

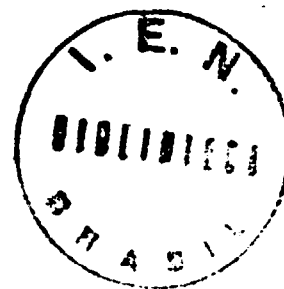
028511730

NOTA TÉCNICA
EAV/NT-002/84
16.02.1984

" CONVERSÃO CATALÍTICA DO ORTHO - H₂ AO PARA-H₂"

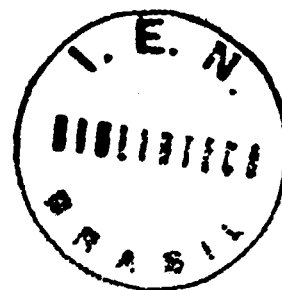
por

Evaldo José Corat



**Centro Técnico Aeroespacial
Instituto de Estudos Avançados
Rodovia dos Tambores, Km 5,5
12.200-São José dos Campos - SP
Brasil**

" CONVERSÃO CATALÍTICA DO ORTHO - H₂ AO PARA-H₂ "



RESUMO

A teoria clássica da conversão do ortho ao para - H₂ é discutida considerando a ação catalítica de um campo magnético inhomogêneo sobre uma superfície com partículas magnéticas. Em particular, o uso de carvão ativado como catalizador a baixas temperaturas (77°K) é considerado e alguns resultados são apresentados. O desenvolvimento de um sensor para a determinação da concentração de para - H₂ no gás H₂ é estudado. Resultados experimentais com este sensor são também mostrados. *(Handwritten signature)*

ABSTRACT

The classical theory of ortho to para - H₂ conversion is discussed, considering the catalytical action of an inhomogeneous magnetic field on a surface with magnetic particles. In particular, the use of charcoal as a catalyst at low temperatures (77°K) is considered and some results are presented. The development of a sensor for the determination of para - H₂ concentration in H₂ gas is studied. Experimental results with this sensor are also shown. *(Handwritten signature)*

I - CONVERSÃO DO ORTHO - H₂ AO PARA-H₂

I-1 A questão da simetria da função de onda total de uma molécula diatômica homonuclear.[1]

A função de onda total da molécula, isto é, as funções de onda eletrônica, vibracional, rotacional, translacional e nuclear, deve ser simétrica ou antissimétrica em relação a troca dos dois núcleos idênticos. Deve ser simétrica se os núcleos têm spin inteiro (Bósons), ou anti-simétrica se eles têm spin semi-inteiro (Férmions). Esta questão de simetria traz profundas consequências nas propriedades das moléculas diatômicas homonucleares, a baixas temperaturas. Escrevendo a função de onda total da molécula, exceto a parte nuclear:

$$\psi_{\text{tot}} = \psi_{\text{trans}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{eletr.}}$$

A função de onda translacional (ψ_{trans}) depende apenas das coordenadas do centro de massa da molécula, não sendo afetada pela permutação dos dois núcleos. A função de onda vibracional (ψ_{vib}) depende de $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, a posição relativa dos dois núcleos, não sendo também afetada por esta permutação. A função de onda eletrônica ($\psi_{\text{eletr.}}$) é simétrica em seu estado fundamental. Portanto, a simetria da função de onda total (ψ_{tot}) é controlada pela simetria da função de onda rotacional (ψ_{rot}). Desde que as funções de onda rotacionais, para seus vários estados, são dadas pelos harmônicos esféricos $Y_{JM}(\theta, \phi)$, onde θ e ϕ são as coordenadas angulares do sistema de coordenadas esféricas, e J e M são os números quânticos que caracterizam o estado rotacional, então observa-se que, para J par, ψ_{rot} é simétrica e para J ímpar ela é antissimétrica. Agora considerando a molécula de H₂, cujos núcleos têm spin 1/2, então a função de onda total deve ser antissimétrica com relação à permutação destes dois núcleos. As funções de onda de spin (nuclear) são quatro, sendo três simétricas e uma antissimétrica:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha\alpha, \\ \beta\beta, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \end{array} \right\} \text{Funções de spin simétricas}$$

$$\frac{1}{2} (\alpha\beta + \beta\alpha) \quad \text{Função de spin antissimétrica}$$

