

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

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO XXXI

Núm. 1-2



1976

## INDICE DE MATERIAS

J. R. MARTÍNEZ VERDUCH y A. ALVAREZ DOTÚ. — $\pi$ -Sistemas de Sylow de grupos finitos $\pi$ -resolubles ... .. .	5
<b>F</b>	
M. T. LOZANO. — Teoría $K$ para espacios localmente compactos.	9
R. CID y V. CAMARENA. — Formulación sistemática de la teoría de perturbaciones en el movimiento orbital ... .. .	17
R. CID y M. PALACIOS. — Paréntesis de Lagrange y ecuaciones de perturbación de un movimiento Kleperiano ... .. .	25
P. MARTÍNEZ y J. BARQUILLAS. — Polarización de transistores de efecto de campo: métodos gráficos ... .. .	35
P. MARTÍNEZ y J. BARQUILLAS. — Polarización de transistores de efecto de campo: modelos incrementales ... .. .	41
P. MARTÍNEZ, J. A. FERNÁNDEZ y R. ARDANUY. — Generador de variables digitales aleatorias de probabilidad controlable ... .. .	45
J. S. URIETA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — The intermolecular potential of $n$ -Alkane+Ar systems according to the kihara model with spherical cores ... .. .	51
J. SANTAFÉ, J. S. URIETA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — Segundos coeficientes del virial de gases puros (Ar, Kr y $F_2S$ ) a partir de medidas de compresibilidad y cálculo de parámetros moleculares ... .. .	63
R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. GARCÍA. — Pentafluorofenil-complejos de oro (I) y oro (III) con difosfinas ... .. .	77
P. ROYO y J. SANCHO. — Pentafluorofenil órgano complejos de Cobalto (III) con 7,7'-dimetilsalen ... .. .	85
J. L. AZNÁREZ ALDUÁN, J. R. CASTILLO SUÁREZ y J. F. CACHO PALOMAR. — Estudio de la dimetil-tricetón-trioxima y de sus aplicaciones analíticas ... .. .	91
A. MARTÍN e I. GRACIA. — Elementos Traza en aguas de estaciones termales del Norte de España ... .. .	101

# $\pi$ -SISTEMAS DE SYLOW DE GRUPOS FINITOS $\pi$ -RESOLUBLES

P O R

J. R. MARTÍNEZ VERDUCH

Departamento de Geometría y Topología, Facultad de Ciencias  
Universidad de Santander (España)

y

A. ALVAREZ DOTÚ

Departamento de Algebra y Fundamentos, Facultad de Ciencias  
Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

The aim of this work is to give a definition of Sylow  $\pi$ -system of a finite  $\pi$ -soluble group, which generalizes the well known concept of Sylow system in the soluble case. This definition maintains the 1-1 onto correspondence between Sylow  $\pi$ -systems and Sylow  $\pi$ -complements. In the second part of the paper we study some properties on the reduction of Sylow  $\pi$ -systems of a group  $G$  to its subgroups.

## 1. Notación y preliminares

Por  $\pi$  representamos un conjunto de números primos. Todos los grupos considerados se suponen finitos y  $\pi$ -resolubles. Por la teoría de Hall en tales grupos existen  $G_\sigma \in \text{Hall}_\sigma(G)$  y  $G_{\sigma'} \in \text{Hall}_{\sigma'}(G)$  para todo conjunto  $\sigma$  de números primos contenido en  $\pi$ , representando  $\sigma'$  el complementario de  $\sigma$  dentro del conjunto de todos los primos.

Un  $\pi$ -sistema de complementos de un grupo  $G$  (Cf. [3]) es un conjunto  $\mathcal{C}$  de  $p$ -complementos ( $p'$ -subgrupos de Hall) de  $G$ , uno para cada elemento  $p$  de  $\pi$ . Lo notaremos

$$\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\} \quad (S^p \in \text{Hall}_{p'}(G))$$

De la definición se sigue:

- 1.º Por ser  $\pi$  no vacío es siempre  $\mathcal{C}$  no vacío.
- 2.º Si  $\pi = \{p\}$  entonces  $S^p \in \text{Hall}_{p'}(G) = \text{Hall}_{p'}(G)$ .
- 3.º  $p \in \pi$  y  $p \mid |G|$ ,  $S^p = G$ .

En ([3]) se demuestra que dos  $\pi$ -sistemas de complementos de un mismo grupo  $G$  son conjugados. Además, dado un  $\pi$ -sistema de complementos  $\mathcal{C}$  de un grupo  $G$ ,  $\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\}$  y un subgrupo  $K$  normal en  $G$ , se verifica que

$$\begin{aligned} \mathcal{C} G/K &= \{S^p K/K \mid p \in \pi\} & \text{y} \\ \mathcal{C} \cap K &= \{S^p \cap K \mid p \in \pi\} \end{aligned}$$

son  $\pi$ -sistemas de complementos de  $G/K$  y  $K$  respectivamente.

## 2. $\pi$ -sistemas de Sylow

Para cada  $p$  en  $\pi$  consideramos el conjunto de números primos  $\sigma_p = p' \cap \pi$ .

(2.1) Definición

Dado un grupo  $G$ , llamaremos  $\pi$ -sistema de Sylow de  $G$  a un conjunto  $\mathcal{S}$  de subgrupos de  $G$  formado por un  $\pi'$ -subgrupo de Hall de  $G$ ,  $S_{\pi}$ , y para cada elemento  $p \in \pi$  un subgrupo  $S_p \in \text{Hall}_{\sigma_p'}(G)$  verificado

- 1)  $S_{\pi'} \leq S_p \quad \forall p \in \pi$
- 2)  $S_p S_q = S_q S_p \quad \forall p, q \in \pi$

Notación:  $\mathcal{S} = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$ .

(2.2) Teorema

Todo grupo  $G$  posee  $\pi$ -sistema de Sylow y son conjugados. Más todavía, existe una correspondencia biyectiva entre el conjunto de  $\pi$ -sistemas de complementos de  $G$  y el conjunto de  $\pi$ -sistemas de Sylow de  $G$  dada por

$$\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\} \rightarrow \mathcal{S}_c = \{S_p^* = \bigcap_{q \neq p} S^q, S_{\pi'}^* = \bigcap_{q \in \pi} S^q \mid p \in \pi\}$$

$$\mathcal{S} = \{S^p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\} \rightarrow \mathcal{C}_s = \{S^{*p} = S_{\pi'} (\bigcap_{q \neq p} S_q) \mid p \in \pi\}$$

entendiendo que si  $\pi = \{p\}$  es  $S^{*p} = S_{\pi'}$ .

*Demostración.* A) Sea  $\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\}$  un  $\pi$ -sistema de complementos de  $G$ .

a) Para todo  $p \in \pi$ ,  $S_p^*$  es un  $\sigma_p'$ -subgrupo de Hall de  $G$ .

En efecto: siendo  $S_p^* = \bigcap_{q \neq p} S^q$  se sigue que  $p$  es el único elemento de  $\pi$  que divide a  $|S_p^*|$  por lo que  $S_p^*$  es un  $\sigma_p'$ -grupo. Además  $|G : S_p^*| = \prod_{q \neq p} |G : S^q|$  es un  $\sigma_p'$ -número por serlo cada factor.

b) Análogamente  $S_{\pi'}^*$  es un  $\pi'$ -subgrupo de Hall de  $G$ .

Nota: Si  $\pi = \{p\}$ , entonces  $S_p^* = G$ , y siendo  $G$   $p$ -resoluble trivialmente es  $G$  un  $\sigma_p'$ -subgrupo de Hall de  $G$  ( $\sigma_p'$  es en este caso el conjunto de todos los primos) y  $S_{\pi'}^* = S^p$  es un  $p'$ -subgrupo de Hall de  $G$  ( $\pi'$ -subgrupo de Hall de  $G$ ).

c) Por construcción  $S_{\pi'}^* \leq S_p^* \quad \forall p \in \pi$ . Finalmente

d)  $S_p^* S_q^* = \bigcap_{r \neq p, q} S^r = S_q^* S_p^*$ . En efecto: si  $p = q$  es trivial.

Sean  $p, q \in \pi, p \neq q$ ; con la misma consideración de a) sobre órdenes se prueba que  $\bigcap_{r \neq p, q} S^r$  es un  $(p \cup q \cup \pi')$ -subgrupo de  $G$ , luego  $|\bigcap_{r \neq p, q} S^r| \leq |G_p| |G_q| |G_{\pi'}|$ .

A nivel conjuntista se tiene la relación

$$\bigcap_{r \neq p, q} S^r \supseteq S_p^* S_q^*,$$

y así

$$|\bigcap_{r \neq p, q} S^r| \geq |S_p^* S_q^*| = \frac{|S_p^*| |S_q^*|}{|S_p^* \cap S_q^*|} \geq |G_p| |G_q| |G_{\pi'}|$$

De esta forma  $\mathcal{S}_c$  es un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $G$ .

B)  $S^{*p} = S_{\pi'} (\bigcap_{q \neq p} S_q)$  es un  $p$ -complemento de  $G$ .

Si  $\pi = \{p\}$ ,  $S^{*p} = S_{\pi'} \in \text{Hall}_{\pi'}(G) \in \text{Hall}_{p'}(G)$ . En caso contrario,  $S^{*p}$  es  $p'$ -grupo por serlo  $S_{\pi'}$ , y cada uno de los  $S_q$   $q \neq p$  y por otra parte  $|G : S^{*p}|$  divide a  $|G : S_q| \quad \forall q \neq p$ , que es un  $\sigma_q'$ -número, luego el único primo que divide a  $|G : S^{*p}|$  es  $p$ .

C) Las aplicaciones anteriores son inversas una de la otra.

a)  $\mathcal{C}_{(S_p)} = \mathcal{C}$ . En efecto:

$$\text{si } \mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\},$$

$$\mathcal{C}_{(S_p)} = \left\{ \left( \bigcap_{q \in \pi} S^q \right) \prod_{q \neq p} \left( \bigcap_{i \neq q} S^i \right) \mid p \in \pi \right\},$$

y para cada  $p \in \pi$

$$\left( \bigcap_{q \in \pi} S^q \right) \prod_{q \neq p} \left( \bigcap_{i \neq q} S^i \right) \leq S^p$$

con lo que, siendo ambos  $p$ -complementos de  $G$  se tiene la igualdad.

b)  $\mathcal{J}_{(S_p)} = \mathcal{J}$ . Si

$$\mathcal{J} = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$$

$$\mathcal{J}_{(S_p)} = \left\{ \bigcap_{q \neq p} (S_{\pi'} \cdot \prod_{i \neq q} S_i), \bigcap_{q \in \pi} (S_{\pi'} \cdot \prod_{i \neq q} S_i) \right\}$$

Se verifica trivialmente  $S_{\pi'} \leq \bigcap_{q \in \pi} (S_{\pi'} \cdot \prod_{i \neq q} S_i)$ , y siendo ambos  $\pi'$ -subgrupos de Hall de  $G$  coinciden. Análogamente se obtiene  $S_p = \bigcap_{q \neq p} (S_{\pi'} \cdot \prod_{i \neq q} S_i)$ .

Observación: En el caso de ser  $\pi = \{p\}$ ,  $\mathcal{C} = \{S^p = S_{\pi'}\}$

$$\mathcal{J}_{\mathcal{C}} = \{G = S_p, S_{\pi'}\} \quad \text{y} \quad \mathcal{C}_{(S_p)} = \{S_{\pi'} = S^p\}.$$

La conjugación es evidente a partir de la biyectividad.

(2.3) *Definición*

Sea  $M$  un subgrupo de  $G$  y  $\mathcal{J} = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$  un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $G$ . Diremos que  $\mathcal{J}$  reduce en  $M$  si

$$\mathcal{J} \cap M = \{S_p \cap M, S_{\pi'} \cap M \mid p \in \pi\}$$

es un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $M$ .

Si  $\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\}$  es un  $\pi$ -sistema de complementos de  $G$ , se dice que  $\mathcal{C}$  reduce en  $M$  si

$$\mathcal{C} \cap M = \{S^p \cap M \mid p \in \pi\}$$

es un  $\pi$ -sistema de complementos de  $M$ .

(2.4) *Teorema*

El  $\pi$ -sistema de Sylow  $\mathcal{J}$  de  $G$  reduce en el subgrupo  $M$  si y sólo si su  $\pi$ -sistema de complementos correspondientes reduce el  $M$ .

*Demostración.* Sean  $\mathcal{J} = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$  y  $\mathcal{C} = \{S^p \mid p \in \pi\}$  y supongamos que  $\mathcal{J} \cap M = \{S_p \cap M, S_{\pi'} \cap M \mid p \in \pi\}$  es un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $M$ . Puesto que por hipótesis  $\mathcal{J}$  y  $\mathcal{C}$  son asociados,  $S^p = S_{\pi'} \prod_{q \neq p} S_q$ , con lo cual para cada  $p \in \pi$  el  $p$ -complemento de  $M$  obtenido a partir de los elementos de  $\mathcal{J} \cap M$  verifica

$$(S_{\pi'} \cap M) \prod_{q \neq p} (S_q \cap M) \leq M \cap (S_{\pi'} \cdot \prod_{q \neq p} S_q) = M \cap S^p$$

Se tiene por tanto que  $M \cap S^p$  es un  $p$ -subgrupo de  $M$  que contiene un  $p$ -subgrupo de Hall de  $M$ , luego  $M \cap S^p$  es un  $p$ -complemento de  $M$ , con lo que queda demostrado que  $\mathcal{C} \cap M$  es un  $\pi$ -sistema de complementos de  $M$ .

Recíprocamente, si  $\mathcal{C} \cap M = \{S^p \cap M \mid p \in \pi\}$  es un  $\pi$ -sistema de complementos de  $M$  se verifica trivialmente

$$\bigcap_{q \neq p} (S^q \cap M) \leq (\bigcap_{q \neq p} S^q) \cap M = S_p \cap M$$

$$\prod_{q \in \pi} (S^q \cap M) \leq (\prod_{q \in \pi} S^q) \cap M = S_\pi \cap M$$

y razonado de forma análoga a como se ha hecho en la primera parte de esta demostración, se concluye que  $\mathcal{S} \cap M$  es un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $M$ .

(2.5) *Corolario*

Si el subgrupo  $M$  es normal en  $G$ , todo  $\pi$ -sistema de Sylow de  $G$  reduce en  $M$ .

*Demostración.* Siendo  $M \trianglelefteq G$ , la intersección de  $M$  con cualquier  $p$ -complemento de  $G$  es un  $p$ -complemento de  $M$ , con lo cual todo  $\pi$ -sistema de complementos de  $G$  reduce en  $M$ . El resultado se sigue ahora de los teoremas (2.2) y (2.4).

(2.6.) *Corolario*

Dado un subgrupo  $M$  de  $G$  siempre existe un  $\pi$ -sistema de Sylow de  $G$  que reduce en  $M$ .

*Demostración.* Basta tener en cuenta (2.4) y el hecho de que para todo  $p \in \pi$ , cualquier  $p$ -complemento de  $M$  está contenido en un  $p$ -complemento de  $G$ .

BIBLIOGRAFIA

1. GORENSTEIN: *Finite Groups*, Harper-Row (1969).
2. HUPPERT, B.: *Endliche Gruppen I*, Springer-Verlag (1967).
3. LAUSCH, H.: *J. Austral. Mat. Soc.*, 10 (1969), 241-250.

# TEORIA K PARA ESPACIOS LOCALMENTE COMPACTOS\*

P O R

M. T. LOZANO

Departamento de Geometría y Topología. Facultad de Ciencias  
Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

In this work, we expose the construction of the functor  $K$  for the category  $\mathcal{B}_c$  of locally compact spaces and proper maps.

We show that it is a generalized cohomology theory, which is the Atiyah's functor [1] for the subcategory of compact spaces.

## 1. Definición de $K(X)$ , $X$ localmente compacto

Todos los espacios vectoriales considerados serán de dimensión finita y sobre el cuerpo de los números complejos.

Sea  $\mathcal{B}_c$  la categoría cuyos objetos son los espacios localmente compactos (no necesariamente no compactos), y morfismos las aplicaciones propias.

### Definición 1.1

Sea  $X \in \mathcal{B}_c$ , definimos  $K(X)$  como el cociente del semigrupo de triples  $(E_0, E_1, \alpha_c)$  donde  $E_0, E_1$  son fibrados vectoriales complejos sobre  $X$  y  $\alpha_c: E_0|_{X-C} \rightarrow E_1|_{X-C}$  es un isomorfismo sobre el complementario de un subconjunto relativamente compacto  $C$  de  $X$ , por la relación de equivalencia  $\sim$  siguiente:

$$(E_0, E_1, \alpha_c) \sim (F_0, F_1, \beta_D) \iff$$

existe un fibrado vectorial  $L$  sobre un entorno compacto  $A$  de  $\bar{C} \cup \bar{D}$  en  $X$ , y un isomorfismo

$$\theta: (E_0 \oplus F_1)|_{A \oplus L} \rightarrow (E_1 \oplus F_0)|_{A \oplus L}$$

tal que

$$\theta|_W = \alpha_c|_W \oplus \beta_D^{-1}|_W \oplus id|_W$$

donde  $W = A - (C \cup D)$ .

### Definición 1.2

Sea  $X \in \mathcal{B}_c$  y  $A$  un subespacio localmente cerrado en  $X$ , definimos  $K(X, A)$ , como el cociente del semigrupo de triples  $(E_0, E_1; \alpha_c)$ , donde  $E_0, E_1$  son fibrados vectoriales sobre  $X$  y  $\alpha_c: E_0|_{X-C} \rightarrow E_1|_{X-C}$  un isomorfismo sobre el complementario de un subes-

\* Este trabajo es parte de la Memoria de Tesis Doctoral.

pacio  $C$  relativamente compacto de  $X$  tal que  $C \subseteq X - A$  por la relación de equivalencia  $\sim$ , donde

$$(E_0, E_1; \alpha_C) \sim (F_0, F_1; \beta_D) \Leftrightarrow$$

existe un fibrado  $L$  sobre un entorno compacto  $C'$  de  $\bar{C} \cup \bar{D}$  en  $X$ , y un isomorfismo

$$\theta : (E_0 \oplus F_1) |_{C' \oplus L} \rightarrow (E_1 \oplus F_0) |_{C' \oplus L}$$

tal que

$$\theta |_W = \alpha_C |_W \oplus \beta_D^{-1} |_W \oplus id |_W$$

donde

$$W = C' - (C \cup D)$$

**Proposición 1.3**

$K(X)$  y  $K(X, A)$  son grupos con la operación inducida por la suma directa de fibrados.

*Demostración:* La comprobamos en el caso  $K(X, A)$ , puesto que si  $A = \emptyset$  tenemos  $K(X, \emptyset) = K(X)$  evidentemente.

La operación es la siguiente:

$$\oplus : ([E_0, E_1; \alpha_C], [F_0, F_1; \beta_D]) \rightarrow [E_0 \oplus F_0, E_1 \oplus F_1; \gamma_{C \cup D}]$$

donde

$$\gamma_{C \cup D} : (E_0 \oplus F_0) |_{(X - (C \cup D))} \rightarrow (E_1 \oplus F_1) |_{(X - (C \cup D))}$$

es el isomorfismo

$$\alpha_C \oplus \beta_D |_{((E_0 \oplus F_0) |_{(X - (C \cup D))})}$$

Además, si  $C \subseteq X - A \cap D \subseteq X - A \Rightarrow C \cup D \subseteq X - A$ , luego efectivamente  $[E_0 \oplus F_0, E_1 \oplus F_1; \gamma_{C \cup D}]$  es un elemento de  $K(X, A)$ .

Por las propiedades de suma directa y la relación  $\sim$  es claro que la operación es asociativa y conmutativa.

La clase  $[E, E; 1_{\emptyset}]$  es el elemento neutro, y si  $[E_0, E_1; \alpha_C] \in K(X, A)$ ,  $[E_1, E_0; \alpha_C^{-1}]$  es su simétrico, en efecto

$$[E_0, E_1; \alpha_C] \oplus [E_1, E_0; \alpha_C^{-1}] = [E_0, E_1, E_1 \oplus E_0; \gamma_C]$$

con

$$\gamma_C : E_0 \oplus E_1 |_{X - C} \longrightarrow E_1 \oplus E_0 |_{X - C}$$

Luego

$$[E_0 \oplus E_1, E_1 \oplus E_0; \gamma_C] = [E, E; 1_{\emptyset}]$$

**Proposición 1.4**

Si  $X$  es compacto  $K(X)$  coincide con la definición de grupo de  $K$ -teoría para compactos ([1], pág. 42).

*Demostración:* Recordemos que en ([1], pág. 42) se define  $K(X)$ , cuando  $X$  es compacto como el grupo abeliano asociado al semigrupo de las clases de isomorfismo de los fibrados vectoriales complejos sobre  $X$ . Entonces cada elemento de  $K(X)$  tiene por representante un par  $(E_0, E_1) = [E_0] - [E_1]$ , donde  $E_0, E_1$  son fibrados vectoriales sobre  $X$ .  $K(X)$  está definido por la relación de equivalencia

$$(E, E_1) \sim (F, F_1) \Leftrightarrow$$

$\exists$  un fibrado vectorial  $E$  y un isomorfismo

$$E_0 \oplus F_1 \oplus E \cong E_1 \oplus E_0 \oplus E$$

Con estas consideraciones la demostración de la proposición es inmediata, puesto que en un compacto todo subespacio es relativamente compacto.

**Proposición 1.5**

Si  $X$  y  $A$  son compactos  $K(X, A)$  es el grupo de  $K$ -teoría relativa para espacios compactos.

*Demostración:* Recordemos ([1], pág. 66) que  $K(X, A)$  para espacios compactos viene definido por

$$K(X, A) = \tilde{K}(X/A)$$

siendo  $\tilde{K}$  la  $K$ -teoría reducida que asocia a un espacio compacto  $X$  con punto base  $x_0$ , el núcleo del homomorfismo

$$i^*: K(X) \longrightarrow K(x_0)$$

siendo  $i: x_0 \longrightarrow X$  la inclusión del punto base.

$X/A$  es un espacio con punto base identificado con todo el subespacio  $A$ .

Entonces  $K(X, A)$  puede obtenerse de la siguiente forma: Consideremos el semigrupo de triples  $(E_0, E_1, \alpha)$  donde  $E_0, E_1$  son fibrados vectoriales sobre  $X$  y  $\alpha: E_0|A \longrightarrow E_1|A$  es un isomorfismo de fibrados sobre  $A$ . La relación de equivalencia

$$(E_0, E_1, \alpha) \sim (F_0, F_1, \beta) \iff$$

$\exists$  fibrado vectorial  $E$  y un isomorfismo

$$\Theta: E_0 \oplus F_1 \oplus E \cong E_1 \oplus F_0 \oplus E$$

tal que:

$$\Theta|A = \alpha|A \oplus \beta^{-1}|A \oplus id|A$$

Las clases de equivalencia forman el grupo  $K(X, A)$ .

Es evidente entonces que  $K(X, A)$  así obtenido coincide con el de la definición 1.2.

**Proposición 1.6**

Si  $X$  es un subespacio abierto de un espacio compacto  $Y$ , y  $B = Y - X$ , se tiene

$$K(Y, B) \xrightarrow{\cong} K(X)$$

*Demostración:* Sea  $[E_0, E_1; \alpha]$  un elemento de  $K(Y, B)$ , entonces  $\alpha_0: E_0|B \longrightarrow E_1|B$  puede extenderse a un isomorfismo

$$\tilde{\alpha}: E_0|\tilde{B} \longrightarrow E_1|\tilde{B}$$

sobre un entorno cerrado  $\tilde{B}$  de  $B$  en  $Y$ .

Entonces  $(E_0|X, E_1|X; \tilde{\alpha}|X \cap \tilde{B})$  representa un elemento de  $K(X)$ , y es claro que este proceso define un homomorfismo

$$\rho: K(Y, B) \longrightarrow K(X)$$

Inversamente, dado  $[E_0, E_1; \alpha_c] \in K(X)$ , escojamos un entorno compacto  $A$  de  $C$  en  $X$  y un fibrado complementario  $F$  para  $E_1/A$ .

Sea

$$\psi: E_1|_{A \oplus F} \xrightarrow{\cong} M.$$

Entonces  $((E_0|_A \oplus F) \cup (Mx(Y-C)), M; \text{identidad})$  define un elemento de  $K(Y, B)$ .  
 Esta construcción es claro que da un homomorfismo inverso de  $\rho$ .  $\#$

**Corolario 1.7**

$K(X) = K(X^+, \text{ punto}) = K(X^+)$ , donde  $X^+$  es la compactificación con un punto de  $X$ .  
 Este último resultado nos va a permitir estudiar una serie de propiedades del functor  $K$  que hemos definido.

Es inmediato comprobar que es un functor de la categoría de los espacios localmetne compactos y aplicaciones propias, a la categoría de los grupos.

**Proposición 1.8**

$K(X)$ ,  $X \in \mathcal{B}_c$  tiene además estructura de anillo, donde el producto está inducido por el producto tensorial de fibrados.

*Demostración:* Por el corolario 1.7  $\tilde{K}(X) = (X^+)$  y sabemos que

$$\tilde{K}(X^+) = \text{Ker}(i^* : K(X^+) \longrightarrow K(+))$$

donde  $i^*$  es un homomorfismo de anillos.

Por tanto  $\tilde{K}(X)$  será un ideal del anillo  $K(X^+)$ , es decir, en particular, en general, sin unidad.  $\#$

**2. Definición de**

$$K^{-n}(X), n \in N, X \in \mathcal{B}_c$$

**Definición 2.1**

Si  $X, Y$  son espacios compactos con punto base, se llama «producto amalgamado smasch product) al espacio

$$X \wedge Y = X \times Y / X \vee Y$$

donde

$$X \vee Y = X \times \{+\} \cup \{+\} \times Y$$

**Proposición 2.2**

Si  $X, Y$  son dos objetos de la categoría  $\mathcal{B}_c$ , entonces  $X \times Y \in \mathcal{B}_c$  y  $X^+ \wedge Y^+ \cong (X \times Y)^+$ .

*Demostración:* Se comprueba sin dificultad.

Es bien conocido el

**Lema 2.3**

$$D^n / S^{n-1} \cong (\mathbb{R}^n)^+ \cong S^n.$$

Entonces

$$S^n \wedge S^m \cong (\mathbb{R}^n)^+ \wedge (\mathbb{R}^m)^+ \cong (\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m)^+ \cong (\mathbb{R}^{n+m})^+ \cong S^{n+m}.$$

Consecuencia:

$$S^n \cong S^1 \wedge S^1 \wedge \dots \wedge S^1 \quad (n \text{ veces})$$

**Definición 2.4**

Si  $X$  es un espacio compacto con punto base, definimos la suspensión de  $X$ ,  $SX$  como el espacio  $X \wedge S^1$ .

La  $n$ -ésima suspensión iterada  $SS \dots SX$  ( $n$  veces) es naturalmente homeomorfa a  $X \wedge S^n$ , y se representa por  $S^n X$ .

**Proposición 2.5**

*Demostración:*

$$S^n(X^+) \cong X^+ \wedge S^n \cong X^+ \wedge (\mathbb{R}^n)^+ \cong (X \times \mathbb{R}^n)^+$$

donde las dos últimas identificaciones son ciertas por el lema 2.3 y la proposición 2.2 respectivamente.

Estos resultados nos permiten dar la

**Definición 2.6**

Para  $n \geq 0$  y  $X \in \mathcal{B}_c$

$$K^{-n}(X) = \tilde{K}^{-n}(X^+) \cong \tilde{K}^{-n}(S^n X^+) \cong K(X \times \mathbb{R}^n)$$

**Proposición 2.7**

Si  $X, A \in \mathcal{B}_c \wedge A \subset X$  existe una sucesión exacta natural (infinita a izquierda):

$$\begin{array}{ccccccc} \longrightarrow & K^{-2}(A) & \longrightarrow & K^{-1}(X, A) & \longrightarrow & K^{-1}(X) & \longrightarrow & K^{-1}(A) & \longrightarrow \\ & & & \longrightarrow & & \longrightarrow & & \longrightarrow & \\ & & & K^{-0}(X, A) & \longrightarrow & K^{-0}(X) & \longrightarrow & K^{-0}(A) & \end{array}$$

*Demostración:* En efecto:  $(X^+, A^+)$  es un objeto de la categoría de pares de espacios compactos y  $A^+$  es un compacto con punto base, entonces la sucesión

$$\begin{array}{ccccccc} \longrightarrow & \tilde{K}^{-1}(A^+) & \longrightarrow & K^{-1}(X^+, A^+) & \longrightarrow & \tilde{K}^{-1}(X^+) & \longrightarrow & \tilde{K}^{-1}(A^+) & \longrightarrow \\ & & & \longrightarrow & & \longrightarrow & & \longrightarrow & \\ & & & K^{-0}(X^+, A^+) & \longrightarrow & \tilde{K}^0(X^+) & \longrightarrow & \tilde{K}^0(A^+) & \end{array}$$

es exacta. ([1], pág. 7).

Teniendo en cuenta la definición 2.6 y el hecho de que  $X^+/A^+ \cong X/A$ , se sigue que la sucesión del enunciado es exacta.

**3. El isomorfismo de Bott y el functor  $K^n(\cdot), n \in \mathbb{Z}$  sobre  $\mathcal{B}_c$**

Daremos en primer lugar la descripción del isomorfismo de Bott, que constituye el punto central de la teoría  $K$ .

Sea  $\eta$  el fibrado lineal complejo sobre  $S^2$ , cuya primera clase de Chern es igual al generador canónico de  $H^2(S^2, \mathbb{Z})$ . Entonces  $[\eta] \in K(S^2)$  y  $[\eta] - 1$  es un generador de  $K(S^2) = K^{-2}(+)$  que designaremos por  $g$ .

**Teorema 3.1**

Si  $A \wedge X \subset A, X$  compactos, la aplicación

$$\beta : K^{-n}(X, A) \longrightarrow K^{-(n+2)}(X, A)$$

que envía  $a$  en  $ag$  (donde el producto está inducido por el producto tensorial de fibrados) es un isomorfismo.

*Demostración:* Ver ([4], Cap. 10).

**Corolario 3.2**

Si  $X$  es un espacio compacto, la aplicación

$$\beta : K^{-n}(X) \longrightarrow K^{-(n+2)}(X)$$

dada por  $\beta(a) = ag$  es un isomorfismo.

*Demostración:* Es consecuencia inmediata del teorema 3.1 tomando  $A = \emptyset$ .  $\#$

**Corolario 3.3**

Si  $X \in \mathcal{B}_c$  la aplicación

$$\beta : K^{-n}(X) \longrightarrow K^{-(n+2)}(X)$$

tal que  $\beta(a) = ag$  es un isomorfismo.

*Demostración:* Es suficiente aplicar el teorema 3.1 al par  $(X^+, +)$  y recordar que

$$K^{-n}(X) = \tilde{K}^{-n}(X^+) = \tilde{K}^{-n}(X^+/+) = K^{-n}(X^+, +). \quad \#$$

**Corolario 3.4**

Si  $A \subset X \wedge A, X \in \mathcal{B}_c$ , la aplicación

$$\beta : K^{-n}(X, A) \longrightarrow K^{-(n+2)}(X, A)$$

es un isomorfismo.

*Demostración:* Es aplicable el teorema 3.1 al par  $(X^+, A^+)$  y por ser  $X^+/A^+ = X/A$  se tiene la tesis.  $\#$

Si  $X \in \mathcal{B}_c$  puede identificarse  $K^{-2n}(X)$  con  $K^0(X)$  y  $K^{-(2n+1)}(X)$  con  $K^{-1}(X)$  por el isomorfismo de Bott

$$\begin{aligned} \beta^n : K^0(X) &\longrightarrow K^{-2n}(X) \\ \beta^n : K^{-1}(X) &\longrightarrow K^{-(2n+1)}(X) \end{aligned}$$

Análogamente

$$\begin{aligned} K^{-2n}(X, A) &\cong K^0(X, A) \\ K^{-(2n+1)}(X, A) &\cong K^{-1}(X, A) \end{aligned}$$

Esto nos permite definir  $K^n(\cdot) \forall n \in \mathbb{Z}$ .

**Definición 3.5**

Si  $X \in \mathcal{B}_c$

$$\begin{aligned} K^n(X) &= K^0(X) && \text{si } n \text{ par} \\ K^n(X) &= K^{-1}(X) && \text{si } n \text{ impar} \end{aligned}$$

Si  $A \subset X, X \in \mathcal{B}_c$

$$\begin{aligned} K^n(X, A) &= K^0(X, A) && \text{si } n \text{ par} \\ K^n(X, A) &= K^{-1}(X, A) && \text{si } n \text{ impar} \end{aligned}$$

**Teorema 3.6**

Los funtores  $K^n(\cdot)$  sobre  $\mathcal{B}_c$  satisfacen los axiomas usuales de una teoría de cohomología generalizada.

*Demostración:* Se cumplen:

a) Axioma de homotopía. Si

$$f_0, f_1 : (X, A) \longrightarrow (Y, B)$$

son homótopas, entonces

$$f_0^* = f_1^* : K^n(Y, B) \longrightarrow K^n(X, A) \quad \forall n \in \mathbb{Z}$$

Este axioma es consecuencia del corolario 1.7, definiciones 2.6 y 3.5, y del hecho de ser el functor  $K^n(\cdot)$  para los espacios compactos un functor homotópico ([1], pág. 44).

b) Axioma de exactitud. Para cualquier par  $(X, A)$  con las aplicaciones inclusión

$$i : A \longrightarrow X, \quad j : X \longrightarrow (X, A)$$

se tiene la sucesión exacta

$$\begin{array}{ccccccc} \dots & \longrightarrow & K^n(A) & \longrightarrow & K^{n+1}(X) & \longrightarrow & \dots \\ & & \downarrow \beta & & \downarrow \beta & & \\ \dots & \longrightarrow & K^{n+1}(X, A) & \longrightarrow & K^{n+1}(A) & \longrightarrow & \dots \\ & & \downarrow \beta & & \downarrow \beta & & \\ \dots & \longrightarrow & K^{n+2}(X, A) & \longrightarrow & \dots & & \dots \end{array} \quad (-\infty < n < \infty)$$

Para  $n < 0$  esta sucesión es la dada en la proposición 2.7 y para  $n > 0$  se sigue de que  $\beta$ , por conmutar con los homomorfismos inducidos por aplicaciones entre espacios da un homomorfismo de sucesiones exactas.

$$\begin{array}{ccccccc} & & \delta & & & & \\ K^{-(n+1)}(A) & \longrightarrow & K^{-n}(X, A) & \longrightarrow & K^{-n}(X) & \longrightarrow & K^{-n}(A) \\ \downarrow \beta & & \downarrow \beta & & \downarrow \beta & & \downarrow \beta \\ K^{-(n+2)}(A) & \longrightarrow & K^{-(n+1)}(X, A) & \longrightarrow & K^{-(n+1)}(X) & \longrightarrow & K^{-(n+1)}(A) \end{array}$$

c) Axioma de escisión. Para cualquier par  $(X, A)$  si  $U$  es un abierto de  $X$  tal que  $\bar{U} \subset \text{int } A$ , entonces la aplicación escisión

$$j : (X - U, A - U) \longrightarrow (X, A)$$

induce un isomorfismo

$$j^* : K^n(X, A) \longrightarrow K^n(X - U, A - U) \quad \forall n \in \mathbb{Z}$$

En efecto:

$$\begin{aligned} K^n(X, A) &= \tilde{K}^n(X/A) \\ K^n(X - U, A - U) &= \tilde{K}^n(X - U, A - U) \end{aligned}$$

En las condiciones anteriores  $X/A$  es homomorfo a  $X - U/A - U$ , luego ambos grupos son isomorfos:  $K^n(X, A) \cong K^n(X - U, A - U)$ .

