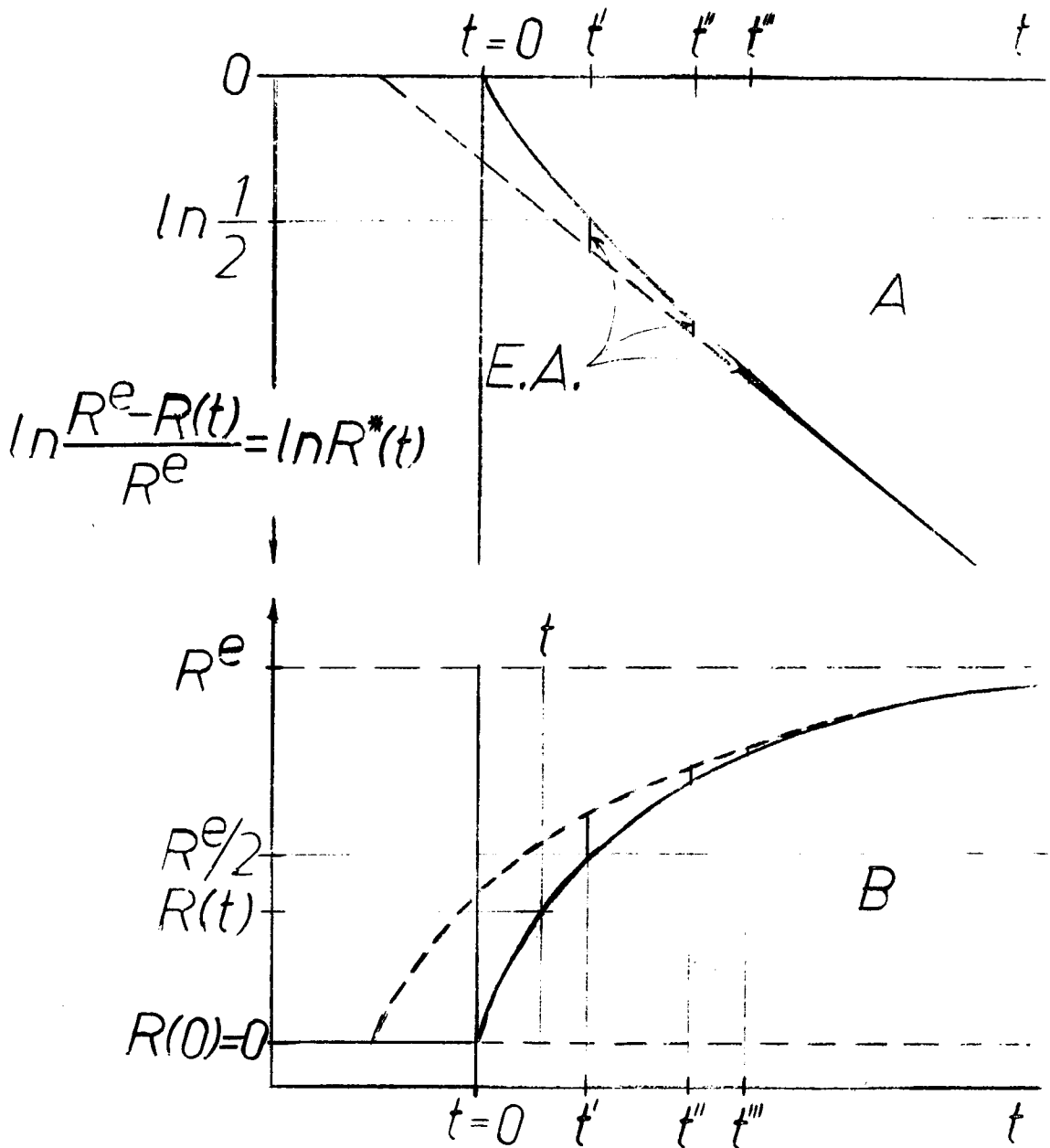


Figura IV - 11. Curvas típicas en el caso de absorción (B, línea llena) cuando se determina el aumento de resistencia eléctrica en función de tiempo en un alambre de longitud infinita. B, línea cortada: aproximación por una exponencial para tiempos grandes. En el gráfico A se representan las mismas curvas anteriores, donde en las ordenadas se ha colocado el $\ln R^*(t)$, de esta forma la pendiente de la curva para tiempos grandes está directamente relacionada con D o con χ , según lo expuesto en II.

IV - 6. 2 DEPENDENCIA DE D CON LA TEMPERATURA

Con el método de cálculo descrito en el párrafo anterior, se han obtenido los valores del coeficiente de difusión que figuran en el Apéndice XVII

Como se pretende interpretar estos datos en base a las fórmulas desarrolladas en II, se han promediado todos los coeficientes de difusión que corresponden a una misma temperatura y a diferentes concentraciones, dado que en dichos desarrollos, siempre se ha supuesto que $D \neq D(C_H)$. Se ha hecho sí, distinción entre los coeficientes de difusión en el proceso de absorción (D_{ab}) y en el de desorción (D_{des}) por entenderse que estos pueden ser distintos.

Durante el proceso de absorción en el que se han determinado los D_{ab} , el tantalio había sido degasado a muy alta temperatura y enfriado lentamente, mientras que antes de la determinación de los D_{des} , en la probeta se había formado fase β , siendo muy probable que las condiciones para la difusión de hidrógeno hayan variado.

De la misma forma empleada en IV-5.2, se han encontrado los valores de los parámetros D_0 y E_D que mejor ajustan los puntos experimentales, fig. IV-12 y IV-13.

IV - 6.3 DEPENDENCIA DE α CON LA CANTIDAD DE HIDROGENO QUE ATRAVESA LA SUPERFICIE.

Con los resultados obtenidos en IV-6.1 en los que respecta a la variable α , es posible encontrar un comportamiento general de variación de α , con la cantidad de hidrógeno que atravesó la superficie.

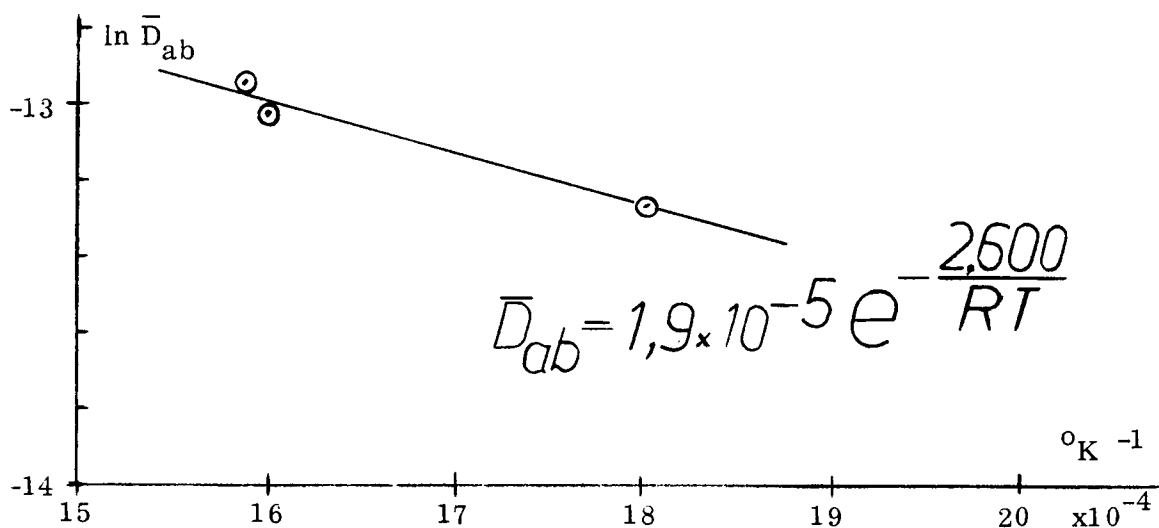


Figura IV - 12 . Gráfico del coeficiente de difusión promedio durante el proceso de absorción, \bar{D}_{ab} , en función de $1/T$, según la tabla de valores del Apéndice XVII -