O acoplamento da função de onda rotacional com a função de onda de spin, fornece a antissimetria da função de onda total. Assim as funções de onda rotacional com J ímpar se combinam com as funções de spin simétricas, e aquelas com J par combinam com a função de spin antissimétrica. Ainda com relação à molécula de H₂, aquelas moléculas que apresentam J par são chamadas para - hidrogênio (p - H₂), e aquelas que apresentam J ímpar são chamadas ortho - hidrogênio (o - H₂). Da mecânica estatística, obtem-se a razão entre o número de moléculas de ortho - H₂ e o número de moléculas de para-H₂, que é dado por:

$$\frac{N_{\text{ortho}}}{N_{\text{ortho}}} = \frac{3 \sum_{J \text{ ímpar}} (2J + 1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}}}{\sum_{J \text{ par}} (2J + 1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}}} = \frac{z_{\text{rot}}(\text{o} - \text{H}_2)}{z_{\text{rot}}(\text{p} - \text{H}_2)} \quad (1)$$

onde $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 IK}$; K = constante de Boltzman; e os z_{rot} são as funções de

partição rotacional do o - H₂ e do p - H₂.

A figura 1 mostra a concentração de para-H₂ em função da temperatura. Note que existe uma concentração de equilíbrio a uma dada temperatura, tal que às temperaturas ambientes tem-se 25% de p-H₂ e 75% de o-H₂, e à temperatura de zero absoluto tem-se 100% de p-H₂. Desde que a simetria do spin leva a uma proibição da transição $\Delta J = \pm 1$ (Devido às regras de seleção com relação à função de onda de spin), ao resfriar-se o H₂ a temperaturas muito baixas, moléculas com valores de J originariamente ímpares seriam levadas para o J=1 (estado mais baixo do o-H₂), enquanto as moléculas com J pares seriam levadas para o J=0, o que não justifica a condição de equilíbrio a uma dada temperatura obtida de(1). No entanto, interações muito fracas entre os spins nucleares e os eletrons atuam como perturbações e possibilitam que esta transição ortho-para ocorra. Em realidade, portanto, a consideração da função de onda total como tendo uma função de onda de spin independente é apenas uma aproximação. Entretanto é uma boa aproximação, pois o equilíbrio a uma dada temperatura só é obtido depois de muitos meses [2].

1-2 A catálise da conversão do ortho ao para - H_2 .

Existe interesse na aceleração deste processo de transformação de o- H_2 em p- H_2 . Assume-se que existam dois mecanismos capazes de promover esta aceleração[3]; um dissociativo, em que a molécula de H_2 é dissociada em dois átomos de H, sobre uma superfície, recombinando-se na condição de equilíbrio a uma dada temperatura; outro por uma perturbação magnética, em que um campo magnético inhomogeneo desacopla os spins dos prótons permitindo que a transição ocorra. O interesse, aqui, é especificamente sobre o mecanismo magnético de conversão. A colisão entre moléculas de H_2 com ions ou moléculas paramagnéticas causa, com uma pequena probabilidade, esta transformação[4], sendo o campo magnético inhomogeneo da partícula paramagnética responsável por este efeito, segundo os experimentos levados a efeito Banhoeffer et al[5] e L. Farkas[4] nas décadas de 30 e 40.

Wigner [6] foi quem primeiro estabeleceu uma teoria sobre esta conversão, tratando, no caso, da colisão das moléculas de H_2 com partículas paramagnéticas homogeneamente distribuídas pelo gás(caso homogêneo). O caso de catálise heterogênea, em que as partículas paramagnéticas estão localizadas sobre a superfície de um sólido imerso no gás, foi primeiramente tratado teoricamente por Harrison & Mc Dowell [7], numa adaptação da teoria de Wigner. A catálise heterogênea é reconhecidamente mais eficiente que a catálise homogênea [4,7], sendo algumas ordens de grandeza mais rápida.

Farkas[4] supunha que a eficiência da conversão estivesse relacionada com o tempo de interação da molécula de H_2 com a partícula paramagnética. No caso da catálise heterogênea o tempo de interação seria algumas ordens de grandeza superior ao do caso homogêneo. Será visto na próxima secção que não é efetivamente isto o que ocorre[7].

Foi experimentalmente demonstrado [7] que a ação catalítica no caso heterogêneo ocorre na camada de adsorção física do sólido, responsável pela maior probabilidade de interação. Também foi demonstrado que a eficiência de conversão independe de como o catalizador heterogêneo está distribuído no gás, isso devido à velocidade média das moléculas de H_2 ser muito maior que a velocidade de conversão[4].