No se cumple el axioma de la dimensión, puesto que  $K^n(+) \cong \mathbb{Z}$  para  $n$  par.  $\#$

Ya que los grupos de teoría  $K$  son periódicos conviene dar la

Definición 3.7

Para  $X \in \mathcal{B}_c$

$$K^*(X) = K^0(X) \oplus K^1(X)$$

Para  $A \subset X, A, X \in \mathcal{B}_c$

$$K^*(X, A) = K^0(X, A) \oplus K^1(X, A)$$

Como  $\delta$  respeta la periodicidad, tenemos el triángulo exacto

$$\begin{array}{ccc} K^*(A) & \xrightarrow{\delta} & K^*(X, A) \\ & \searrow & \swarrow \\ & & K^*(X) \end{array}$$

que determina el exágono exacto

$$\begin{array}{ccccc}
 & & K^1(X, A) & \longrightarrow & K^1(X) \\
 & \nearrow \delta & & & \searrow \\
 K^0(A) & & & & K^1(A) \\
 & \nwarrow \delta & & & \nearrow \delta \\
 & & K^0(X) & \longrightarrow & K^0(X, A)
 \end{array}$$

y que tiene la sucesión exacta larga del par  $(X, A)$  como recubrimiento universal.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. ATIYAH: *K-Theory*. Benjamín, 1967.
- [2] M. ATIYAH-F. HIRZEBRUCH: *Proc. Symp. Pure Math. A. M. S. Vol. III (1961)*, pp. 7-38.
- [3] M. ATIYAH-SEGAL: *Equivariant K-theory*. Univ. of Warwick (Lectures Notes), 1965, (no publicado).
- [4] D. HUSEMOLLER: *Fibre Bundles*. McGraw-Hill, 1966.

# FORMULACION SISTEMATICA DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES EN EL MOVIMIENTO ORBITAL\*

P O R

R. CID y V. CAMARENA

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos  
Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

A systematic process to obtain, in vector form, the perturbation formulas for every orbital element (constant or not in the keplerian motion) is developed. This work is completed with a set of universal equations, that generalize Gauss perturbation formulas.

## 1. Introducción

La aplicación del método de variación de las constantes arbitrarias, para llegar a la obtención de un formulario de la teoría de perturbaciones en el movimiento kepleriano de un punto, ha sido desarrollado desde diferentes puntos de vista con gran detalle (Transformaciones canónicas, Cálculo de paréntesis de Lagrange o Poisson, etc.). No obstante, desconocemos la existencia de un desarrollo paralelo en la obtención directa de fórmulas de perturbación.

Deducciones directas de la teoría de perturbaciones, exclusivamente dedicadas al caso del movimiento elíptico y en forma más o menos ingeniosa, figuran por ejemplo en las obras de D. Brouwer y G. M. Clemence (1961), D. King-Hele (1964), etc. Sin embargo dichas deducciones no implican un tratamiento sistemático que permita entrever un método de cálculo utilizable en otros casos.

Tratamientos más generales y ordenados, aunque también referidos al caso elíptico, han sido dados por G. E. Cook (1961) y P. Musen (1954). Concretamente este último deriva un nuevo sistema de ecuaciones de perturbación basado en la definición previa de ciertos elementos vectoriales.

En el presente artículo, desarrollando las ideas expuestas por V. Camarena (1972) en un trabajo anterior, hemos abordado el citado problema, dando un proceso sistemático de cálculo de fórmulas de perturbación para cualquier elemento orbital, que sea o no constante del movimiento kepleriano.

Nuestro trabajo se completa con un formulario de la teoría de perturbaciones, análogo al de Gauss, que resulta válido para cualquier tipo de movimiento (elíptico, parabólico, hiperbólico, etc.). Para ello se hace uso de las funciones de Stumpff (1959) y de las expresiones consignadas en una memoria de J. M. Correas (1973).

La derivación de fórmulas de perturbación para algunos elementos orbitales del movimiento kepleriano y el método seguido en su obtención, permitiría, como se comprende fácilmente, establecer otros formularios análogos.

\* Este trabajo fue presentado en las terceras Jornadas Matemáticas Hispano-Lusas, 1974, celebradas en Sevilla, abril 1974.

## 2. Cálculo directo de fórmulas de perturbación

Consideremos el movimiento kepleriano de un punto  $P$ , con respecto a un centro atractivo  $O$  y sea  $\mathbf{r} = OP$  el vector que define la posición relativa de ambos. Supongamos que dicho movimiento se encuentra perturbado, ya sea por la acción de otros cuerpos, la forma no esférica de los mismos, etc. En este caso, las ecuaciones del movimiento, son

$$\ddot{\mathbf{r}} + \frac{\mu \mathbf{r}}{r^3} = \mathcal{P} \quad (2.1)$$

donde  $\mathcal{P}$  ( $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3$ ) representa la aceleración perturbadora.

Cuando se prescinde de la acción perturbadora, las ecuaciones del movimiento kepleriano correspondiente, que denotaremos con el subíndice  $k$ , serán

$$(\ddot{\mathbf{r}})_k + \left( \frac{\mu \mathbf{r}}{r^3} \right)_k = 0 \quad (2.2)$$

y por consiguiente, si

$$(\mathbf{r})_k = \mathbf{r}(a_i, t) \quad (\dot{\mathbf{r}})_k = \dot{\mathbf{r}}(a_i, t) \quad (2.3)$$

son las soluciones del sistema (2.2), donde  $a_1, a_2, \dots, a_6$ , son constantes de integración, el método de variación de las constantes consiste en suponer que la solución del sistema (2.1) es funcionalmente idéntica a (2.3), si bien ahora las cantidades  $a_1, a_2, \dots, a_6$ , se consideran variables.

Como vemos, tal hipótesis equivale a suponer que las soluciones del sistema (2.1) son de la forma

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}[a_i(t), t] \quad \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{r}}[a_i(t), t]$$

de manera que, para cada instante  $t$ , tendremos unos valores  $a_i(t)$ , que definen una órbita kepleriana u *órbita osculatriz*, y se cumplirán las condiciones

$$\mathbf{r}(t) = [\mathbf{r}(t)]_k \quad \dot{\mathbf{r}}(t) = [\dot{\mathbf{r}}(t)]_k \quad (2.4)$$

Es decir que la órbita osculatriz representa el movimiento kepleriano que seguiría el punto  $P$ , si en el instante  $t$  cesara la acción perturbadora.

De acuerdo, pues, con las hipótesis del método de variación de las constantes, podemos plantear el mismo problema con criterio sistemático. En efecto, si elegimos como parámetros independientes las componentes de los vectores de posición y velocidad, esto es  $\mathbf{r}(x_1, x_2, x_3)$  y  $\dot{\mathbf{r}}(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$ , las perturbaciones correspondientes a una función escalar  $F_i(t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ , serán

$$\frac{dF_i}{dt} = \frac{\partial F_i}{\partial t} + \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \dot{x}_j + \frac{\partial F_i}{\partial \dot{x}_j} \dot{x}_j \quad (2.5)$$

y por tanto, sustituyendo en esta igualdad las expresiones (2.1), (2.2), (2.4), resulta

$$\left( \frac{dF_i}{dt} \right)_k = \left( \frac{\partial F_i}{\partial t} \right)_k + \left( \frac{\partial F_i}{\partial \dot{x}_j} \right)_k (\dot{x}_j)_k + \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)_k \left( -\frac{\mu x_j}{r^3} \right)_k \quad (2.6)$$

$$\frac{dF_i}{dt} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial t} \right)_k + \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)_k (\dot{x}_j)_k + \left( \frac{\partial F_i}{\partial \dot{x}_j} \right)_k \left[ \left( -\frac{\mu x_j}{r^3} \right)_k + \mathcal{P}_j \right] \quad (2.7)$$

Restando ambas expresiones, se obtiene la fórmula fundamental

$$\frac{dF_i}{dt} = \left( \frac{dF_i}{dt} \right)_k + \left( \frac{\partial F_i}{\partial \dot{x}_i} \right)_k \mathcal{P}_i \quad (2.8)$$

En particular, si la función  $F_i$  es una constante del movimiento kepleriano, se verificará

$$\frac{dF_i}{dt} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial \dot{x}_i} \right)_k \quad (2.9)$$

Evidentemente, cuando la función  $F_i$  también depende de las citadas variables a través de ciertas funciones  $f(t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ , es decir  $F_i = F_i[t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, f_\alpha(t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})]$ , las fórmulas fundamentales (2.6), (2.8), siguen siendo válidas, aun cuando ahora han de tenerse en cuenta las funciones  $f_\alpha$  en el momento de calcular las derivadas parciales correspondientes.

### 3. Fórmulas de perturbación de algunos elementos orbitales

En principio, las igualdades anteriores permiten deducir las fórmulas de perturbación de cualquier función escalar o vectorial, siempre que las expresemos como funciones de las variables  $(t, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ . Sin embargo, es conveniente dar algunas reglas que sirvan para simplificar su obtención.

a) Si tenemos una función escalar o vectorial  $A_i = A_i(t, \mathbf{r})$ , resulta

$$\frac{dA_i}{dt} = \left( \frac{dA_i}{dt} \right)_k \quad (3.1)$$

b) Siendo  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(t, \mathbf{r})$ , las fórmulas de perturbación de los productos escalar y vectorial,  $f = \mathbf{A} \cdot \dot{\mathbf{r}}$   $F = \mathbf{A} \wedge \dot{\mathbf{r}}$ , resulta

$$\frac{dF}{dt} = \left( \frac{dF}{dt} \right)_k + \mathbf{A} \cdot \mathcal{P} \quad \frac{df}{dt} = \left( \frac{df}{dt} \right)_k + \mathbf{A} \wedge \mathcal{P} \quad (3.2)$$

Por ejemplo, para la integral de la energía  $E$  y el vector momento angular  $\mathbf{C}$ , ambos constantes en el movimiento kepleriano, se tendrá

$$E = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 - \frac{\mu}{r} \quad \frac{dE}{dt} = \left( \frac{\partial E}{\partial \dot{x}_i} \right)_k \mathcal{P}_i = \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{P} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{r} \wedge \dot{\mathbf{r}} \quad \frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{r} \wedge \mathcal{P} \quad (3.4)$$

Del mismo modo podemos escribir las fórmulas de perturbación para el vector pericentro  $\mathbf{e}$  y el parámetro  $p$ , es decir

$$\mathbf{e} = \frac{1}{\mu} (\mathbf{r} \wedge \mathbf{C}) - \frac{\mathbf{r}}{r} \quad \frac{d\mathbf{e}}{dt} = \frac{1}{\mu} [\mathcal{P} \wedge \mathbf{C} + \dot{\mathbf{r}} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P})] \quad (3.5)$$

$$p = \frac{\mathbf{C}^2}{\mu} \quad \frac{dp}{dt} = \frac{2}{\mu} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P}) \quad (3.6)$$

c) Dado un vector  $\mathbf{B}$ , la fórmula de perturbación de su módulo se obtiene por la igualdad

$$\frac{d\mathbf{B}}{dB} = \frac{d(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})^{1/2}}{d(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})^{1/2}} = \frac{\mathbf{B}}{B} \cdot \frac{d\mathbf{B}}{dB} \quad (3.7)$$

Aplicando esta fórmula a la excentricidad  $e$  y al módulo  $C$  del momento angular, será

$$c = (\mathbf{c} \cdot \mathbf{c})^{1/2} \quad \frac{de}{dt} = \frac{\mathbf{c}}{\mu e} \cdot [\mathcal{P} \wedge \mathbf{C} + \dot{\mathbf{r}} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P})] \quad (3.8)$$

$$C = (\mathbf{C} \cdot \mathbf{C})^{1/2} \quad \frac{dC}{dt} = \frac{\mathbf{C}}{C} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P}) \quad (3.9)$$

Dado un vector unitario  $\mathbf{k} = \mathbf{q}/q$ , la perturbación de este elemento, será

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{q}}{q} \right) = \frac{1}{q^2} (q \dot{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \dot{q}) = \frac{1}{q^3} [\mathbf{q} \wedge (\dot{\mathbf{q}} \wedge \mathbf{q})] \quad (3.10)$$

Así, las fórmulas de perturbación para los vectores unitarios  $\mathbf{u}_w = \mathbf{C}/C$ ,  $\mathbf{u}_p = \mathbf{e}/e$ , serán

$$\frac{d\mathbf{u}_w}{dt} = \frac{1}{C} [\mathbf{u}_w \wedge \{(\mathbf{r} \wedge \mathcal{P}) \wedge \mathbf{u}_w\}] \quad (3.11)$$

$$\frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = \frac{1}{\mu e} \mathbf{u}_p \wedge [\{\mathcal{P} \wedge \mathbf{C} + \dot{\mathbf{r}} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P})\} \wedge \mathbf{u}_p] \quad (3.12)$$

El proceso puede ser aplicado a cualquier otro elemento orbital, por ejemplo al semieje mayor  $a$  en el movimiento elíptico, en cuyo caso tendremos

$$a = -\frac{\mu}{2E} \quad \frac{da}{dt} = \frac{\mu}{2E} \frac{dE}{dt} = \frac{\mu}{2E} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{P} \quad (3.13)$$

Nos falta, pues, deducir una ecuación análoga a la de Kepler, válida en cualquier tipo de movimiento, para poder consignar un formulario completo de la teoría.

#### 4. Ecuación de Kepler generalizada

Recordemos que en el formulario dado por J. Correas (1974), se ha llegado a determinadas expresiones válidas para todo tipo de movimiento, y entre dichas expresiones figura una ecuación de Kepler generalizada del tipo

$$t - t_0 = r v_1 - \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}} v_2 + \mu v_3$$

dónde  $v_1(s, E)$ ,  $v_2(s, E)$ ,  $v_3(s, E)$ , son funciones de Stumpff (1959), que dependen de la energía  $E$  y del parámetro  $s$ , definido por la igualdad

$$t - t_0 = \int_0^s r ds$$

Ahora bien, para obtener la fórmula de perturbación correspondiente, hagamos coincidir  $t_0$  con la época  $T$  de paso por el periastro, es decir

$$T = t - r v_1 + \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}} v_2 - \mu v_3 \quad (4.1)$$

pero como  $T$  es una constante del movimiento kepleriano, tendremos

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \cdot \dot{\mathcal{P}} = \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) + \frac{\partial T}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right] \cdot \dot{\mathcal{P}}$$

puesto que  $s = s(t, r)$  no depende de  $\dot{r}$ .

Calculando las derivadas anteriores, resulta

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) &= \mathbf{r} v_2 & \frac{\partial E}{\partial \dot{\mathbf{r}}} &= \dot{\mathbf{r}} \\ \frac{\partial T}{\partial E} &= -r \frac{\partial v_1}{\partial E} + \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial v_2}{\partial E} - \mu \frac{\partial v_3}{\partial E} \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta las propiedades de las funciones de Stumpff, tenemos

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{1}{2E} [s(-r v_0 + r' v_1 - \mu v_2) + r v_1 - 2r' v_2 + 3\mu v_3]$$

o bien finalmente

$$\frac{dT}{dt} = v_2 (\mathbf{r} \cdot \dot{\mathcal{P}}) + \frac{(\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathcal{P}})}{2E} [t - T - sr_0 - r \dot{r} v_2 + 2\mu v_3] \quad (4.2)$$

que es la fórmula general de perturbación de la época  $T$ , para cualquier tipo de movimiento.

## 5. Generalización del sistema de ecuaciones de Gauss

En el movimiento de un punto  $A$ , con respecto a un centro atractivo  $O$ , podemos suponer referido el plano de la órbita a un sistema de ejes  $Ox_1 x_2 x_3$ , por medio del ángulo  $\Omega$  (del nodo) y del ángulo  $\omega$  (argumento del periastro), en la forma habitual.

Podemos, por tanto, definir dos sistemas de vectores unitarios ortogonales dextrógiros, del siguiente modo:

a) Sistema de versores ( $\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_s, \mathbf{u}_w$ ), que tienen respectivamente las direcciones radial, transversal y perpendicular al plano de la órbita, esto es

$$\mathbf{r} = r \mathbf{u}_r \quad \dot{\mathbf{r}} = \dot{r} \mathbf{u}_r + \frac{C}{r} \mathbf{u}_s \quad \mathbf{C} = C \mathbf{u}_w$$

b) Sistema ( $\mathbf{u}_p, \mathbf{u}_q, \mathbf{u}_w$ ), para el cual los versores  $\mathbf{u}_p, \mathbf{u}_q$ , determinan respectivamente la dirección del periastro y la perpendicular a la anterior en el plano orbital, es decir,

$$\mathbf{e} = e \mathbf{u}_p \quad \mathbf{p} = p \mathbf{u}_q$$

Como es sabido, si  $f$  designa la anomalía verdadera de  $A$ , los cosenos directores de los versores  $\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_s, \mathbf{u}_w$ , en el sistema  $O x_1 x_2 x_3$ , son

$$\begin{aligned} u_r^1 &= \cos \Omega \cos (\omega + f) - \operatorname{sen} \Omega \operatorname{sen} (\omega + f) \cos I \\ u_r^2 &= \operatorname{sen} \Omega \cos (\omega + f) + \cos \Omega \operatorname{sen} (\omega + f) \cos I \\ u_r^3 &= \operatorname{sen} (\omega + f) \operatorname{sen} I \\ u_s^1 &= -\cos \Omega \operatorname{sen} (\omega + f) - \operatorname{sen} \Omega \cos (\omega + f) \cos I \\ u_s^2 &= -\operatorname{sen} \Omega \operatorname{sen} (\omega + f) + \cos \Omega \cos (\omega + f) \cos I \\ u_s^3 &= \cos (\omega + f) \operatorname{sen} I \\ u_w^1 &= \operatorname{sen} \Omega \operatorname{sen} I \\ u_w^2 &= -\cos \Omega \operatorname{sen} I \\ u_w^3 &= \cos I \end{aligned}$$

y análogamente se obtienen los correspondientes a  $\mathbf{u}_p, \mathbf{u}_q$ , sin más que poner en las fórmulas respectivas de  $\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_s$ , el argumento  $\omega$  en lugar de  $(\omega + f)$ .

Por otra parte, son evidentes las relaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_p \cdot \mathbf{u}_r &= \mathbf{u}_q \cdot \mathbf{u}_s = \cos f & \mathbf{u}_p \cdot \mathbf{u}_s &= -\mathbf{u}_q \cdot \mathbf{u}_r = -\operatorname{sen} f \\ \mathbf{u}_p \cdot \mathbf{u}_s &= \cos f - \mathbf{u}_s \operatorname{sen} f & \mathbf{u}_q &= \mathbf{u}_r \operatorname{sen} f + \mathbf{u}_s \cos f \end{aligned}$$

Entonces, si  $(R, S, W)$  son las componentes de la perturbación en el primer sistema,

$$\mathcal{P} = R \mathbf{u}_r + S \mathbf{u}_s + W \mathbf{u}_w$$

de donde

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \wedge \mathcal{P} &= r(-W \mathbf{u}_s + S \mathbf{u}_w) & \mathcal{P} = \wedge \mathbf{C} &= C(S \mathbf{u}_r - R \mathbf{u}_s) \\ \dot{\mathbf{r}} \wedge (r \wedge \mathcal{P}) &= C S \mathbf{u}_r - r \dot{r} (S \mathbf{u}_s + W \mathbf{u}_w) & \mathbf{C} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P}) &= r C S \\ \mathcal{P} \wedge \mathbf{C} + \dot{\mathbf{r}} \wedge (r \wedge \mathcal{P}) &= 2 C S \mathbf{u}_r - (r \dot{r} S + C R) \mathbf{u}_s - r \dot{r} W \mathbf{u}_w \end{aligned}$$

Con esto, las expresiones (3.6), (3.11), (3.12), nos darán

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \frac{2}{\mu} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathcal{P}) = \frac{2}{\mu} r C S = 2 r S \sqrt{\frac{p}{\mu}} \\ \frac{de}{dt} &= \frac{1}{\mu} [2 C S \cos f + (r \dot{r} S + C R) \operatorname{sen} f] \\ \frac{d\mathbf{u}_w}{dt} &= \frac{1}{C} [\mathbf{u}_w \wedge \{ \mathbf{r} \wedge \mathcal{P} \} \wedge \mathbf{u}_w] = -\frac{rW}{C} \mathbf{u}_s \\ \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} &= \frac{1}{e \mu} [K \operatorname{sen} f \mathbf{u}_r + K \cos f \mathbf{u}_s - r \dot{r} W \mathbf{u}_w] \end{aligned}$$

siendo  $K$  la función

$$K = 2 C S \operatorname{sen} f - (r \dot{r} S + C R) \cos f$$

Del mismo modo, por derivación de las componentes  $u_w^1, u_w^2, u_w^3, u_p^1, u_p^2$ , y subsiguiente simplificación, se obtiene

$$\operatorname{sen} I \frac{dI}{dt} = -\frac{du_w^3}{dt} = \frac{rW}{C} u_s^3 = \frac{rW}{C} \cos (\omega + f) \operatorname{sen} I$$

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} I \frac{d\Omega}{dt} &= \frac{du_w^1}{dt} \cos \Omega + \frac{du_w^2}{dt} \operatorname{sen} \Omega = -\frac{rW}{C} (u^1 \cos \Omega + u^2 \operatorname{sen} \Omega) = \frac{rW}{C} \operatorname{sen}(\omega + f) \\ \cos \omega \frac{d\omega}{dt} &= \frac{1}{\operatorname{sen} I} \frac{du_p^3}{dt} - \operatorname{sen} \omega \operatorname{ctg} I \frac{dI}{dt} = \frac{K}{\mu e} \cos \omega - \frac{rW}{C} \operatorname{ctg} I [\operatorname{sen} f + \operatorname{sen} \omega \cos(\omega + f)] \end{aligned}$$

y finalmente

$$\frac{dp}{dt} = 2rS \sqrt{\frac{p}{\mu}}$$

$$\frac{de}{dt} = \sqrt{\frac{p}{\mu}} \left[ R \operatorname{sen} f + S \left( \cos f + \frac{\cos f + e}{1 + e \cos f} \right) \right]$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{rW}{\sqrt{\mu p}} \cos(\omega + f)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{rW}{\sqrt{\mu p}} \frac{\operatorname{sen}(\omega + f)}{\operatorname{sen} I}$$

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{p}{\mu}} \left[ -R \cos f + S \left( 1 + \frac{r}{p} \right) \operatorname{sen} f - W \frac{re}{p} \operatorname{sen}(\omega + f) \operatorname{ctg} I \right]$$

$$\frac{dT}{dt} = v_2 (\mathbf{r} \cdot \mathcal{P}) + \frac{(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{P})}{2E} [t - T - s r_0 - r \dot{r} v_2 + 2\mu v_3]$$

Este sistema, válido para cualquier tipo de movimiento, constituye una generalización del sistema de ecuaciones de perturbación de Gauss.

#### BIBLIOGRAFIA

- D. BROUWER y G. M. CLEMENCE (1961): *Methods of Celestial Mechanics*. Academic Press. New York.
- V. CAMARENA (1972): *Optimización de trayectorias y el efecto de trampolín lunar*. Rev. Academia Ciencias, Zaragoza, 27, 367-454.
- G. E. COOK (1961): *A simple derivation of Lagrange's planetary equations*. Unpublished Min. of Aviation Rep.
- J. M. CORREAS (1973): *Sistematización del cálculo de órbitas*. Publ. núm. 20, Sem. Mat. García de Galdeano, 1974.
- J. M. CORREAS (1974): *Consecuencias de una formulación regularizada y universal del problema de los dos cuerpos*. Trabajo presentado a las III Jornadas Matemáticas Hispano-Lusitanas. Sevilla.
- D. KING-HELE (1964): *Theory of Satellite Orbits in an Atmosphere*. Butterworths. London.
- P. MUSEN (1954): *Special Perturbations of the Vectorial elements*. Astronomical Journal, 59, 262-267, U. S. A.
- K. STUMPF (1959): *Himmelsmechanik*. VEB. Verlag. Berlín.

# PARENTESIS DE LAGRANGE Y ECUACIONES DE PERTURBACION DE UN MOVIMIENTO KLEPERIANO\*

P O R

R. CID y M. PALACIOS

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos  
Universidad de Zaragoza

## Abstract

The motion of a point under perturbations in a gravitational central fields is considered. By means of Lagrange parenthesis, the equations of motion in different systems of variables are obtained. These equations are valid whatever the motion may be; in particular different systems for elliptic motion are given.

## 1. Introducción

El estudio del movimiento de un punto, sometido a un campo de atracción central, puede efectuarse en diferentes sistemas de variables que hacen más o menos viable su integración. Cuando el sistema dinámico correspondiente está sometido a perturbaciones, la elección de un sistema adecuado de variables adquiere todavía más importancia.

Son bien conocidos los sistemas de variables utilizados por Lagrange, Hill, Delaunay, Levi-Civita, etc., que dan lugar a sistemas dinámicos en forma canónica o no canónica. Sin embargo, la obtención de dichos sistemas a través del cálculo de paréntesis de Lagrange, sólo ha sido utilizada de forma esporádica.

En el presente trabajo, las ecuaciones del movimiento derivadas del método de variación de las constantes, son planteadas a base del cálculo de paréntesis de Lagrange y los sistemas de variables utilizados son en unos casos válidos para todo tipo de movimiento y en otros especialmente dedicados al movimiento elíptico.

Para ello, se ha hecho uso de fórmulas generales, consignadas en un trabajo inédito de J. Correas (1974), donde son aplicadas las propiedades de las funciones de Stumpff (1959). Se ha llegado así a diversas expresiones de los paréntesis de Lagrange, tanto en el caso general como en el elíptico, del que se obtienen fácilmente algunos sistemas de ecuaciones que pueden ser utilizados en el estudio del movimiento orbital.

## 2. Método de variación de las constantes

Como sabemos, un movimiento kepleriano, sometido a una perturbación  $\mathcal{P}$ , responde a la formulación general

$$\ddot{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{r}\mu}{r^3} = \mathcal{P}_r \quad [2.1]$$

\* Este trabajo fue presentado en las Terceras Jornadas Hispano-Lusas, celebradas en Sevilla en abril de 1974.

o canónica

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \quad \frac{d\dot{\mathbf{r}}}{dt} = -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \mathbf{r}} \quad [2.2]$$

donde

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 - \frac{\mu}{r} \quad [2.3]$$

Por otra parte, si  $\mathbf{x}$  representa un 6-vector del espacio fásico, cuyas componentes son  $(x_1, x_2, x_3, \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$ , y  $J$  es la matriz

$$J = \left( \begin{array}{c|c} O & I^3 \\ \hline -I^3 & O^3 \end{array} \right) \quad [2.4]$$

para la cual  $O^3, I^3$  denotan la matriz nula y la matriz unidad de orden 3, las ecuaciones [2.2] se pueden escribir en la forma

$$\dot{\mathbf{x}} + J(\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{x}} = 0 \quad [2.5]$$

En general, puede suponerse que  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{P}$  son funciones del tipo  $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{x}, t)$ ,  $\mathcal{P} = \mathcal{P}(\mathbf{x}, t)$ , aun cuando en los casos más frecuentes (problema de un satélite artificial, problema de  $n$  cuerpos, etc.) el tiempo no figura de modo explícito en ninguna de estas funciones y la función perturbadora  $\mathcal{P}$  no contiene los momentos  $(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$ .

Para darnos una idea del método de variación de las constantes, consideremos, de un modo general, un cambio de variables

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{a}, t) \quad [2.6]$$

tal que  $\Gamma = \mathbf{x}_{\mathbf{a}}$  (matriz jacobiana de la transformación) es de clase  $C^{(1)}$  y  $\det \Gamma \neq 0$ , siendo  $\mathbf{a}$  un 6-vector de componentes o parámetros  $(a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6)$ .

Derivando [2.6] con respecto al tiempo, tendremos

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_t + \Gamma \dot{\mathbf{a}} \quad \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_t = \Gamma \dot{\mathbf{a}}$$

de donde

$$\Gamma^T J \Gamma \dot{\mathbf{a}} = \Gamma^T J (\dot{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_t)$$

siendo  $\Gamma^T$  la matriz transpuesta de  $\Gamma$ .

Si aplicamos esta igualdad a las ecuaciones [2.5], resultará

$$(\Gamma^T J \Gamma) \dot{\mathbf{a}} = \Gamma^T J [-J(\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_t] = \Gamma^T (\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{x}} - \Gamma^T J \mathbf{x}_t$$

o bien

$$(\Gamma^T J \Gamma) \dot{\mathbf{a}} = (\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{a}} - \Gamma^T J \mathbf{x}_t$$

Esta fórmula general de cambio de variables presenta tres casos particulares interesantes:

1.º Si la transformación es completamente canónica, existe una función  $R$  tal que  $J \mathbf{x}_t = R_{\mathbf{x}}$ , y además  $(\Gamma^T J \Gamma) = J$ , por consiguiente [2.7] se convertirá en

$$J \dot{\mathbf{a}} = (\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{a}} - \Gamma^T R_{\mathbf{x}} = (\mathcal{H} - \mathcal{P} - R)_{\mathbf{a}}$$

o sea

$$\dot{\mathbf{a}} + J(\mathcal{H} - \mathcal{P} - R)_{\mathbf{a}} = 0 \quad [2.8]$$

que es la nueva forma hamiltoniana del sistema.

2.º Si la transformación es del tipo  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{a})$ , las ecuaciones del movimiento en el nuevo sistema de variables serán

$$(\Gamma^T J \Gamma) \dot{\mathbf{a}} = (\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{a}}, \quad \dot{\mathbf{a}} = (\Gamma^T J \Gamma)^{-1} (\mathcal{H} - \mathcal{P})_{\mathbf{a}} \quad [2.9]$$

3.º Si las ecuaciones de transformación,  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{a}, t)$ , constituyen un sistema de integrales de las ecuaciones del movimiento no perturbado y los parámetros  $\mathbf{a}$  representan ahora un conjunto de constantes de integración, la ecuación [2.7], con  $\mathbf{a} = \text{const.}$ ,  $\mathcal{P} = 0$ , se reduce a la siguiente

$$\mathcal{H}_{\mathbf{a}} = \Gamma^T J \mathbf{x}_t \quad [2.10]$$

Por tanto, si admitimos que las integrales del sistema [2.5] son de la misma forma que las del sistema no perturbado  $\dot{\mathbf{x}} + J \mathcal{H}_{\mathbf{x}} = 0$ , la ecuación [2.7] quedará en la forma

$$(\Gamma^T J \Gamma) \dot{\mathbf{a}} = -\mathcal{P}_{\mathbf{a}} \quad [2.11]$$

o lo que es igual

$$\frac{d a_i}{d t} = \sum_{k=1}^{\mathcal{G}} \{a_i, a_k\} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial a_k}, \quad \sum_{i=1}^{\mathcal{G}} [a_k, a_i] \frac{d a_i}{d t} = -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial a_k} \quad [2.12]$$

Las igualdades [2.11] ó [2.12] son las ecuaciones fundamentales del método de variación de las constantes arbitrarias.

### 3. Nota sobre los paréntesis de Lagrange

Definiremos los paréntesis de Lagrange en el espacio definido por las variables  $(x_1, x_2, x_3, \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$  por la expresión

$$[\alpha, \beta] = \sum_1^3 \left( \frac{\partial x_i}{\partial \alpha} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \beta} - \frac{\partial x_i}{\partial \beta} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \alpha} \right) \quad [3.1]$$

donde  $\alpha, \beta$  son dos parámetros cualesquiera.

Las principales propiedades de estos paréntesis son

$$a) [\alpha, \beta] = 0 \quad [3.2]$$

$$b) [\alpha, \beta] = -[\beta, \alpha] \quad [3.3]$$

$$c) \frac{\partial}{\partial t} [\alpha, \beta] = 0 \quad [3.4]$$

$$d) [\alpha, \beta] = [\alpha, \beta]^* + \frac{\partial(\theta, C_i^*)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [3.5]$$

Las propiedades a), b) no necesitan aclaración. La propiedad c) indica que dichos paréntesis pueden ser calculados en cualquier instante, puesto que no sufren variación con el tiempo. Finalmente, la propiedad d) expresa la transformación de un paréntesis cuando se pasa de un sistema  $O x_1 x_2 x_3$  a otro  $O x_1^* x_2^* x_3^*$ , por medio de un giro de ángulo  $\theta$  respecto al

eje  $Ox_i$ , siendo  $C_i^* = x_j^* \dot{x}_k^* - x_k^* \dot{x}_j^*$  el doble de la proyección de la constante de las áreas sobre el eje  $Ox_j$  en el nuevo sistema. Así por ejemplo, si efectuamos un giro alrededor del eje  $Ox_3$ , de matriz

$$A = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\operatorname{sen} \theta & 0 \\ \operatorname{sen} \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

será

$$C_3^* = x_1^* x_2^* - x_2^* x_1^*$$

#### 4. Paréntesis de Lagrange en un movimiento central

Recordemos que todo movimiento originado por una fuerza central es plano y verifica la ley de las áreas. Por consiguiente, si referimos el movimiento de un punto  $P$  a un cierto sistema de coordenadas ortogonales  $Ox_1y_1$ , y son  $(r, f)$  sus coordenadas polares planas, tendremos

$$x_1 = r \cos f \quad y_1 = r \operatorname{sen} f \quad r^2 df = U dt \quad [4.1]$$

donde  $U$  representa el doble de la constante de las áreas.