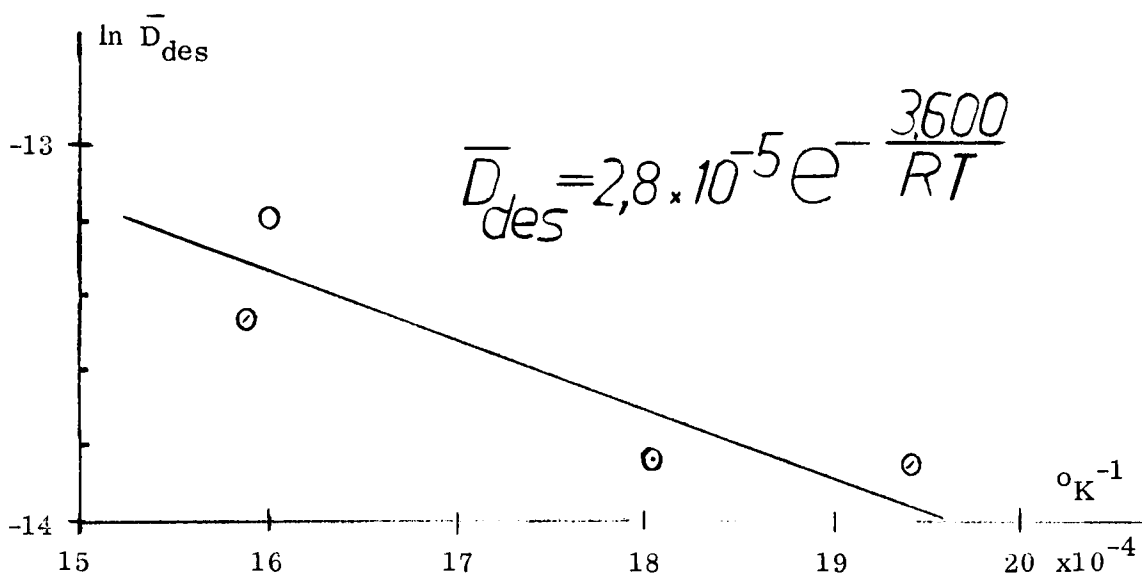


Figura IV-13. Gráfico del coeficiente de difusión promedio durante el proceso de desorción, \bar{D}_{des} , en función de $1/T$, según la tabla de valores del Apéndice XVII. -

Como fue demostrado, en la fase $-\alpha$, el hidrógeno absorbido es proporcional al incremento total de resistencia eléctrica y por lo tanto, a la cantidad de hidrógeno que atravesó la superficie. Si se supone que la contaminación de dicha superficie depende del hidrógeno que pasó a través de ella en el proceso de absorción, α deberá disminuir a medida que el incremento de resistencia total aumenta, como se puede apreciar en la figura IV-14. Durante el proceso de desorción, también el hidrógeno que pasa a través de la superficie es proporcional al módulo del decremento de resistencia eléctrica que, sumado al anterior, es proporcional a la cantidad total de hidrógeno que pasó a través de la superficie y que es la variable graficada en las abscisas de la figura IV-14. Este último razonamiento es válido si se desprecia el hidrógeno que se absorbió y que se desabsorbió en fase $-\beta$; que esto puede ser hecho, resulta de la figura IV-4.

Si la hipótesis de la contaminación superficial es correcta y si ésta se produce cada vez que se incorpora hidrógeno a la cámara de reacción, en el proceso de desorción la contaminación debería ser casi nula, como puede observarse en la figura IV-4 para valores de $\Delta R > 0,45$ y que corresponden al proceso de desorción.

Aparentemente el efecto de la temperatura es menos importante que el de contaminación y como consecuencia de esto, es imposible establecer una relación $\alpha = \alpha(T)$.

También en la figura IV-4 se observa la imposibilidad de reproducir, con el presente equipo, estados superficiales iniciales igualmente contaminados, dado que los mismos, pueden variar de $0,9$ a $0,5 \text{seg}^{-1}$ y que

