

Problema 2: Separación de isótopos del hidrógeno (25 puntos)

Separar las moléculas de hidrógeno H_2 , deuterio D_2 y tritio T_2 en una mezcla gaseosa es importante para muchas aplicaciones, pero difícil desde el punto de vista tecnológico, porque los tres isótopos del hidrógeno y sus combinaciones moleculares tienen dimensiones, forma y propiedades químicas prácticamente idénticas. Se han propuesto métodos de separación basados en la diferencia de masas que se ilustran en el siguiente problema:

Considere una mezcla gaseosa a la temperatura ambiente y muy baja presión, con igual concentración de las tres moléculas. La mezcla se encuentra en equilibrio con una superficie adsorbente que contiene N poros, en cada uno de los cuales puede atraparse a lo sumo una molécula, que puede ser de H_2 , D_2 o T_2 . Suponga que cada poro puede aproximarse por un pozo de potencial parabólico tridimensional isótropo de profundidad U . Una molécula adsorbida oscila dentro del pozo con frecuencia angular ω_i ($i=H, D, T$).

a) ¿En qué proporción se encuentran las frecuencias $\frac{\omega_i}{\omega_H}$?

b) ¿Cuál es la menor energía posible de cada molécula en el poro?

c) ¿En qué proporción se encuentran las concentraciones n_{HA} , n_{DA} y n_{TA} de las moléculas adsorbidas en los poros? Evalúe numéricamente los resultados suponiendo que $\omega_H = 2 \cdot 10^{14} s^{-1}$

d) Si el poro es muy estrecho, apenas mayor que el diámetro clásico de las moléculas, los efectos cuánticos pueden hacer que unas moléculas tengan más dificultades para penetrar que otras: ¿cuál tiene más facilidad para penetrar y cuál menos? ¿De qué orden debe ser el diámetro de la apertura del poro para que una molécula de hidrógeno, cuyo diámetro clásico es de aproximadamente 1 \AA se difracte a la entrada y no pueda penetrar?

Suponga por simplicidad que las rotaciones y vibraciones internas de las moléculas no sufren variación al ser adsorbidas. Utilice para las constantes de Boltzmann k_B y de Planck \hbar y para la masa del protón m_p los valores aproximados:

$$k_B \approx 10^{-23} J \cdot K^{-1}; \hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34} J \cdot s^{-1}; m_p = \frac{5}{3} \cdot 10^{-27} kg$$

$$\text{Tenga en cuenta que: } \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Solución.

a) **(5 pts)** La energía potencial en el pozo puede considerarse la misma para las tres moléculas:

$$V(r) = -U + \frac{1}{2}kr^2$$

Y las frecuencias de oscilación serán:

$$\omega_i = \sqrt{\frac{k}{m_i}}$$

Cada núcleo de hidrógeno contiene un protón por lo que la masa de la molécula H_2 es $m_H \approx 2m_p$.

Cada núcleo de deuterio contiene un protón y un neutrón, de masas aproximadamente iguales, por lo que la masa de la molécula D_2 es $m_D \approx 2m_p + 2m_n \approx 4m_p$.

Cada núcleo de tritio contiene un protón y dos neutrones por lo que la masa de la molécula T_2 es $m_T \approx 2m_p + 4m_n \approx 6m_p$.

Entonces, si tomamos $m_D = 2m_H$ y $m_T = 3m_H$

$$\frac{\omega_D}{\omega_H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\frac{\omega_T}{\omega_H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_T}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

b) **(4 ptos)** La energía del estado básico de un oscilador tridimensional e isótropo con respecto al fondo del pozo es $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Entonces:

$$E_i = -U + \frac{3}{2}\hbar\omega_i$$

c) **(8 ptos)** (Para bajas presiones, el número de moléculas del tipo "i" en un estado de energía E viene dado por la distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$n_i(E) = A_i e^{-E/k_B T}$$

En la fase gaseosa el número total de moléculas del tipo i será:

$$n_{iG} = A_i \int d^3\vec{p} e^{-\frac{p^2}{2m_i k_B T}} = A_i (2\pi m_i k_B T)^{3/2}$$

Como las tres concentraciones son iguales:

$$A_i = \frac{A}{m_i^{3/2}}$$

Todas las moléculas adsorbidas se encuentran en el estado básico, porque $\hbar\omega_i \sim 10^{-20} J \gg kT \sim 10^{-21}$

$$n_{iA} = \frac{NA}{m_i^{3/2}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Entonces:

$$\frac{n_{iA}}{n_{HA}} = \left(\frac{m_H}{m_i}\right)^{3/2} e^{\frac{E_H - E_i}{k_B T}}$$

$$\frac{n_{DA}}{n_{HA}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} e^{\frac{3\hbar\omega_H}{2k_B T} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)}$$

$$\frac{n_{TA}}{n_{HA}} = \left(\frac{1}{3}\right)^{3/2} e^{\frac{3\hbar\omega_H}{2k_B T} \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{3}\right)}$$

Con los valores considerados:

$$\frac{n_{DA}}{n_{HA}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} e^{10\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)} \approx 6,4$$

$$\frac{n_{TA}}{n_{HA}} = \left(\frac{1}{3}\right)^{3/2} e^{10\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{3}\right)} \approx 7,6$$

De modo que en la fase adsorbida se logran concentraciones mucho mayores que en la gaseosa.

d) **(8 ptos)** Una molécula con momentum p tiene una longitud de onda de de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$

En la fase gaseosa $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ luego $p \sim \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mk_B T}$

La molécula de menor masa tendrá mayor longitud de onda y su diámetro efectivo será mayor, por lo que le resultará más difícil penetrar el pozo. Penetrará más fácil la molécula de tritio, después la de deuterio y después la de hidrógeno.

La molécula se difracta a la entrada del poro cuando su longitud de onda es del orden de la diferencia entre el diámetro del poro y el diámetro clásico de la molécula. A temperatura ambiente:

$$\lambda_H = \frac{h}{\sqrt{3m_H k_B T}} \approx 3.25 \text{ \AA}$$

El diámetro de la molécula de hidrógeno es de aproximadamente 1 \AA de modo que este efecto se hará visible para poros de unos $4 - 5 \text{ \AA}$ de diámetro.