Derivando las expresiones anteriores, resultará

$$\dot{x}_1 = \dot{r} \cos f - \frac{U}{r} \operatorname{sen} f \quad \dot{y}_1 = \dot{r} \operatorname{sen} f + \frac{U}{r} \cos f \quad [4.2]$$

por lo cual, si  $\alpha$  designa un parámetro cualquiera, se tendrá

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial \alpha} &= \frac{\partial r}{\partial \alpha} \cos f - r \frac{\partial f}{\partial \alpha} \operatorname{sen} f & \frac{\partial y_1}{\partial \alpha} &= \frac{\partial r}{\partial \alpha} \operatorname{sen} f + r \frac{\partial f}{\partial \alpha} \cos f \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} \cos f - \left( r \operatorname{sen} f + \frac{U}{r} \cos f \right) \frac{\partial f}{\partial \alpha} - \frac{1}{r} \operatorname{sen} f \frac{\partial U}{\partial \alpha} + \frac{U}{r^2} \operatorname{sen} f \frac{\partial r}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial \dot{y}_1}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} \operatorname{sen} f + \left( r \cos f - \frac{U}{r} \operatorname{sen} f \right) \frac{\partial f}{\partial \alpha} + \frac{1}{r} \cos f \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{U}{r^2} \cos f \frac{\partial r}{\partial \alpha} \end{aligned}$$

Para dos parámetros  $(\alpha, \beta)$ , se obtiene

$$\frac{\partial x_1}{\partial \alpha} \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial \beta} + \frac{\partial y_1}{\partial \alpha} \frac{\partial \dot{y}_1}{\partial \beta} = \frac{\partial r}{\partial \alpha} \frac{\partial \dot{r}}{\partial \beta} - \frac{U}{r} \left[ \frac{\partial r}{\partial \alpha} \frac{\partial f}{\partial \beta} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial r}{\partial \beta} \right] + r \dot{r} \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial f}{\partial \beta} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial \beta} \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial y_1}{\partial \beta} \frac{\partial \dot{y}_1}{\partial \alpha} = \frac{\partial r}{\partial \beta} \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} - \frac{U}{r} \left[ \frac{\partial r}{\partial \beta} \frac{\partial f}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{\partial r}{\partial \alpha} \right] + r \dot{r} \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{\partial f}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{\partial U}{\partial \alpha}$$

y por diferencia de estas dos expresiones, resulta el paréntesis  $[\alpha, \beta]_1$  de Lagrange en el sistema  $Ox_1y_1$

$$[\alpha, \beta]_1 = \frac{\partial(r, \dot{r})}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(f, U)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [4.3]$$

donde  $\partial(p, q)/\partial(\alpha, \beta)$  denota el jacobiano de las fórmulas  $(p, q)$  con respecto a las variables  $(\alpha, \beta)$ .

Por otra parte, si  $Oxyz$  representa un sistema fijo ortogonal cualquiera, el paso del sistema  $Oxyz$  al  $Ox_1y_1z_1$  se puede efectuar por medio de tres giros, como sabemos: Uno, de amplitud  $\Omega$  alrededor de  $Oz$ , que nos llevará a los ejes  $Ox'y'z'$ , otro de amplitud  $I$  alrededor de  $Ox'$ , que conducirá a unos ejes  $Ox''y''z''$ , y finalmente un nuevo giro de amplitud  $\omega$  alrededor de  $Oz''$ , que llevará dicho sistema a la posición  $Ox_1y_1z_1$  para el cual  $Ox_1y_1z_1$  es el plano orbital.

Según esto, al efectuar los tres giros mencionados, el paréntesis  $[\alpha, \beta]$ , se transformará de acuerdo con la fórmula [3.5].

De ahí que, si es

$$U = x_1 \dot{y}_1 - y_1 \dot{x}_1$$

$$H = x \dot{y} - y \dot{x} = U \cos I$$

$$F = y'' \dot{z}_1 - z_1 \dot{y}'' = 0$$

obtendremos el paréntesis  $[\alpha, \beta]$  en el sistema fijo  $Oxyz$ , es decir

$$[\alpha, \beta] = [\alpha, \beta]_1 + \frac{\partial(\Omega, H)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(I, F)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\omega, U)}{\partial(\alpha, \beta)}$$

o bien

$$[\alpha, \beta] = \frac{\partial(r, R)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(u, U)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(h, H)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [4.4]$$

donde se han utilizado las notaciones

$$R = \dot{r} \quad , \quad u = \omega + f \quad , \quad h = \Omega \quad [4.5]$$

Ahora bien, si hacemos coincidir  $\alpha, \beta$  con alguna de las variables  $(R, U, H, r, u, h)$  de Hill, tendremos los paréntesis

$$\begin{aligned} [r, R] &= 1 & [u, U] &= 1 & [h, H] &= 1 \\ [R, r] &= -1 & [U, u] &= -1 & [H, h] &= -1 \end{aligned}$$

siendo nulos los que resultan de las restantes combinaciones.

Así, según [2.9], llegaremos a las igualdades

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial R} & \frac{du}{dt} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial U} & \frac{dt}{dh} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial H} \\ \frac{dR}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial r} & \frac{dU}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial u} & \frac{dH}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial h} \end{aligned}$$

que constituyen un sistema canónico en las variables de Hill.

### 5. Ecuaciones y paréntesis en una formulación regularizada y universal

Para calcular los paréntesis de Lagrange en un sistema de coordenadas  $t-T$ ,  $\omega$ ,  $h$  y momentos  $E$ ,  $U$ ,  $H$  haremos uso de algunas de las fórmulas consignadas en el artículo de J. M. Correas (1974). Así, haciendo  $t_0 = T$ , en cuyo caso es  $\dot{r}_0 = 0$ , tendremos

$$r \dot{r} = (2Er_0 + \mu)v_1 \quad r^2 \dot{r}^2 + U^2 = 2r(Er + \mu)$$

$$\tau = t - T = r_0 v_1 + \mu v_3 \quad \tau = t - T = \frac{1}{U} r r_0 \operatorname{sen} f + \mu v_3$$

Derivando estas igualdades con respecto a un parámetro cualquiera  $\alpha$ , resultará

$$\dot{r} \frac{\partial r}{\partial \alpha} + r \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} = 2r_0 v_1 \frac{\partial E}{\partial \alpha} + 2E v_1 \frac{\partial r_0}{\partial \alpha} + (2Er_0 + \mu) \left( \frac{\partial v_1}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \alpha} + \frac{\partial v_1}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)$$

$$r \dot{r}^2 \frac{\partial r}{\partial \alpha} + r^2 r \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} + U \frac{\partial U}{\partial \alpha} = (2Er + \mu) \frac{\partial r}{\partial \alpha} + r^2 \frac{\partial E}{\partial \alpha}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \alpha} = v_1 \frac{\partial r_0}{\partial \alpha} + \left( r_0 \frac{\partial v_1}{\partial s} + \mu \frac{\partial v_3}{\partial s} \right) \frac{\partial s}{\partial \alpha} + \left( r_0 \frac{\partial v_1}{\partial E} + \mu \frac{\partial v_3}{\partial E} \right) \frac{\partial E}{\partial \alpha}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \alpha} = -\frac{r r_0}{U} \operatorname{sen} f \frac{\partial U}{\partial \alpha} + \frac{r_0}{U} \operatorname{sen} f \frac{\partial r}{\partial \alpha} + \frac{r}{\partial U} \operatorname{sen} f \frac{\partial r_0}{\partial \alpha} + \frac{r_0 r}{U} \cos f \frac{\partial f}{\partial \alpha} + \mu \left( \frac{\partial v_3}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \alpha} + \frac{\partial v_3}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)$$

y si calculamos estas derivadas en el periastro, esto es para  $s = 0$ ,

$$r = r_0, \quad \dot{r} = \dot{r}_0 = 0, \quad v_0 = 1, \quad v_1 = v_2 = v_3 = 0, \quad f = 0$$

$$\frac{\partial v_0}{\partial s} = \frac{\partial v_2}{\partial s} = \frac{\partial v_3}{\partial s} = \frac{\partial v_0}{\partial E} = \frac{\partial v_1}{\partial E} = \frac{\partial v_2}{\partial E} = \frac{\partial v_3}{\partial E} = 0, \quad \frac{\partial v_1}{\partial s} = 1,$$

obtendremos

$$r_0 \left( \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} \right)_r = (2Er_0 + \mu) \left( \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_r$$

$$U \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_r = (2Er_0 + \mu) \left( \frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)_r + r_0^2 \left( \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_r$$

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial \alpha} \right)_r = r_0 \left( \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{r_0^2}{(2Er_0 + \mu)} \left( \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} \right)_r$$

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{r_0^2}{U} \left( \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_r$$

de donde, con respecto a los parámetros  $\alpha, \beta$  se obtiene

$$\frac{\partial(r, \dot{r})}{\partial(\alpha, \beta)} = -\frac{U \partial(r, U)}{r_0 \partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\tau, E)}{\partial(\alpha, \beta)} = -\frac{\partial(f, U)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\tau, E)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [5.1]$$

y finalmente, según [4.4], queda

$$[\alpha, \beta] = \frac{\partial(\tau, E)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\omega, U)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(h, H)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [5.2]$$

En resumen, por aplicación de las ecuaciones [2.9], resulta

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{dt} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial E}, & \frac{d\omega}{dt} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial U}, & \frac{dh}{dt} &= \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial H} \\ \frac{dE}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \tau}, & \frac{dU}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \omega}, & \frac{dH}{dt} &= -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial h} \end{aligned} \quad [5.3]$$

que como vemos es también un sistema canónico.

### 6. Ecuaciones y paréntesis en otros sistemas de variables universales

Si elegimos como variables las cantidades  $(U, e, f, w, I, h)$  y expresamos las derivadas de  $r, \dot{r}, H$  en función de las nuevas en el periastro, tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_r &= \frac{2U}{\mu(1+e)} \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_r - \frac{U}{\mu(1+e)^2} \left(\frac{\partial e}{\partial \alpha}\right)_r \\ \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_r &= \frac{\mu e}{U} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)_r \\ \frac{\partial H}{\partial \alpha} &= \frac{\partial U}{\partial \alpha} \cos I - U \operatorname{sen} I \frac{\partial I}{\partial \alpha} \end{aligned}$$

de donde, por aplicación de la fórmula [4.4], se deduce fácilmente

$$\begin{aligned} [\alpha, \beta] &= \frac{1-e}{1+e} \frac{\partial(f, U)}{\partial(\alpha, \beta)} - \frac{Ue}{(1+e)^2} \frac{\partial(e, f)}{\partial(\alpha, \beta)} + \cos I \frac{\partial(h, U)}{\partial(\alpha, \beta)} - \\ &\quad - U \operatorname{sen} I \frac{\partial(h, I)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\omega, U)}{\partial(\alpha, \beta)} \end{aligned} \quad [6.1]$$

En este caso, los únicos paréntesis distintos de cero son

$$\begin{aligned} [h, U] &= \cos I, & [h, I] &= -U \operatorname{sen} I, & [\omega, U] &= 1 \\ [f, U] &= \frac{1-e}{1+e}, & [f, e] &= \frac{Ue}{(1+e)^2} \end{aligned}$$

y sus contrarios.

Por tanto, las ecuaciones de perturbación serán

$$\begin{aligned}
 \frac{dU}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \omega} \\
 \frac{de}{dt} &= \frac{(1+e)}{Ue} \left[ (1+e) \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial f} - (1-e) \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \omega} \right] \\
 \frac{df}{dt} &= \frac{\mu^2 (1+e)^2}{U^3} - \frac{(1+e)^2}{Ue} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial e} = \frac{(1+e)^2}{U} \left[ \frac{\mu^2}{U^2} - \frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial e} \right] \\
 \frac{dh}{dt} &= \frac{1}{U \operatorname{sen} I} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial I} \\
 \frac{dI}{dt} &= \frac{\operatorname{ctg} I}{U} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \omega} - \frac{1}{U \operatorname{sen} I} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial h} \\
 \frac{d\omega}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial U} + \frac{1-e^2}{Ue} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial e} + \frac{\operatorname{ctg} I}{U} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial I}
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

De modo análogo podrían haberse obtenido otros sistemas de ecuaciones de perturbación para otros sistemas de variables, por ejemplo, el compuesto por las variables  $(p, e, f, \omega, I, h)$ . Bastaría para ello tener en cuenta la relación

$$p = \frac{U^2}{\mu}$$

entre el parámetro y la constante de las áreas.

## 7. Ecuaciones del movimiento elíptico en las variables de Delaunay

Para expresar las ecuaciones del movimiento elíptico en las variables de Delaunay ( $l = n(t-T)$ ,  $g = \omega$ ,  $h = \Omega$ ,  $L = na^2$ ,  $G = U$ ,  $H = G \cos I$ ), consideramos las ecuaciones

$$l = \zeta - e \operatorname{sen} \zeta, \quad e^2 = 1 - \frac{G^2}{L^2}, \quad r \operatorname{sen} f = b \operatorname{sen} \zeta \tag{7.1}$$

donde  $\zeta$  designa la anomalía excéntrica y  $b$  el semieje menor.

Derivando con respecto a un parámetro  $\alpha$  y haciendo  $t = T$ , resultará

$$\left( \frac{\partial l}{\partial \alpha} \right)_T = (1-e) \left( \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_T - \left( \frac{\partial e}{\partial \alpha} \right)_T = -\frac{G}{L^2 e} \left( \frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_T + \frac{G^2}{L^3 e} \left( \frac{\partial L}{\partial \alpha} \right)_T \tag{7.2}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_T = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_T = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \left( \frac{\partial l}{\partial \alpha} \right)_T \tag{7.3}$$

Por consiguiente, en las ecuaciones

$$r = \frac{L^2}{\mu} (1 - e \cos \zeta) \quad \dot{r} = \frac{\mu e \operatorname{sen} \zeta}{L (1 - e \cos \zeta)} \quad [7.4]$$

se deduce

$$\left( \frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{2L}{\mu} (1 - e) \left( \frac{\partial L}{\partial \alpha} \right)_r - \frac{L^2}{\mu} \left( \frac{\partial e}{\partial \alpha} \right)_r = -\frac{L(1 - e)^2}{\mu e} \left( \frac{\partial L}{\partial \alpha} \right)_r + \frac{G}{\mu e} \left( \frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_r$$

$$\left( \frac{\partial \dot{r}}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{\mu e}{L(1 - e)} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{\mu e}{L(1 - e)} \left( \frac{\partial l}{\partial \alpha} \right)_r = \frac{\mu e}{L \sqrt{1 - e^2}} \left( \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_r$$

de donde

$$\frac{\partial (r, \dot{r})}{\partial (\alpha, \beta)} = \frac{\partial (l, L)}{\partial (\alpha, \beta)} - \frac{\partial (f, G)}{\partial (\alpha, \beta)}$$

Finalmente, teniendo en cuenta la igualdad [2.9], obtenemos

$$[\alpha, \beta] = \frac{\partial (l, L)}{\partial (\alpha, \beta)} + \frac{\partial (g, G)}{\partial (\alpha, \beta)} + \frac{\partial (h, H)}{\partial (\alpha, \beta)} \quad [7.5]$$

Las ecuaciones canónicas correspondientes serán

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial L} \quad \frac{dg}{dt} = \frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial G} \quad \frac{dh}{dt} = \frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial H} \quad [7.6]$$

$$\frac{dL}{dL} = -\frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial l} \quad \frac{dG}{dt} = -\frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial g} \quad \frac{dH}{dt} = -\frac{\partial (\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial h}$$

siendo ahora

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} v^2 - \frac{\mu}{r} = \frac{\mu}{2} \left( \frac{2}{r} - \frac{1}{a} \right) - \frac{\mu}{r} = -\frac{\mu}{2a} = -\frac{\mu^2}{2L^2} \quad [7.7]$$

### 8. Ecuaciones del Movimiento en las variables de Levi-Civita

Para llegar a las ecuaciones del movimiento en las variables  $(L, G, H, \zeta, g, h)$ , hemos de tener presente que este autor considera una órbita osculatriz en la que su energía  $E$  (negativa) se mantiene constante.

Expresando  $r$  y  $\dot{r}$  en estas variables, tenemos

$$r = \frac{L}{\sqrt{-2E}} (1 - e \cos \zeta) \quad \dot{r} = \frac{Le}{G} \sqrt{-2E} \operatorname{sen} \zeta \quad [8.1]$$

y para  $t = T$ , las derivadas correspondientes, de acuerdo con [7.2] y [7.3], adoptan la forma

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_T = \frac{1-e}{\sqrt{-2E}} \left(\frac{\partial L}{\partial \alpha}\right)_T - \frac{L}{\sqrt{-2E}} \left(\frac{\partial e}{\partial \alpha}\right)_T = -\frac{1-e}{e\sqrt{-2G}} \left(\frac{\partial L}{\partial \alpha}\right)_T + \frac{\sqrt{1-e^2}}{e\sqrt{-2G}} \left(\frac{\partial G}{\partial \alpha}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_T = \frac{Le\sqrt{-2E}}{G} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)_T = \frac{e\sqrt{-2E}}{\sqrt{1-e^2}} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)_T = \frac{e\sqrt{-2E}}{1-e} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \alpha}\right)_T$$

de donde

$$\frac{\partial(r, r)}{\partial(\alpha, \beta)} = \frac{\partial(\zeta, L)}{\partial(\alpha, \beta)} - \frac{\partial(f, G)}{\partial(\alpha, \beta)}$$

y finalmente

$$[\alpha, \beta] = \frac{\partial(\zeta, L)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(\omega, G)}{\partial(\alpha, \beta)} + \frac{\partial(h, H)}{\partial(\alpha, \beta)} \quad [8.2]$$

Estas ecuaciones dan lugar al sistema canónico

$$\frac{\partial \zeta}{dt} = \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial L} \quad \frac{\partial \omega}{dt} = \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial G} \quad \frac{dh}{dt} = \frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial H}$$

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \zeta} \quad \frac{dG}{dt} = -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial \omega} \quad \frac{dH}{dt} = -\frac{\partial(\mathcal{H} - \mathcal{P})}{\partial h}$$
[8.3]

siendo ahora

$$\mathcal{H} = -\frac{\mu^2}{2L^2} = E \quad [8.4]$$

Análogamente podrían obtenerse otros muchos sistemas de ecuaciones de perturbación, como el clásico de Lagrange, utilizables especialmente en el movimiento elíptico.

#### BIBLIOGRAFIA

1. D. BROUWER y G. M. CLEMENCE: *Methods of Celestial Mechanics*. Acad. Press. New York, 1961.
2. J. M. CORREAS: *Sistematización del cálculo de órbitas*. Rev. Ac. Ciencias, 5, 2.ª, XXIX, 129-196, Zaragoza, 1974.
3. J. M. A. DANBY: *Fundamentals of Celestial Mechanics*. Macmillan Co. New York, 1970.
4. P. M. FRIZPATRICK: *Principles of Celestial Mechanics*. Acad. Pres. New York, 1970.
5. F. R. MOULTON: *An introduction to Celestial Mechanics*. Dover Publications, Inc., 1970.
6. W. M. SMART: *Celestial Mechanics*. Green and Comp. Londres, 1953.
7. F. TISSERAND: *Traité de Mécanique Céleste*. Gauthiers Villars. París, 1891-1894.

# POLARIZACION DE TRANSISTORES DE EFECTO DE CAMPO: METODOS GRAFICOS

P O R

P. MARTÍNEZ y J. BARQUILLAS

Departamento de Electricidad y Electrónica  
Facultad de Ciencias de Zaragoza (España)

## Abstract

In the present work a generalization of the graphic methods of bias is achieved what is useful for all kinds of field effect transistors, and a analytic method is reported for the determination of the bias network (and the values of its components) asociated to given extreme characteristics and required operating point precision of a device.

## I. FET de unión (JFET)

El transistor viene caracterizado por los valores extremos del voltaje de pinch-off,  $V_p$ , y de la intensidad de saturación máxima,  $I_{dss}$ . El punto de operación, siempre dentro de la región de saturación, está determinado por  $(I_{ds}, V_{ds})_o$ , con un error permitido  $\Delta I_{ds}$  alrededor de dicho punto.

En región de saturación es válida la siguiente relación experimental [1]:

$$I_{ds} = I_{dss} \left( 1 - \frac{|V_{gs}|}{|V_p|} \right)^2 \quad (1)$$

Esta expresión, para las dos características extremas del dispositivo, se representa gráficamente en la figura 1.

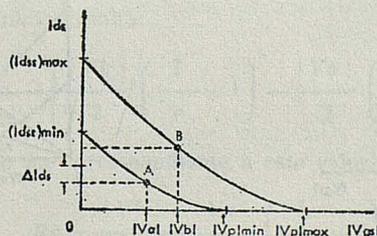


FIG. 1

La relación (1) nos da los valores límites del intervalo de variación de la tensión puerta-fuente  $V_{gs}$ , que denominaremos  $V_a$  y  $V_b$

$$|V_b| = [1 - \sqrt{(I_{ds} + \Delta I_{ds}) / (I_{dss}) \text{ máx.}}] \cdot |V_p| \text{ máx.}$$

$$|V_a| = [1 - \sqrt{(I_{ds} - \Delta I_{ds}) / (I_{dss}) \text{ mín.}}] \cdot |V_p| \text{ mín.}$$

Las redes típicas de polarización de un FET [2] se muestran en la figura 2 y nuestro problema es seleccionar la adecuada para asegurar una variación del punto de operación menor o igual que la impuesta por las condiciones de diseño, calculando asimismo el valor de sus componentes.

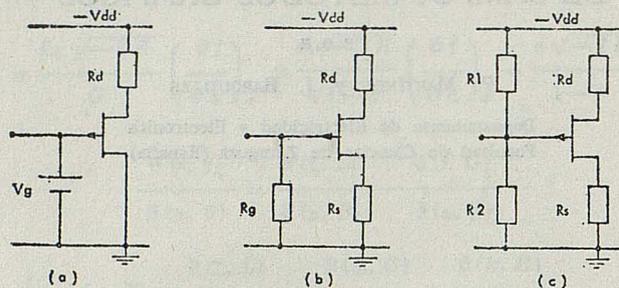


FIG. 2

Normalmente se cumple  $|Vb| > |Va|$ , pero si el incremento permitido  $\Delta Ids$  es muy grande puede suceder lo contrario, determinando la relación entre  $|Va|$  y  $|Vb|$  la red de polarización a utilizar.

Sea  $K = |Vb| / |Va|$ ,  $r = \Delta Ids / Ids$  y estudiemos las diversas posibilidades:

I.1.  $K \leq 1$

Esta situación se ve en la figura 3, siendo evidente que basta utilizar la red de polarización de la figura 2 (a) con una batería de cualquier valor comprendido entre  $|Va|$  y  $|Vb|$ . El interés de este caso es puramente académico, ya que en la práctica no se utiliza nunca una fuente de alimentación adicional por ser compleja y costosa su construcción.

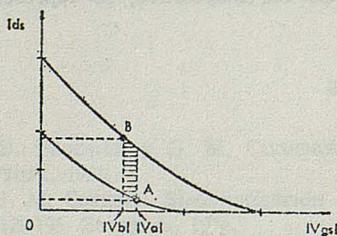


FIG. 3

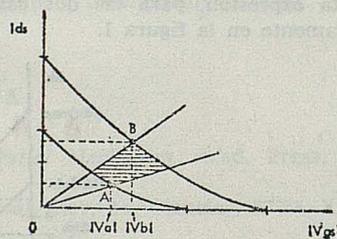


FIG. 4

I.2.  $1 < K \leq \frac{1+r}{1-r}$

Esta situación se muestra en la figura 4, siendo posible trazar rectas que pasen por el origen, por encima del punto A y por debajo del punto B; así la precisión deseada se consigue mediante la red de autopolarización de la figura 2(b), obteniéndose los va-

lores extremos de la resistencia  $R_s$  a partir de las pendientes máxima y mínima de las rectas que pasan entre A y B. Los valores extremos de  $R_s$  resultan ser

$$(R_s) \text{ máx.} = \frac{|V_a|}{I_{ds} - \Delta I_{ds}} \quad \text{y} \quad (R_s) \text{ mín.} = \frac{|V_b|}{I_{ds} + \Delta I_{ds}}$$

1.3.  $K > \frac{1+r}{1-r}$

En la figura 5 se puede ver que no es posible ahora trazar rectas que pasen por el origen y queden entre los puntos A y B como en el caso anterior, sino que todas cortan al eje  $V_{gs}$  en puntos situados a la izquierda del origen. La precisión exigida al punto de operación es elevada y por tanto es necesario utilizar la red completa de polarización de la figura 2(c).

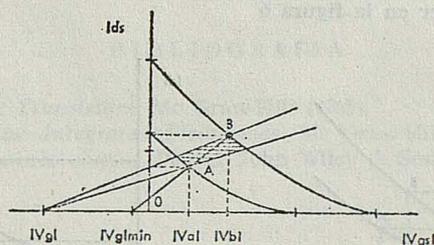


FIG. 5

La tensión de puerta  $V_g$  es suministrada por el divisor de tensión  $R_1 - R_2$  y su valor mínimo se obtiene igualando los valores extremos de la resistencia  $R_s$ . Estos valores extremos son:

$$(R_s) \text{ máx.} = \frac{|V_g| + |V_a|}{I_{ds} - \Delta I_{ds}} \quad \text{y} \quad (R_s) \text{ mín.} = \frac{|V_g| + |V_b|}{I_{ds} + \Delta I_{ds}}$$

y la tensión de puerta mínima resulta:

$$|V_g| \text{ mín.} = \left| \frac{|V_b|}{2} \left( \frac{1}{r} - 1 \right) - \frac{|V_a|}{2} \left( 1 + \frac{1}{r} \right) \right|$$

La resistencia de fuente  $R_s$  correspondiente a este valor  $|V_g|$  mín. vale:

$$R_s = \frac{|V_b| - |V_a|}{2(I_{ds} - \Delta I_{ds})} \left( \frac{1}{r} - 1 \right)$$

Escogida la tensión  $V_g$ , el cálculo de las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  es análogo al utilizado en la polarización de transistores bipolares. La resistencia de sumidero  $R_d$  se calcula, asimismo, de modo inmediato:

$$R_d = \frac{|V_{dd}| - |V_{ds}|}{I_{ds}} - R_s$$

## II. MOSFET de acumulación

La operación del MOSFET de acumulación en su región de saturación viene expresada por la siguiente ecuación [3]:

$$I_{ds} = I_t \left( 1 - \frac{V_{gs}}{V_t} \right)^2 \quad (2)$$

siendo  $V_t$  la tensión umbral e  $I_t$  una intensidad característica del dispositivo. Esta ecuación, aunque formalmente análoga a la del JFET, presenta la particularidad de que  $|V_{gs}| \geq |V_t|$  para toda la región de funcionamiento.

Además, el signo de la tensión  $V_{gs}$  es el mismo de la tensión de alimentación  $V_{dd}$  y por tanto no es válida la red de autopolarización de la figura 2(b).

Las dos situaciones extremas para la polarización de un determinado MOSFET de acumulación se pueden ver en la figura 6

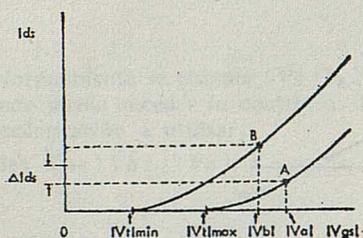


FIG. 6

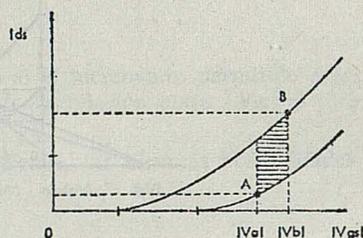


FIG. 7

Los valores de  $|V_a|$  y  $|V_b|$  se deducen de la expresión (2)

$$|V_a| = |V_t| \text{ máx. } [1 + \sqrt{(I_{ds} - \Delta I_{ds}) / (I_t \text{ mín.})}]$$

$$|V_b| = |V_t| \text{ mín. } [1 + \sqrt{(I_{ds} + \Delta I_{ds}) / (I_t \text{ máx.})}]$$

Análogamente al JFET, pueden ocurrir varias posibilidades:

### II.1. $|V_a| < |V_b|$

En la figura 7 se puede ver esta situación, y la polarización se logra, como en el caso I.1 del JFET mediante una batería adicional. Su interés es puramente académico.

### II.2. $|V_a| > |V_b|$

La situación de los puntos A y B corresponde a la figura 6, siendo preciso por tanto utilizar la red completa de polarización. Las expresiones para el cálculo de sus resistencias son las mismas del caso I.3 de la polarización del JFET.

### III. MOSFET de vaciamiento

El *MOSFET* de vaciamiento tiene un canal creado previamente y presenta así una intensidad de sumidero no nula para una tensión puerta-fuente igual a cero [2].

La tensión  $V_{gs}$  puede tomar valores positivos o negativos y dependiendo de su signo el *MOSFET* trabajará en modo de acumulación o vaciamiento.

En modo de acumulación se comportará como un *MOSFET* de acumulación y en modo de vaciamiento como un *JFET*, siendo su polarización la estudiada ya para ambos tipos de transistores.

Estos métodos gráficos, o los analíticos de ellos deducidos, permiten polarizar un dispositivo en un punto de operación determinado, con un cierto error alrededor de dicho punto, pero no son válidos para redes de polarización con otra topología o varios transistores, siendo precisa una nueva elaboración para cada caso particular.

#### BIBLIOGRAFIA

1. L. SEVIN: *Field-Effect Transistors*. Mc Graw-Hill (1965).
2. J. MILLMAN, C. HALKIAS: *Integrated Electronics*. Mc Graw-Hill (1972).
3. S. SZE: *Physics of Semiconductor Devies*. John Wiley & Sons (1969).

# POLARIZACION DE TRANSISTORES DE EFECTO DE CAMPO: MODELOS INCREMENTALES

P O R

P. MARTÍNEZ y J. BARQUILLAS

Departamento de Electricidad y Electrónica

Facultad de Ciencias de Zaragoza (España)

## Abstract

In this work an equivalent circuit of field-effect transistor for variations of their parameters is obtained. This model is applied to the design of bias network such that maintaining the transistor's operation point between given limits. Validity of this method has been proved by comparison of the bias network so obtained and the one associated to the usual graphical methods.

## Introducción

Aparte de los procedimientos gráficos ya conocidos otra forma de abordar el problema de polarización de los transistores de efecto de campo teniendo en cuenta la dispersión de sus características es obtener un circuito equivalente para variaciones de sus parámetros y proceder de modo análogo al utilizado normalmente en la polarización de transistores bipolares.

## I. Transistor de efecto de campo de unión (JFET)

Una expresión bastante aproximada de la curva característica del *JFET* es la siguiente [1]:

$$I_{ds} = I_{dss} \left[ 1 - \frac{V_{gs} + \Phi_0}{V_p + \Phi_0} \right]^2 \quad (1)$$

donde  $\Phi_0$  representa el potencial de difusión.

La intensidad  $I_{dss}$  se puede expresar en la forma  $I_{dss} = A \cdot \mu$  (1), siendo  $A$  una constante que depende únicamente de las características físicas del dispositivo (concentraciones, dimensiones, etc.) y  $\mu$  la movilidad de los portadores mayoritarios del canal. La magnitud  $V_p = V_p + \Phi_0$  depende, asimismo, de las características físicas del dispositivo, pero no de la temperatura.

Definiendo  $V'_{gs} = V_{gs} + \Phi_0$  la expresión (1) se reduce a

$$I_{ds} = I_{dss} \left[ 1 - \frac{V'_{gs}}{V_p} \right]^2$$

donde  $I_{dss}$ ,  $V'_{gs}$  y  $V_p$  son los parámetros que pueden experimentar variaciones.

Si suponemos variaciones lo suficientemente pequeñas para aceptar un modelo lineal el cambio producido en la intensidad  $I_{ds}$ ,  $\Delta I_{ds}$ , vendrá dado por:

$$\Delta I_{ds} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial I_{dss}} \Big|_q \Delta I_{dss} + \frac{\partial I_{ds}}{\partial V'_{gs}} \Big|_q \Delta V'_{gs} + \frac{\partial I_{ds}}{\partial V'_{p}} \Big|_q \Delta V'_{p}$$

Definiendo  $A_i$ ,  $G_o$  y  $G_l$  mediante las siguientes expresiones:

$$A_i = \frac{\partial I_{ds}}{\partial I_{dss}} \Big|_q = \left( 1 - \frac{V'_{gs}}{V'_{p}} \right)^2 \Big|_q = \frac{I_{ds}}{I_{dss}} \Big|_q$$

$$G_o = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V'_{gs}} \Big|_q = \frac{2 I_{dss}}{V'_{p}} \left( 1 - \frac{V'_{gs}}{V'_{p}} \right) \Big|_q = \sqrt{A_i} \cdot \frac{2 I_{dss}}{V'_{p}} \Big|_q$$

$$G_l = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V'_{p}} \Big|_q = 2 I_{dss} \left( 1 - \frac{V'_{gs}}{V'_{p}} \right) \frac{V'_{gs}}{V'_{p}^2} \Big|_q = G_o \frac{V'_{gs}}{V'_{p}} \Big|_q$$

el modelo equivalente del *JFET* para variaciones de sus parámetros, despreciando la corriente de puerta, es el mostrado en la figura 1.

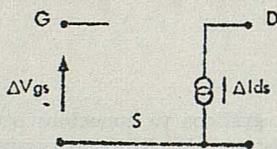


FIG. 1

Es conveniente observar que  $V'_{p}$  y  $V'_{gs}$  tienen signo distinto para transistores canal *P* y canal *N*, y por lo tanto lo mismo ocurre con sus incrementos. Las magnitudes  $G_o$  y  $G_l$  tienen también distinto signo para transistores de distintas polaridades. Como aplicación de este modelo incremental hallaremos el punto de deriva nula con la temperatura [2], supuesto que no existe realimentación en la red de polarización. Veamos, en primer lugar, las variaciones de los parámetros con la temperatura:

$$\frac{\partial I_{dss}}{\partial T} = A \frac{\partial \mu}{\partial T} = -A \frac{n}{T} \mu, \text{ por ser } \mu(T) = \mu(T_o) \left( \frac{T}{T_o} \right)^{-n}$$

$$\frac{\partial V'_{p}}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial V'_{gs}}{\partial T} = \frac{\partial \Phi_o}{\partial T}$$

Por ser el punto de deriva nula se debe verificar  $\Delta I_{ds} = 0$ , es decir:

$$A_i \cdot \frac{\partial I_{dss}}{\partial T} \Delta T + G_o \frac{\partial V'_{gs}}{\partial T} \Delta T = 0$$

Sustituyendo en esta expresión las derivadas y las magnitudes  $A_i$  y  $G_o$  por sus respectivos valores obtenemos el valor de la intensidad de fuente correspondiente al punto de deriva nula:

$$I_{ds} \text{ (deriva nula)} = \frac{4T^2}{n^2(V'p)^2} I_{dss} \left( \frac{\partial \Phi_o}{\partial T} \right)^2$$

Teniendo en cuenta que  $n \simeq 2$  [3] y que la temperatura del dispositivo estará siempre alrededor de  $300^\circ \text{K}$  esta expresión se reduce a

$$I_{ds} \simeq I_{dss} \left( \frac{T}{V'p} \frac{\partial \Phi_o}{\partial T} \right)^2 \simeq I_{dss} \left( \frac{0.6}{V'p} \right)^2$$

donde hemos hecho uso de la aproximación  $T \frac{\partial \Phi_o}{\partial T} \simeq 0.6$  volts. Este resultado coincide con el obtenido normalmente en la bibliografía revisada, siempre mediante un cálculo mucho más complejo.