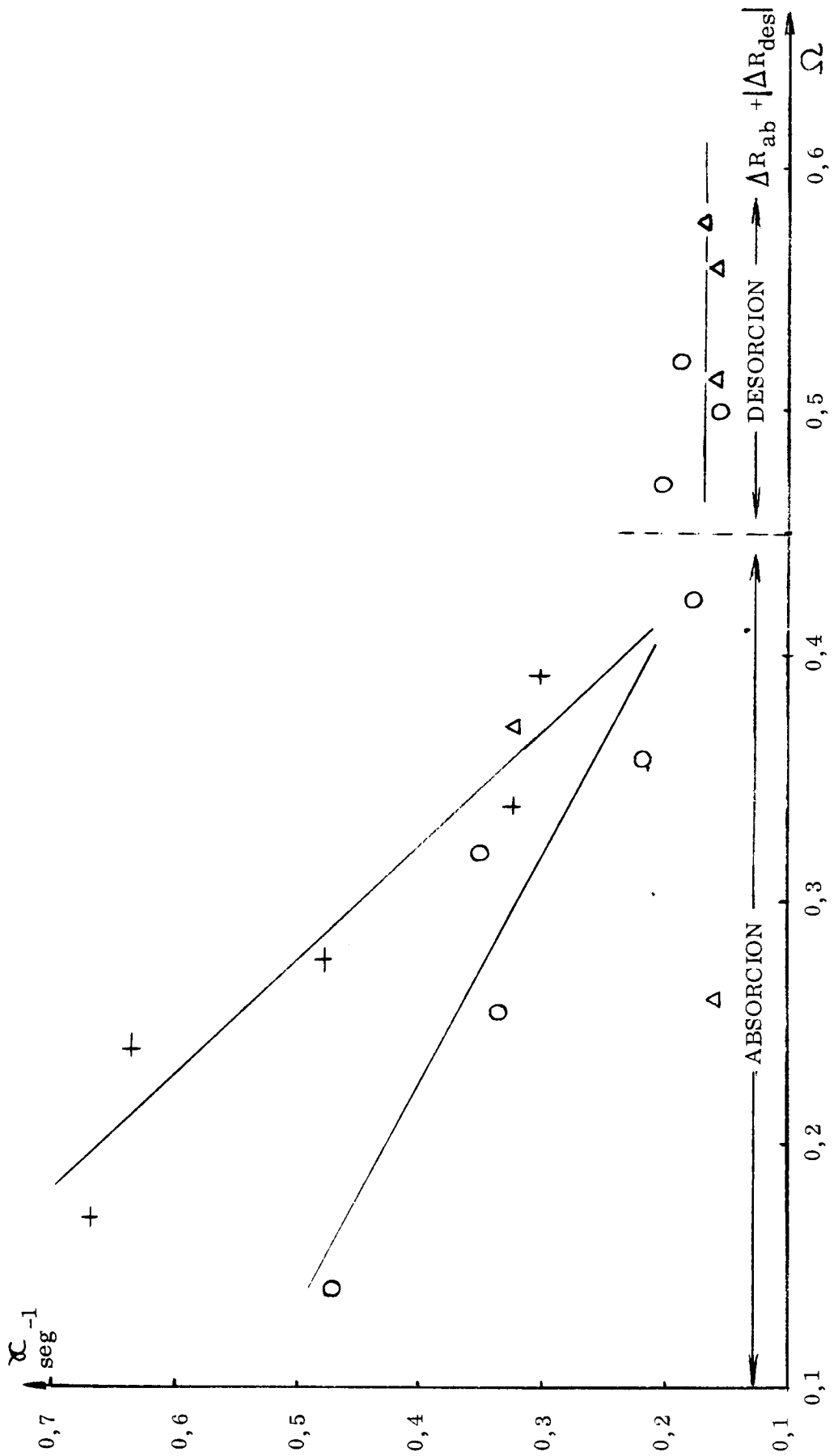


Figura IV-14. Gráfico de κ en función de $\Delta R_{ab} + |\Delta R_{des}|$ de acuerdo a lo expuesto en IV-6.3. Las tablas de valores correspondientes se encuentran en el Apéndice XVII. -

tienden luego a un valor constante de aproximadamente $0,17 \text{ seg}^{-1}$, ligado con la máxima contaminación en las condiciones en las que se ha trabajado.

El valor asintótico $0,17 \text{ seg}^{-1}$ depende de las condiciones experimentales del equipo utilizado y marca la máxima contaminación posible para el mismo. En la experiencia realizada por Mallett y Koehl¹³ Apéndice XVI esta cantidad varía entre 4×10^{-4} y 10^{-2} seg^{-1} , dependiendo más de la temperatura que del hidrógeno acumulado en el equipo; este comportamiento podía indicar que para esas condiciones experimentales, la contaminación introducida por el hidrógeno eran mínimas frente al estado superficial inicial de la probeta, estado que permanecía constante durante todo el desarrollo de la experiencia. Bajo estas últimas hipótesis, es posible entender la diferencia de resultado y la dependencia con la temperatura de τ calculada de los datos obtenidos de los autores¹³ mencionados. Figura IV-7.

IV - 7 CINETICAS DE ABSORCION Y DESORCION SEGUIDAS CON LA RESISTENCIA ELECTRICA EN LA FASE- β

En la figura IV-15 pueden verse los distintos tipos de cinéticas pertenecientes a la variación de resistencia eléctrica en la nueva fase (fase $-\beta$) a medida que al presión, o lo que es lo mismo, la concentración de hidrógeno aumenta

Según estos resultados la fase $-\beta$ tiene una resistividad eléctrica menor que la de la fase $-\alpha$.

En la figura IV-15 A, se ha representado una cinética característica de la fase $-\alpha$, donde se supone que el estado final alcanzado corresponde al límite de solubilidad de dicha fase.

Ante un nuevo aumento de presión, la cinética (figura IV-15 B), comienza como si fuera una de la fase $-\alpha$, para luego disminuir bruscamente, lo que indicaría la formación de núcleos de la fase $-\beta$. Si se vuelve a aumentar la presión de hidrógeno, (figura IV-15 C), la cinética comienza como una de la fase $-\alpha$, para después decaer antes que la B a valores que están por debajo de la resistencia inicial, lo que indicaría que es necesaria una sobresaturación de la fase $-\alpha$ para que la fase $-\beta$ continúe creciendo, como consecuencia de que los núcleos de la fase $-\beta$, faltos de interconexión, necesitan crecer a expensas de la fase $-\alpha$. Cinéticas del tipo C se repiten cada vez que se aumenta la presión en los que ζ disminuye y ΔR aumenta hasta alcanzar una presión en que $\zeta = 0$ y ΔR continúa aumentando a cada aumento de presión (concentración), figura D. Este último efecto puede interpretarse como que todos los núcleos están conectados entre sí y su crecimiento ya no depende del hidrógeno suministrado por la fase $-\alpha$.

Estas cinéticas no han podido ser estudiadas en forma cuantitativa como las de la fase $-\alpha$, pues en este caso la resistencia eléctrica de la fase $-\beta$ pura no fue determinada.

El resto de las cinéticas, cuando la presión se sigue incrementando son similares a la D a medida que la fase $-\beta$ continúa aumentando E.

IV - 8 CALCULO DE LAS ECUACIONES DESARROLLADAS EN II- 4.

Con el objeto de determinar que las cinéticas obtenidas experimentalmente, no corresponden a un proceso netamente controlado por la superficie, en que el calor desprendido durante la reacción afecta de forma