Num modelo simples[8,9], considerando que a temperaturas abaixo de 100 K mais de 99% das moléculas de H_2 estão nos dois estados $J=0$ e $J=1$, estas moléculas são absorvidas na superfície de um sólido que apresenta ions paramagnéticos não uniformemente distribuídos. A interação então se dá apenas muito próximo aos ions paramagnéticos ($\leq 4 \text{ \AA}$), e o tempo de interação depende da velocidade da molécula de H_2 na camada de adsorção. A molécula adsorvida tem probabilidade de interagir com muitos ions paramagnéticos durante o tempo em que está ad -

sorvida. Nesta interação assume-se, como esquematizado na figura 2, que o campo magnético devido ao ion paramagnético I, é sentido diferentemente por cada um dos prótons p_1 e p_2 do H_2 , devido ao fato do campo ser inhomogêneo tendo dependência em pelo menos $1/r^3$. Mesmo que a intensidade do campo magnético sentida por cada um dos prótons seja igual, suas direções serão diferentes, sendo que em qualquer caso a interação provoca o desacoplamento dos spins, possibilitando a transição, anteriormente proibida, apenas com a energia das colisões ou mesmo da energia transferida dos fonons do sólido.

A interação é tratada teoricamente pela teoria da perturbação dependente do tempo. Os trabalhos mais recentes de Ilisca & Legrand [8] e de Petzinger & Scalapino [9] apresentam modelos mais completos, numa tentativa de especificar quais os processos físicos envolvidos, querendo avaliar suas contribuições para o que é chamado na teoria de Harrison & Mc Dowell [7] de calor de reação, considerado, nesse trabalho, como quantidade empírica e característica de cada material catalizador. No entanto, não interessa aqui entrar neste nível de detalhamento, sendo a teoria de Harrison & Mc Dowell bastante compatível com o propósito deste trabalho, principalmente pelo fato dela prever bastante bem as velocidades de conversão em um dado catalizador.

I-3 Teoria clássica da catálise heterogênea da conversão do o- H_2 ao p- H_2 .

A teoria de Harrison & McDowell é considerada como a teoria clássica da conversão [8].

A seguinte relação é considerada na conversão do o- H_2 ao p- H_2 [7]

$$u_t = u_o e^{-k_h t} \quad (2)$$

sendo $u_t = x_t - x_e$ e $u_o = x_o - x_e$, onde x_e é a concentração de p- H_2 no equilíbrio a uma dada temperatura, x_o é a concentração de p- H_2 no início da conversão e x_t é a concentração de p- H_2 a um tempo t após o início. K_h é a constante de velocidade de reação, que é o fator importante a ser considerado nesta expressão.

Da expressão (2) pode-se definir o conceito de vida média de conversão

$$\tau (1/2) = \frac{\ln 2}{K_h} \quad (3)$$

Wigner [6] no estudo da conversão para o caso homogêneo obteve Z, que chamou eficiência de colisão para a conversão ao p- H_2 , sendo dada por [7]

$$Z = \frac{K}{r_s^8} G(T) T_s^2 \quad (4)$$

onde r_s é a distância entre a molécula de H_2 e o dipolo magnético devido ao ion paramagnético; t_s é o tempo de colisão (interação), r_s é considerado o mesmo durante todo o tempo t_s ; K é dado por:

$$K = \frac{24 \mu_a^2 \mu_p^2 I \pi^2}{h^2 m} = \frac{6 \mu_a^2 \mu_p^2 I}{\pi^2 m} \quad (5)$$

sendo μ_a o dipolo magnético do ion paramagnético; μ_p o momento magnético dos prótons; I o momento de inércia da molécula de H_2 e m sua massa. $G(T)$ é dada por :

$$G(T) = \left\{ \frac{1 + \frac{n_p(T)}{n_o(T)}}{n_o(T)} \right\} \left\{ \frac{\sum_{J=0,1,2} J \exp(-E_j/KT)}{\sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp(-E_j/KT)} \right\} \quad (6)$$

sendo $n_p(T)$ e $n_o(T)$ as concentrações de $p-H_2$ e $o-H_2$, em equilíbrio à temperatura T ; e $E_j = \frac{J(J+1) \pi^2}{2 I}$ a energia de rotação da molécula de H_2 .

Note, no entanto, que estas expressões apenas são aplicáveis se o tempo de interação t_s é menor que o período de rotação da molécula, ou seja, quando $t_s < 1,5 \times 10^{-14}$ s, pois se não é este o caso, a equação (4) não será válida. Este é o caso da catálise homogênea, na qual o tempo de colisão é com certeza menor que o valor acima.