Otra aplicación de este modelo incremental es su empleo en el diseño de redes de polarización de circuitos con uno o varios transistores de efecto de campo.

Si consideramos, en particular, la red de polarización típica para un solo transistor, el circuito equivalente para variaciones de los parámetros del transistor se puede ver en la figura 2, siendo  $\Delta V_{gs} = R_s \cdot \Delta I_{ds}$ .

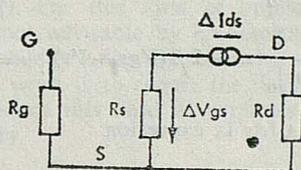


FIG. 2

Supondremos despreciable el potencial  $\Phi_o$  frente a los valores normales del potencial  $V_{gs}$  y  $V_p$ ; así resulta:

$$\begin{aligned} \Delta I_{ds} &= A_i \cdot \Delta I_{dss} + G_l \cdot \Delta V'p + G_o \cdot \Delta V'gs \simeq \\ &\simeq A_i \cdot \Delta I_{dss} + G_l \Delta V_p + G_o \cdot \Delta V_{gs} = \\ &= A_i \cdot \Delta I_{dss} + G_l \Delta V_p + R_s \cdot G_o \cdot \Delta I_{ds} \end{aligned}$$

y de aquí se deduce el valor de  $R_s$ :

$$R_s = \left| \frac{A_i \cdot \Delta I_{dss} + G_l \Delta V_p - \Delta I_{ds}}{G_o \cdot \Delta I_{ds}} \right|$$

Dicho valor coincide con el mínimo hallado por los métodos gráficos, confirmando este resultado la validez del modelo; los módulos se han introducido para obtener expresiones válidas para transistores de ambas polaridades.

## II. Transistor MOSFET de acumulación

La intensidad de drenaje de un MOSFET de acumulación canal  $N$  en su región de saturación se puede expresar de la siguiente forma [4]:

$$I_{ds} = A_{\mu} (V_{gs} - V_t)^2 = \beta (V_{gs} - V_t)^2$$

Considerando válida la aproximación de banda plana el potencial umbral  $V_t$  se reduce a [1]:

$$V_t \approx 2\Phi_o \approx \frac{2kT}{q} \ln \left( \frac{Na}{ni} \right) = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{Na^2}{ni^2} \right)$$

y la dependencia de  $\beta$  con la temperatura es análoga a la de la intensidad  $I_{ds}$ , aunque la constante de proporcionalidad sea dimensionalmente distinta.

Procediendo análogamente al caso del JFET y definiendo las magnitudes  $A_{\beta}$ ,  $Go$  y  $G1$  del siguiente modo:

$$A_{\beta} = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial \beta} \right|_o = (V_{gs} - V_t)^2 \Big|_o = \frac{I_{ds}}{\beta} \Big|_o$$

$$Go = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right|_o = 2\beta (V_{gs} - V_t) \Big|_o = \sqrt{A_{\beta}} \cdot 2\beta \Big|_o$$

$$G1 = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_t} \right|_o = -2\beta (V_{gs} - V_t) \Big|_o = -2\beta \sqrt{A_{\beta}} \Big|_o$$

obtenemos para el incremento  $\Delta I_{ds}$  la expresión

$$\Delta I_{ds} = A_{\beta} \cdot \Delta \beta + Go (\Delta V_{gs} - \Delta V_t)$$

que nos permite construir el modelo equivalente para variaciones de los parámetros de la figura 3.

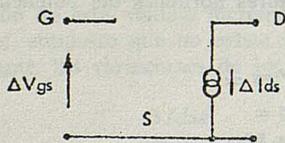


FIG. 3

El modelo del MOSFET canal  $P$  es el mismo, pero con el sentido del generador de intensidad invertido.

La utilización de estos modelos incrementales para variaciones de los parámetros de los transistores de efecto de campo, junto con los correspondientes modelos de los transistores bipolares, permite diseñar redes de polarización y calcular factores de estabilidad en cualquier circuito con varios transistores de ambos tipos.

## BIBLIOGRAFIA

1. S. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons (1969).
2. L. SEVIN: *Field-Effect Transistors*. Mc Graw-Hill (1965).
3. L. VADASZ, A. S. GROVE: *IEEE Trans. Electron Devices*, 13, 863 (1966).
4. W. N. CARR, J. P. MICE: *MOS/LSI Desing and Application*. Mc Graw-Hill (1972).

# GENERADOR DE VARIABLES DIGITALES ALEATORIAS DE PROBABILIDAD CONTROLABLE

P O R

P. MARTÍNEZ, J. A. FERNÁNDEZ y R. ARDANUY

Departamento de Electricidad y Electrónica

Facultad de Ciencias de Zaragoza (España)

## Abstract

Generation of random variables is currently relevant in a variety of applications: system identification, non periodic signal measure methods (1), processes symulation, etc. In the last mentioned field, and for the case of markovian processes (automata, sequential circuits, ...) the need arises of having generators able to produce random digital variables with controlled probability (2). For this kind of applications the use of the existing general-purpose generators is not advisable by economical reasons: because they are expensive, and quite a high number of units are needed.

The purpose of the present work is to report the design, construction and verification of a generator capable to produce this kind of variables with a reasonable compromise between low-cost and reliability.

## I. Realización electrónica

Ya que la propiedad fundamental de la señal a obtener es su carácter aleatorio, es preciso utilizar fuentes primarias que proporcionen señales con esa misma característica. Dentro de ellas, una de las conocidas es la constituida por un diodo Zener polarizado en el codo de su curva estática (3). Esta fuente proporciona un ruido analógico de pequeña amplitud, lo que no resulta adecuado para las transformaciones a realizar y hace necesaria su amplificación. Su posterior conversión a digital se realiza mediante un discriminador cuyo umbral puede ser controlado exteriormente. El sincronismo de la señal digital, necesario para muchas de sus aplicaciones, puede conseguirse mediante técnicas de muestreo.

Todo este proceso se representa esquemáticamente mediante el diagrama de bloques de la figura 1.

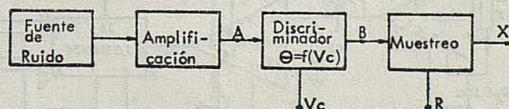


FIG. 1

En la realización práctica se ha utilizado como fuente primaria de ruido un diodo Zener BZY88C11. Al polarizarlo de forma adecuada mediante un potenciómetro en serie,

se consigue, sobre una tensión continua de 0.8 voltios, una señal de ruido cuya amplitud pico a pico es del orden de milivoltios (50 a 100), dependiendo dicho valor del diodo específico que se utilice. Esta amplitud puede aumentarse adecuadamente mediante un amplificador acoplado por emisor LM371 que permite obtener a la salida una señal de aproximadamente un voltio de tensión de pico.

La conversión analógico-digital se realiza mediante el discriminador integrado SN72710. Este circuito incorpora un amplificador diferencial seguido de un circuito Schmitt cuyo umbral se controla mediante una tensión continua. Si la señal de ruido supera al umbral, la salida es de +3 voltios y en caso contrario de -0.5 voltios, valores compatibles con la mayoría de los circuitos integrados digitales TTL.

El sincronismo de las ristas aleatorias se realiza mediante un flip-flop D. Esta técnica presenta indudables ventajas frente a las utilizadas por otros autores que emplean muestreo analógico (4), lo que exige intervalos extremadamente pequeños ( $< 0.5 \mu$  seg.) para que la señal no varíe apreciablemente y por tanto el uso de dispositivos específicos que encarecen considerablemente el generador.

El flip-flop utilizado es el circuito integrado SN7474, cuya entrada es la salida del discriminador. En dicho circuito la señal presente en la entrada se transferida a la salida cuando tiene lugar la transición 0-1 en los pulsos de reloj. Mediante dicho flip-flop y una puerta Y, ambos controlados por una señal digital R, se consigue que la salida final esté sincronizada con dicha señal.

En la figura 2 se muestra las formas de onda correspondientes a los puntos indicados en el diagrama de bloques.

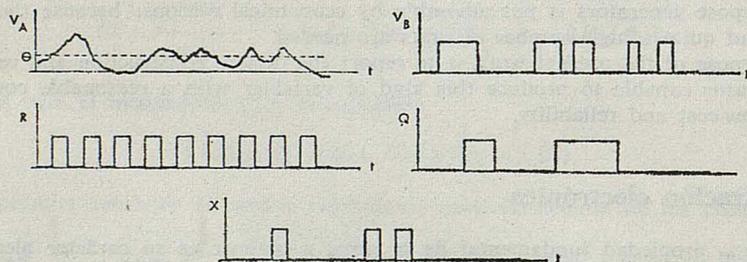


FIG. 2

El sistema total diseñado se representa en la figura 3, donde se especifican los bloques integrados utilizados.

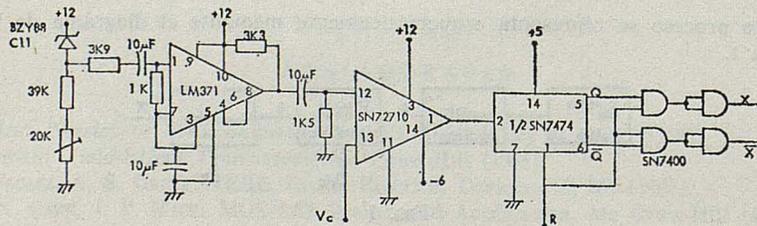


FIG. 3

## II. Resultados y comentarios

Una vez descrito el sistema desde el punto de vista electrónico, vamos a estudiar estadísticamente sus peculiaridades más importantes.

Las características fundamentales del ruido analógico son su distribución de amplitudes y su espectro en frecuencia.

Este último ha sido proporcionado por un Analizador de Espectros Hewlett-Packard de la serie 8550, cuyo resultado se representa en la figura 4. Se observa que el espectro de la señal proporcionada por la fuente básica es aproximadamente plano en un amplio rango de frecuencias, por lo que puede considerarse como ruido blanco. Con el fin de no limitar esta característica es preciso utilizar un amplificador con una amplia anchura de banda, condición que es verificada por el LM 371.

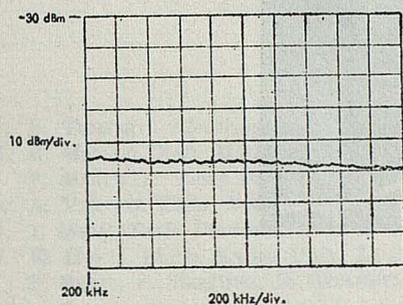


FIG. 4

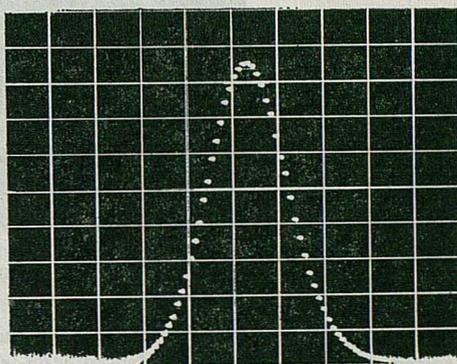


FIG. 5

La distribución de amplitud se ha obtenido mediante un multicanal Intertechnique CT102. Puede comprobarse (fig. 5) que dicha distribución es gaussiana.

Estas propiedades del ruido analógico utilizado determinan las características específicas del generador.

Teóricamente se ha obtenido (5) que para un ruido gaussiano, la densidad de probabilidad de cruces por umbral  $\mu$  es también gaussiana. En la figura 6 se observan los resultados experimentales en la salida del discriminador, apreciándose su concordancia con la teoría.

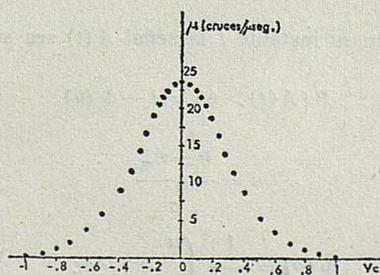


FIG. 6

La característica fundamental de un generador de variables digitales aleatorias es la dependencia de la probabilidad de salida con el voltaje de control. De acuerdo con los resultados obtenidos en el Apéndice, con  $\theta = V_c$  y  $T \gg T_0$ , esta dependencia vendrá dada por la expresión del valor medio de la distribución normal

$$m = \frac{T}{T_0} (1 - \Phi(u))$$

En la figura 7 se muestran las medidas experimentales realizadas sobre el generador propuesto, observándose igualmente su concordancia con la expresión anterior.

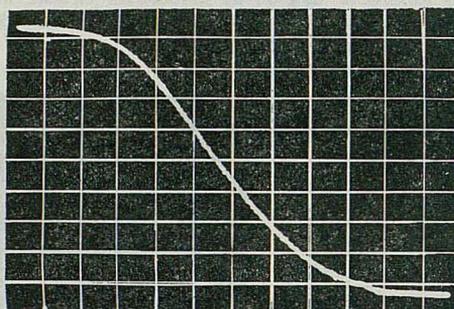


FIG. 7

El trabajo descrito forma parte del estudio de la generación de variables digitales aleatorias mediante la técnica denominada «Transformadores de Probabilidad», método que requiere la utilización de una variable auxiliar de probabilidad fija. Este generador resulta muy adecuado en dicho caso, aunque su campo de aplicación no se restringe a esta única finalidad.

### Apéndice

Sea  $A_m$  el valor medio y  $\sigma^2$  la varianza de la señal y gaussiana  $A(t)$  proporcionada por la fuente física de ruido. Como se ha comprobado experimentalmente (fig. 4), el espectro de frecuencias de dicha señal es prácticamente constante, por lo que las amplitudes en instantes distintos se pueden considerar incorreladas y, dado su carácter gaussiano, serán independientes.

La probabilidad de que en su instante  $t$  la señal  $A(t)$  sea superior a un valor  $\theta$  viene dado por

$$P \{ A(t) > \theta \} = 1 - \Phi(u)$$

donde

$$u = \frac{\theta - A_m}{\sigma}$$

$$\Phi(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^u e^{-z^2/2} dz$$

Si  $T_0$  es el período de la señal de sincronismo, el número de pruebas que se realizan

durante un intervalo  $T$  será la parte entera de  $T/T_0$ . La probabilidad de que en dichas pruebas se supere  $K$  veces el umbral  $\theta$  será

$$P(K) = \binom{T/T_0}{K} \{1 - \Phi(u)\}^K \Phi(u)^{T/T_0 - K}$$

es decir, se sigue una distribución binomial de parámetros  $n = T/T_0$ ,  $p = 1 - \Phi(u)$ .

En los casos en que  $T \gg T_0$ , la distribución binomial anterior puede aproximarse por una distribución normal de media  $m = np = \frac{T}{T_0}(1 - \Phi(u))$  y desviación típica

$$s = \sqrt{npq} = \sqrt{\frac{T}{T_0}(1 - \Phi(u))\Phi(u)}$$

#### BIBLIOGRAFIA

1. S. TUMFART: *Electronics*. 48, 86 (1975).
2. R. MORENO DÍAZ: *Math. Biosc.* 11, 129 (1971).  
P. MARTÍNEZ: *Tesis Doctoral*. Fac. de Ciencias. Univ. de Zaragoza (1974).
3. A. VAN DER ZIEL: *Noise, Sources, Characterization, Measurement*. Prentice-Hall (1970).
4. J. MIRA: *Tesis Doctoral*. Fac. de Ciencias. Univ. de Madrid (1971).
5. K. ITO: *J. Math. Kyoto Univ.* 32, 207 (1964).  
F. RUBIO, P. MARTÍNEZ, R. ARDANUY: *Rev. de Inform. y Autom.* 19, 31 (1974).

# THE INTERMOLECULAR POTENTIAL OF n-ALKANE + Ar SYSTEMS ACCORDING TO THE KIHARA MODEL WITH SPHERICAL CORES

P O R

J. S. URIETA and C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias  
Universidad de Zaragoza (Spain)

## Abstract

The potential parameters according to the Kihara model (with spherical core) for Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> and n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> were determined from second virial coefficients and viscosity data. With the same sets of parameters it is possible for each substance to reproduce both sets of data with reasonably good agreement. On the other hand, when only SVC data are used to calculate the parameters, the differences between theoretical and experimental viscosity values are fairly large.

With the parameters obtained for the pure gases the mixed parameters  $\epsilon_{12}$  and  $(\rho_0)_{12}$  for n-alkanes + Ar mixtures were calculated, and from them the theoretical  $B_{12}$  and  $\eta_{12}$  values. Using the Hudson-McCoubrey's modified rule for calculating  $\epsilon_{12}$  with  $\epsilon_{11}$  and  $(\rho_0)_{11}$  values obtained from both SVC and viscosity data, it was shown that the agreement between calculated and experimental  $B_{12}$  and  $\eta_{12}$  is quite satisfactory.

The Kihara model has been used by various authors to describe both the second virial (SVC) and the viscosity coefficients by hydrocarbons<sup>1-7)</sup> and inert gases<sup>4,5,7,8,9)</sup> and those of some mixtures of these substances with others<sup>2,4,6,10,11)</sup>.

It was shown that SVC, viscosity and other macroscopic properties are rather insensitive to details of intermolecular forces, and concretely, the minimum value of the standard deviation of experimental results for a certain macroscopic property from the theoretical ones obtained from a Kihara's model, does not seem to be affected by the shape of the core (but it does by the size for a given shape). For a univocal determination of all the intermolecular parameters, and also for judging about the reliability of the model we had to assess sufficient number of macroscopic properties together<sup>12,13)</sup>. Unfortunately, so far calculations base upon Kihara's model are not developed enough in the case of non-spherical cores.

In addition to this, the peculiarities of the model itself and the inaccuracy of experimental measures justify that one can select the spherical core model even for molecules whose geometry clearly differs from the spherical as is the general case by n-alkanes.

In spite of its limitations, Kihara's model has proved to be much better than L-J (12, 6) and other equally simple potential for obtaining SVC and viscosity coefficients of many gases, and our objective in this paper is to examine its usefulness for reproducing these properties in the case of the n-alkanes (as far as hexane), argon and n-alkane + Ar mixtures.

According to the Kihara model, the potential between two molecules is given by:

$$u(\rho) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (1)$$

were:

$\varepsilon$  = minimum potential energy

$\rho$  = minimum distance between the cores

$\rho_0$  = distance between the cores for which  $U(\rho) = 0$

In the case of spherical cores:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] \quad (2)$$

where, in addition,

$\sigma$  = distance between the centres of the molecules for which  $u(r) = 0$

$a$  = radius of the core

$r$  = distance between the centers of the molecules

### Pure Gases

Making use of this calculated potential, and following the methods of Lennard-Jones, Kihara himself deduced for SVC of a pure gas the expression:

$$B(T)/N_A = \frac{2}{3} \pi \rho_0^3 F_3(T^*) + M_0 \rho_0^2 F_2(T^*) + \left( S_0 + \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \rho_0 F_1(T^*) + \left( V_0 + \frac{M_0 S_0}{4\pi} \right) \quad (3)$$

$V_0$  and  $S_0$  are respectively the volume and the surface area of the core, and  $M_0$  the mean curvature over the whole surface of this.

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi a^3, \quad S_0 = 4\pi a^2 \quad \text{and} \quad M = 4\pi a \quad (4)$$

$F_1$ ,  $F_2$  and  $F_3$  are given by the equation:

$$F_s = -\frac{s 2^{j/6}}{12} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \Gamma\left(\frac{6j-s}{12}\right) T^{*-(6j+6)/2} \quad (5)$$

( $s = 1, 2, 3$ )

where:

$$T^* = \frac{Tk}{\varepsilon}$$

The viscosity coefficient for a pure gas is in general given by:

$$\eta \cdot 10^6 = 26,693 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} f_\eta \quad (6)$$

with  $\eta$  in  $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $\sigma$  in  $\text{\AA}$ ;

$M$  stands for the molecular weight of the gas, and:

$$f_\eta = 1 + \frac{3}{49} \left[ 4 \frac{\Omega^{(2,3)*}(T^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} - \frac{7}{2} \right]^2 \quad (7)$$

$\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  y  $\Omega^{(2,3)*}(T^*)$  are named «collision integrals» and are characteristic of the form of the potential. For Kihara model these integrals vary with  $T^*$  and with  $\gamma^* = \frac{2a}{\sigma}$  and they have been tabulated by Barker et al<sup>8)</sup>, and by O'Connell & Prausnitz<sup>14)</sup>.

### Mixtures

For a binary system of components *i* and *j*, the second virial coefficient for interactions of *i* and *j* is given, following Kihara, by:

$$B_{ij}/N_A = \frac{2\pi}{3} (\rho_0)_{ij}^3 F_3(T^*) + \frac{M_{0i} + M_{0j}}{2} (\rho_0)_{ij}^2 F_2(T^*) + \left( \frac{S_{0i} + S_{0j}}{2} + \frac{M_{0i} M_{0j}}{4\pi} \right) (\rho_0)_{ij} F_1(T^*) + \left( \frac{V_{0i} + V_{0j}}{2} + \frac{M_{0i} S_{0j} + M_{0j} S_{0i}}{8\pi} \right) \quad (8)$$

where now:

$$T^* = Tk/\varepsilon_{ij}$$

The parameters  $(\rho_0)_{ij}$  and  $\varepsilon_{ij}$ , characteristic of the potential function between *i*-*j* pairs, can be obtained in an approximate form from those of pure components using the well known Lorenz-Berthelot rules:

$$\rho_{ij} = (\rho_i + \rho_j)/2 \quad (9a)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j)^{1/2} \quad (9b)$$

or other more sophisticated combination rules.

The SVC for a binary mixture,  $B_m$ , depends on its composition across the equation:

$$B_m = x_1^2 B_{11} + 2x_1(1-x_1) B_{12} + (1-x_1)^2 B_{22} \quad (10)$$

where  $B_{11}$  and  $B_{22}$  designate the SVC for pure components 1 and 2,  $x_1$  and  $(1-x_1)$  their mole fractions, and  $B_{12}$  is the cross-term SVC which expresses the deviation from ideal behaviour due to interactions between a molecule 1 and a molecule 2.

For the viscosity is also defined, in the case of binary mixtures, a coefficient  $\eta_{ij}$  expressed by:

$$\eta_{ij} \cdot 10^6 = 26,693 \frac{\sqrt{2 M_i M_j T / (M_i + M_j)}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}(T^*)} \quad (11)$$

$\eta_{ij}$  can be considered, therefore, as the viscosity coefficient of a hypothetical pure substance whose molecular weight is  $2 M_i M_j / (M_i + M_j)$ ,  $\varepsilon_{ij}$  and  $\sigma_{ij}$  being the interaction parameters.

Corresponding to (9, a) we can include for  $\sigma_{ij}$  the combination rule:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (12)$$

Similarly as in the case of SVCs,  $\eta_{ij}$  can be calculated from  $\eta_m$  (the viscosity coefficient for a mixture of composition  $x_i$  in the component *i*),  $\eta_{ii}$ ,  $\eta_{ij}$ ,  $x_i$ , and  $M_i$  and  $M_j$ , too.

### Experimental data and determination of intermolecular parameters

The references used for our experimental data appear in Table I. SVC data for the hydrocarbons and argon has been exhaustively summarised, as far as the year 1967, by Dymond and Smith<sup>15</sup>. To these, we have added other data which appeared since then. Although they are less numerous, there also exist recent measures performed on mixtures of n-alkanes and argon. For the viscosity of the pure components the used data where for the most part those set out by Landolt-Börnstein<sup>16</sup>. Unfortunately, only experimental viscosity data for CH<sub>4</sub> + Ar were found.

Calculation of the parameters of molecular potential has been done for pure gases looking for the  $a$ ,  $\rho$  and  $\epsilon$  values which minimized the sum:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})_i^2 (1/\Delta'_B)_i^2}{n_B}} + \sqrt{\frac{\sum (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})_i^2 (1/\Delta'_\eta)_i^2}{n_\eta}} \quad (13)$$

In this way, we have weighted the squares of the differences between experimental and calculated  $B$  and  $\eta$  values using the squares of the inverse of the inaccuracy,  $\Delta'_i$ , of each measurement, and in order to give the same importance to the  $B$  and  $\eta$  values independently of the number of determination of either of these quantities, we put  $n_B$  and  $n_\eta$ , respectively, in the denominator inside each of the square root symbols.

The calculation starts from initial, more or less arbitrary, values of  $a$  and  $\epsilon$ , varying that of  $\rho_0$  until, by successive approximations, a minimum value of  $\delta$  is obtained, which we call  $\delta_\rho$ . Then we vary  $\epsilon$  until we find a value of it which corresponds, with the required precision, to a minimum value of the  $\delta_\rho$  found for each value of  $\epsilon$ ; let this value be  $\delta_{\rho\epsilon}$ . Later on, we vary  $a$ , and with every value of this parameter, carry on in the same way as before, until we find the value which gives the minimum  $\delta_{\rho\epsilon}$ . We have obtained a good convergence using this method, and an adequate programme for a fast-working «UNIVAC 1108» has allowed us to carry out the automatic calculation of the aforementioned parameters, with accuracy, in some 20 minutes or less for each gas.

The calculation of  $B_{\text{calc}}$  is done by means of the equations (3) (4) and (5). For  $\eta_{\text{calc}}$  we used expression (6), finding each value of  $f_\eta/\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  by interpolation with the tabulated data; to this end we made use of an expression of the following type:

$$f_\eta/\Omega^{(2,2)*}(T^*) = \exp \left\{ \sum_k \sum_l C_{kl} \gamma^{*(l+1)} [\ln(1/T^*)]^{(k-1)} \right\} \quad (14)$$

Figures 1-14 show the discrepancies between the theoretical and experimental values of SVC and viscosity for pure gases as  $\Delta B = B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}}$  and  $\Delta \eta = 100 (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})/\eta_{\text{exp}}$ .

In Table II we set out the values obtained for the parameters of intermolecular potential for the pure species, and also the results obtained for  $\delta$ , for the weighted root mean square deviations on  $B$ ,

$$\delta_B = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta B/\Delta'_B)_i^2}{\sum_i (1/\Delta'_B)_i^2}}$$

and for the weighted r. m. s. d. on  $\eta$  (as percentage),

$$\delta_\eta = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta \eta/\Delta'_{\eta\%})_i^2}{\sum_i (1/\Delta'_{\eta\%})_i^2}}$$

where  $(\Delta_{\eta_i}^{\%})_i$  is the uncertainty associated with measure *i*, as percentage.

Finally, Table III shows the deviations for the mixtures calculated with the parameters obtained by employing the combination rules;  $(B_{12})_{\text{calc}}$  and  $(\eta_{12})_{\text{calc}}$  were derived from equations (8) and (11).

## Discussion

As the considered temperatures extends as far as the region of low temperatures, it is necessary to assess the effect of quantum corrections in the calculated values.

These quantum corrections in the calculation of *B* were examined by making use of the Wigner-Kirkwood expansion:

$$B = B_{\text{class}} + (\hbar^2/2\mu) B_1 + (\hbar^2/12\mu)^2 B_2 + \dots + B_{\text{perf}} \quad (15)$$

with

$$B_1 = \frac{\pi N_A}{6(kT)^3} \int_0^\infty e^{-u/\kappa r} (u')^2 r^2 dr$$

and

$$B_2 = -\frac{\pi N_A}{6(kT)^4} \int_0^\infty e^{-u/\kappa r} \left[ \frac{(u'')^2}{10} + \frac{(u')^2}{5r^2} + \frac{(u')^3}{9\kappa T r} - \frac{(u')^4}{72(kT)^2} \right] r^2 dr$$

The calculation of these integrals was done numerically in the case of methane, ethane, propane, butane and argon, and of mixtures of the latter with the other four. For this purpose, we used a Mie (*n* - 6) model for which we had the necessary parameter<sup>23,42)</sup> for each gas. In Table IV we set out the results obtained at different temperatures, including for each system the lowest temperature used. In the aforementioned Table also appears the inaccuracy of the most exact of the measures for that temperature, in the same way as the inaccuracy estimated by Dymond and Smith<sup>15)</sup> (without doubt more significant) by means of a graphic analysis of the data in their tables.

In keeping with those results, the corrections to be carried out are much less important than the instrumental inaccuracies and so we have disregarded the former.

We have also calculated these corrections by means of Weir's tabulations<sup>43)</sup>, using the Kihara's parameters obtained from *B* and  $\eta$  data. The found values do not differ greatly from those given in Table IV.

In Table II we set out for the gases as far as butane, the discrepancies between the theoretical and experimental viscosity values when used for the calculation of the molecular parameters found with SVC data only. These differences become greater from argon to butane, a fact which can be attributed, on the one hand, to the inexactness — each time more drastic — of accepting a model for a spherical core, and, on the other, to a greater imprecision (not only in absolute, but also in relative value) in the values of *B*. Nevertheless, when they are calculated making use of the two types of data, the parameters found allowed us to reproduce the values of viscosity well while hardly affecting the mean deviations of the SVCs.

In doing so, it appears a slight systematic trend of  $B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}}$  and of  $\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}$  with increasing temperatures (figs. 1-14) due to the above mentioned limitations. These systematic trends keep in with the fact that the obtained parameters depend noticeably on the nature of the used data (either SVC, viscosity, or both) and on the temperature range they are referred to.

For methane + Ar mixture, the only one we have viscosity data, the results (Table III) are equally conclusive with respect to the greater significance of the parameters calculated with SVC and viscosity data even in the calculation of  $B_{12}$ , too, and though for ethane + Ar and propane + Ar the results are less clear, in the case of butane + Ar the above mentioned circumstance shows itself again.

The core radius found for *n*-pentane by fitting of the experimental data in the way before indicated, is too low when compared with that of the other alkanes where *a* shows a practically linear variation against the number of carbon atoms. Therefore, we have used for *n*-pentane, too, a value obtained by interpolation in the plot of *a* as function of the number of C atoms.

With respect to the combination rules, it is necessary to point out that SVC ( $B_{12}$ ) calculated theoretically, are little sensitive to variations in the parameter  $(\rho_0)_{12}$ , but, on the other hand, may vary noticeably with  $\epsilon_{12}$ . These values can really deviate from the geometric mean of those corresponding to the pure gases,  $\epsilon_{11}$  and  $\epsilon_{22}$ , and, in fact, this happens when differences due to the size, or the ionization potential of the molecules forming the mixture exist.

Beginning from the expression of the coefficient of the limit on  $r^{-6}$  in London's formula relative to the forces of dispersion, and being based on Hudson and McCoubrey's expression<sup>(4)</sup> for the parameter  $\epsilon_{12}$ , in a potential of Lennard-Jones, Danzler et al<sup>(11)</sup> have utilised the expression:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \frac{2(I_1 I_2)^{1/2}}{(I_1 + I_2)} \frac{(\rho_0)_{11}^3 (\rho_0)_{22}^3}{(\rho_0)_{12}^6} \quad (16)$$

for the Kihara model. The  $B_{12}$  values found using those of  $\epsilon_{12}$  as they were calculated from equations (16) with the  $\epsilon_{11}$  and  $\epsilon_{22}$  obtained from measures of SVC and viscosity, resulted in our case in being generally nearer to those obtained experimentally than those found by means of (9, b). However, in both cases the differences for some mixtures are not much greater than the experimental inaccuracy. The fact that in the case of butane the opposite occurs can be explained by the limitations of the model itself and of the arithmetic rule for  $(\rho_0)_{12}$ , or by a greater experimental inaccuracy. The large differences which still appear by pentane+Ar could have the same origin, especially when one consider the experimental techniques used in the determination of  $B_{12}$ .

Figures 15-21 show the differences  $\Delta B$  and  $\Delta \eta$  between the experimental and theoretical values of SVC and viscosity for the various mixtures when the Hudson-McCoubrey's modified rule (16) is used.

## Conclusions

Within certain limitations, SVC and viscosity data for pure gases can be satisfactorily reproduced with the same series of parameters.

With these parameters obtained from the two groups of data put together, it can be reproduce the  $B_{12}$  values for mixtures and those of  $\eta_{12}$  for methane+Ar also well, particularly when the modified Hudson-McCoubrey rule is used. Of the four former listed mixtures, methane+Ar and butane+Ar show deviations of  $B_{12}$  less than those obtained using only B data in the calculation of the molecular parameters for the pure gases.

TABLE I. — Literature Data

System	SCV Data			Viscosity Data			Ioniz.	Pot.
	Tem. range K	No. of data	Reference	Tem. range K	No. of data	Reference	I/eV	Reference
argon	80-873	167	15, 17, 18, 19, 20, 21, 22)	60-1868	157	16, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30)	15.75	39)
methane	108-623	148	15, 18, 19, 20, 21, 31)	78-523	90	6, 16, 24, 30, 32)	13.16	40)
ethane	192-523	116	15, 17, 18, 19, 21, 23)	250-523	73	6, 16, 24, 33, 34)	11.65	40)
propane	211-570	87	15, 17, 18, 19, 21, 23, 35)	273-549	37	6, 16)	11.65	40)
n-butane	244-573	80	15, 17, 18, 19, 23)	293-403	27	6, 16, 36)	10.63	40)
n-pentane	273-573	31	15)	293-578	56	6, 16)	10.55	40)
n-hexane	298-413	36	15)	288-580	36	6, 16)	10.43	41)
methane + Ar	108-550	41	17, 18, 19, 20, 21, 37)	238-308	4	30)	—	—
ethane + Ar	199-510	22	18, 19, 21, 23)	—	—	—	—	—
propane + Ar	211-512	21	18, 19, 21, 23)	—	—	—	—	—
n-butane + Ar	296-511	16	18, 19, 23)	—	—	—	—	—
n-pentane + Ar	298	1	38)	—	—	—	—	—
n-hexane + Ar	293-338	5	38)	—	—	—	—	—

TABLE II

Spherical core potential parameters for pure gases and deviation between experimental and calculated B and  $\eta$ .