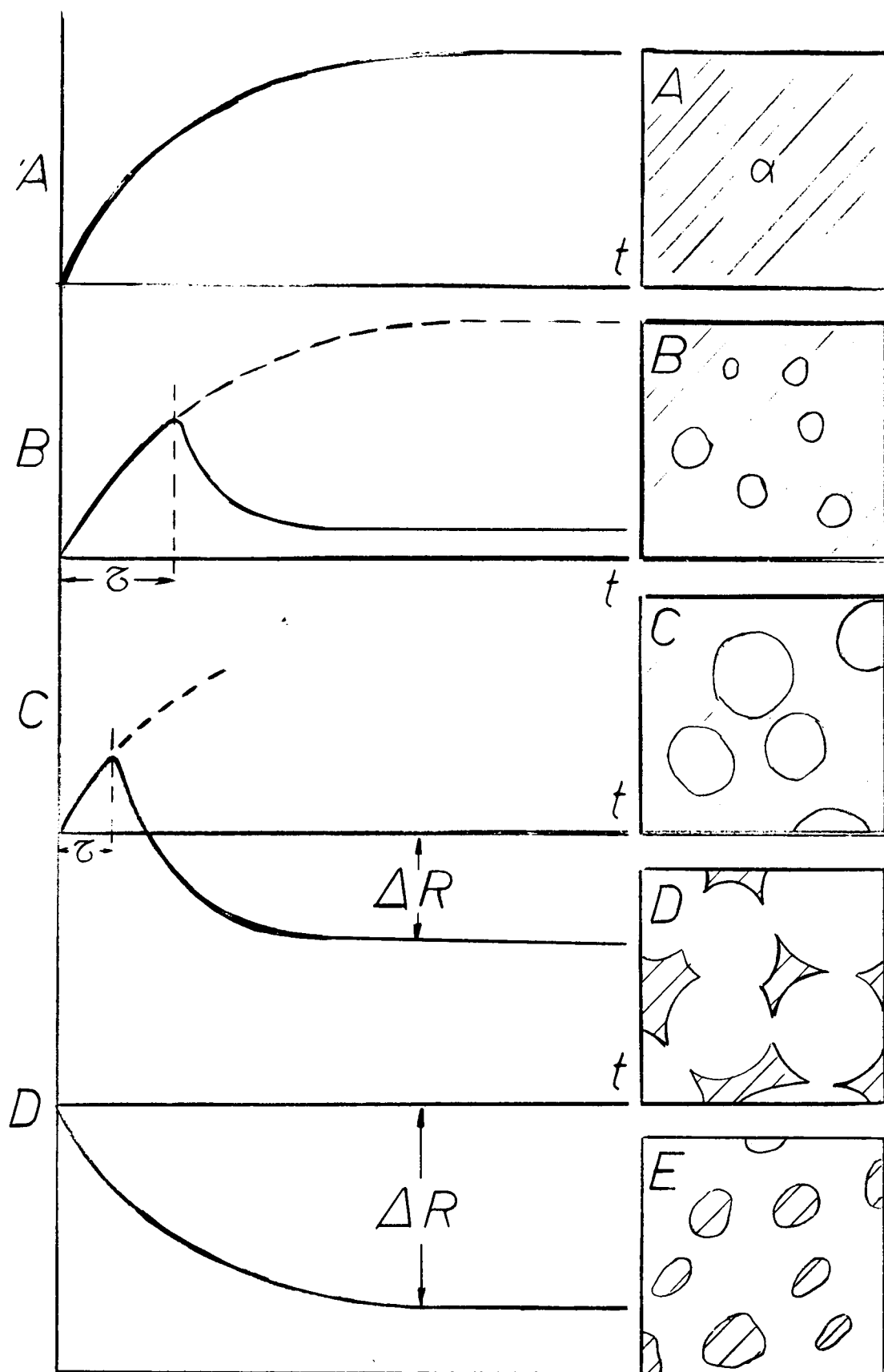


Figura IV-15. Resistencia en función del tiempo. Comportamiento general de las cinéticas de absorción. A, en la fase- α sobre el límite de solubilidad de dicha fase. D, durante el crecimiento de la fase- β . B y C, estadios intermedios. -

tal a la resistencia total, que se confundirían con un proceso controlado en parte por difusión, fueron efectuados los cálculos planteados en II- 4.

Con algunas de las cinéticas del presente trabajo se determinó P_o/P_{∞} , es decir, el miembro izquierdo de la ecuación II-120, mientras que el miembro derecho puede calcularse en su totalidad a partir de constantes conocidas o datos de la experiencia.

El Apéndice XVIII resume los resultados obtenidos, mostrando que no existe ninguna relación entre el modelo propuesto y la experiencia. De esta forma queda descartada la posibilidad de un control superficial donde el calor desprendido daría como resultado ordenadas al origen negativas de la misma forma que el modelo desarrollado en II-2.3.

V DISCUSION Y CONCLUSIONES

A continuación se detallan las discusiones y conclusiones ha
bidas respecto de:

V - 1 EQUILIBRIO DEL SISTEMA TANTALIO HIDROGENO

Es necesario puntualizar que ha sido posible demostrar la validez de la regla de Mathiessen para concentraciones intermedias, como también, calcular la constante k_M , que relaciona la cantidad de hidrógeno disuelto con el incremento de la resistividad eléctrica.

Con referencia a otras cantidades determinadas, es importante notar, la coincidencia de la entalpía de solución con los datos obtenidos por otros autores^{11,12}.

Para concentraciones mayores que 0,35 H/Ta, aparecería una nueva fase.

Finalmente es necesario notar que la ley de Sieverts ($C_H \sim p^{1/2}$) según se aprecia en la fig. IV-2 y como señalan otros autores^{11,13,14} se cumple en el sistema tantalio hidrógeno.

V - 2 LA RESISTENCIA ELECTRICA COMO MEDIO DETECTOR

Se ha comprobado que la resistencia eléctrica es un buen medio para el estudio de las cinéticas de absorción y desorción de hidrógeno en tantalio en la fase - α . (hasta 0,35 H/Ta). Esto se debe a las siguientes razones:

- a) La tendencia general, en el estudio gas-metal, es propender a la disminución de posibles contaminaciones, fundamentalmente de otros gases, por ello

es necesaria la utilización de técnicas de ultra-alto-vacío, las que son de aplicación problemática aún, en equipos volumétricos.

La resistencia eléctrica obvia la construcción de un equipo volumétrico, debido a que, como se demostró en IV - 4, el incremento de resistencia eléctrica es proporcional a la cantidad de hidrógeno en solución, entonces la construcción de equipos de ultra-alto-vacío, se facilita con la aplicación de técnicas resistométricas.

b) Como consecuencia de la utilización de sistemas de ultra-alto-vacío, la contaminación superficial es cada vez menor, por ende, las cinéticas de absorción y desorción se hacen cada vez más y más rápidas. En estos casos el estudio mediante la resistencia eléctrica, es el único que permite seguir la cinética, en contraposición con técnicas gravimétricas y volumétricas (IV-6) que sólo pueden determinar el estado inicial y final del sistema.

c) El montaje para realizar determinaciones resistométricas, puede ser simultáneamente usado para degasar la probeta a muy altas temperaturas, por pasaje de corriente eléctrica.

El inconveniente fundamental de la utilización de la resistencia eléctrica, reside en que es un método indirecto de determinación y esto dificulta la interpretación de los resultados, sumado a la necesidad de una calibración previa. Para el sistema estudiado en esta oportunidad,

$$\Delta R_H = k \frac{C}{M} + \Delta R_0$$

la relación es lineal, lo que ha disminuído los inconvenientes.

V - 3 COEFICIENTE DE DIFUSION

Los resultados obtenidos de la energía de activación para di fusión en experiencias de absorción y desorción son similares si se tiene en cuenta el error experimental cometido, como puede observarse en el Apéndice XV, con lo que se concluye que la transformación de fase no afecta al coefi ciente de difusión en la fase transformada (fase $-\alpha$).

Comparando la energía de activación con la de otros autores se ve que la menor energía de activación fue determinada por experiencias de Resonancia Magnética Nuclear¹⁵, experiencia que no se ve afectada por la existencia de impurezas.

Es de importancia señalar que este trabajo ha arrojado la menor energía de activación en experiencias de absorción y desorción de hidrógeno en tantalio salvo las determinaciones hechas por NMR.

La proximidad entre E_D del presente, en el que se ha puesto énfasis en la pureza de los componentes y el medido por NMR indica que las impurezas son las responsables de la diversidad de valores de E_D , desde 33 a 1,6 Kcal/mol, que diferentes autores han publicado^{13, 15, 21}. Se concluye que a medida que las técnicas experimentales mejoran, el valor de E_D disminuye aproximándose al valor de 1,6 Kcal/mol.

Las experiencias de NMR no se ven afectadas por la existencia de impurezas, debido a que en ellas se mide D_O y E_D para protones que se encuentran en equilibrio $\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$ y por lo tanto la probabilidad de que un protón debe atravesar una barrera $E_I > E_D$ impuesta por una impureza, es casi cero.

Mientras que en experiencia donde $\frac{\partial c_u}{\partial x} \neq 0$ como la realizada en este trabajo, el protón recorre gran parte de la muestra y entonces esa probabilidad no es nula y por supuesto depende fuertemente de la concentración de impurezas, por lo tanto se corre el riesgo de medir E'_I .

A la luz de estas conclusiones se hace necesaria la creación de un modelo que dé cuenta de la influencia que tienen pequeñas cantidades de impurezas gaseosas, sobre la difusión de hidrógeno en tantalio.

V - 4 MODELO ELEGIDO PARA LA INTERPRETACION DE LAS CINÉTICAS

Las ecuaciones desarrolladas en II, han dado una idea general del comportamiento de las soluciones para los diferentes casos planteados. A partir de ellas se ha podido interpretar las cinéticas del presente trabajo y las del trabajo de Mallet y Koehl¹³.

V - 5 CONTAMINACION SUPERFICIAL

La variación de la permeabilidad superficial del tantalio con la cantidad de hidrógeno incorporado al equipo, muestra la afinidad del tantalio para captar impurezas gaseosas y así inhibir la absorción de hidrógeno.

Este hecho imposibilitó la medición de la energía de activación para atravesar la superficie E_c , pues fue imposible repetir para todas las temperaturas las mismas condiciones de contaminación superficial.

Por otra parte, se mostró que la contaminación superficial aumenta cada vez que se incorpora hidrógeno a la cámara de reacción, mientras que permanece constante (fig. IV-14) cuando el hidrógeno se extrae.

Esto puede deberse a dos razones: a la pureza del hidrógeno

incorporado o a su impurificación dentro de la cámara de reacción. La segunda parece ser la más razonable como consecuencia de que el hidrógeno desplaza gases adsorbidos de las paredes internas del equipo. Si este desplazamiento aumenta con la presión de hidrógeno, la presión parcial de las impurezas aumentará, empeorando, por ende, el estado superficial de la probeta con la presión de hidrógeno.

Cuando se extrae el hidrógeno de la cámara de reacción, no ocurre lo mismo puesto que, el proceso antes descrito, no es reversible pues las impurezas permanecen en la superficie del tantalio, dando como resultado una contaminación constante en función de la presión.

También pudo evaluarse, mediante el modelo desarrollado en II, la permeabilidad superficial de las probetas utilizadas por Mallet y Koehl a partir de los datos que ellos publicaron (fig. IV-7). 13

Se debe destacar, que el por ellos llamado "tiempo que tarda la superficie en saturarse" (pag. 81), no tiene sentido físico, porque a las presiones de trabajo, la superficie de la probeta se satura en tiempos del orden del micro y nano segundo. Aquí se concluye que la variable adecuada para estimar la permeabilidad superficial es τ (IV-5). Además se pudo calcular la energía de activación para trasponer la superficie (fig. IV-7).

SUGERENCIAS

a) Con el agregado al equipo de un espectrómetro de masas para gases residuales, puede estudiarse cuantitativamente por técnicas de "flash" el degasado a muy altas temperaturas, tanto de impurezas gaseosas

en el sólido como de impurezas en la superficie y de esta forma poder interpretar las curvas de degasado de la fig. III-10.

b) Con respecto al modelo elegido para interpretar las cinéticas es necesario calcular la solución general $y = \ln R^*(t)$ en función de los parámetros t , X y D , con la ayuda de una computadora que realice, para cada X y D , un cálculo de cuadrados mínimos para los y_i y los correspondientes t_i comenzando por un $t_n = t$ (máximo adecuadamente elegido) y agregando sucesivamente t_{n-1} , t_{n-2} ... hasta que el error de la pendiente sobrepase un valor determinado previamente E ; entonces se pueden dibujar las fig. II-6, II-7 y II-8.

De esta manera, si el modelo elegido coincide con la realidad experimental, la confrontación de los datos obtenidos con la computadora (pendiente y ordenada al origen) será perfecta.

Lo anteriormente expuesto, surge como una necesidad real desde que los cálculos del Capítulo II, conducen a la obtención de la recta asintota, que no debe coincidir con la recta calculada por cuadrados mínimos de la curva real.

Este trabajo fue hecho en primera aproximación, suponiendo que dichas rectas coinciden.

VI BIBLIOGRAFIA

- 1) S. Dushman "Scientific Foundations of vacuum technique", 2da. edición, 376(1962)
- 2) F. London, Z. Phys., 63, 245(1930); Z. Phys. Chem., 11B, 222(1930).
- 3) Matthiessen y Vogt, Ann. d. Phys. u. Chem., 19, 122(1864).
- 4) E. Gebhardt y H. D. Seghezzi, Z. Metallkunde, 48, 430(1957).
- 5) E. Gebhardt y R. Rothenbacher, Z. Metallkunde, 54, 443(1963).
- 6) D. J. van Doijen y J. D. Fast, Acta Metallurgica, 11, 211(1963).
- 7) P. Wright, Proc. Phys. Soc. London, A63, 727(1950).
- 8) A. Sieverts y H. Brüning, Z. Phys. Chem, 174, 365(1935).
- 9) G. L. Miller "Tantalum and Niobium", Butterworths Scientific Publ., Londres (1959).
- 10) W. von Bolton, Z. Elektrochem, 11(1905) 45.
- 11) P. Kofstad, W. E. Wallace y L. J. Hyvönen, 81, 1959, 5015.
- 12) M. W. Mallett y B. G. Koehl, 109, 1962, 611. J. Electrochem Soc.
- 13) M. W. Mallett y B. G. Koehl, 109, 1962, 968. J. Elect. Soc.
- 14) J. C. Di Primio, Tesis Doctoral. U. N. de La Plata (1965).
- 15) B. Pedersen, T. Krogdahl y O. E. Stokkeland, J. of Chemical Physics, 42, 1965 72.
- 16) A. Sieverts y H. Brüning, Z. Phys. Chem., 174, 1935, 365.
- 17) R. M. Barrer "Diffusion in and Through solids", Cambridge University Press 1961, pág.
- 18) H. S. Carslaw y J. C. Jaeger. "Conduction of Heat in Solids" Oxford University Press 1959, pag30.
- 19) A. J. Hock y F. A. Meunier, Acta Met., 2 (1954). 214.

- 20) R. Mc. Lellan. Trans. of. the Met. Soc. of Aime, 230, 1964, 1468.
- 21) Yu. A. Klyachko, L. L. Kumin y S. N. Federov. Proc. of the Commission on Analytical Chemistry, vol. 15 (Moscow Acad. Sci. USSR Press 1951), según cita "Analysis of Gases in Metals" de Z. M. Turovtswa y L. L. Kunin, Consultants Bureau, New York 1961, Tabla 6, pag 25.
- 22) F. Dymont y D. Fainstein, Informe interno Cnea.
- 23) L. A. Boschi y E. A. García. The Rev. of. Sc. Inst., 38, 1967, 1610.
- 24) L. A. Boschi y C. A. Pampillo. The Rev. of. Sc. Inst., 38, 1967, 116.
- 25) G. Ehrlich. Report No. 63-RL-(3377M), General Electric Research Laboratory.

Apéndice I

Tablas correspondientes a las ecuaciones (II - 13) y (II - 14)

k_1	$\frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e}$	$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t)}{c^e}$	E. A.	Error porcentual
5	0,701	-0,3558	0,1823	51,0%
10	0,596	-0,5185	0,0953	18,0%
20	0,506	-0,6809	0,0488	7,2%
40	0,430	-0,8432	0,024	2,9%

Apéndice II

Partiendo de la fórmula (3) pag. 498 de "Theory of Bessel

Function" Watson.

$$J_0(z) = \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{z^2}{\beta_n^2}\right) \quad \text{A-II-1}$$

donde los β_n son $J_0(\beta_n)=0$; si se calcula:

$$-\frac{d}{dz} \log J_0(z) = 2z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - z^2} \quad \text{A-II-2}$$

y también

$$-\frac{d}{dz} \log J_0(z) = \frac{J_1(z)}{J_0(z)} \quad \text{A-II-3}$$

por lo tanto

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - z^2} = \frac{1}{2z} \frac{J_1(z)}{J_0(z)} \quad \text{A-II-4}$$

en el caso límite

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{2z} \frac{J_1(z)}{J_0(z)} = \frac{1}{4} \quad \text{A-II-5}$$

entonces:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} = \frac{1}{4} \quad \text{A-II-6}$$

Apéndice III

Cuadro de valores correspondientes a las ecuaciones (II-35)

y (II-36)

X	k_2	$\frac{c^e - \bar{c}(t_2)}{c^e}$	$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t_2)}{c^e}$	E.A.
0,5	5	1,12	0,107	0,223
	10	1,08	0,079	0,105
	20	1,05	0,050	0,051
	40	1,03	0,022	0,028
	80	1,01	0,007	0,012
1	5	1,27	0,237	0,223
	10	1,10	0,092	0,105
	20	1,05	0,053	0,051
	40	0,82	-0,198	0,028
	80	0,71	-0,342	0,012
1,5	5	1,11	0,105	0,223
	10	0,72	-0,335	0,105
	20	0,46	-0,776	0,051
	40	0,30	-1,217	0,028
	80	0,19	-1,658	0,012
2	5	0,22	-1,524	0,223
	10	0,05	-3,079	0,105
	20	0,01	-4,626	0,051
	40	0,002	-6,190	0,028
	80	0,000	-7,745	0,012

Apéndice IV

Tabla de valores correspondiente a las ecuaciones (II-40) y

(II-41).