Gas	Used data	$a/\text{Å}$	$\rho_0/\text{Å}$	$(\epsilon/k)/K$	$\delta_B$	$\delta_\eta$	$\delta$
argon	B	0.268	2.837	152.87	0.93	3.28	5.86
	B + $\eta$	0.212	2.914	148.87	1.23	1.23	3.46
methane	B	0.578	2.674	228.49	0.75	14.08	22.00
	B + $\eta$	0.138	3.419	171.53	1.48	2.70	6.94
ethane	B	0.704	3.081	361.72	3.58	15.90	29.89
	B + $\eta$	0.539	2.927	401.59	5.09	1.24	5.87
propane	B	1.106	3.024	497.61	5.23	21.43	45.34
	B + $\eta$	0.776	2.922	550.02	7.86	2.07	7.83
n-butane	B	1.593	2.834	663.45	10.95	25.19	58.23
	B + $\eta$	1.201	2.650	752.62	12.57	2.58	9.48
n-pentane	B + $\eta$	0.537	4.065	607.04	48.89	1.82	7.31
	B + $\eta$	(1.556)*	2.498	912.15	13.98	4.91	10.33
n-hexane	B + $\eta$	1.929	2.262	1104.50	37.10	3.02	9.58

\* Interpolated  $a$  value in the plot of  $a$  as function of the number of C atoms for the other alkanes.

TABLE III. — Potential parameters for unlike molecules and deviation of experimental values from the theoretical ones.

Mixture	Combination rules	Pure gases data	$(\rho_0)_{12}/\text{Å}$	$(\epsilon_{12}/k)/K$	$\epsilon_{12}/(\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2}$	$\delta_B$	$\delta_\eta$
methane + Ar	(9a) (9b)	B	2.756	186.90	1.0000	4.85	11.68
	(9a) (16)	B	2.756	185.64	0.9933	5.06	11.46
	(9a) (9b)	B + $\eta$	3.166	159.80	1.0000	3.90	3.41
	(9a) (16)	B + $\eta$	3.166	156.13	0.9771	3.05	2.62
ethane + Ar	(9a) (9b)	B	2.959	235.15	1.0000	2.31	—
	(9a) (16)	B	2.959	231.32	0.9837	2.31	—
	(9a) (9b)	B + $\eta$	2.920	244.51	1.0000	7.16	—
	(9a) (16)	B + $\eta$	2.920	241.74	0.9887	5.67	—
propane + Ar	(9a) (9b)	B	2.931	257.81	1.0000	4.21	—
	(9a) (16)	B	2.931	270.76	0.9817	5.04	—
	(9a) (9b)	B + $\eta$	2.918	286.15	1.0000	8.14	—
	(9a) (16)	B + $\eta$	2.918	281.76	0.9847	5.74	—
n-butane + Ar	(9a) (9b)	B	2.836	318.47	1.0000	11.46	—
	(9a) (16)	B	2.836	312.40	0.9809	15.38	—
	(9a) (9b)	B + $\eta$	2.782	334.72	1.0000	5.06	—
	(9a) (16)	B + $\eta$	2.782	326.12	0.9743	7.73	—
n-pentane + Ar	(9a) (9b)	B + $\eta$	3.490	300.61	1.0000	61.49	—
	(9a) (16)	B + $\eta$	3.490	271.25	0.9023	30.77	—
	(9a) (9b)*	B + $\eta$	2.706	368.49	1.0000	42.32	—
	(9a) (16)*	B + $\eta$	2.706	354.83	0.9629	29.52	—
n-hexane + Ar	(9a) (9b)	B + $\eta$	2.588	405.49	1.0000	36.05	—
	(9a) (16)	B + $\eta$	2.588	378.42	0.9332	12.04	—

\* Interpolated  $a_{Pentane}$  value in the plot of  $a_{ii}$  as function of the number of C atoms for the other alkanes.

THE INTERMOLECULAR POTENTIAL OF *n*-ALKANE + Ar

TABLE IV

*Mie (n-6) quantum corrections and experimental inaccuracy*

Gas	$T^*$	$T$	$(\hbar^2/2\mu) B_1$	$(\hbar^2/2\mu)^2 B_2$	$\Delta_{m.e.m.}$	$\Delta_{D-s}$
argon	0.6667	80.	2.0839	-0.0266	$\pm 10.$	$\pm 5.$
	1.	120.	0.7127	-0.0049	$\pm 1.$	$\pm 1.$
	2.008	241.	0.1702	-0.0004	$\pm 1.$	$\pm 1.$
methane	0.4744	108.5	12.9309	-0.8060	$\pm 36.$	$\pm 10.$
	1.	228.7	1.5502	-0.0315	$\pm 1.$	$\pm 2.$
	1.3118	300.0	0.8632	-0.0120	$\pm 0.2$	$\pm 1.$
ethane	0.4556	191.9	6.2951	-0.1666	$\pm 50.$	$\pm 10.$
	0.7122	300.0	1.5731	-0.0216	$\pm 0.5$	$\pm 5.$
	1.	421.2	0.6816	-0.0058	$\pm 0.6$	$\pm 2.$
propane	0.3808	211.3	8.6092	-0.1885	$\pm 4.2$	( $\pm 20.$ )
	0.5407	300.0	2.4889	-0.0327	$\pm 0.5$	$\pm 15.$
	1.	554.8	0.4914	-0.0028	$\pm 15.$	$\pm 5.$
n-butane	0.5259	244.0	3.4655	-0.0218	$\pm 123.$	$\pm 20.$
	0.6465	300.0	1.8614	-0.0087	$\pm 0.6$	$\pm 20.$
	1.	464.0	0.6261	-0.0016	$\pm 0.6$	$\pm 12.$
methane + Ar	0.6256	108.6	3.8853	-0.1070	$\pm 24.$	
	1.	173.6	1.1247	-0.0152	$\pm 15.$	
	1.1555	200.6	0.8121	-0.0089	$\pm 2.$	
ethane + Ar	0.8707	199.4	1.0638	-0.0111	$\pm 2.$	
	1.	229.0	0.7648	-0.0065	$\pm 2.$	
	1.3100	300.0	0.4270	-0.0025	$\pm 2.$	
propane + Ar	0.7550	211.4	1.2543	-0.0135	$\pm 2.5$	
	1.	280.0	0.6304	-0.0045	$\pm 2.5$	
	1.071	300.0	0.5402	-0.0035	$\pm 1.5$	
n-butane + Ar	0.8821	296.4	0.6081	-0.0041	$\pm 1.60$	
	1.	336.0	0.4530	-0.0025	$\pm 1.50$	
	1.1905	400.0	0.3099	-0.0014	$\pm 7.$	

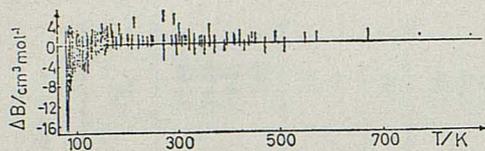


Fig. 1.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for Ar.

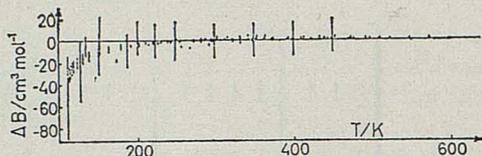


Fig. 3.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for methane.

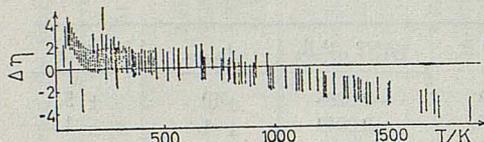


Fig. 2.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for Ar (as percentage).

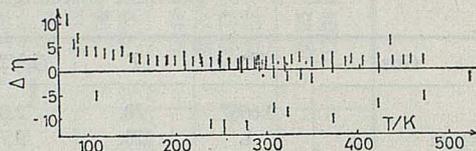


Fig. 4.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for methane (as percentage).

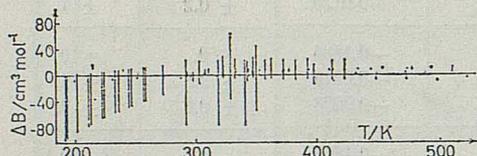


Fig. 5.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for ethane.

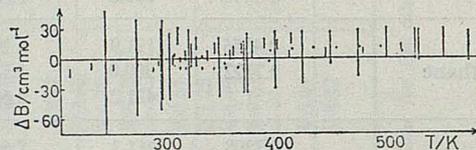


Fig. 7.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for propane.

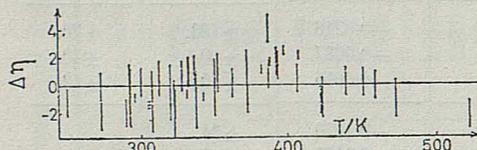


Fig. 6.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for ethane (as percentage).

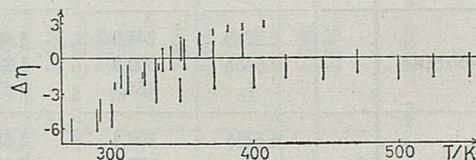


Fig. 8.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for propane (as percentage).

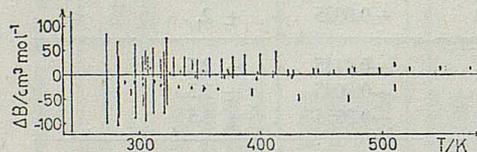


Fig. 9.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for n-butane.

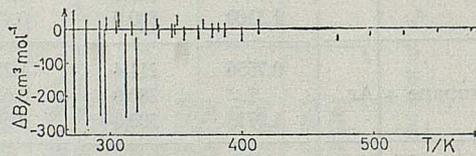


Fig. 11.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for n-pentane. Interpolated molecular parameter  $\underline{a}$ .

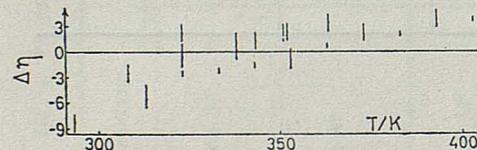


Fig. 10.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for n-butane (as percentage).

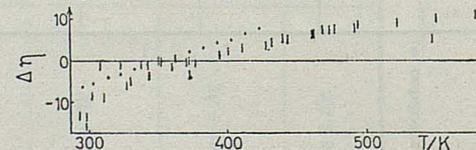


Fig. 12.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for n-pentane (as percentage). Interpolated molecular parameter  $\underline{a}$ .

THE INTERMOLECULAR POTENTIAL OF *n*-ALKANE + Ar

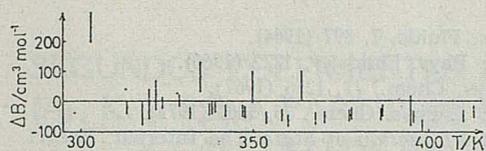


Fig. 13.- Deviations of experimental SVCs from theoretical values for n-hexane.

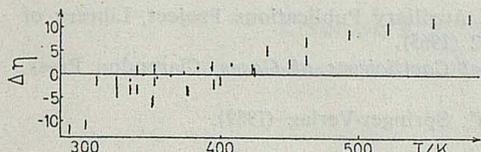


Fig. 14.- Deviations of experimental viscosities from theoretical values for n-hexane (as percentage).

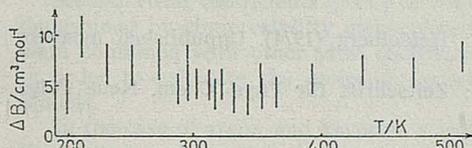


Fig. 17.- Deviations of "experimental" SVCs  $B_{12}$  from theoretical values for ethane+Ar system.

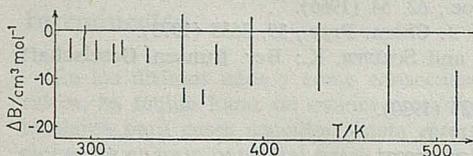


Fig. 19.- Deviations of "experimental" SVCs  $B_{12}$  from theoretical values for n-butane+Ar system.

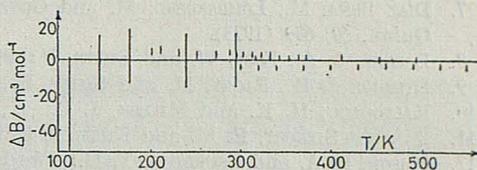


Fig. 15.- Deviations of "experimental" SVCs  $B_{12}$  from theoretical values for methane+Ar system.

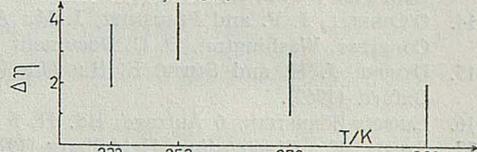


Fig. 16.- Deviations of "experimental" viscosities  $\eta_{12}$  from theoretical values for methane+Ar system (as percentage).

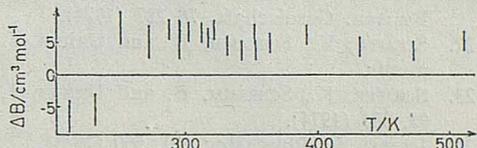


Fig. 18.- Deviations of "experimental" SVCs  $B_{12}$  from theoretical values for propane+Ar system.

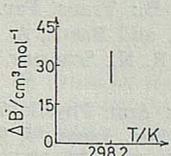


Fig. 20.- Deviation of "experimental" SVC  $B_{12}$  from theoretical value for n-pentane+Ar system. In interpolated molecular parameter  $a$

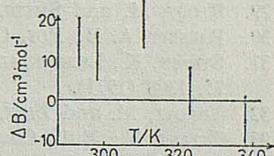


Fig. 21.- Deviations of "experimental" SVCs  $B_{12}$  from theoretical values for n-hexane+Ar system.

REFERENCES

1. CONNOLLY, J. F. and CANDALIC, G. A.: Phys. Fluids, 3 463 (1960).
2. PRAUSNITZ, J. M. and KEELER, R. N.: A. I. Ch. E. Journal, 7 (3), 399 (1961).
3. DANON, F. and PITZER, K. S.: J. Chem. Phys., 36, 425 (1962).
4. PRAUSNITZ, J. M. and MYERS, A. L.: A. I. Ch. E. Journal, 9 (1), 5 (1963).
5. TEE, L. S., GOTOH, S. and STEWART, W. E.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 363 (1966).

6. RODRÍGUEZ CHEDA, J. A.: Tesis. Madrid (1972).
7. DÍAZ PEÑA, M., LOMBARDEO, M. and GONZÁLEZ UREÑA, A.: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 69, 699 (1973).
8. BARKER, J. A., FOC, W. and SMITH, F.: Phys. Fluids, 7, 897 (1964).
9. DYMOND, J. H., RIGBY, M. and SMITH, E. B.: Phys. Fluids, 9, 1222 (1966).
10. KALFOGLOU, H. K. and MILLER, J. C.: J. Phys. Chem., 71, 1256 (1967).
11. DANZLER SIEBERT, E. M. and KNOBLER, C. M.: J. Phys. Chem., 75, 3863 (1971).
12. MASON, E. A. and SPURLING, T. H.: *The Virial Equation of State*. The Internat. Encycl. of Phys. Chem. and Chem. Phys., Pergamon Press. London (1969).
13. DÍAZ PEÑA, M., LOMBARDEO, M., GONZÁLEZ UREÑA, A. and CRIADO, M.: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 69, 831 (1973).
14. O'CONNELL, J. P. and PRAUSNITZ, J. M.: ADI Auxiliary Publications Project, Library of Congress, Washington, D. C. Document 8432 (1965).
15. DYMOND, J. H. and SMITH, E. B.: *The Virial Coefficients of Gases*, Clarendon Press. Oxford (1969).
16. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6 Auflage, Bd. II, 5 Teil, Springer-Verlag (1969).
17. STRAIN, K.: *Dissertation*. Heidelberg (1971).
18. SCHRAMM, B.: *Habilitationschrift*. Heidelberg (1969).
19. LICHTENHALER, R. N. and SCHAFER, K.: Ber. Bunsen. Gesellschaft, 73, 42 (1969).
20. REINEKE, W.: *Dissertation*. Heidelberg (1973). BELLM, J., REINEKE, K., SCHÄFER and SCHRAMM, B.: Ber. Bunsen. Gesellschaft, 78, 282 (1974).
21. HAHN, R.: *Dissertation*. Heidelberg (1973). HAHN, R., SCHÄFER, K. and SCHRAMM, B.: Ber. Bunsen. Gesellschaft, 78 287 (1974).
22. SCHÄFER, K., SCHRAMM, B. and URIETA, J. S.: Heidelberg (1974). Unpublished measurements.
23. SCHÄFER, K., SCHRAMM, B. and URIETA, J. S.: Zeitschrift für Phys. Chem. Neue Folge, 93, 203 (1974).
24. ISHIDA, Y.: Phys. Rev., 21, 550 (1923).
25. TRAUTZ, M. and LUDEWIG, W.: Ann. Physik, 3, 409 (1929).
26. DE ROCCO, A. and HALFORD, J. O.: J. Chem. Phys., 28, 1153 (1958).
27. FLINN, G. P., HANKS, R. V., LEMAIRE, N. A. and ROSS, J.: J. Chem. Phys., 38, 154 (1963).
28. IWASAKI, H., KESTIN, J. and NAGASHIMA, A.: J. Chem. Phys., 40, 2988 (1964).
29. RIGBY, M. and SMITH, E. B.: Trans. Far. Soc., 62, 54 (1966).
30. RAKSHIT, A. B., ROY, C. S. and BARUA, A. K.: J. Chem. Phys., 59, 3635 (1973).
31. STRAIN, K., LICHTENHALER, R. N., SCHRAMM, B. and SCHÄFER, K.: Ber. Bunsen. Gesellschaft, 75, 1308 (1971).
32. TRAUTZ, M. and ZINK, R.: Ann. Physik, 7, 427 (1930).
33. TITANI, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 98 (1930).
34. TRAUTZ, M. and ZINK, R.: Ann. Physik, 10, 81 (1931).
35. URIETA, J. and GUTIÉRREZ LOSA, C.: Rev. Real Acad. Cienc. Madrid, LXV (3), 581 (1971).
36. LAMBERT, J. D., COTTON, K. J., PAILTHORPE, M. W., ROBINSON, A. M., SCRIVINS, J., VALE, W. R. F. and YOUNG, R. M.: Proc. Roy. Soc., A 231, 280 (1955).
37. THOMAES, G., van STEENWINKEL, R. and STONE, W.: Mol. Phys., 5, 301 (1962).
38. CRUICKSHANK, A. J. B., WINSOR, M. L. and YOUNG, C. L.: Proc. Roy. Soc. A 295, 271 (1966).
39. *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (1968).
40. HUFF and REED: J. Chem. Eng. Data, 8, 306 (1963).
41. HONIG, R. E.: J. Chem. Phys., 16, 105 (1948).
42. SCHRAMM, B.: Private communication.
43. WEIR R. D.: Mol. Phys., 11, 97 (1966).
44. HUDSON, G. H. and MCCOUBREY, J. C.: Trans. Faraday Soc., 56, 761 (1960).

# SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES PUROS (Ar, Kr y F<sub>6</sub>S) A PARTIR DE MEDIDAS DE COMPRESIBILIDAD Y CALCULO DE PARAMETROS MOLECULARES

P O R

J. SANTAFÉ, J. S. URIETA y C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

Second virial coefficients (SVC) of argon, krypton and sulphur hexafluoride have been determined by compressibility measurements in the temperature range 0-50°C. These data were combined with other virial coefficients and viscosity data taken from the literature, in order to calculate the molecular potentials parameters for de Mie (m, 6) and exp-6 models.

In the case of argon and krypton,  $\epsilon$  and  $\sigma$  parameters for both models corresponding to the same  $n$  and  $\alpha$  values are very similar. For F<sub>6</sub>S the results are less conclusive, but the observed differences may be due to the fact of having used only SVC data in calculating the molecular parameters of the exp-6 model.

## Introducción

En los últimos años y como consecuencia de estudios independientes de diversa naturaleza, ha tenido lugar un avance considerable en el conocimiento de las fuerzas intermoleculares para gases sencillos, hasta el punto de poder definir con alguna exactitud funciones de energía potencial entre pares de átomos de gases inertes. Existen fundadas razones para esperar que en el futuro tales refinamientos podrán extenderse a sistemas de mayor interés químico que los gases nobles, pero hasta que ello sea posible (y precisamente como método a la solución del problema) el progreso en el estudio de las fuerzas intermoleculares está, de momento, supeditado a la obtención del mayor número de datos experimentales o «cuasiexperimentales» sobre sistemas convenientemente elegidos. En este trabajo, se han estudiado los gases puros argon, kriptón (moléculas esféricas) y hexafluoruro de azufre (molécula «cuasiesférica») que responden a los condicionamientos necesarios para que puedan ser aplicadas las predicciones teóricas de un modelo bastante riguroso.

En un trabajo posterior se estudiarán las mezclas argon-hexafluoruro de azufre y kriptón-hexafluoruro de azufre.

Admitiendo que la energía potencial de un sistema integrado por  $N_A$  partículas puede considerarse como suma de las interacciones entre todos los pares de moléculas, esto es:

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum u(r_{ij}) \quad [1]$$

y suponiendo que las fuerzas son centrales, se puede demostrar por métodos de mecánica estadística que el segundo coeficiente del virial (SCV) viene expresado por:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - e^{-\frac{U(r)}{kT}}] r^2 dr \quad [2]$$

donde el integrando se ha extendido formalmente para valores grandes de  $r$ .

A temperaturas muy bajas, en las que la mecánica clásica ya no es válida, ha de hacerse uso de las expresiones cuánticas para calcular  $B(T)$ , pero a temperaturas moderadamente bajas puede emplearse la mecánica clásica afectada de pequeñas correcciones.

La determinación de  $U(r)$  a partir de  $B(T)$ , mediante la inversión de una transformación de Laplace, exigiría conocer no sólo  $B(T)$ , sino todas sus derivadas con respecto a la temperatura, cosa prácticamente imposible. Es por ello por lo que para relacionar  $U(r)$  con  $B(T)$  se procede por un camino indirecto proponiendo un modelo, esto es, una expresión matemática para la energía potencial con algunos parámetros ajustables que permita reproducir, tras las integraciones correspondientes, los valores experimentales de  $B(T)$ . Naturalmente, el modelo debe ser capaz de reproducir esos datos experimentales de  $B(T)$  con exactitud aceptable; pero esto sólo, no es definitivo porque hay seguramente muchos otros modelos, muy diferentes entre sí que, sin embargo, reproducen igualmente los datos. En nuestro caso, los modelos de potencial ensayados, Mie (n, 6) y exp.6 de Buckinhan modificado, cuyos parámetros se calcularon a partir del conocimiento de SCV, se han contrastado —cuando ha sido posible— comparando con datos conocidos los valores de viscosidad que de ellos se obtienen.

El coeficiente de viscosidad de un gas depende de la naturaleza del mismo y está relacionado con las fuerzas existentes entre sus moléculas a través de la expresión:

$$\eta \cdot 10^6 = 26,693 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} f_{\eta} \quad [3]$$

con  $\eta$  en  $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$  y  $\sigma$  en  $\text{Å}$ , donde  $M$  representa el peso molecular del gas,  $T^*$  es la temperatura reducida y  $f_{\eta}$ , el factor usado para obtener la segunda aproximación de Kihara, viene dado por:

$$f_{\eta} = 1 + \frac{3}{49} \left[ 4 \frac{\Omega^{(2,3)*}(T^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} - \frac{7}{2} \right]^2 \quad [4]$$

siendo  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  y  $\Omega^{(2,3)*}(T^*)$  las integrales de colisión características de la forma de la función potencial y  $T^*$  la temperatura reducida por  $T^* = T k/\epsilon$ .

#### Potencial de Mie (n,6)

Consta de dos contribuciones: una atractiva proporcional a  $r^{-6}$  y otra repulsiva proporcional a  $r^{-n}$ , con  $n > 6$ , y puede expresarse, haciendo explícitos los parámetros moleculares, como:

$$U(r) = \frac{n\epsilon}{n-6} \left[ \frac{6}{n} \left( \frac{r_m}{r} \right)^n - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad [5]$$

o bien

$$U(r) = \frac{n\epsilon}{n-6} \left( \frac{n}{6} \right)^{\frac{6}{n-6}} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [6]$$

donde  $\varepsilon$  = profundidad del pozo de potencial.

$r_m$  = distancia para la cual  $U(r)$  es mínimo.

$\sigma$  = distancia para la cual  $U(r)$  es cero.

El valor 6 del exponente correspondiente al término atractivo se adopta de la teoría de London acerca de las fuerzas de dispersión, mientras que el valor de  $n$ , determina el cambio más o menos abrupto en la región repulsiva de la curva del potencial como función de la distancia, depende probablemente del tipo de molécula.

#### Potencial exp-6

Este modelo de potencial es muy parecido al de Mie ( $n$ , 6) pero hace uso de término exponencial en lugar de una potencia, para representar la repulsión.

$$U(r) = \frac{\alpha \varepsilon}{\alpha - 6} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{para } r \geq r_{\max} \quad [7]$$

$$U(r) = \infty \quad \text{para } r \leq r_{\max}$$

donde  $r_m$  y  $\varepsilon$  tienen el mismo significado que en el modelo anterior y  $\alpha$  determina (de igual modo que antes  $n$ ) el cambio abrupto de la energía repulsiva con la separación.

El potencial exp-6 parece adecuarse mejor a los requerimientos teóricos, pero ello a costa de un ligero aumento en la dificultad matemática de su manejo y de la necesidad de introducir una discontinuidad para  $r = r_{\max}$  (el valor de  $r$  para el cual  $U(r)$  en (1) se hace máximo) y que sin ella el valor de la función tendería a  $-\infty$  para  $r \rightarrow 0$ .

### Parte experimental

El dispositivo experimental utilizado y el método operativo ya han sido descritos en otro lugar<sup>1)</sup>. En esencia, el aparato consta de un sistema de nueve ampollas de vidrio unidas sucesivamente por tubos capilares que por un extremo comunica con el equipo de vacío o con la fuente de gas objeto de estudio, y por el otro, con un manómetro barómetro. Los volúmenes de las ampollas son tales que al ser llenadas con mercurio, las variaciones de presión del gas encerrado son aproximadamente iguales; de este modo los correspondientes puntos de la representación  $p-pV$  (a temperatura constante) aparecen igualmente espaciados. Por otra parte, el recinto se acondicionó de manera que pudiese ser termostatzado con agua a temperatura aproximadamente igual a la de las ampollas; con ello, se eliminan prácticamente las correcciones a introducir (por la diferencia de temperatura) sobre el gas contenido en el espacio perjudicial.

Tanto las ampollas como el espacio perjudicial (o espacio comprendido entre el último enrasede del sistema de ampollas y el menisco de mercurio en la rama corta del manómetro) fueron calibrados con mercurio bidestilado a las temperaturas de  $-5$ ,  $20$  y  $50^\circ\text{C}$ , realizándose en total más de 80 medidas. Ello ha permitido calcular el coeficiente de dilatación medio de las ampollas entre  $-5$  y  $50^\circ\text{C}$  ( $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ grado}^{-1}$ ), necesario para hallar el volumen corregido de éstas.

Las presiones leídas fueron reducidas a  $0^\circ\text{C}$  y a la gravedad standard haciendo uso de la expresión

$$p(\text{mm}) = \Delta H \frac{(1 + \alpha_s t_s) g}{(1 + \beta_m t_m) g_s} \quad [8]$$

siendo:

- $\Delta H$  = diferencia de alturas entre ambos meniscos mercuriales en el manómetro.
- $\alpha_c$  = coeficiente de dilatación de la escala catetométrica ( $1,22 \cdot 10^{-5}$ )
- $\beta_c$  = coeficiente de dilatación del mercurio ( $1,818 \cdot 10^{-4}$ ).
- $t_c$  = temperatura del catetómetro
- $t_m$  = temperatura del manómetro
- $g$  = aceleración de la gravedad en el lugar de experiencia (980,243)
- $g_s$  = gravedad standard (980,665)

La temperatura de las ampollas se estabilizó en  $\pm 0,01^\circ$  (en el caso más desfavorable) y la del baño que contenía el manómetro, en  $\pm 0,2^\circ$ . El catetómetro utilizado fue un modelo Wild KM-305 que aproxima hasta  $\pm 0,015$  mm. Todas las llaves de vidrio fueron rigurosamente comprobadas y engrasadas con grasa Apiezon-L.

Los gases objeto de estudio fueron suministrados por la firma SEOSA, a saber: hexafluoruro de azufre (99,5 %); argon (99,95 %) y kriptón (99,99, %). El hexafluoruro de azufre fue condensado y destilado repetidas veces con aire líquido antes de ser introducido en las ampollas.

Al final de cada serie de medidas se dispone de 8 valores del producto  $pV$  a otras tantas presiones,  $p$ , que ajustados por mínimos cuadrados en la ecuación del virial truncada tras el segundo coeficiente,  $\beta$ ,

$$pV = n [RT + \beta p]$$

nos conduce al valor del número de moles,  $n$ , y del segundo coeficiente del virial  $\beta$ .

En las tablas siguientes se consignan, los resultados que, a partir de los datos experimentales se obtienen para  $p$  en atmósferas y los productos  $pV$ , en atmósferas  $\cdot$  ml, así como el número de moles ( $n$ ) y segundos coeficientes del virial,  $\beta$ , en ml.

*Hexafluoruro de azufre*

Temperatura 0.00 °C

$p$	$pV$
.13505	20.455 <sub>1</sub>
.19092	20.421 <sub>4</sub>
.28835	20.396 <sub>2</sub>
.37484	20.371 <sub>1</sub>
.52959	20.312 <sub>2</sub>
.66333	20.280 <sub>3</sub>
.78290	20.253 <sub>8</sub>
.89669	20.213 <sub>2</sub>

$$n = .00091378$$

$$\beta = -334$$

*Hexafluoruro de azufre*

Temperatura 0.00 °C

$p$	$pV$
.13475	20.415 <sub>8</sub>
.19081	20.422 <sub>2</sub>
.28818	20.396 <sub>0</sub>
.37461	20.365 <sub>7</sub>
.52894	20.312 <sub>3</sub>
.66343	20.276 <sub>7</sub>
.78078	20.237 <sub>8</sub>
.89261	20.191 <sub>4</sub>

$$n = .00091333$$

$$\beta = -336$$

SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES PUROS

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 10.00 °C

$p$	$pV$
.13983	21.181 <sub>7</sub>
.19780	21.165 <sub>0</sub>
.29891	21.143 <sub>6</sub>
.38806	21.100 <sub>1</sub>
.54791	21.056 <sub>3</sub>
.68650	21.026 <sub>1</sub>
.81055	20.985 <sub>8</sub>
.92541	20.957 <sub>3</sub>

$$n = .00091317$$

$$\beta = -316$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 10.00 °C

$p$	$pV$
.13511	20.464 <sub>5</sub>
.19098	20.438 <sub>4</sub>
.28847	20.416 <sub>3</sub>
.37457	20.390 <sub>0</sub>
.53036	20.345 <sub>5</sub>
.66333	20.213 <sub>6</sub>
.78344	20.283 <sub>3</sub>
.89654	20.244 <sub>2</sub>

$$n = .00088198$$

$$\beta = -315$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 20.00 °C

$p$	$pV$
.14466	21.935 <sub>5</sub>
.20458	21.922 <sub>4</sub>
.30910	21.904 <sub>8</sub>
.40174	21.854 <sub>5</sub>
.56746	21.821 <sub>7</sub>
.71089	21.778 <sub>8</sub>
.83971	21.755 <sub>1</sub>
.95747	21.718 <sub>6</sub>

$$n = .00091338$$

$$\beta = -295$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 20.00 °C

$p$	$pV$
.14450	21.901 <sub>9</sub>
.20468	21.921 <sub>3</sub>
.30932	21.893 <sub>7</sub>
.40161	21.850 <sub>5</sub>
.56882	21.812 <sub>9</sub>
.70904	21.767 <sub>6</sub>
.83726	21.728 <sub>0</sub>
.95831	21.706 <sub>1</sub>

$$n = .00091286$$

$$\beta = -297$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 20.00 °C

$p$	$pV$
.14970	22.684 <sub>5</sub>
.21168	22.674 <sub>6</sub>
.31976	22.628 <sub>1</sub>
.41557	22.598 <sub>3</sub>
.58639	22.548 <sub>0</sub>
.73536	22.516 <sub>7</sub>
.86648	22.483 <sub>1</sub>
.99222	22.493 <sub>8</sub>

$$n = .00091286$$

$$\beta = -274$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 30.00 °C

$p$	$pV$
.14465	21.918 <sub>4</sub>
.20477	21.921 <sub>8</sub>
.30941	21.888 <sub>0</sub>
.40134	21.841 <sub>3</sub>
.56829	21.822
.71063	21.782 <sub>6</sub>
.83857	21.741 <sub>7</sub>
.96235	21.733 <sub>7</sub>

$$n = .00088255$$

$$\beta = -278$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 40.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.15457	23.432 <sub>9</sub>
.21851	23.424 <sub>9</sub>
.33006	23.390 <sub>5</sub>
.42883	23.355 <sub>5</sub>
.60593	23.320 <sub>8</sub>
.76109	23.288 <sub>9</sub>
.89535	23.258 <sub>3</sub>
1.02091	23.235 <sub>6</sub>

$$n = .00091307$$

$$\beta = -254$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 40.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.14957	22.671 <sub>7</sub>
.21143	22.633 <sub>2</sub>
.31915	22.596 <sub>1</sub>
.41469	22.578 <sub>8</sub>
.58666	22.566 <sub>7</sub>
.73501	22.518 <sub>8</sub>
.86746	22.492 <sub>4</sub>
.99012	22.468 <sub>5</sub>

$$n = .00088259$$

$$\beta = -249$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 50.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.15941	24.161 <sub>8</sub>
.22543	24.157 <sub>3</sub>
.34023	24.137 <sub>7</sub>
.44226	24.115 <sub>3</sub>
.62644	24.079 <sub>8</sub>
.78275	24.052 <sub>2</sub>
.92759	24.025 <sub>2</sub>
1.04007	23.953 <sub>4</sub>

$$n = .00091276$$

$$\beta = -236$$

Hexafluoruro de azufre

Temperatura 50.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.15429	23.391 <sub>3</sub>
.21809	23.364 <sub>9</sub>
.32947	23.336 <sub>6</sub>
.42776	23.314 <sub>2</sub>
.60707	23.291 <sub>5</sub>
.75796	23.247 <sub>6</sub>
.89616	23.225 <sub>7</sub>
1.02595	23.201 <sub>6</sub>

$$n = .00088276$$

$$\beta = -137$$

Argon

Temperatura 0.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.12749	19.313 <sub>3</sub>
.18067	19.343 <sub>8</sub>
.27308	19.325 <sub>6</sub>
.35577	19.335 <sub>7</sub>
.50393	19.321 <sub>9</sub>
.63077	19.327 <sub>7</sub>
.74673	19.320 <sub>9</sub>
.85414	19.310 <sub>1</sub>

$$n = .00086239$$

$$\beta = -21$$

Argon

Temperatura 0.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.12767	19.334 <sub>4</sub>
.18056	19.321 <sub>7</sub>
.27293	19.314 <sub>2</sub>
.35532	19.325 <sub>1</sub>
.50406	19.316 <sub>6</sub>
.63204	19.324 <sub>4</sub>
.74616	19.319 <sub>9</sub>
.85554	19.305 <sub>2</sub>

$$n = .00086221$$

$$\beta = -23$$

SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES PUROS

Argon

Temperatura 10.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.13212	20.024 <sub>5</sub>
.18725	20.048 <sub>8</sub>
.28323	20.045 <sub>1</sub>
.36826	20.044 <sub>3</sub>
.52174	20.049 <sub>9</sub>
.65423	20.031 <sub>2</sub>
.77119	20.025 <sub>5</sub>
.88429	20.028 <sub>2</sub>

$$n = .00086256$$

$$\beta = -18$$

Argon

Temperatura 10.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.13237	20.066 <sub>4</sub>
.18726	20.057 <sub>2</sub>
.28297	20.032 <sub>8</sub>
.36772	20.031 <sub>7</sub>
.52128	20.044 <sub>8</sub>
.65420	20.052 <sub>8</sub>
.77259	20.044 <sub>3</sub>
.88706	20.038 <sub>0</sub>

$$n = .00086293$$

$$\beta = -18$$

Argon

Temperatura 20.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.13702	20.767 <sub>1</sub>
.19382	20.759 <sub>9</sub>
.29322	20.761 <sub>7</sub>
.38121	20.758 <sub>6</sub>
.54014	20.750 <sub>7</sub>
.67734	20.755 <sub>5</sub>
.80000	20.765 <sub>6</sub>
.91623	20.745 <sub>2</sub>

$$n = .00086307$$

$$\beta = -16$$

Argon

Temperatura 20.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.13696	20.757 <sub>0</sub>
.19381	20.751 <sub>1</sub>
.29323	20.752 <sub>8</sub>
.38097	20.747 <sub>7</sub>
.54076	20.752 <sub>0</sub>
.67817	20.770 <sub>6</sub>
.80012	20.738 <sub>1</sub>
.91274	20.737 <sub>6</sub>

$$n = .00086276$$

$$\beta = -16$$

Argon

Temperatura 30.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.14159	21.458 <sub>3</sub>
.20090	21.509 <sub>9</sub>
.30374	21.507 <sub>1</sub>
.39468	21.477 <sub>0</sub>
.55962	21.481 <sub>5</sub>
.70229	21.481 <sub>7</sub>
.82848	21.477 <sub>6</sub>
.94495	21.478 <sub>2</sub>

$$n = .00086374$$

$$\beta = -14$$

Argon

Temperatura 30.00 °C	
<i>p</i>	<i>pV</i>
.14160	21.478 <sub>6</sub>
.20036	21.466 <sub>4</sub>
.30332	21.470 <sub>4</sub>
.39487	21.475 <sub>5</sub>
.55770	21.474 <sub>6</sub>
.70034	21.458 <sub>3</sub>
.82610	21.465 <sub>3</sub>
.94929	21.468 <sub>3</sub>

$$n = .00086315$$

$$\beta = -13$$

Argon

Temperatura 40.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.14642	22.196 <sub>7</sub>
.20738	22.200 <sub>8</sub>
.31356	22.203 <sub>7</sub>
.40733	22.190 <sub>2</sub>
.57707	22.196 <sub>0</sub>
.72321	22.185 <sub>3</sub>
.85503	22.192 <sub>5</sub>
.98090	22.192 <sub>8</sub>

$n = .00086380$

$\beta = -13$

Argon

Temperatura 40.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.14651	22.211 <sub>7</sub>
.20736	22.195 <sub>1</sub>
.31386	22.205 <sub>5</sub>
.40782	22.192 <sub>0</sub>
.57783	22.195 <sub>5</sub>
.72479	22.178 <sub>8</sub>
.85472	22.196 <sub>2</sub>
.97813	22.203 <sub>8</sub>

$n = .00086389$

$\beta = -12$

Argon

Temperatura 50.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.15119	22.932 <sub>7</sub>
.21381	22.908 <sub>6</sub>
.32335	22.921 <sub>3</sub>
.42076	22.918 <sub>1</sub>
.59663	22.919 <sub>5</sub>
.74908	22.917 <sub>1</sub>
.88414	22.917 <sub>5</sub>
1.01094	22.911 <sub>8</sub>

$n = .00086432$

$\beta = -10$

Argon

Temperatura 50.00 G. C.

<i>p</i>	<i>pV</i>
.15100	22.905 <sub>7</sub>
.21382	22.896 <sub>6</sub>
.32333	22.908 <sub>8</sub>
.42099	22.929 <sub>0</sub>
.59542	22.916 <sub>5</sub>
.74657	22.913 <sub>3</sub>
.88430	22.889 <sub>2</sub>
1.01034	22.898 <sub>3</sub>

$n = .00086393$

$\beta = -12$

Krypton

Temperatura 0.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.13183	19.967 <sub>8</sub>
.18644	19.949 <sub>9</sub>
.28204	19.945 <sub>0</sub>
.36707	19.941 <sub>4</sub>
.51982	19.942 <sub>7</sub>
.65133	19.935 <sub>0</sub>
.76828	19.920 <sub>7</sub>
.88021	19.917 <sub>8</sub>

$n = .00089060$

$\beta = -60$

Krypton

Temperatura 10.00 °C

<i>p</i>	<i>pV</i>
.13676	20.720 <sub>5</sub>
.19353	20.713 <sub>6</sub>
.29294	20.712 <sub>1</sub>
.38073	20.699 <sub>7</sub>
.53955	20.701 <sub>6</sub>
.67624	20.686 <sub>3</sub>
.79839	20.682 <sub>6</sub>
.91491	20.681 <sub>4</sub>

$n = .00089181$

$\beta = -57$

SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES PUROS

Kripton

Temperatura 20.00 G. C.	
$p$	$pV$
.14175	21.492 <sub>0</sub>
.20028	21.456 <sub>0</sub>
.30290	21.450 <sub>7</sub>
.39401	21.444 <sub>3</sub>
.55853	21.448 <sub>5</sub>
.70021	21.429 <sub>6</sub>
.82572	21.448 <sub>7</sub>
.94306	21.433 <sub>4</sub>

$n = .00089253$

$\beta = -51$

Kripton

Temperatura 30.00 °C	
$p$	$pV$
.14648	22.199 <sub>9</sub>
.20729	22.190 <sub>4</sub>
.31357	22.182 <sub>4</sub>
.40776	22.176 <sub>4</sub>
.57768	22.182 <sub>6</sub>
.72224	22.168 <sub>9</sub>
.85343	22.170 <sub>2</sub>
.98128	22.153 <sub>0</sub>

$n = .00089230$

$\beta = -48$

Kripton

Temperatura 40.00 °C	
$p$	$pV$
.15130	22.938 <sub>3</sub>
.21403	22.936 <sub>7</sub>
.32390	22.925 <sub>5</sub>
.42128	22.934 <sub>7</sub>
.59682	22.923 <sub>0</sub>
.74846	22.917 <sub>1</sub>
.88126	22.904 <sub>4</sub>
1.01147	22.905 <sub>9</sub>

$n = .00089276$

$\beta = -44$

Kripton

Temperatura 50.00 G. C.	
$p$	$pV$
.15596	23.655 <sub>5</sub>
.22081	23.668 <sub>4</sub>
.33425	23.668 <sub>8</sub>
.43457	23.664 <sub>6</sub>
.61444	23.662 <sub>3</sub>
.77233	23.646 <sub>7</sub>
.91291	23.641 <sub>1</sub>
1.04002	23.628 <sub>8</sub>

$n = .00089268$

$\beta = -41$

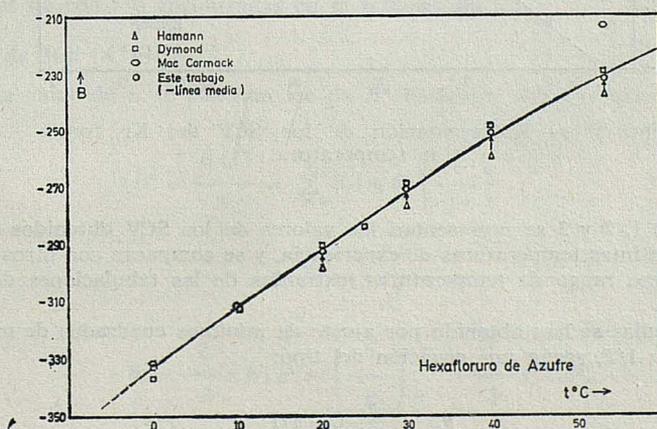


FIG. 1. — Representación de los SCV del F<sub>6</sub>S frente a la temperatura.

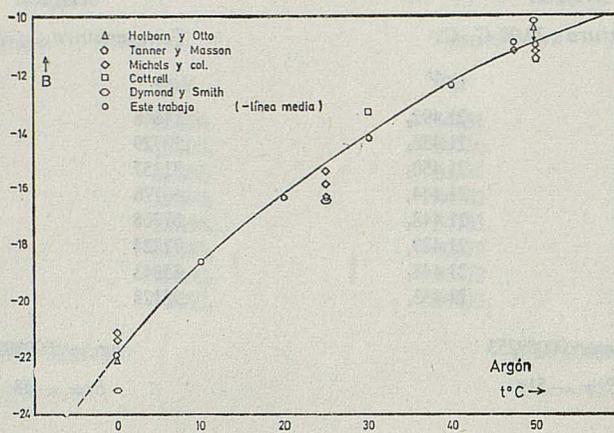


FIG. 2. — Representación de los SCV del Ar frente a la temperatura.

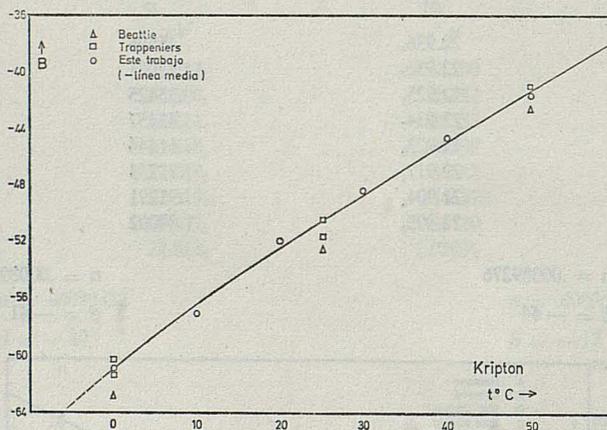


FIG. 3. — Representación de los SCV del Kr frente la temperatura.

En las figuras 1, 2 y 3 se representan los valores de los SCV obtenidos (valores medios), para las distintas temperaturas de experiencia, y se comparan con otros de la bibliografía en el mismo rango de temperaturas, extraídos de las tabulaciones de Dymond y Smith<sup>3)</sup>.

Las curvas medias se han obtenido por ajuste de mínimos cuadrados de nuestros valores de  $B$  frente a  $1/T$ , según una ecuación del tipo:

$$B = \sum_{i=0}^n C_i \cdot 1/T^i$$

## Discusión

En la determinación de los parámetros relativos a un determinado modelo de potencial se buscan aquellos valores de  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $n(\alpha)$  que hagan mínima la desviación entre los valores teóricos y experimentales de una propiedad macroscópica.

En nuestro caso, se han calculado los valores de los parámetros que minimizan la desviación  $\delta$  dada por la expresión:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i (B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}})_i^2 (1/\Delta'_B)_i^2}{n_B}} + \sqrt{\frac{\sum_i (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})_i^2 (1/\Delta'_\eta)_i^2}{n_\eta}} \quad [9]$$

De este modo se han ponderado los cuadrados de las diferencias entre valores experimentales y teóricos de  $B$  y  $\eta$  mediante los cuadrados de las inversas de las imprecisiones correspondientes,  $\Delta'_B$ ,  $\Delta'_\eta$  % y con objeto de dar la misma importancia a los valores de  $B$  y  $\eta$  independientemente del número de medidas de esas magnitudes, se incluyen  $n_B$  y  $n_\eta$  (número de datos de  $B$  y  $\eta$ ) en los denominadores en las raíces cuadradas respectivas.

El método operatorio seguido en el cálculo de los parámetros ha sido el siguiente: Se parte de unos valores más o menos arbitrarios de  $n$  y  $\epsilon$ , variando  $\sigma$  hasta que, mediante aproximaciones sucesivas se obtiene un valor mínimo de  $\delta$ , que designaremos por  $\delta_\sigma$ . A continuación se hace variar  $\epsilon$  hasta encontrar un valor para el mismo que corresponda, con la precisión requerida a un valor mínimo de las  $\delta_\sigma$  halladas para cada valor de  $\epsilon$ ; sea  $\delta_{\sigma\epsilon}$  este valor. Por último, se varía  $n(\alpha)$  y, con valor de este parámetro, se opera como antes hasta encontrar el valor que minimiza las  $\delta_{\sigma\epsilon}$ .

Como el número de datos experimentales de SCV es insuficiente para obtener un potencial intermolecular significativo, se ha hecho uso de otros resultados tanto de SCV como de viscosidades. En el caso del Ar, los datos utilizados han sido recogidos extensamente por Urieta y Gutiérrez<sup>2)</sup> mientras que para los otros gases, los datos utilizados han sido los recopilados por Dymond y Smith<sup>3)</sup> (segundos coeficientes del virial) y por Landolt y Börnstein<sup>4)</sup> (viscosidades).

Los valores teóricos de SCV y viscosidades se obtienen, respectivamente, a partir de los datos de SCV reducidos,  $B^*$ , que se calculan previamente, y mediante la utilización de las integrales de colisión encontradas en la bibliografía.

### a) Modelo de Mie ( $n$ , 6)

Para cada valor de  $n$  se calculan los de  $B^*$  haciendo uso del desarrollo de Lennard-Jones<sup>5)</sup>:

$$B^* = \frac{B(T)}{b_0} = \sum_{j=0}^{\infty} \beta_j(n, 6) \left( \frac{1}{T^*} \right)^{\frac{j(n-6)+3}{n}} \quad [10]$$

donde:

$$T^* = \frac{T k}{\epsilon}$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = \left( \frac{6}{n} \right)^{\frac{3}{n-6}} \cdot \frac{2}{3} \pi N_A r_m^3$$

$$\beta_j(n, 6) = - \left( \frac{n}{6} \right)^{\frac{3}{n-6}} \left( \frac{3}{n} \right) \left( \frac{1}{j!} \right) \left( \frac{n}{6} \right)^j \left( \frac{6}{n-6} \right)^{\frac{j(n-6)+3}{n}} \Gamma \left( \frac{6j-3}{n} \right)$$

Se han obtenido 171 pares de valores de  $B^* - T^*$  para un intervalo de  $T^*$  desde 0,3 hasta 10, siendo mayor la densidad de puntos en la zona de bajas temperaturas ya que la curva  $B^* - T^*$  varía más rápidamente para valores bajos de  $T^*$ . Para los valores de  $T^*$  necesarios, el de  $B^*$  se obtiene por interpolación, tomando el polinomio de segundo grado determinado por los tres puntos correspondientes a las tres temperaturas  $T^*$  más próximas a la dada.

Por su parte, las viscosidades teóricas se calcularon utilizando las integrales de colisión tabuladas por Klein<sup>6</sup>. A tal fin se hace uso de la ecuación:

$$f_{\eta}/\Omega^{(2,2)*}(T^*) = \exp \left\{ \sum_{i=0}^n A_i [\ln(1/T^*)]^i \right\} \quad [11]$$

que representa satisfactoriamente la dependencia de las integrales de colisión  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  con la temperatura  $T^*$  y en la que  $A_i$  son los coeficientes del mejor polinomio, de grado  $n$ , en el ajuste de:  $\ln [f_{\eta}/\Omega^{(2,2)*}(T^*)]$  frente a  $\ln(1/T^*)$  por mínimos cuadrados, para cada valor de  $n$ .

b) *Modelo exp-6*

En el cálculo de SCV se ha seguido el mismo método que antes pero hallando  $B^*$  mediante integración numérica según el método de Sherwood y Prusnitz<sup>7</sup>. Asimismo, las viscosidades se evaluaron en forma análoga a la ya descrita, si bien utilizando las tablas de Mason<sup>8</sup> y Mason y William<sup>9</sup>.

En la Tabla I aparecen señalados los parámetros moleculares de los modelos utilizados que minimizan las diferencias entre valores experimentales y teóricos de las propiedades indicadas, así como los valores obtenidos para  $\delta$ , para la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las desviaciones en  $B$  pesadas con el factor correspondiente a la imprecisión

TABLA I  
Parámetros moleculares y desviaciones

Gas	Datos utilizados	Modelo	$n(\alpha)$	$\sigma$	$\epsilon/k$	$\delta_B$	$\delta_{\eta}$	$\delta$
Ar	B	Mie	18	3,156	147,01	0,9	—	—
Ar	B + $\eta$	Mie	12	3,440	121,41	1,9	1,5	4,7
(Ar	B + $\eta$	Mie	15*	3,381	131,95	2,5	1,0	4,8)
Ar	B + $\eta$	exp	15	3,384	133,81	1,6	1,0	3,6
(Kr	B	Mie	15*	3,548	188,79	1,2	—	—)
Kr	B	Mie	18	3,386	205,50	0,7	—	—
Kr	B + $\eta$	Mie	15	3,620	183,78	2,0	1,8	3,9
Kr	B + $\eta$	exp	15	3,620	183,13	2,2	1,7	4,7
F <sub>2</sub> S	B	Mie	84	4,909	279,77	2,4	—	—
(F <sub>2</sub> S	B	Mie	75*	4,902	279,78	3,4	—	—)
F <sub>2</sub> S	B + $\eta$	Mie	75	5,167	264,39	6,7	0,6	3,5
F <sub>2</sub> S	B	exp	75	5,045	435,42	3,3	—	—

\* Valores tomados para comparación.

$$\delta_B = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta B/\Delta^i_B)^2}{\sum_i (1/\Delta^i_B)^2}}$$

## SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES PUROS

y para la r. d. m. c. d. ponderada para  $\eta$  (como tanto por ciento):

$$\delta_{\eta} = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta\eta/\Delta^i_{\eta} \%)^2}{\sum_i (1/\Delta^i_{\eta} \%)^2}}$$

donde  $(\Delta^i_{\eta} \%)_i$  es la imprecisión asociada a la medida  $i$ , como tanto por ciento.

En el cálculo se ha hecho uso sólo de datos de SCV, o bien de SCV y viscosidad conjuntamente. En el caso de  $SF_6$  se han utilizado, con el modelo exp-6, únicamente datos de SCV, puesto que no se dispone de tablas de integrales de colisión para valores de  $\alpha$  mayores que 17.

La detenida observación de la tabla I permite establecer las siguientes conclusiones:

1.<sup>a</sup> En el caso de los dos gases nobles, tanto los segundos coeficientes del virial como las viscosidades son representados aceptablemente con ambos modelos de potencial. Además, los parámetros  $\sigma$  de una parte y  $\epsilon$  de otra calculados a partir de uno y otro modelo con el mismo valor para  $m$  y  $\alpha$  son aproximadamente iguales, como, en cierto modo habían observado Calvin y Reed<sup>10</sup>.

2.<sup>a</sup> Con el hexafluoruro de azufre, la concordancia entre valores teóricos y experimentales de  $B$  y  $\eta$  es asimismo satisfactoria, pero los resultados son poco concluyentes en lo que se refiere a la observación de Calvin y Reed anterior. La discordancia entre los valores de  $\epsilon/k$  hallados por uno y otro modelo puede, sin embargo, atribuirse en buena parte al hecho de que con el modelo exp-6 se han empleado únicamente datos de segundos coeficientes del virial.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) URIETA, J. S. y GUTIÉRREZ LOSA, C.: Rev. Real Acad. Cienc. Madrid. *LXV*, C 3, 581 (1971).
- 2) URIETA, J. S. y GUTIÉRREZ LOSA, C.: Pendiente de publicación.
- 3) DYMOND, J. H. y SMITH, E. B.: *The Virial Coefficients of Gases*, Clarendon Press. Oxford (1969).
- 4) LANDOLT-BÖRNSTEIN: 6 Auflage, Bd. II, 5 Teil, Springer-Verlag (1969).
- 5) LENNARD-JONES, J. E.: Proc. roy. Soc. *A 106*, 463 (1924).
- 6) KLEIN, M. y SMITH, J.: J. Research, NBS 72 A (Phys. and Chem.), núm. 4, 359 (1968).
- 7) SHERWOOD, A. E. y PRAUSNITZ, J. M.: J. Chem. Phys., *41*, 429 (1964).
- 8) MASON, E. A.: J. Chem. Phys., *22*, 169 (1954).
- 9) MASON, E. A. y WILLIAM, E. R.: J. Chem. Phys., *22*, 843 (1954).
- 10) CALVIN, D. W. y REED III, T. M.: J. Chem. Phys., *56*, 2484 (1972).

# PENTAFLUOROFENILCOMPLEJOS DE ORO (I) Y ORO (III) CON DIFOSFINAS

P O R

R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. GARCÍA

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
Zaragoza (España)

## Abstract

In the present paper we describe the preparation, structure and properties of organo-gold (I) and (III) complexes of the type  $(L-L) [Au(C_6F_5)_2]$ ,  $(L-L) [Au(C_6F_5)_2X]_2$  and  $(L-L) [Au(C_6F_5)X_2]_2$ , with  $(L-L) = (dpb)$  or  $(dpm)$  and  $X = Cl, Br, I$ .

## Introducción

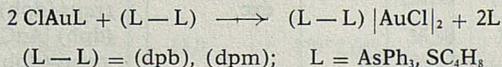
Recientemente (1), hemos preparado los primeros pentafluorofenil derivados de oro (I) con un ligando bidentado fósforo donador 1,2 bis (difencilfosfino) etano (dpe, en lo que sigue). El estudio de las reacciones de adición oxidativa de halógenos y de  $BrTi(C_6F_5)_2$  nos ha permitido preparar  $(dpe) [Au(C_6F_5)X_2]_2$  ( $X = Cl, Br$ ) y  $(dpe) [Au(C_6F_5)_2Cl]_2$  del que pueden obtenerse bromo e iododerivados por reacciones de sustitución. La acción directa de  $I_2$  sobre  $(dpe) [Au(C_6F_5)]_2$  provoca, sin embargo, la ruptura del enlace  $Au-C$ .

En lo que sigue informamos sobre los resultados obtenidos al extender estos estudios, con el empleo de las difosfinas 1,4 bis (difencilfosfino) butano y bis (difencilfosfino) metano (en lo que sigue,  $(dpb)$  y  $(dpm)$ , respectivamente).

## Discusión de resultados

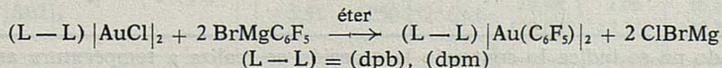
### Complejos de oro (I)

Los clorocomplejos han sido preparados partiendo de otros clorocomplejos con un ligando neutro fácilmente desplazable, según



El empleo de tetrahidrotiofeno  $SC_4H_8$  (2) presenta sobre  $AsPh_3$  la ventaja de su menor precio y su más fácil eliminación, por ser líquido a temperatura ambiente y la desventaja de su olor desagradable y penetrante.

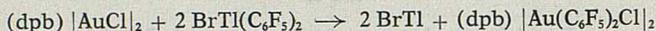
Los pentafluorofenilcomplejos de oro (I) se han preparado por reacción del correspondiente clorocomplejo con el magnesiano (3)  $BrMgC_6F_5$ , según



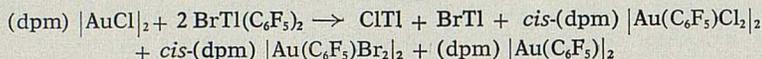
**Complejos de oro (III)**

 a) Reacciones de adición oxidativa con  $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 

Cuando se calienta a reflujo una disolución bencénica de  $(\text{dpb})|\text{AuCl}|_2$  y  $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (4) tiene lugar la precipitación de  $\text{BrTl}$  y la transferencia de dos grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$  a cada átomo de oro, comportamiento observado repetidas veces con anterioridad (1, 5, 6).



Con  $(\text{dpm})|\text{AuCl}|_2$  la reacción conduce a una mezcla de productos, como expresa la siguiente ecuación



Si se opera a temperatura ambiente, se obtienen los mismos resultados y si se prolonga el tiempo de reflujo se produce, además, oro metálico.

## b) Adición oxidativa de halógenos

La Tabla 1 recoge los resultados de la adición oxidativa de halógenos a los complejos de oro (I)  $(\text{L}-\text{L})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)|_2$ . Con  $(\text{L}-\text{L}) = (\text{dpb})$  el resultado es siempre la adición del halógeno para formar el correspondiente dihalocomplejo de oro (III)  $(\text{dpb})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}_2|_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), aunque con cloro en exceso se puede producir la ruptura del enlace  $\text{Au}-\text{C}$  y la formación de  $(\text{dpb})|\text{AuCl}_3|_2$ .

Cuando  $(\text{L}-\text{L}) = (\text{dpm})$  se produce la adición oxidativa de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2$ , pero la acción de  $\text{I}_2$  conduce a  $(\text{dpm})|\text{AuI}|_2$ .

La estructura *cis* ó *trans* propuesta en cada caso se deduce de los espectros infrarrojos (ver más adelante). Por otra parte, si se calientan a reflujo disoluciones en cloroformo de los *trans*- $(\text{L}-\text{L})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2|_2$  se obtienen los correspondientes derivados *cis*, aunque con  $(\text{L}-\text{L}) = (\text{dpm})$  se produce también alrededor de 10 % de  $(\text{dpm})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2|_2$ .

Es probable, por analogía, que  $(\text{dpb})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}_2|_2$  sea el derivado *trans*, pero la frecuencia  $\nu_{(\text{Au}-\text{I})}$  queda fuera del rango de nuestro aparato ( $4.000-200 \text{ cm}^{-1}$ ) y esta suposición no ha podido ser confirmada.

TABLA 1

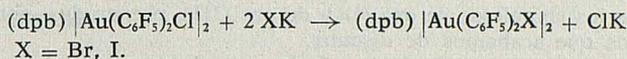
 Reacciones de oxidación de  $(\text{L}-\text{L})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)|_2$  con  $\text{X}_2$ 

Complejo	Halógeno	Relación molar (a)	Producto final
$(\text{dpb}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5) _2$	$\text{Cl}_2$	Esteq. exc. ( $-5^\circ$ ) exc.	No hay reacción <i>trans</i> - $(\text{dpb}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$ <i>trans</i> - $(\text{dpb}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2 +$ $(\text{dpb}) \text{AuCl}_3 _2$
	$\text{Br}_2$	1:1	<i>trans</i> - $(\text{dpb}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$
	$\text{I}_2$	1:1	$(\text{dpb}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}_2 _2$
$(\text{dpm}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5) _2$	$\text{Cl}_2$	exc. ( $-5^\circ$ ) exc.	<i>cis</i> - $(\text{dpm}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$ <i>trans</i> - $(\text{dpm}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$
	$\text{Br}_2$	1:1	<i>trans</i> - $(\text{dpm}) \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$
	$\text{I}_2$	1:1	$(\text{dpm}) \text{AuI} _2$

a) Cuando no se indica lo contrario la reacción se realiza a temperatura ambiente.

c) Reacciones de sustitución

Es posible sustituir los átomos de cloro en el complejo (dpb) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl|<sub>2</sub> según



en disolución acetónica.

T A B L A 2  
Datos analíticos

Complejo	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ace- tona)	p. f.	Análisis encontrado (calc) % Complejo			
			C	H	Au	p. mol
I (dpb)  Au Cl  <sub>2</sub>	—	259° C(d)	37,70 (37,73)	3,00 (3,16)	43,97 (44,20)	—
II (dpm)  Au Cl  <sub>2</sub>	0,18	267° C(d)	35,35 (35,51)	2,61 (2,64)	46,39 (46,54)	—
III (dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	nula	190° C	41,51 (41,61)	2,54 (2,44)	32,88 (34,12)	—
IV (dpm)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	209° C	39,65 (39,94)	2,18 (1,99)	36,62 (35,41)	—
V <i>cis</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl  <sub>2</sub>	4,97	165° C	39,16 (40,04)	1,81 (1,81)	25,84 (25,26)	—
VI <i>cis</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br  <sub>2</sub>	8,01	167° C(d)	37,20 (37,88)	1,77 (1,71)	24,34 (23,90)	1.726 (1.648)
VII <i>cis</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I  <sub>2</sub>	13,48	158° C	35,84 (35,21)	1,62 (1,87)	22,61 (23,17)	1.737 (1.742)
VIII <i>trans</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,00	152° C(d)	37,70 (37,06)	2,19 (2,17)	30,18 (30,39)	1.251 (1.296)
IX <i>trans</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1,14	144° C(d)	32,18 (32,59)	2,15 (1,91)	27,43 (26,72)	1.518 (1.474)
X <i>cis</i> -(dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	—	200-210° C(d)	32,59 (32,59)	2,21 (1,91)	27,23 (26,72)	—
XI (dpb)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4,17	104° C(d)	29,40 (28,90)	1,69 (1,69)	24,17 (23,70)	1.744 (1.662)
XII <i>trans</i> -(dpm)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,47	177° C(d)	35,21 (35,43)	1,98 (1,77)	29,98 (31,41)	—
XIII <i>cis</i> -(dpm)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,0	170° C(d)	36,38 (35,43)	2,23 (1,77)	30,93 (31,41)	—
XIV <i>trans</i> -(dpm)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	151,98	184° C(d)	31,52 (31,03)	1,50 (1,55)	27,06 (27,51)	—
XV <i>cis</i> -(dpm)  Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	91,10	123-130° C(d)	30,39 (31,03)	1,74 (1,55)	—	1.556 (1.432)
XVI (dpm)  AuI  <sub>2</sub>	5,51	250-252° C(d)	29,49 (29,09)	2,06 (2,15)	38,13 (38,17)	—

La Tabla 2 recoge los datos analíticos, puntos de fusión, conductividades y pesos moleculares de todos los complejos de oro (I) y de oro (III), preparados, por uno u otro de los procedimientos que acabamos de discutir.

Se puede observar que la conductividad de los complejos preparados aumenta conforme disminuye la longitud de la cadena alifática, llegando incluso en el caso del *trans*- $|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2|_2$  a valores correspondientes a los de un electrolito 2:1. Para una misma difosfina, el aumento del tamaño del halógeno supone así mismo un aumento de la conductividad. Pensamos que este comportamiento puede ser debido a que al aumentar el tamaño de los grupos coordinados al oro o al aproximar los dos centros metálicos (con una difosfina más corta), aumentan las repulsiones entre los distintos grupos y por lo tanto su grado de disociación.

Todos los complejos preparados son muy estables térmicamente, no muestran signos de descomposición a la luz o a la humedad atmosférica. Sus disoluciones son así mismo estables.

### Espectro I.R.

Todos los complejos preparados presentan las absorciones características a los ligandos y al grupo pentafluorofenilo (7) cuando éste se encuentra presente.

Son varios los trabajos que han aparecido sobre el estudio del espectro I.R. de diversos dihalocomplejos de oro (2, 8, 9, 10, 11); dado que nuestro espectrofotómetro llega hasta  $200\text{ cm}^{-1}$ , sólo consideraremos las bandas que se encuentran a frecuencias superiores.

Para los *trans*-dihalocomplejos de fórmula  $(\text{L}-\text{L})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}_2|_2$ , de las dos bandas que aparecen, se asigna la más intensa a la vibración stretching asimétrico  $\nu_{(\text{X}-\text{Au}-\text{X})}$  ( $b_1$ ), dicha banda suele aparecer alrededor de  $360$  ó  $255\text{ cm}^{-1}$  según que el halógeno sea cloro o bromo. Sucede en ocasiones que la otra banda stretching simétrico  $\nu_{(\text{X}-\text{Au}-\text{X})}$  ( $a_1$ ) dada su proximidad y debilidad aparece sólo insinuada como un hombro de la primera, y en este caso la asignación se hace dudosa.

En los *cis*-complejos de fórmula  $(\text{L}-\text{L})|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{X}_2|_2$ , de las dos bandas que aparecen la más intensa se asigna al stretching Au-X *trans* al grupo arilo y aparece siempre a menores frecuencias que la banda correspondiente al stretching Au-X *trans* al ligando. Sin embargo en algunos *cis* complejos se hace difícil la asignación de esta última banda como consecuencia de un solapamiento con la más intensa.

En la tabla 3 se recogen las vibraciones Au-X en nuestros complejos y su isomería de acuerdo con lo que acabamos de exponer.

TABLA 3  
Vibraciones  $\nu_{(\text{Au}-\text{X})}$  en complejos de oro (I) y oro (III)

Complejo	$\nu_{\text{Au}-\text{X}}$	$\nu_{\text{Au}-\text{X}}$ <i>trans a L</i>	$\nu_{\text{Au}-\text{X}}$ <i>trans al R</i>	$\nu_{\text{Au}-\text{X}}$ <i>b<sub>1</sub> asim.</i>	$\nu_{\text{Au}-\text{X}}$ <i>a<sub>1</sub> sim.</i>
(dpb) $ \text{AuCl} _2$	325 s	—	—	—	—
(dpm) $ \text{AuCl} _2$	312 m	—	—	—	—
<i>cis</i> -(dpb) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl} _2$	328 m	—	—	—	—
<i>cis</i> -(dpb) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$	—	240 m	225 m	—	—
<i>cis</i> -(dpm) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$	—	250 sh	230 m	—	—
<i>cis</i> -(dpm) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$	—	—	335 br, m	—	—
<i>trans</i> -(dpb) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$	—	—	—	375 m	381 m
<i>trans</i> -(dpm) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2 _2$	—	—	—	250 m	255 m
<i>trans</i> -(dpb) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$	—	—	—	262 m	255 sh
<i>trans</i> -(dpm) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 _2$	—	—	—	265 m	255 sh
(dpb) $ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}_2 _2$	—	—	—	230 w	255 sh

## Parte experimental

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 577 (que cubre el rango comprendido entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ ) utilizando una suspensión del producto en Nujol entre láminas de polietileno.

Las conductividades se han medido con un conductímetro Philips PW 9501/01 en acetona en el rango comprendido entre  $4-5 \times 10^{-4}$  M, los pesos moleculares se han realizado con un osmómetro Hitachi-Perkin-Elmer en disoluciones bencénicas del 0,68-0,95 %. Los puntos de fusión y descomposición se han determinado con un aparato Reichert, los análisis de C y H se han hecho con un microanalizador Perkin-Elmer 240.