X	k_3	$\ln \frac{c^e - \bar{c}(t_3)}{c^e}$	$\frac{c^e - \bar{c}(t_3)}{c^e}$	E. A.
10	5	-0,36889	0,692	0,182
	10	-0,53036	0,589	0,095
	20	-0,69272	0,500	0,049
	40	-0,85555	0,425	0,024
	80	-1,01792	0,361	0,019
7	5	-0,42910	0,651	0,182
	10	-0,59200	0,553	0,095
	20	-0,75411	0,470	0,049
	40	-0,90711	0,404	0,024
	80	-1,07885	0,340	0,019
13	5	-0,36062	0,697	0,182
	10	-0,52299	0,593	0,095
	20	-0,68484	0,504	0,049
	40	-0,84721	0,429	0,024
	80	-1,00984	0,364	0,019
32	5	-0,35600	0,700	0,182
	10	-0,51764	0,596	0,095
	20	-0,68061	0,506	0,049
	40	-0,84298	0,430	0,024
	80	-1,00595	0,366	0,019

Apéndice V

Cuadro de valores correspondiente a las ecuaciones (II-45)

y (II-46).

X	k_4	$\ln \frac{c^e - c(t_4)}{c^e}$	$\frac{c^e - c(t_4)}{c^e}$	E. A.
2,92	10,4	-1,768	0,173	0,1
	21	-4,559	0,010	0,05
	111	-8,063	0,000	0,01
3,44	10,4	-0,878	0,415	0,1
	21	-1,550	0,212	0,05
	111	-3,141	0,043	0,01
3,69	10,4	-0,053	0,948	0,1
	21	-0,463	0,629	0,05
	111	-1,435	0,238	0,01
4,48	10,4	-0,060	0,941	0,1
	21	-0,342	0,710	0,05
	111	-1,017	0,362	0,01
5,00	10,4	-0,648	0,523	0,1
	21	-0,859	0,424	0,05
	111	-1,360	0,256	0,01

Apéndice VI

La ecuación (II-50) puede escribirse así :

$$\exp(Dt_5(\beta_2^2 - \beta_1^2)/a^2) = k_5 (\beta_1^2/\beta_2^2) (Dt_5(\beta_2^2 - \beta_1^2)/a^2 - (\beta_1^2/\beta_2^2)) \quad (\text{A-VI-1})$$

Entonces es necesario resolver la ecuación siguiente:

$$\exp(H) = k_5 (\beta_1^2/\beta_2^2) (H - (\beta_1^2/\beta_2^2)) \quad (\text{A-VI-2})$$

donde:

$$D \beta_1^2 t_5 / a^2 = H \beta_1^2 / (\beta_2^2 - \beta_1^2) \quad (\text{A-VI-3})$$

con lo que es posible calcular

$$\ln \frac{c^{e-c(t_5)}}{c^e} = \ln \frac{4 \beta_2^2}{\beta_1^2 (\beta_2^2 - \beta_1^2)} - \frac{D}{a^2} \beta_1^2 t_5 \quad (\text{A-VI-4})$$

Tabla de valores para las ecuaciones (II-51) , (A-VI-2) y

(A-VI-4).

k_5	E. A.	$\ln \frac{c^{e-c(t_5)}}{c^e}$	$\frac{c^{e-c(t_5)}}{c^e}$	H
20	0,049	-2,0178	0,133	1,86
80	0,01	-4,2278	0,015	4,07

Apéndice VII

Apartir de la ecuación (II-66) se puede calcular el error de

I:

$$\Delta I = \frac{2 a^2}{\beta_1^2 k^2} \quad (\text{A-VII-1})$$

y el valor en $t=t_7$

$$I = \frac{a^2}{2} \left(1 + \frac{4}{\beta_1^2 k_7} \right) \quad (\text{A-VII-2})$$

de ésta y de la ecuación (II-63)

$$\ln R^*(t_7) = \frac{4}{\beta_1^2 k + 4} \quad (\text{A-VII-3})$$

el error de (A-VII-3) está dado por:

$$\Delta \ln R^*(t_7) = \frac{a^2 \Delta I}{2 I (2 I - a^2)} \quad (\text{A-VII-4})$$

entonces

$$E.A. = \Delta \ln R^*(t_7) = \frac{\beta_1^2}{2(\beta_1^2 k + 4)} \quad (\text{A-VII-5})$$

En la tabla siguiente se resumen los valores de (A-VII-3) y (A-VII-5) para algunos valores de k_7 .

k_7	$\ln R^*(t_7)$	$R^*(t_7)$	E. A.
4	0,1475	1,15	0,1
10	0,0647	1,07	0,05
40	0,0170	1,02	0,01

Apéndice VII (Continuación)

Tablas correspondientes a las ecuaciones (II-70) y (II-71),
(II-100) y (II-101), (II-105) y (II-107).

$k_8 = k_{11} = k_{13}$	$\ln R^*(t_8)$	$R^*(t_8)$	E. A.
10,4	-2,343	0,096	0,1
21	-3,097	0,048	0,05
111	-4,711	0,009	0,01

Apéndice VIII

Para evaluar el error en II - 79 en el intervalo de $0 < X < \beta_1$ de forma tal que cuando $X \rightarrow 0$ el error tienda a cero para obtener así el caso tratado en II-2.1 es la siguiente: la ecuación II-79 para X muy cercanos a cero los términos $\exp(-DX^2t/a^2) = \exp(-\alpha t)$ y $\exp(-2DX^2t/a^2) = \exp(-2\alpha t)$ determinarían una serie de potencias fácilmente calculable hasta el término anterior en que $nX^2 \geq \beta_1^2$ donde entonces se consideraría el término en $\exp(-D\beta_1^2t/a^2)$ como error, El inconveniente reside en la fórmula :

$$\int_0^a r dr \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\beta_1^2/a)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 - X^2} \right)^m = G(m)$$

que no es posible calcularla ni acotarla para todo valor de m . Para $m = 1$:

$$G(1) = a^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 - X^2} = a^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 - X^2} \leq a^2 \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2}$$

Para $m = 2$ (Ap. XI):

$$G(2) = \frac{a^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n^2}{(\beta_n^2 - X^2)^2} \leq \frac{a^2}{2} \frac{\beta_1^4}{(\beta_1^2 - X^2)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2}$$

entonces: $G(1) = a^2 \beta_1^2 / 4(\beta_1^2 - X^2)$ y $G(2) = a^2 \beta_1^4 / 8(\beta_1^2 - X^2)^2$ para $m \geq 3$ no

ha sido posible acotar G . Con el objeto de completar las curvas en los gráficos se ha tomado $G(m) = (a^2/2) \left(\beta_1^2 / (\beta_1^2 - X^2) \right)^m$ de esta forma se ha construido el término complementario en II-80; pero es necesario tener en cuenta que solo tiene valor para $X \geq \beta_1/\sqrt{3}$.