### I. — (dpb) $|\text{AuCl}|_2$

A una disolución que contiene 1,60 grs. (5 m.mol) de  $\text{ClAuSC}_6\text{H}_5$  en 40 mls. de diclorometano se adicionan 1,06 grs. (2,5 m.mol) de (dpb).

Inmediatamente aparece un precipitado blanco, pero con objeto de favorecer la precipitación total se mantiene la disolución durante 4 horas a temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo se filtra el precipitado blanco. Si a las aguas madres se les adiciona hexano se produce la precipitación de nuevas cantidades de producto. El producto blanco se lava repetidas veces con alcohol y hexano.

Se obtienen 2,22 grs. (2,48 m.mol) de (I) lo que supone un rendimiento del 99 %. (I) es poco soluble en benceno y en acetona e insoluble en diclorometano, n-hexano, etanol y nitrometano.

### II. — (dpm) $|\text{AuCl}|_2$

Trabajando en las mismas condiciones que en (I) 3,37 grs. (10,51 m.mol) de  $\text{ClAuSC}_6\text{H}_5$  y 2,02 grs. (5,26 m.mol) de (dpm) reaccionan para dar 4,07 grs. (4,79 m.mol) de (II) lo que supone un rendimiento del 95 %. (II) es soluble en acetona e insoluble en hexano, diclorometano, éter, benceno y etanol.

### III. — (dpb) $|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)|_2$

A una disolución de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  (3), obtenida a partir de 0,45 grs. (18,56 atm-gr) de Mg virutas y 2,41 mls. (18,56 m.mol) de bromopentafluorobenceno en 50 mls. de éter anhidro, a temperatura ambiente, se añaden 4,13 grs. (4,64 m.mol) de (I) formándose inmediatamente una suspensión, se añaden 100 mls. de THF anhidro con objeto de disolver el sólido en suspensión, y a continuación se calienta a reflujo durante 1 hora y posteriormente se le deja alcanzar la temperatura ambiente.

Se hidroliza el magnesiano y se separa la fase orgánica, lavándose repetidas veces con éter, posteriormente se añade carbón activo y  $\text{SO}_2\text{Mg}$  anhidro dejando la disolución en reposo durante una noche.

Después de filtrar, la disolución se evapora hasta 40 mls. añadiéndose posteriormente 20 mls. de etanol y se vuelve a evaporar. Se obtienen 4,00 grs. (3,46 m.mol) de (III) lo que representa un rendimiento del 75 %. (III) es soluble en tetracloruro de carbono, THF, diclorometano, benceno y éter, poco soluble en nitrometano e insoluble en metanol, etanol y n-hexano.

### IV. — (dpm) $|\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)|_2$

Operando de forma análoga a (III) una disolución de 11,92 m.mol de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  y 2,53 grs. (2,98 m.mol) de (II) reaccionan para dar 2,51 grs. (2,26 m.mol) de (IV) lo que supone un rendimiento del 76 %.

En este caso no es necesario añadir a la disolución etérea THF pues el reflujo de éter es suficiente para solubilizar la suspensión que se forma. (IV) es soluble en diclorometano, THF, éter y acetona, e insoluble en etanol, benceno y hexano.

V. — (dpb)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]_2$

A una disolución de 0,89 grs. (1 m.mol) de (dpb)  $[\text{AuCl}]_2$  en 80 mls. de benceno se le adicionan 1,23 grs. (2 m.mol) de  $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , inmediatamente se produce un precipitado de bromuro talioso y la disolución se mantiene a reflujo durante 4 horas. Después de separar el bromuro talioso de la disolución ésta se lleva a sequedad. El sólido se recristaliza posteriormente de diclorometano-etanol.

Se obtienen 0,83 grs. (0,53 m.mol) de (V) lo que supone un rendimiento del 53 %. (V) es soluble en diclorometano, benceno, acetona y éter e insoluble en etanol y n-hexano.

VI. — (dpb)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]_2$

0,35 grs. (0,22 m.mol) de (V) y 0,12 grs. (1 m.mol) de KBr se disuelven en la mínima cantidad necesaria de acetona y la disolución se calienta a reflujo durante 3 horas y media. El precipitado, que resulta ser KCl se filtra y la disolución se evapora a sequedad.

El producto blanco resultante se recristaliza de diclorometano-etanol.

Se obtienen 0,20 grs. (0,12 m.mol) de (VI) lo que supone un rendimiento del 58 %. (VI) es soluble en acetona, benceno, diclorometano y éter e insoluble en n-hexano y etanol.

VII. — (dpb)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2$

A una disolución de 0,31 grs. (0,20 m.mol) de (V) en 50 mls. de acetona, se le añaden 0,13 grs. (0,78 m.mol) de KI. La disolución de color amarillo se mantiene en agitación magnética durante 14 horas a temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo se filtra el precipitado, que se identifica como KCl y a la disolución se le añaden 30 mls. de etanol y se evapora a vacío. Cuando quedan 15 mls. se gotea muy lentamente y con fuerte agitación magnética 5 mls. de hexano, apareciendo un precipitado amarillo.

Se obtienen 0,19 grs. (0,11 m.mol) de (VII) lo que supone un rendimiento del 55 %. (VII) es soluble en diclorometano, acetona, benceno y cloroformo e insoluble en etanol, hexano y metanol.

VIII. — *trans*-(dpb)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]_2$

Una muestra de 0,900 grs. (0,70 m.mol) de (III) se adiciona sobre 60 mls. de una disolución de  $\text{Cl}_2$  en diclorometano (0,84 N) y se mantiene a  $-5^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Transcurrido éste, la disolución se lleva a sequedad en vacío. Se obtienen 0,85 grs. (0,55 m.mol) de (VIII) lo que supone un rendimiento del 93 %. (VIII) es soluble en diclorometano, acetona, benceno y cloroformo e insoluble en etanol, hexano y éter.

IX. — *trans*-(dpb)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}_2]_2$

A una disolución formada por 0,50 grs. (0,43 m.mol) de (III) en 30 mls. de diclorometano se añaden 4 mls. (2 m.mol) de una disolución de  $\text{Br}_2$  en diclorometano.

La disolución de color naranja, después de tres horas se evapora en vacío hasta 10 mls., añadiéndose a continuación 30 mls. de etanol, volviéndose a evaporar hasta 10 mls. a vacío.

Se obtienen 0,475 grs. (0,32 m.mol) de (IX) lo que representa un rendimiento del 75 %. (IX) es soluble en acetona, diclorometano, cloroformo, y benceno, poco soluble en éter, y nitrometano e insoluble en etanol, metanol y n-hexano.

X. — *cis*-(dpb) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Una disolución formada por 0,20 grs. (0,13 m.mol) de (IX) en 20 mls. de cloroformo se calienta a reflujo durante una hora y media. Durante ese tiempo la disolución se transforma de color naranja en amarillo. Al cabo de este tiempo se añaden 20 mls. de etanol y se evapora a vacío hasta 10 mls. obteniéndose un producto amarillo.

Se obtienen 0,168 grs. (0,11 m.mol) de (X) lo que supone un rendimiento del 80 %. (X) es soluble en tetracloruro de carbono y cloroformo, poco soluble en diclorometano y benceno e insoluble en acetona, éter, nitrometano, etanol y hexano.

XI. — (dpb) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

A una disolución formada por 0,56 grs. (0,43 m.mol) de (III) en 30 mls. de diclorometano, se añaden 0,218 grs. (0,86 m.mol) de I<sub>2</sub>, la disolución se torna inmediatamente de color rojo intenso y se deja en agitación magnética a temperatura ambiente durante 14 horas.

Al cabo de ese tiempo la disolución se lleva a sequedad en vacío, el precipitado rojo resultante se recristaliza de diclorometano-etanol.

Se obtienen 0,5039 grs. (0,30 m.mol) de (XI) lo que representa un rendimiento del 71 %. (XI) es soluble en acetona, diclorometano, nitrometano, benceno y éter e insoluble en etanol, metanol y n-hexano.

XII. — *trans*-(dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

A una disolución formada por 0,30 grs. (0,27 m.mol) de (IV) en 40 mls. de diclorometano se le pasa durante una hora una corriente de gas cloro, seco.

Transcurrido éste la disolución se lleva a sequedad en vacío. El sólido amarillo resultante se recristaliza de diclorometano-etanol. Se obtienen 0,170 grs. (0,13 m.mol) de (XII) lo que supone un rendimiento del 50 %. (XII) es soluble en acetona, diclorometano, nitrometano, benceno y éter e insoluble en etanol, metanol y n-hexano.

XIII. — *cis*-(dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

A una muestra de 0,40 grs. (0,32 m.mol) de (IV) se adiciona sobre 80 mls. de una disolución de Cl<sub>2</sub> en diclorometano (0,84 N) y se mantiene a -5°C durante 30 minutos.

A continuación se le permite alcanzar la temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El sólido blanco resultante se recristaliza de diclorometano-etanol.

Se obtienen 0,31 grs. (0,25 m.mol) de (XIII) lo que supone un rendimiento del 78 %. (XIII) es soluble en diclorometano y acetona, poco soluble en éter, benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono e insoluble en etanol y n-hexano.

XIV. — *trans*-(dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

A una disolución formada por 0,50 grs. (0,45 m.mol) de (IV) en 30 mls. de diclorometano se le adicionan 4 mls. (2 m.mol) de una disolución de bromo en diclorometano. Inmediatamente se forma una disolución roja que se deja en agitación magnética a temperatura ambiente durante dos horas.

Transcurrido ese tiempo se le añaden 20 mls. de etanol y se evapora a vacío hasta un volumen de 10 mls., apareciendo un precipitado naranja que se filtra.

Se obtienen 0,50 grs. (0,35 m.mol) de (XIV) lo que representa un rendimiento del 78 %. (XIV) es soluble en diclorometano, acetona y cloroformo, poco soluble en benceno en etanol, n-hexano y éter.

XV. — *cis*-(dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Una disolución formada por 0,200 grs. de (IV) en 70 mls. de cloroformo se calienta a reflujo durante dos horas.

Finalizado dicho tiempo se añaden 20 mls. de etanol y se evaporan a vacío hasta 2 mls. y a continuación se gotean lentamente 5 mls. de hexano, apareciendo un precipitado amarillo que se identifica como (XV). La disolución llevada a sequedad produce nuevas cantidades de XV y aproximadamente un 10 % de (dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. (XV) es soluble en diclorometano, benceno, cloroformo y acetona, poco soluble en etanol e insoluble en n-hexano.

XVI. — (dpm) |AuI]<sub>2</sub>

A una disolución formada por 0,50 grs. (0,45 m. mol) de (IV) en 30 mls. de diclorometano se añaden 0,23 grs. (0,90 m. mol) de I<sub>2</sub>, la disolución se torna inmediatamente de color rojo intenso y se deja en agitación magnética a temperatura ambiente. Al cabo de una hora se obtiene un precipitado de color rojo intenso, que se filtra y cuyos análisis y espectro infrarrojo indican que se trata de una mezcla de (dpm) |Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y (dpm) |AuI]<sub>2</sub> que posteriormente no se separa. A la disolución al cabo de una hora se le añaden 20 mls. de etanol y se evapora a vacío hasta 15 mls. obteniéndose un precipitado blanco que se filtra y se seca por succión.

Se obtienen 0,154 grs. (0,15 m. mol) de (XVI) lo que representa un rendimiento del 38 %. (XVI) es soluble en diclorometano y acetona e insoluble en n-hexano, etanol, éter y benceno.

## BIBLIOGRAFIA

1. R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE, J. GARCÍA, J. Organomet. Chem. 104, 401 (1976).
2. E. A. ALLEN, W. WILKINSON, Spectrochim. Acta. 28 A, 2257 (1972).
3. E. NIELD, R. STEPHENS, J. C. TATLOV, J. Chem. Soc. 169 (1959).
4. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc. 3411 (1969).
5. R. S. NYHOLM, P. ROYO, Chem Comm. 421 (1969).
6. A. LAGUNA, P. ROYO, R. USÓN, Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza, 27, 19 (1972).
7. D. A. LONG, D. STEELE, Spectrochim. Acta. 19, 1955 (1963).
8. T. BOSCHI, B. CROCIANI, L. CATTALINI, G. MARAGONI, J. Chem. Soc. A, 2408 (1970).
9. G. E. COATES, C. PERKIN, J. Chem. Soc. 421 (1963).
10. L. CATTALINI, R. J. H. CLARK, A. ORIO, C. K. POON, Inorg. Chim. Acta 2, 62 (1968).
11. K. S. LIDDLE, C. PARKIN, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 26 (1972).

# PENTAFLUOROFENIL ORGANO COMPLEJOS DE COBALTO (III) CON 7,7' - DIMETILSALEN

P O R

P. ROYO y J. SANCHO

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias  
Universidad de Murcia (España)

## Abstract

We describe the preparation of the pentacoordinate complex  $(C_6F_5)_3Co(mesalen)$  by the Grignard reaction with  $ICo(mesalen)$ . The addition of bases to the solutions of this substance permit the isolation of the neutral octahedral complexes  $(C_6F_5)_3Co(mesalen)L$ , ( $L = H_2O, NH_3, pyridine, piperidine$ ) and the anionic complex  $[(C_6F_5)_3Co(mesalen)(CN)]K.H_2O$ .

The structural study of the new isolated complexes is carried out by means of IR and visible-UV spectroscopy.

## Introducción

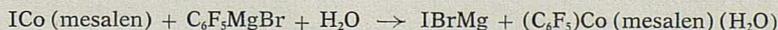
Continuando el trabajo que se dedica en nuestro Departamento al estudio de complejos organometálicos de cobalto (III) con bases de Schiff, conteniendo el radical pentafluorofenilo, habíamos descrito recientemente diversos derivados de «acacen» (1).

En esta publicación describimos la preparación y el estudio estructural de análogos preparados derivados conteniendo como ligando tetradentado el N,N'-etileno bis (7,7'-dimetil saliciliden-iminato) que designaremos abreviadamente «mesalen». De este modo, es posible obtener información sobre el efecto que produce la diferente naturaleza de la base de Schiff sobre la estabilidad del enlace  $Co-C_6F_5$  y la diferente tendencia a la hexacoordinación que exhiben dichas especies.

## Discusión de los resultados

### Preparación de los complejos

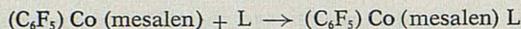
Mediante la reacción de Grignard



y una vez eliminado el exceso de reactivo por hidrólisis ácida se obtiene el acuocomplejo (II).

Esta sustancia libera  $H_2O$  por tratamiento en presencia de  $P_2O_5$  y posterior calentamiento a  $110^\circ C$  en vacío para dar el complejo pentacoordinado (I).

Este último reacciona con diferentes bases de Lewis



para dar los correspondientes órganos complejos octaédricos, cuya formulación se realiza sobre la base de los datos analíticos recogidos en la Tabla 1.

TABLA 1

Resultados analíticos de los complejos  $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})L$

Complejo	Análisis encontrado (calculado) %			
	N	C	H	Co
I. $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})$	4,82 (5,38)	54,96 (55,40)	3,86 (3,49)	11,22 (11,33)
II. $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})(H_2O)$	5,31 (5,20)	53,45 (53,54)	3,80 (3,74)	10,90 (10,95)
III. $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})(NH_3)$	6,98 (7,82)	52,82 (53,64)	4,23 (3,94)	10,85 (10,97)
IV. $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})(py)$	7,12 (7,01)	58,31 (58,11)	3,28 (3,87)	9,98 (9,83)
V. $(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})(pip)$	6,71 (6,94)	57,57 (57,53)	5,61 (4,83)	9,85 (9,73)
VI. $[(C_6F_5)_2Co(\text{mesalen})(CN)]K \cdot H_2O$	5,58 (6,96)	48,25 (49,76)	2,87 (3,34)	9,68 (9,77)

Así, pasando una corriente de gas  $NH_3$  seco a través de una disolución de (I) en DMF se obtiene por enfriamiento el complejo (III). Del mismo modo, cuando se añade piridina o piperidina a una disolución del complejo (I) en metanol, se obtienen precipitados cristalinos de (IV) y (V) respectivamente.

Así también, el tratamiento del complejo (I) disuelto en DMF-etanol con un exceso de CNK produce un precipitado cristalino identificado como el complejo (VI).

Este comportamiento es sustancialmente distinto del observado en el tratamiento con CNK del órgano análogo de cobalto (III) con acacen (1). Mientras que en el complejo con acacen, la presencia de un exceso de CNK producía la ruptura del enlace  $Co-C_6F_5$ , en este caso dicho enlace permanece inalterado. De otro lado, con una proporción molar complejo (I)/ $CN^-$  de 1/1, el complejo con acacen daba lugar a la formación de una mezcla del complejo mononuclear  $[(C_6F_5)_2Co(\text{acacen})(CN)]K$  y del complejo binuclear  $\{[(C_6F_5)_2Co(\text{acacen})]_2(CN)\}K$ . Por el contrario, cualquiera que sea la proporción molar complejo (I)/ $CN^-$ , el complejo con mesalen da lugar a la formación únicamente del complejo mononuclear, aún en el caso de utilizar un defecto de CNK.

La diferencia de comportamiento observada entre los complejos con acacen y mesalen revela una menor tendencia a la hexacoordinación en el complejo con mesalen, puesto que el complejo puente binuclear no puede obtenerse y además una mayor resistencia por parte de este último a la ruptura del enlace  $C_6F_5-Co$ .

### Espectros infrarrojos

Todos los espectros infrarrojos de las sustancias aisladas exhiben las bandas de absorción características del grupo  $C_6F_5$ , en 1600-1630 s, 1495-1500 vs, 1050-1070 vs, y 950 vs  $cm^{-1}$  (2).

Así mismo, presentan las bandas de absorción características del ligando tetradentado en 1580-1600 vs, 1530-1540 vs, y 750-760 vs  $\text{cm}^{-1}$  entre otras (3). Además se observan en cada caso las vibraciones características de la base axial en los complejos octaédricos.

Como consecuencia de la superposición de las bandas mencionadas, todos los espectros presentan las siguientes características:

1. Una banda de absorción muy ancha que se extiende entre 1570 y 1640  $\text{cm}^{-1}$ , que a veces presenta dos picos de absorción en 1590 y 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda debe ser el resultado de la superposición de las absorciones debidas a las vibraciones de tensión del sistema conjugado  $-\text{C}=\text{C}-$  del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  y del anillo bencénico del ligando mesalen.

2. Una banda estrecha con un pico de absorción situado entre 1530-1540  $\text{cm}^{-1}$ , que debe asignarse a la vibración de tensión  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  del grupo imino del ligando tetradentado.

3. Una banda muy estrecha con un pico invariablemente localizado en 1495  $\text{cm}^{-1}$ , que debe asignarse a la vibración de tensión del anillo aromático del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$ . Como hemos observado para análogos complejos del ligando mesalen, la absorción debida a la vibración de tensión del sistema conjugado del quelato, que está presente en esta región del espectro en el ligando libre, no se puede observar en ninguno de sus complejos, puesto que su intensidad fluctúa ampliamente y es posible que en los complejos estudiados sea tan poco intensa que no pueda ser identificada (4).

4. Un sistema de bandas de absorción características del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  con picos de absorción en 1050-1060 y 950-960  $\text{cm}^{-1}$ .

5. Un sistema de bandas menos intensas con picos de absorción en 620 w, 600 m, 580 w, 565 w, 465 w, 442 w, y 398 w  $\text{cm}^{-1}$  características del anillo Co-quelato y cuya asignación es insegura (3).

Este comportamiento espectral permite establecer varias diferencias respecto del observado en los complejos con acacen.

En efecto, se observa que la vibración de tensión  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  se encuentra desplazada a números de onda mayores, lo que supone que el ligando tetradentado es ahora menos aceptor  $\pi$  y por tanto la densidad electrónica sobre el átomo metálico deberá ser mayor en los complejos con mesalen. La diferencia debe ser pequeña y de hecho no se manifiesta en la vibración de tensión  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  del ciano complejo, cuya banda de absorción se presenta sensiblemente localizada a la misma frecuencia (2120  $\text{cm}^{-1}$ ) que en el complejo con acacen. Sin embargo, dicha diferencia se pone de manifiesto en la interacción de enlace  $\text{Co}-\text{C}_6\text{F}_5$  que resulta ser más estable que en los complejos con acacen, como se deduce del comportamiento observado en las reacciones con CNK y del estudio termogravimétrico realizado sobre los complejos aislados (5). Dicha estabilización puede ser interpretada sobre la base de la mayor interacción  $\pi$  metal  $\rightarrow$   $\text{C}_6\text{F}_5$ , que debe proceder del aumento de densidad electrónica sobre el átomo metálico.

Además, el complejo pentacoordinado (I) con mesalen presenta, por la misma razón, menos tendencia a la incorporación de una base axial para completar la hexacoordinación y los complejos octaédricos de mesalen son comparativamente menos estables que los de acacen, como se ha comprobado en su estudio termogravimétrico (5).

La presencia de agua de cristalización en el ciano complejo se pone de manifiesto por la aparición en el espectro IR de esta sustancia de una absorción localizada en 3500  $\text{cm}^{-1}$  (6).

### Espectros visible-UV

Los espectros de los complejos aislados presentan tres bandas de absorción que se pueden asignar a transiciones d-d, aunque también ahora, posiblemente, la primera banda que es asimétrica podría estar constituida por dos componentes, como sucede en el complejo de acacen con piridina (1). En la Tabla 2 se recogen las bandas de absorción observadas y su asignación.

TABLA 2

Frecuencias (kK) e intensidades de absorción ( $\log \epsilon_{\max}$  entre paréntesis) en los espectros visible-UV de complejos  $(C_6F_5)_2Co$  (mesalen) L.

Complejo L Disolvente	Frecuencias (kK) y $\log \epsilon_{\max}$ (entre paréntesis)		
	$\nu_{IE} (^1A_1 \rightarrow ^1E^a)$	$\nu_{IA} (^1A_1 \rightarrow ^1A_2)$	$\nu_{II} (^1A_1 \rightarrow ^1B_2, ^1E^b)$
I —cloroformo	17,6 (2,74)	24,1 sh. <sup>a)</sup>	27,0 sh.
III NH <sub>3</sub> metanol <sup>b)</sup>	20,0 (2,38)	24,4 sh.	26,7 sh.
IV py metanol	19,6 (2,47)	24,4 sh.	27,4 sh.
VI CN metanol	18,2 (2,61)	24,4 (3,48)	26,3 sh.

- a) Las frecuencias de las bandas de absorción citadas como hombros (sh) son estimaciones que deben considerarse como valores aproximados.  
 b) Todos los espectros de los complejos octaédricos se tomaron en presencia de un exceso de la base L.

Es importante destacar que el complejo pentacoordinado presenta la primera banda de absorción desplazada a números de onda mucho mayores que los que usualmente se encuentran en este tipo de sustancias y no es fácil interpretar este comportamiento (8).

El valor señalado para dicha banda (17,6 kK) resulta ser intermedio entre el valor que caracteriza a las especies pentacoordinadas ( $\sim 15$  kK) y el de las especies hexacoordinadas ( $\sim 20$  kK).

Puesto que la segunda banda de absorción se mantiene prácticamente inalterada, este desplazamiento supone que se hace más pequeña la diferencia de energía entre los estados  $^1E^a$  y  $^1A_2$ , producidos por desdoblamiento del  $^1T_{1g}$  a través del descenso de simetría  $O_h$  a  $C_{4v}$  (7). Ello significa que el campo presente en la dirección del eje axial es menos intenso que en el plano ecuatorial, pero más próximo a él que en los complejos con acacen. Es decir, este comportamiento podría explicarse suponiendo que el grupo  $C_6F_5$  crea un campo más intenso en los complejos con mesalen que en los complejos con acacen. Aunque esto está de acuerdo con los datos anotados antes, no parece razonable aducir que la diferencia de capacidad  $\pi$  aceptora del grupo  $C_6F_5$  sea responsable de una variación tan importante.

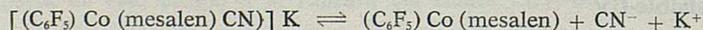
Todos los complejos octaédricos presentan un comportamiento paralelo al que es conocido para sustancias similares (8).

### Conductividad

Todos los complejos neutros (I) a (IV) son no conductores en metanol.

El ciano complejo (VI) presenta una conductividad molar de  $112 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , que es casi el doble que la encontrada en otros complejos aniónicos similares (9).

Este comportamiento es una prueba concluyente de que en disolución tiene lugar la disociación



para dar la especie pentacoordinada. De acuerdo con ello las disoluciones en metanol del ciano complejo de color rojo presentan una coloración verdosa que corresponde a la presencia de dicha especie pentacoordinada.

De este modo, la conductividad medida está de acuerdo con la presencia de CNK libre en disolución (10).

## Experimental

ICo(mesalen) y  $C_6F_5MgBr$  se prepararon siguiendo los métodos descritos en la bibliografía (11) (12).

Los espectros IR se tomaron en pastilla de BrK en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 457.

Los espectros visible-UV se tomaron en disolución en metanol en presencia de un exceso de base usando un aparato Perkin-Elmer 124. El espectro del complejo penta-coordinado se realizó en cloroformo.

Los análisis de C, H, N se hicieron en un microanalizador Perkin-Elmer 240. Cobalto fue valorado con EDTA utilizando murexida como indicador.

Todas las reacciones con el reactivo de Grignard se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno seco.

### $(C_6F_5)_2Co(mesalen)(I)$

Una muestra del complejo (II) previamente desecada en presencia de  $P_2O_5$  se calentó a vacío a  $110^\circ C$  durante 2 h., obteniendo así un residuo cristalino de color verde con rendimiento cuantitativo.

### $(C_6F_5)_2Co(mesalen)(H_2O)(II)$

A una suspensión de ICo(mesalen) (2, 12 gr. 5 mmol) en THF (200 ml.) se añade a  $-60^\circ C$  una disolución de  $C_6F_5MgBr$  (8 mmol) en THF. Después de 2 h. se lleva a temperatura ambiente y se agita durante 4 h. Después de hidrolizar a  $0^\circ C$  para eliminar el exceso de magnesiano y neutralizar con ClH 0,1 M, se obtiene por evaporación un sólido que se purifica precipitando con agua su disolución en metanol-DMF y se seca por succión.

Color marrón. Rendimiento, 85 %.

### $(C_6F_5)_2Co(mesalen)(NH_3)(III)$

Se pasa una corriente de  $NH_3$  gas seco por una disolución de (I) (2 mmol) en DMF (50 ml.). Por enfriamiento se obtiene un sólido cristalino que se lava con éter etílico y se seca a vacío. Color rojo anaranjado. Rendimiento, 55 %.

### $(C_6F_5)_2Co(mesalen)(py)(IV)$

Se añaden piridina en exceso (5 mmol) a una suspensión de (I) en etanol caliente (0,46 gr. 1 mmol) y se mantiene en agitación durante media hora. Al enfriar a temperatura ambiente se obtiene un sólido cristalino en forma de agujas de color naranja. Rendimiento, 75 %.

### $(C_6F_5)_2Co(mesalen)(pip)(V)$

Utilizando el mismo método anterior y con las mismas proporciones de reactivos se obtiene un sólido cristalino de color naranja. Rendimiento, 75 %.

### $[(C_6F_5)_2Co(mesalen)(CN)]K \cdot H_2O(VI)$

Se añade CNK (0,066 gr. 1 mmol) a una disolución de (I) (0,463 gr. 1 mmol) en 150 ml. de DMF y se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 10 h. Se obtiene un precipitado cristalino de color amarillo anaranjado. Rendimiento, 85 %.

La reacción transcurre del mismo modo cuando se añade CNK en defecto (complejo (I)/CNK = 1/ 1/2), si bien en este caso es necesario recrystalizar el producto obtenido para eliminar el complejo inicial no transformado. Así mismo, cuando se utiliza un exceso de CNK, se obtiene inalterado y con el mismo rendimiento el mismo producto final.

### Agradecimiento

Agradecemos la ayuda recibida del Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca de Investigación a uno de nosotros (J. S.).

### BIBLIOGRAFIA

1. P. ROYO, J. SANCHO, *Trans. Met. Chem.* en prensa.
2. G. B. DEACON, J. N. S. GREEN, *Spectrochim. Acta (A)* 24, 1125 (1968).
3. K. UENO, A. E. MARTELL, *J. Phys. Chem.* 60, 1270 (1956).
4. L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Methuen and Co. Ltd. Londres, pág. 62 (1960).
5. P. ROYO, J. SANCHO, *J. Therm. Anal.*, en prensa.
6. K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Inters. New York (1963).
7. R. A. D. WENTWORTH, T. S. PIPER, *Inorg. Chem.* 4, 709 (1965).
8. G. COSTA, G. MESTRONI, *J. Organometal. Chem.* 11, 325 (1968).
9. E. C. EVANS, A. G. KNOX, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1739 (1951).
10. R. E. JERVIS, D. R. MUIR, J. P. BUTLER, A. R. GORDON, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2855 (1953).
11. A. BIGOTTO, G. COSTA, G. MESTRONI, G. PELLIZER, A. PUXEDDU, E. REISENHOFER, L. STEFANI, G. TAUZHER, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 41 (1970).
12. E. NIELD, R. STEPHENS, J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.* 166 (1959).

# ESTUDIO DE LA DIMETIL-TRICETON-TRIOXIMA Y DE SUS APLICACIONES ANALITICAS

P O R

J. L. AZNÁREZ ALDUAN, J. R. CASTILLO SUÁREZ y J. F. CACHO PALOMAR

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

The synthesis, purification and analytical assays of the new reactive Dimethyl-tricetone-trioxime (D. T. T.) been studied. Its dissociation constants and have applications to the determination of ferrous ions have been calculated. The Fe II: DTT molar ratio in the complex formed is 1:1.

The sensitivity as Sandell's definition is 0,004 microgrs Fe II/cm<sup>2</sup> for this new reagent.

## Introducción

Como continuación del trabajo realizado en este Departamento sobre la isonitroso acetil acetona (1) hemos abordado el estudio de la dioxima de dicho producto, reactivo capaz de formar complejos polidentados.

La agrupación atómica  $-C(=NOH)-CH(-N=O)-C(=NOH)-$  es interesante porque debido a la tautomerización nos aparecen tres grupos oxima en posición contigua. Debido a que los distintos grupos funcionales orgánicos unidos a los carbonos que poseen grupos oxima en posición 1,2, modifican el comportamiento de esta agrupación en su reacción con el níquel (2), hemos sintetizado y estudiado este reactivo para ver la modificación debida a un tercer grupo oxima y la posibilidad de que dicho reactivo actúe como ligando tridentado.

En una primera parte hemos investigado sus propiedades químicas y su reacción y aplicación a la determinación de los iones ferrosos, y en una segunda que estamos realizando en la actualidad, la aplicación a la determinación de Níquel y Paladio.

## Dimetil-triceton-trioxima (D.D.T.)

### Obtención

Se colocan en un vaso de precipitados de 1.000 mls. 36 gr. de isonitroso-acetil-acetona, 50 gr. de clorhidrato de hidroxilamina y 142 gr. de acetato sódico con 3 moléculas de agua y se disuelven con 400 mls. de agua destilada. A continuación se calienta a 70-80°C. durante dos horas (3).

Una vez fría la disolución se neutraliza hasta pH 7 con NaOH y se extrae tres veces con éter sulfúrico. Evaporando a sequedad los extractos etéreos se obtiene una masa de color blanco.

### Solubilidades

Es muy soluble en agua, etanol, dioxano, éter y acetato de etilo. Menos soluble, aunque bastante, en metanol.

El producto se recristaliza relativamente bien a partir del metanol caliente.

### Pureza

Analizando en el Instituto Nacional del Combustible dio los siguientes valores

C = 37,75 %      H = 5,78 %      O = 30,23 %      N = 26,39 %

siendo los teóricos:

C = 37,74 %      H = 5,66 %      O = 30,16 %      N = 26,41 %

### Comprobación cromatográfica de homogeneidad

Realizando cromatografías en cromatofolios PL de Silica gel F<sub>254</sub> (Merck) de este producto y de la isonitroso acetil acetona, obtuvimos siempre una sola mancha. El revelador empleado fue solución acuosa de sal de Mohr y vapores de amoníaco. El líquido de arrastre usado fue una mezcla de acetato de etilo y benceno (83:17), con un recorrido de 15 cm.

Los R<sub>f</sub> × 100 y las coloraciones obtenidas fueron:

Isonitroso acetil acetona ... ..	87,3	azul
Dimetil tricetona trioxima ... ..	75,3	rojo

### Punto de fusión

Es indefinido, pues funde con descomposición a una temperatura superior a 100°C.

### Espectros de la absorción de la D.T.T.

Se han realizado los espectros de absorción del reactivo en soluciones acuosas, tamponados a diferentes pH, a la temperatura ambiente, utilizando un espectrofotómetro Hitachi-Perkin-Elmer, modelo 124, y cubetas calibradas T. S. L. de 1,000 ± 0,005 cm.

Para tamponar las soluciones se emplearon los siguientes sistemas: Acetato sódico - Ácido acético; Fosfato monosódico - Fosfato disódico; Cloruro amónico / amoníaco y Cloruro potásico - Hidróxido sódico (4).

Las soluciones de acidez mayor de pH 0,5 y de la alcalinidad mayor de pH 14 se prepararon por adición de ácido clorhídrico e hidróxido sódico respectivamente, al objeto de utilizar la función de acidez de Hammet.

A continuación se midió el pH de las soluciones con un pHmetro Beckman-Research empleando electrodo de fibra de calomelanos saturado y electrodo de vidrio, como electrodo indicador. El pHmetro se calibró previamente según el intervalo de medida, frente a soluciones tamponadas de pH 6,86, 9,18 y 12,45 de la firma Beckman.

En las figuras 1, 2 y 3 se dan los espectros de absorción del reactivo y en la Tabla I los valores de la absorbancia y pH de los espectros no representados, para no recargar las figuras.