Apéndice IX

Cuadro de valores correspondientes a las ecuaciones (II-86)

y (II-92).

n	X	k_9	$\ln R^*(t_9)$	$R^*(t_9)$	E. A.
1	2	0,346	-2,6687	0,07	0,1
		0,431	-3,148	0,043	0,05
		0,704	-4,261	0,014	0,01
2	1,544	0,565	-1,089	0,336	0,1
		0,659	-1,333	0,263	0,05
		1,12	-1,897	0,15	0,01
3	1,3	0,756	-0,630	0,533	0,1
		0,927	-0,793	0,453	0,05
		1,50	-1,170	0,331	0,01
5	1,029	1,14	-0,295	0,744	0,1
		1,42	-0,390	0,677	0,05
		2,37	-0,610	0,544	0,01
10	0,749	1,65	-0,111	0,895	0,1
		1,95	-0,164	0,849	0,05
		2,85	-0,287	0,751	0,01
16	0,59	2,48	-0,044	0,957	0,1
		3,12	-0,073	0,93	0,05
		5,30	-0,140	0,869	0,01
70	0,286	5,67	-0,001	1	0,1
		7,54	-0,004	0,996	0,05
		14,8	-0,017	0,983	0,01

Para valores de $X < 1,4$, ver aclaración Apéndice VIII. -

Apendice X

Tabla de valores correspondientes a las ecuaciones (II-97)

y la (II-102) en $t = t_{10}$.

X	k_{10}	$\ln R^*(t_{10})$	$R^*(t_{10})$	E. A.
2,65	3,33	-3,338	0,036	0,1
	6,66	-6,58	0,002	0,05
	33,33	-14,08	0	0,01
2,9	3,33	-1,032	0,356	0,1
	6,66	-2,558	0,078	0,05
	33,33	-6,099	0,002	0,01
3,15	3,33	-0,419	0,658	0,1
	6,66	-1,387	0,25	0,05
	33,33	-3,635	0,027	0,01

Tabla de valores correspondientes a las ecuaciones (II-104) y

(II-106).

k_{12}	$\ln R^*(t_{12})$	$R^*(t_{12})$	E. A.
4	-1,3863	0,25	0,1
9	-2,2073	0,11	0,05
49	-3,9120	0,02	0,01

Apendice XI

De "Theory of Bessel Function" Watson, pag. 152. form. 4:

$$\frac{z^2}{4} (J_0^2(z) + J_1^2(z)) = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) J_{2n+1}^2(z) \quad (\text{A-XI-1})$$

y también del párrafo 5.51 del mismo libro:

$$\frac{1}{2} \int_0^z z J_0^2(z) dz = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) J_{2n+1}^2(z) \quad (\text{A-XI-2})$$

es evidente que:

$$\int_0^z z J_0^2(z) dz = \frac{1}{2} z^2 (J_0^2(z) + J_1^2(z)) \quad (\text{A-XI-3})$$

la integral a resolver es :

$$\int_0^a r J_0^2\left(\beta_1 \frac{r}{a}\right) dr = \frac{a^2}{\beta_1^2} \int_0^{\beta_1} z J_0^2(z) dz \quad (\text{A-XI-4})$$

por lo tanto:

$$\int_0^a r J_0^2\left(\beta_1 \frac{r}{a}\right) dr = \frac{a^2}{2} J_1^2(\beta_1) \quad (\text{A-XI-5})$$

Apéndice XII

Cuadro de valores correspondientes a los gráficos de las

figuras II-3, II-6 y II-7.

X	Y ₁	Y ₃
0	0	0
0,22	0,010	0,010
0,42	0,020	0,030
0,60	0,049	0,062
0,80	0,086	0,113
1,00	0,140	0,191
1,20	0,215	0,285
1,40	0,315	0,412
1,60	0,445	0,582
1,80	0,642	0,820
2,00	0,948	1,176
2,20	1,522	1,813
2,30	2,134	2,460
2,40	5,153	5,518

X	Y ₂
2,5	2,226
2,6	1,567
2,7	1,209
2,8	0,971
2,9	0,793
3,0	0,663
4,0	0,077
4,33	0
5,0	-0,106
6,0	-0,194
10,0	-0,309
15,0	-0,342
20,0	-0,354
30,0	-0,362
∞	-0,368

$$Y_1 = \ln\left(\frac{2}{X} \frac{J_1(X)}{J_0(X)}\right)$$

$$Y_2 = \ln\left(\frac{4 X^2}{\beta_1^2 (X^2 - \beta_1^2)}\right)$$

$$Y_3 = \ln \frac{\beta_1^2}{\beta_1^2 - X^2}$$

Apéndice XIII

Tabla de valores correspondiente a la figura IV-1.

A($T=357^{\circ}\text{C}$)		C(291°C)		B(283°C)	
R	\sqrt{p}	R	\sqrt{p}	R	\sqrt{p}
0,096	0,7	0,220	2,28	0,454	12,12
0,141	2,3	0,260	2,82	0,454	10,00
0,208	4,3	0,371	4,36	0,414	3,99
0,255	5,6	0,405	5,63	0,287	2,60
0,320	7,7	0,440	9,10	0,228	2,10
0,372	10,0	0,441	11,79	0,183	2,00
0,406	12,3	0,445	14,49	0,165	1,80
0,425	14,5	E(230°C)		0,130	1,72
0,396	12,0	0,400	2,6	D(242°C)	
0,347	9,6	0,429	3,1	0,418	14,6
0,282	7,2	0,442	4,6	0,431	12,4
0,218	5,2	0,441	5,5	0,441	10,0
0,172	3,5	0,432	9,2	0,444	6,0
0,141	2,8	0,408	14,6	0,447	4,6
0,119	2,3			0,435	3,1
				0,409	2,5
				0,356	1,5
				0,301	0,8

Apéndice XIV

Cuadro de valores correspondiente a las ordenadas al origen de las ecuaciones (II-108) y (II-110).

X	$\ln \frac{1}{1 - X^2}$
0,2	0,039
0,4	0,174
0,6	0,916
0,8	1,609
0,9	2,303

X	$\ln \left(\frac{32}{\pi^2 \beta^2} \frac{X^2}{X^2 - 1} \right)$
1,1	1,173
1,2	0,604
1,4	0,136
1,7	-0,154
2,5	-0,405
3	-0,461
5	-0,538
10	-0,569
20	-0,576
∞	-0,578

Apéndice XV

Cuadro comparativo de los resultados obtenidos hasta el presente.