ESTUDIO DE LA DIMETIL-TRICETON-TRIOXIMA

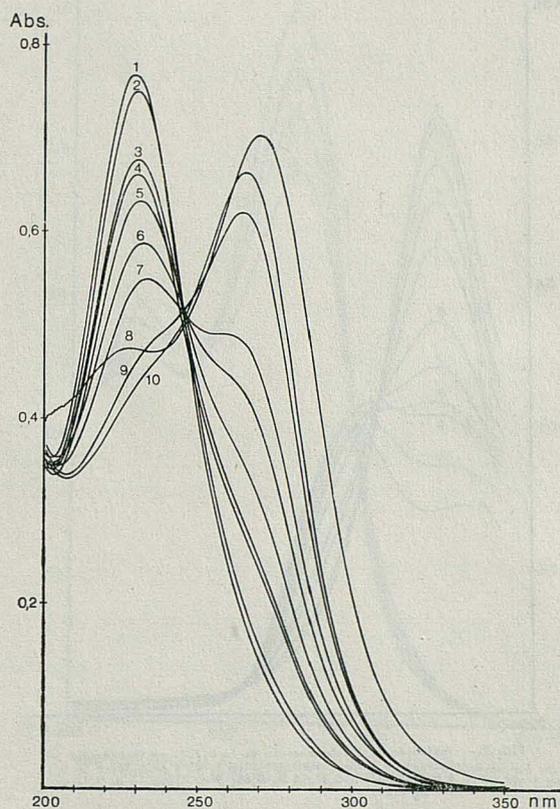


FIG. 1.- Variación de la absorbancia de la D.T.T. en función del pH.  
Curvas: 1 pH 8,40; 2 pH 8,68; 3 pH 9; 4 pH 9,25; 5 pH 9,47;  
6 pH 9,7; 7 pH 9,92; 8 pH 10,61; 9 pH 10,24 y 10 pH 11,81.

TABLA I

<i>H</i> —	<i>Abs</i> <sub>270</sub>	<i>Abs</i> <sub>230</sub>
14,02	1,120	0,488
14,20	1,172	0,468
14,32	1,176	0,463
14,62	1,200	0,455
14,83	1,204	0,448
15,61	1,213	0,440
16,13	1,213	0,440

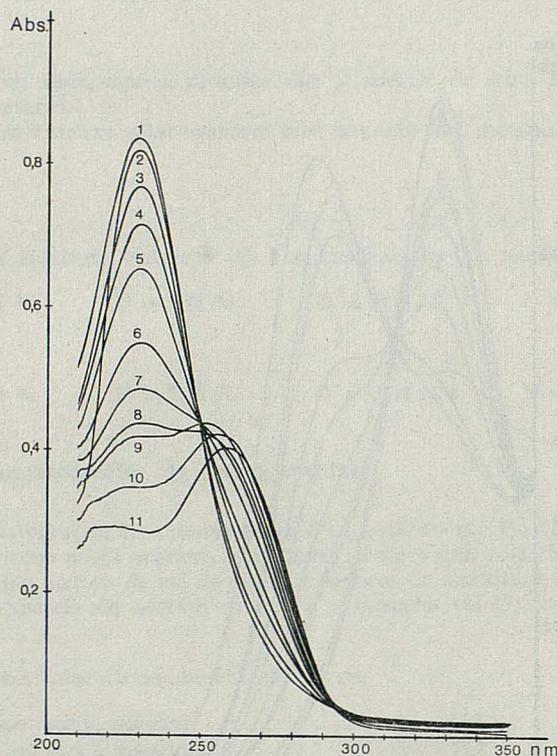


FIG. 2.- Variación de la absorbancia de la D.T.T. en función del pH  
 Curvas: 1 pH 4,48; 2 pH 2,33; 3 pH 1,04; 4 pH 0,58; 5 pH 0,31  
 6  $H_0$  0,32; 7  $H_0$  0,61; 8  $H_0$  0,84; 9  $H_0$  1,05; 10  $H_0$  2,12 y  
 11  $H_0$  3,22.

### Variación de la absorción en función del pH

De los valores de la Absorbancia de las soluciones de D. T. T. a diferentes pH, se ha obtenido la gráfica núm. 4. Se han empleado las longitudes de onda de 230 y 270 nm por ser en ellas donde se presentan las mayores variaciones, como se ha visto en los espectros anteriores.

De estos valores puede deducirse de una forma bastante aproximada, el valor de las constantes de acidez y basicidad de la D. T. T., de la forma expuesta por Charlot y Guagin (5) resultando unos valores de  $pK_1 = 9,5$ ,  $pK_2 = 13,7$ .

El valor  $pK_3$  no aparece por ser demasiado débil.

De las constantes de basicidad sólo se aprecia la primera con un valor de  $pK = 0,1$ . De ello se deduce que la D. T. T. es un compuesto con un comportamiento de ácido muy débil, como corresponde al grupo oxima y de base también muy débil.

ESTUDIO DE LA DIMETIL-TRICETON-TRIOXIMA

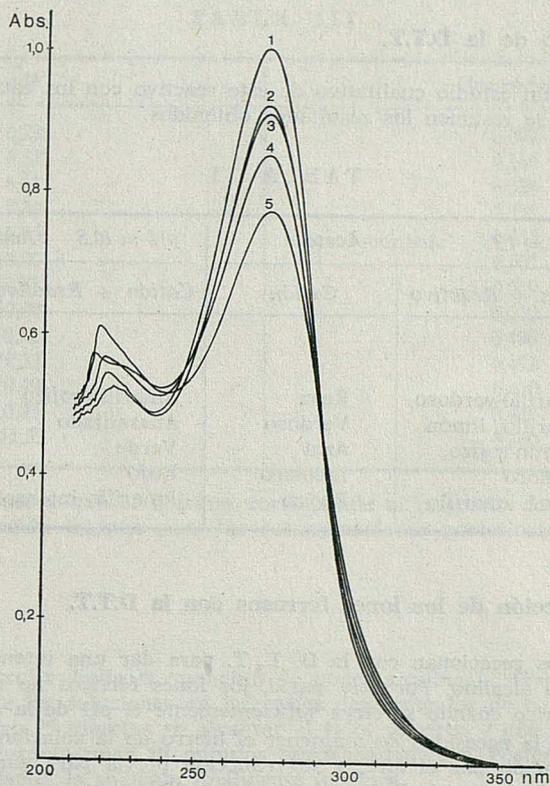


FIG. 3.- Variación de la absorbancia de la D.T.T. en función del pH. Curvas 1 pH 13,71; 2 pH 13,64; 3 pH 13,50; 4 pH 13,30; 5 pH 12,99.

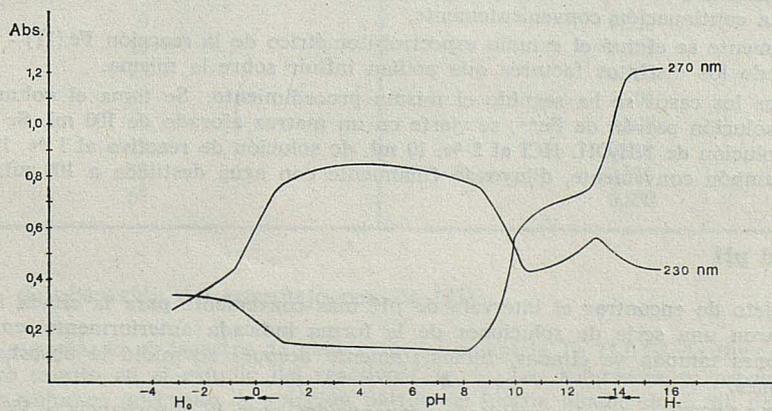


FIG. 4.- Absorbancia de la D.T.T. en función del pH a 270 nm. y 230 nm.

**Estudio cualitativo de la D.T.T.**

Hemos realizado un estudio cualitativo de este reactivo con los cationes más frecuentes. En la Tabla II se resumen los resultados obtenidos.

TABLA II

Color	pH = 4,25 Acético-Acetato		pH = 10,5 Amoníaco-Amonio	
	Catión + Reactivo	Catión	Catión + Reactivo	Catión
Iones				
Co	Amarillo-verdoso	Rosa	Amarillo-rojizo	Amarillo
Ni	Amarillo limón	Verdoso	Anaranjado	Verde azulado
Cu	Marrón-rojizo	Azul	Verde	Azul-Violeta
Fe (II)	Incoloro	Incoloro	Rojo	Incoloro
Pd	Ppdo. amarillo	Rojizo	Amarillo intenso	Incoloro

**Estudio de la reacción de los iones ferrosos con la D.T.T.**

Los iones ferrosos reaccionan con la D. T. T. para dar una intensa coloración roja, solamente en medio alcalino. Por otra parte, los iones férricos no reaccionan, precipitando hidróxido férrico cuando se eleva suficientemente el pH de la disolución.

Surge, por tanto, la necesidad de mantener el hierro de la solución en forma ferrosa, impidiendo su oxidación por el aire, y su reducción previa para garantizar que se encuentra totalmente en forma de  $Fe^{++}$ .

De los diferentes agentes que se pueden emplear con tal fin: ácido ascórbico, bisulfito sódico, ácido sulfuroso, sulfato de hidracina, clorhidrato de hidroxilamina, etc. hemos preferido el uso de este último para no interferir con el reactivo. Por ello, en todas las determinaciones se han añadido 5 ml. de solución reciente de este reactivo.

Las soluciones patrones de hierro se preparan por pesada, a partir de sal de Mohr R.A. diluyendo a continuación convenientemente.

Seguidamente se efectuó el estudio espectrofotométrico de la reacción  $Fe(II)$  - D. T. T. comprobando los distintos factores que podían influir sobre la misma.

En todos los casos se ha seguido el mismo procedimiento: Se toma el volumen adecuado de solución patrón de  $Fe^{++}$ , se vierte en un matraz aforado de 100 ml. Se agregan 5 ml. de solución de  $NH_2OH$ . HCl al 5 %, 10 ml. de solución de reactivo al 1 %, 10 ml. de solución tampón conveniente, diluyendo finalmente con agua destilada a 100 ml.

**Efecto del pH**

Con objeto de encontrar el intervalo de pH más conveniente para la citada reacción, se prepararon una serie de soluciones de la forma indicada anteriormente, empleando las soluciones tampón ya citadas. Inmediatamente después se midió la absorbancia de las soluciones.

En la Tabla III se dan los resultados encontrados para la absorbancia a 550 nm. en función del pH; se ha elegido esta  $\lambda$  por corresponder al máximo de absorbancia del espectro del complejo, como se verá posteriormente.

TABLA III

<i>pH</i>	<i>Absorbancia</i>
6,20	0,097
6,32	0,146
6,61	0,324
7,30	0,331
8,85	0,484
9,00	0,505
9,75	0,519
10,00	0,510
10,12	0,496
10,33	0,492
10,49	0,470
10,85	0,448
11,55	0,360

En la tabla se observa que el máximo corresponde al intervalo de pH de 9—10, por consiguiente, la solución tampón para las determinaciones posteriores es la de amoníaco-cloruro amónico.

#### Efecto del tiempo

El color se desarrolla desde el momento de poner alcalina la disolución. Por medida de la absorbancia de las soluciones en intervalos determinados de tiempo (Tabla IV) se observó que se tardan 25 minutos en alcanzar el valor máximo y que la absorbancia permanece constante durante unos 10 minutos aproximadamente. Posteriormente la absorbancia decrece quedando la solución finalmente incolora.

<i>Tiempo minutos</i>	<i>Absorbancia</i>
0	0,520
10	0,822
25	0,900
30	0,908
40	0,905
45	0,900
55	0,886
65	0,850

#### Espectro de absorción del complejo con Fe (II)

Se ha determinado el espectro de absorción del complejo Fe II-DTT de forma análoga a como se expuso en el estudio del reactivo (Fig. 5). Las soluciones se prepararon tomando un volumen adecuado de solución patrón de hierro, añadiendo 5 ml. de solución de clorhidrato de hidroxil-amina al 5 %, 10 ml. de solución de reactivo al 1 % y diluyendo con solución tampón de pH 10 hasta 100 ml.

Del estudio de las curvas espectrales encontradas para el complejo Fe-DTT, podemos deducir la existencia de un máximo de absorbancia para una longitud de onda de 550 nm. El reactivo solo a la concentración usada y en las mismas condiciones es totalmente transparente.

El paso siguiente de la investigación fue comprobar el comportamiento de la solución del complejo ferroso en cuanto al cumplimiento de la ley de Beer-Lambert se refiere.

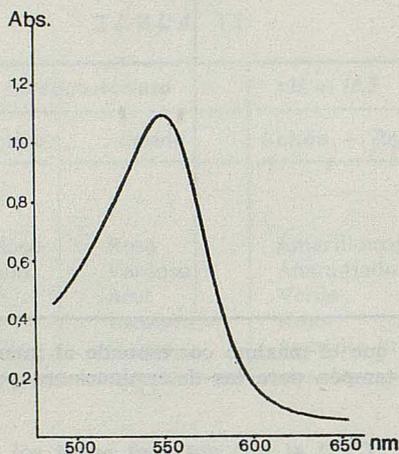


FIG. 5.- Espectro de Absorción del complejo Hierro (II)-DTT.

### Ley de Beer-Lambert

A partir de una solución patrón, de contenido en hierro perfectamente conocido y siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, se prepararon una serie de soluciones conteniendo 0,75, 1, 1, 1,25, etc. microgrs. de Fe por ml. en las que se desarrolló el color rojo del complejo hierro (II)-DTT y se midió su absorbancia en el espectrofotómetro Hitachi-Perkin Elmer 124 para la longitud de onda de 550 nm.

En la Tabla V puede observarse que la ley de Beer-Lambert se cumple hasta una concentración de 2,5 microgramos de Fe/ml. para una longitud de onda de 550 nm.

TABLA V

<i>Microgrs. de Fe</i>	<i>Absorbancia</i>	$\epsilon$
0,75	0,168	12.451
1,00	0,218	12.174
1,25	0,272	12.152
1,50	0,326	12.137
1,75	0,385	12.286
2,00	0,430	12.007
2,25	0,491	12.187
2,50	0,540	12.062
2,75	0,584	11.859
3,00	0,622	11.578
3,75	0,768	11.437

ESTUDIO DE LA DIMETIL-TRICETON-TRIOXIMA

Si utilizamos el término de sensibilidad, definido como el número de microgramos de sustancia por  $\text{cm}^2$  de sección que produce una absorbancia de 0,001 podemos relacionar la DTT con otros reactivos espectrofotométricos del hierro; en nuestro caso encontramos una sensibilidad de 0,004 microgrs. Fe/ $\text{cm}^2$ , sensibilidad elevada, superior a la del Alfa, Alfa', dipiridilo y la del 2, 2', 2'' terpiridina, como puede verse en la Tabla VI que resume alguno de los reactivos empleados en la determinación espectrofotométrica del hierro, según Sandell (6).

TABLA VI

Reactivo	Sensibilidad Microgrs. Fe/ $\text{cm}^2$
2-2'-dipiridilo	0,007 (522 nm)
2-2'-2''-terpiridina	0,005 (522 nm)
1-10 Fenantrolina	0,0005 (508 nm)
Ferron	0,015 (610 nm)
Nitroso-R-sal	0,0023 (720 nm)
Ac. Mercaptoacético	0,014 (540 nm)

**Naturaleza del complejo Fe-D.T.T.**

Se ha utilizado el método de la relación molar (7,8) para el estudio de la naturaleza del complejo que se forma en la reacción entre los iones ferrosos y el reactivo.

Para ello, se prepararon una serie de soluciones, siguiendo el citado método de la relación molar, procediendo en las medidas espectrofotométricas de la forma como se ha indicado en el estudio de la ley de Beer-Lambert.

Los resultados obtenidos se ilustran en la Fig. 6. A partir de ellos se deduce que la fórmula del complejo es (1:1).

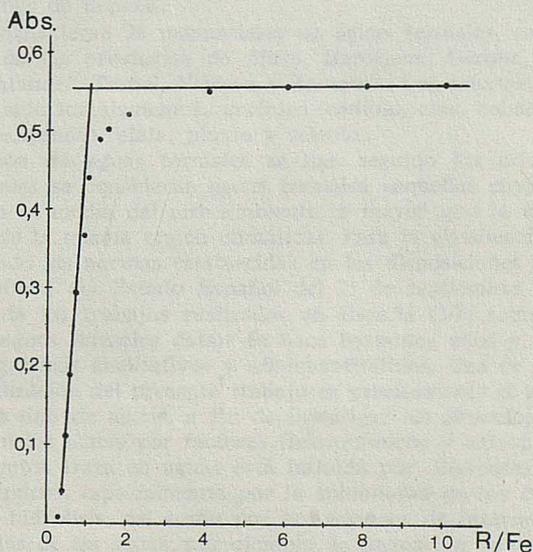


Fig. 6.- Fórmula del complejo Fe (II) - DTT

BIBLIOGRAFIA

- (1) BERNAL, J. y AZNÁREZ ALDUAN: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza, 26, 381 (1971).
- (2) FEIGL, F.: *Specific, Selective and Sensitive Reactions*. Academic Press. N. Y. (1949).
- (3) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Berlín, 46, 3287 (1913).
- (4) MEITES: *Handbook of Analytical Chemistry*. McGraw-Hill (1963).
- (5) CHARLÓT, G. y GAUGIN, R.: *Les méthodes d'analyse des reactions en solution*. Masson et Cie. (1951).
- (6) SANDELL, E. B.: *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publishers. N. Y. (1959).
- (7) YOE, J. H. y JONES, A. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, III (1944).
- (8) YOE, J. H. y HARVEY, A. C.: J. Am. Chem. Soc. 70, 648 (1948).

# ELEMENTOS TRAZA EN AGUAS DE ESTACIONES TERMALES DEL NORTE DE ESPAÑA

P O R

A. MARTÍN y I. GRACIA

Departamento de «Química II» de la Escuela Superior  
de Ingenieros Industriales de Bilbao (España)

## Abstract

This study allows dates of geochemical interest about concentration of Arsenic, Cadmiun, Zinc, Cobalt, Copper, exavalent Chromium, Iron, Manganese, Silver, Lead and Selenium in twenty-eighth Springs of thermal water of the provinces of Alava, Barcelona, Gerona, Guipúzcoa, Huesca, Lérida, Navarra, Santander, Teruel, Vizcaya and Zaragoza.

By other way some considerations to know the concentration intervals of small quantities of toxics in these waters are made, all of the used of drink waters.

## 1. Introducción

Este trabajo incluye algunos datos de una investigación sistemática amplia de tipo fisicoquímico, químico y geoquímico sobre la distribución de elementos traza en aguas continentales y marinas de España.

En el mismo se consideran 28 manantiales de aguas termales, correspondientes a diferentes balnearios de las provincias de Alava, Barcelona, Gerona, Guipúzcoa, Huesca, Lérida, Navarra, Santander, Teruel, Vizcaya y Zaragoza. Los microelementos investigados en estas aguas han sido los siguientes: arsénico, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo hexavalente, hierro, manganeso, plata, plomo y selenio.

Para la calificación de aguas termales se han seguido los criterios de Castany y Schöeller, en los cuales se consideran aguas termales «aquellas cuya temperatura es superior en 4 ó 6°C a la media del aire ambiente, o mayor que la más frecuente en las aguas subterráneas de la misma región climática». Para la clasificación de las aguas termales se han adoptado las normas establecidas en las disposiciones generales que aparecen en el Boletín Oficial del Estado Español del 23 de septiembre de 1967.

La mayor parte de los trabajos realizados en España (1-7) sobre la distribución de elementos traza en aguas termales datan de hace bastantes años y, en general, se trata de análisis espectrográficos cualitativos y semicuantitativos. Una de las razones que nos han llevado a la realización del presente trabajo es precisamente el aportar nuevos datos analíticos sobre este tipo de aguas, a fin de investigar los procesos de enriquecimiento de esos elementos en las aguas por factores fisicoquímicos y antropogénicos. La concentración de los elementos traza en aguas está influida por diferentes factores y procesos fisicoquímicos y químicos, especialmente por la solubilidad de los compuestos metálicos y sus productos de hidrólisis, así como por las acciones de intercambio con sustancias naturales o artificiales de las aguas, por ejemplo, la formación de quelatos; también juegan un papel importante los procesos de intercambio iónico y de adsorción. La intervención más o menos directa del hombre de la era industrial ha adquirido gran importan-

cia en los últimos años, de modo que la concentración de muchos elementos traza se incrementa en ocasiones apreciablemente en relación a su concentración «natural».

Todas las aguas que se incluyen en este estudio se beben en los correspondientes balnearios y, la mitad de ellas, se envasan y comercializan como aguas de mesa. Aunque sólo en algunos casos aislados, y generalmente de manera cualitativa, se han podido aclarar los mecanismos de las reacciones bioquímicas en las que intervienen los elementos traza, es sabido que numerosos elementos en concentraciones muy pequeñas son necesarios para la vida. En concentraciones superiores a ciertos límites establecidos por diversos organismos internacionales, que velan por la salud pública, algunos microelementos ejercen una acción tóxica e incluso pueden provocar la muerte de las células. El mecanismo más importante de la acción tóxica es el envenenamiento de los sistemas enzimáticos, por formación de complejos internos o quelatos entre los iones metálicos y determinadas agrupaciones atómicas de las moléculas orgánicas de los enzimas. De aquí, el gran interés en establecer intervalos de concentraciones óptimos para el organismo humano de muchos elementos traza. Ello, no es fácil, sin embargo, puesto que los propios compuestos organometálicos formados pueden aumentar o disminuir la toxicidad de los iones metálicos y, por otra parte, se ha observado (8) que la combinación de ciertos metales (Ni + Zn, Cu + Zn, Cu + Cd) no sólo tienen una acción tóxica aditiva sino hasta cinco veces dicho valor. Lo anteriormente indicado justifica la necesidad de conocer el contenido de elementos traza en aguas que se beben, tanto si son reconocidas como aguas de mesa, como aquellas consideradas como aguas minero-medicinales. Es de interés considerar además, de un modo especial en el caso de estas últimas, qué elementos tóxicos tienen efectos acumulativos y cuales no.

A efectos informativos, en la Tabla I, se indican los efectos conocidos de los microelementos, que se consideran en este estudio, sobre el organismo humano; así como la concentración máxima admitida por el Organismo Mundial de la Salud para aguas de bebida.

TABLA 1

Efectos conocidos de los elementos traza sobre el organismo humano.

Elemento	Efecto beneficioso para la salud en pequeñas concentraciones	Efecto tóxico		Concentraciones máximas (p.p. m.) admitidas por el O. M. S. en aguas potables
		No acumulativo	Acumulativo	
Arsénico	+	+ +	+ +	0,05
Cadmio		+ +	+ +	0,01
Cinc	+	(+)	(+)	15
Cobalto	+			—
Cobre	+			1,5
Cromo hexav.		+	+	0,05
Hierro	+	(+)		1,0
Manganeso	+			0,5
Plata		(+)	+	—
Plomo		(+)	+ +	0,10
Selenio	+	+ +		0,01

(+) muy débil, + débil, + + fuerte.

## 2. Parte experimental

La mayor parte de las muestras fueron tomadas directamente en los balnearios por personal del Departamento desplazado expresamente a los mismos.

En general, los elementos estudiados se presentan en concentraciones tan bajas que fue necesario utilizar técnicas de preconcentración, antes de someter las muestras a su análisis. Para tal fin, se han utilizado resinas cambiadoras de iones (9 y 10).

Los elementos plata, cadmio, cinc, cobre y manganeso se han determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica. La determinación de plata se ha realizado por un método de gran sensibilidad establecido por los autores (11).

Para el análisis de los restantes elementos, se han aplicado diversos métodos de espectrofotometría visible y ultravioleta, previamente adaptados a las exigencias del presente trabajo: o-fenantrolina para el hierro (12), 3-3' diaminobencidina para el selenio (13), difenilcarbazida para el cromo hexavalente (14), sal nitroso-R para el cobalto (15) y ditizona para el plomo (16).

## 3. Consideración de los resultados

En las Tablas 2 y 3 se incluyen los resultados, expresados en  $\mu$  g/l, correspondientes a aguas de las fuentes termales estudiadas, señalándose con una sigla la provincia de procedencia y con un número el orden dentro de la misma. Los valores de la Tabla 2, corresponden a fuentes cuyas aguas se envasan y venden al público en esta forma, y los de la Tabla 3, a aquellos obtenidos en aguas que se beben directamente en los balnearios. A algunas de las aguas aquí consideradas, se atribuyen propiedades medicinales y se recomiendan para distintos usos, además de para su bebida.

El estudio de los resultados obtenidos permite hacer una serie de consideraciones:

1. En general, la concentración media de los elementos traza en las aguas termales aquí estudiadas, es del mismo orden que el correspondiente a aguas termales y, en general, a aguas subterráneas de otros países (Tabla 4). Cabe suponer, en función de algunos datos parciales encontrados en la bibliografía, que la concentración media de dichos elementos en estas aguas es inferior a aquella en aguas superficiales, sin contaminar «artificialmente», de las mismas regiones geológicas.

2. No parecen existir diferencias apreciables en la concentración de los elementos traza en aguas de la misma región geológica, en función de la temperatura del agua. Incluso, no se han observado tendencias generalizadas en la distribución de dichos elementos en aguas *termales*, en relación con otras *no termales* de iguales regiones, estudiadas con anterioridad (21-22).

3. Es indudable que existen ciertos esquemas sistemáticos en la distribución de elementos traza en aguas de igual procedencia o región geológica. A este respecto, baste considerar los resultados obtenidos para la concentración de elementos traza en aguas de los manantiales B-1 y B-2, aquellos correspondientes a H-1, H-2 y H-3, o los de todos los manantiales designados con la sigla Z; por el contrario, hay diferencias apreciables entre las muestras G-1 y G-2, de igual provincia geográfica, pero pertenecientes a regiones geológicamente diferentes.

Debe señalarse, que las diferencias de concentración son más significativas en unos elementos que en otros, tal es el caso del arsénico o del cadmio. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, a la hora de considerar estas diferencias, el orden de concentración de  $\mu$  g/l de dichos elementos, en algunos casos próximo al límite de sensibilidad de los métodos analíticos, y también las posibles contaminaciones durante la toma, almacenamiento o análisis de la muestra.

TABLA 2. — Concentración de elementos traza  $\mu\text{g/l}$ , en aguas de fuentes termales que se envasan para consumo público.

Muestra	Clasificación termal	As	Cd	Zn	Co	Cu	Cr. hexav.	Fe	Mn	Ag	Pb	Se
A-1	Hipotermal	1,0	1,0	23	< 0,5	4	< 5	8	2	0,5	2	< 1
GE-2	Hipertermal	1,5	0,9	4	< 0,5	4	< 5	18	5	0,8	5	< 1
GE-3	Hipertermal	3,0	0,6	7	< 0,5	< 1	< 5	12	8	0,5	6	> 1
G-1	Mesotermal	0,8	0,5	786	< 0,5	9	< 5	64	41	0,5	3	< 1
G-2	Mesotermal	1,0	0,7	15	< 0,5	5	< 5	4	1	0,4	6	1
L-1	Hipotermal	2,5	0,8	6	0,5	3	< 5	10	1	0,5	20	< 1
N-1	Hipotermal	0,8	< 0,5	10	< 0,5	5	< 5	10	3	0,5	4	< 1
N-2	Hipotermal	< 0,5	1,0	9	< 0,5	9	< 5	14	1	0,4	2	> 1
S-1	Hipotermal	< 0,5	2,0	5	< 0,5	6	< 5	4	2	0,6	7	> 1
S-2	Mesotermal	1,0	< 0,5	5	< 0,5	6	< 5	4	1	0,5	3	2
V-1	Hipotermal	0,8	5,0	26	< 0,5	4	< 5	12	1	0,4	5	1
Z-4	Mesotermal	1,5	0,7	32	< 0,5	4	< 5	24	2	0,3	> 1	< 1
Z-5	Mesotermal	5,0	0,6	36	< 0,5	3	< 5	92	< 1	0,3	> 1	3
Z-6	Mesotermal	2,5	2,6	33	0,6	8	< 5	28	2	0,7	< 1	1

TABLA 3. — Concentración de elementos traza, en  $\mu\text{g/l}$ , en aguas de fuentes termales que se beben directamente en los balneario

Muestra	Clasificación termal	As	Cd	Zn	Co	Cu	Cr. hexav.	Fe	Mn	Ag	Pb	Se
B-1	Hipertermal	< 0,5	1,1	15	< 0,5	3	< 5	84	3	0,7	7	< 1
B-2	Hipertermal	0,8	1,5	18	< 0,5	10	< 5	60	3	0,3	8	> 1
GE-1	Mesotermal	0,7	< 0,5	12	< 0,5	3	< 5	15	4	0,8	6	1
H-1	Hipotermal	3,5	0,5	8	< 0,5	2	< 5	16	1	0,6	6	> 1
H-2	Hipotermal	3,5	1,3	36	< 0,5	4	< 5	24	2	0,5	6	> 1
H-3	Hipertermal	4,0	1,1	12	< 0,5	2	< 5	32	3	> 0,2	4	> 1
L-2	Hipertermal	2,5	< 0,5	75	< 0,5	6	< 5	34	2	0,8	18	> 1
N-3	Hipertermal	< 0,5	< 0,5	5	< 0,5	4	< 5	160	4	0,5	5	< 1
S-3	Mesotermal	1,5	< 0,5	15	< 0,5	6	< 5	4	2	1,5	10	> 1
S-4	Hipotermal	< 0,5	< 0,5	3	< 0,5	4	< 5	12	6	0,5	10	> 1
TE-1	Hipotermal	1,5	< 0,5	12	0,8	3	< 5	76	2	0,6	2	> 1
Z-1	Mesotermal	1,0	< 0,5	21	< 0,5	4	< 5	20	< 1	> 0,2	> 1	> 1
Z-2	Mesotermal	< 0,5	< 0,5	19	< 0,5	9	< 5	34	10	> 0,2	> 1	> 1
Z-3	Mesotermal	1,5	< 0,5	68	< 0,5	6	< 5	44	< 1	0,5	23	2

## ELEMENTOS TRAZA EN AGUAS DE ESTACIONES TERMALES DEL NORTE DE ESPAÑA

TABLA 4

Concentración media, en  $\mu$  g/l, de elementos traza en diversos tipos de aguas.

Referencia	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
<i>Aguas superficiales</i>										
S-1 (17)	2,6	64	9,5	17	9,7	15	52	58	23	64
S-2 (18)	0,3	—	< 5	< 0,5	5	6	57	28	2	18
<i>Aguas profundas o subterráneas</i>										
SU-1 (18)	0,2	—	< 5	< 0,5	2	6	29	42	3	125
SU-2 (18)	0,2	—	< 5	—	7	22	63	25	2	33
<i>Aguas termales</i>										
TE-1 (19)	1	10	0,1	< 0,1	0,1	3,5	9	59	4,2	6,6
TE-2 (20)	—	0,4	—	—	< 3	7,4	9,4	13	4,6	109
<i>Aguas termales del Norte de España</i>										
	0,5	1,5	0,8	< 0,5	< 5 <sup>(*)</sup>	4,8	32,8	4,0	6,0	19,6

(\*) Se ha determinado el cromo hexavalente.

Parece, pues, claro el valor potencial de algunos elementos traza como indicadores geológicos naturales y de la procedencia de las aguas. Algunos constituyentes minoritarios de las aguas muestran diferencias apreciables en su concentración en función de los diferentes tipos de rocas por las que atraviesan, en muchos casos cuando no se aprecia ninguna variación significativa en los constituyentes mayores.

Naturalmente, para poder contrastar bien la función indicadora de los elementos traza, sería necesario un conocimiento profundo de la geología de las regiones de procedencia de las muestras y, por supuesto, efectuar un mayor número de tomas de muestra de las aguas subterráneas aquí estudiadas, así como de otras de iguales regiones pero de distintas características químicas, a efectos comparativos. Consideramos que una aplicación de interés sería en estudios regionales donde existan aguas con una composición en componentes mayoritarios homogénea. Sería posible, en función de criterios de elementos traza, señalar la existencia de masas de agua con velocidades de flujo y direcciones diferentes, la presencia de estratificaciones hidrogeológicas y otros factores de interés para aclarar la problemática de las aguas subterráneas.

4. En todos los manantiales aquí estudiados, la concentración de los elementos traza está por debajo de los límites establecidos por los organismos internacionales y por la legislación española (B. O. E. del 23 de octubre de 1967 y del 8 de noviembre de 1972), para el contenido de sustancias que puedan afectar a la salud.

Conviene, sin embargo, recordar a las empresas explotadoras de balnearios el peligro potencial que existe de que se excedan dichos límites en algunos elementos, durante los procesos de captación, conducción, depósito, lavado de envases y envasado de las aguas empleadas como aguas de mesa, como se puso de manifiesto en un estudio anterior realizado por nuestro Departamento (21).

BIBLIOGRAFIA

1. S. PIÑA DE RUBIES y C. SIRVENT D'ARGENT: An. S. E. de Fís. y Quím., 29, 235-46 (1934).
2. S. PIÑA DE RUBIES: An. S. E. de Fís. y Quím. 29, 653 (1934).
3. S. PIÑA DE RUBIES y M. AMAT.: An. S. E. de Fís. y Quím. 33, 765 (1935).
4. J. M. LÓPEZ DE AZCONA: Ins. Geol. Min., 17 (1947).
5. A C. BRITO: Presentado en el Congreso «El Progreso de las Ciencias». San Sebastián, 11 de abril (1947).
6. J. M. LÓPEZ DE AZCONA: Inst. Geol. Min., 41 (1956).
7. J. M. DE AZCONA: Inst. Geol. Min., 72 (1963).
8. H. BANDT: Beitragz. Wasser-Abwasser und Fischereichemie a. d. Flusswasser-Untersuchungsanstalt Magdeburg 1, 15-23 (1946).
9. K. D. LINSTEDT y P. KRUGER: Anal. Chem. 42, 113 (1970).
10. H. G. MEYER y H. J. BORN: *Radiochim. Acta.*, 10, 128 (1968).
11. I. GRACIA y A. MARTÍN: Pendiente de publicación por la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.
12. D. H. CADWEEEL y R. B. ADAMS: J. A. W. W. A. 38, 727 (1946).
13. L. ZANONI: *Annali di Idrologia*. Vol. 3, núm. 1 (1965).
14. B. E. SALTZMAN: Anal. Chem., 24, 1016 (1952).
15. V. T. CHUIKO: Kompl. Mezhmol. Vzaimodeistvie Soozozhd. Nekot. Sist., 222-6 (1970).
16. A. BERGER y J. PIROTTE: C. B. E. D. E., III (1951).
17. JOHN F. KOPP: *Federal Weter Pollution Control Administration*, Cincinnati, Ohio.
18. GORDON R. BRANDFORD: *Hilgardía*. Vol. 41, núm. 3 (1971).
19. J. P. RILEY: J. appl. Chem., 11 (1961).
20. W. M. EDMUNDS: Institute of Geological Sciences, Report núm. 71-7 (1971).
21. I. GRACIA y A. MARTÍN: *Documentos de investigación hidrológica*, 17, 373-386 (1974).
22. I. GRACIA y A. MARTÍN: Comunicación presentada en la XVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química.