AUTORES	cm^2/seg	cal/mol	METODO
Mallett y 13 Koehl	$D_o(0,05) = 1560$ $D_o(0,10) = 1396$	$E_D(0,05) = 32.230 \pm 3.140$ $E_D(0,10) = 33.260 \pm 1370$	Volumétrico Volumétrico
Klyachko Kunin y ₂₁ Federov	$D_o = 3,39 \times 10^{-4}$	$E_D = 14.000$	Volumétrico
Pedersen ¹⁵	-----	$E_D = 1.600 \pm 600$	N M R.
El presente trabajo	$D_o(ab) = 1,9 \times 10^{-5}$ $D_o(des) = 2,8 \times 10^{-5}$	$E_D(ab) = 2.600 \pm 600$ $E_D(des) = 3.600 \pm 2.000$	Resistométrico Resistométrico

Apéndice XVI

Cuadro de valores de las figuras IV-7 y IV-8. -

X_t *	$D \times 10^6$ *	$\alpha \times 10^4$	$X_{1,0}$	T °C *	P Torr. *	$T^{-1} \times 10^3$ °K ⁻¹ *	-ln D	-ln α
2.600	0,803	4,1	8,4	450	99	1,38	14,1	7,80
1.300	5,77	9,5	2,71	500	211	1,29	12,1	6,96
350	16,	33,75	3,47	550	400	1,22	11,0	5,69
165	47,5	76,3	2,64	600	715	1,15	10,0	4,88
125	55,4	97,9	2,9	600	715	1,15	9,8	4,63

* Datos tomados de Mallett y Koehl .

Apéndice XVII

Cuadro de valores de las cinéticas obtenidas mediante las variaciones de resistencia eléctrica.

	$D \times 10^{-6}$ cm ² /seg	p_i Torr	p_f Torr	α seg ⁻¹	$\Delta R_{ab} + \Delta R_{des} $
Des.	1,29	6,25	2,25	0,214	0,356
	0,627	2,25	0,64	0,134	0,411
		T = 242 °C T ⁻¹ = 19,42 x 10 ⁻⁴ °K ⁻¹			
Ab.	0,93	5,2	8	0,159	0,260
	1,51	8	19,1	0,324	0,371
	0,87	10,70	6,8	0,159	0,514
Des.	0,86	6,8	4,4	0,158	0,559
	0,79	4,4	4	0,169	0,577
		T = 283 °C T ⁻¹ = 18,02 x 10 ⁻⁴ °K ⁻¹			
Ab.	2,19	4,1	8,9	0,669	0,170
	2,20	8,9	21,2	0,637	0,238
	2,26	21,2	32,4	0,476	0,277
	1,97	32,4	20,4	0,321	0,340
	1,78	20,4	8,8	0,303	0,392
		T = 352 °C T ⁻¹ = 16 x 10 ⁻⁴ °K ⁻¹			

(Continuación Apéndice XVII)

	$D \times 10^{-6}$ cm ² /seg	P_i Torr	P_f Torr	α seg ⁻¹	$ \Delta R_{ab} + \Delta R_{des} $
Ab.	2,92	0,5	5,3	0,469	0,141
	1,14	5,3	18,5	---	0,208
	2,37	18,5	31,4	0,336	0,255
	3,06	31,4	59,3	0,352	0,320
Des.	1,67	92,2	52	0,221	0,358
	1,31	52	27	0,176	0,422
	1,19	27	12,3	0,202	0,468
	1,33	12,3	7,8	0,156	0,499
	1,59	7,8	5,3	0,187	0,521

$T = 357 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T^{-1} = 15,87 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

Cuadro de valores que resume parte de los resultados anteriores, que corresponden a las figuras IV - 12 y IV - 13 .-

$\ln \bar{D}_{ab}$	$\ln \bar{D}_{des}$	T °C	T^{-1} °K ⁻¹
	-13,856	242	$19,42 \times 10^{-4}$
-13,266	-13,990	283	$18,02 \times 10^{-4}$
-13,023	-13,190	352	16×10^{-4}
-12,953	-13,465	357	$15,87 \times 10^{-4}$

Apéndice XVIII

Cuadro de valores obtenido según el cálculo indicado en el parágrafo IV-8 de las ecuaciones desarrolladas en II-4.-

P_0 seg ⁻¹	P_∞ seg ⁻¹	O_∞	Q	P_0/P_∞	$R_\infty - R_0$ Ω	R_∞ Ω
-0,182	-0,0206	-2,073	1,973	8,848	0,045	0,581
-0,135	-0,0276	-0,998	2,074	4,877	0,067	0,648
-0,1406	-0,0919	-0,055	2,177	1,530	0,047	0,695
-0,1475	-0,126	-0,152	2,281	1,175	0,065	0,760

$$Q = 1 - \frac{\alpha q n_0}{C_{Ta} n} (1-r)$$

INDICE

	p.
I INTRODUCCION	1
I-1 Reacciones gas metal	3
I-2 Sorción	3
I-2.1 Adsorción	4
I-2.1a Adsorción física	4
I-2.1b Adsorción química	7
I-3 Regla de Matthiessen	9
I-4 El sistema tantalio-hidrógeno, reseña bibliográfica	11
II ABSORCION POR UN CILINDRO INFINITO	19
II-1 Observación directa de la cinética	20
II-1.1 Absorción controlada por la difusión en volumen	20
II-1.2 Absorción controlada por la superficie del absorbente	22
II-1.3 La difusión en volumen y la superficie del absorbente controlan la cinética de absorción	24
II-2 Observación indirecta de la cinética de absorción	32
II-2.1 Absorción controlada por la difusión en volumen	35
II-2.2 Absorción controlada por la superficie del absorbente	36
II-2.3 La difusión en volumen y la superficie del absorbente controlan la cinética de absorción	37
II-3 Resumen	42
II-4 Observación resistométrica de la cinética controlada por la superficie del absorbente considerando el calor desprendido en el proceso	49

III	MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	53
III-1	Descripción del equipo	53
III-2	Tipo y montaje de la probeta usada	55
III-3	Pureza del tantalio y del hidrógeno usado	56
III-4	Circuito usado para el degasado y para la determinación de la resistencia eléctrica de la probeta de tantalio	59
III-5	Sistema para el degasado del equipo	59
III-6	Sistema de suministro automático de nitrógeno líquido	61
III-7	Manómetro para determinar la presión de hidrógeno	63
III-8	Preparación de la probeta	66
IV	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y METODOS DE CALCULO	&''
IV-1	Incrementos de resistencia correspondientes al equilibrio	71
IV-2	Cálculo de la entalpía de solución	73
IV-3	Determinación del exceso parcial de entropía	74
IV-4	Determinación de la constante de Matthiessen	78
IV-5	Interpretación de determinaciones directas realizadas en el sistema tantalio hidrógeno	79
IV-5.1	Valores de α y D obtenidos	81
IV-5.2	Dependencia de α y D con la temperatura	83
IV-6	Variación de la resistencia eléctrica del tantalio en función del tiempo provocada por un escalón de la presión en el tiempo	85

IV-6.1	Método de cálculo empleado en la determinación de α y D	87
IV-6.2	Dependencia de D con la temperatura	90
IV-6.3	Dependencia de α con la cantidad de hidrógeno que atravesó la superficie	90
IV-7	Cinéticas de absorción y desorción seguidas con la resistencia eléctrica en la fase	94
IV-8	Cálculo de las ecuaciones desarrolladas en II-4	95
V	DISCUSION Y CONCLUSIONES	99
V-1	Equilibrio del sistema tantalio hidrógeno	99
V-2	La resistencia eléctrica como medio detector	100
V-3	Coefficiente de difusión	101
V-4	Modelo elegido para la interpretación de la cinética	102
V-5	Contaminación superficial	103
VI	BIBLIOGRAFIA	105
APENDICES	I	107
	II	108
	III	109
	IV	110
	V	111
	VI	112
	VII	113
	VIII	115
	IX	116
	X	117
	XI	118

XII	119
XIII	120
XIV	121
XV	122
XVI	123
XVII	124
XVIII	126
INDICE	127