A eficiência de colisão Z está relacionada com a constante de velocidade de conversão K_h por:

$$K_h = \frac{s Z \beta R T}{N_o p v} \quad (7)$$

onde s é a área efetiva da superfície sólida do catalizador; β é o número de moléculas desorvidas por unidade de área por segundo; R é a constante universal dos gases; p é a pressão do gás H_2 ; v é o volume do recipiente; N_o é o número de Avogrado.

No caso heterogêneo de conversão, assume-se então a adsorção do H_2 na superfície do catalizador e então:

$$\beta = \frac{\alpha_o \mu}{1 + \frac{\alpha_o \mu}{\beta_o v} e^{Q/RT}} \quad (8)$$

onde α_o é uma constante de proporcionalidade proveniente da razão de adsorção α dada por $\alpha = \alpha_o (1 - \theta) \mu$, onde θ é a fração da superfície s que tem camada adsorvida, e μ é o número de colisões das moléculas de H_2 com a superfície do catalizador; β_o é uma constante de proporcionalidade para a razão de desorção; $v\theta$ é a concentração de moléculas adsorvidas; Q é a energia de ativação da desorção.

Dessa forma tem-se que o tempo médio em que uma molécula permanece adsorvida t_m , é dado por:

$$t_m = \frac{e^{Q/RT}}{\beta_o} \quad (9)$$

que é estimado em ser da ordem de 10^{-9} s, valor muito maior que o permitido para t_s .

A suposição de Harrison & McDowell é de que durante o tempo t_m no qual a molécula de H_2 está adsorvida ocorrem muitos encontros (muitas interações) com ions paramagnéticos o que, se supõe, aumenta a probabilidade de conversão com relação ao caso de catálise homogênea.

Nestes termos, no modelo de Harrison & McDowell, os centros paramagnéticos são representados por círculos paralelos à superfície do sólido catalizador, a uma distância r_s da camada onde as moléculas adsorvidas se movem. Assume-se então que a interação se dá uniformemente dentro do círculo, sendo nua fora deste. Com o gás adsorvido considerado como um gás bidimensional, as moléculas adsorvidas se movem livremente na superfície, a uma velocidade

$$c = \sqrt{\frac{2RT}{m}} \quad (10)$$

e então:

$$t_s^2 = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\sum \ell^2 n_\ell}{\sum n_\ell} = \frac{\bar{\ell}^2}{c^2} \quad (11)$$

onde $\bar{\ell}^2$ é o diâmetro quadrático médio de um círculo de interação.

Como t_s é desta forma estimado em aproximadamente 3×10^{-13} s, a expressão (4) pode ser usada sem incorrer em erros consideráveis. A eficiência de colisão é então dada por:

$$Z = \frac{K}{r_s^8} G(T) \frac{\bar{l}^2}{c^2} \quad (12)$$

Torna-se ainda necessário corrigir esta expressão multiplicando-a pelo número médio de encontros entre uma molécula e um ion paramagnético, durante o período em que ela está adsorvida.

$$n_m = \frac{t_m \rho a c}{\bar{l}} \quad (13)$$

onde ρ dá o número de ions paramagnéticos por unidade de área; a dá a área de cada ion; e \bar{l} é o diâmetro médio do círculo de interação, dado por:

$$\bar{l} = \frac{\sum \lambda n_\lambda}{\sum n_\lambda}$$

Finalmente, multiplicando (13) por (12), substituindo Z na expressão (7) e substituindo (9) para o valor de t_m , a expressão para a constante de velocidade de conversão será:

$$K_h = \frac{s K \rho a (RTM)^{1/2} \bar{l}^2}{\sqrt{2} r_s^8 N_o p v \beta_o \bar{l}} G(T) \left(\frac{\alpha_o \mu e^{Q/RT}}{1 + \frac{\alpha_o \mu e^{Q/RT}}{\beta_o v}} \right) \quad (14)$$

A expressão (14) pode ser entendida como:

$$K_h = A \frac{s (RTM)^{1/2}}{N_o p v} F(T) \quad (15)$$

onde $A = \frac{K \rho a}{\sqrt{2} r_s^8 \beta_o} \frac{\bar{l}^2}{\bar{l}}$, sendo todos termos independentes da temperatura; e

$$F(T) = G(T) \left(\frac{\alpha_o \mu e^{Q/RT}}{1 + \frac{\alpha_o \mu}{\beta_o v} e^{Q/RT}} \right)$$

que é uma função dependente da temperatura.

Como $pV = n RT$, que é a equação dos gases perfeitos, a expressão (15) pode ser escrita como:

$$K_h = \frac{A}{N_o} \sqrt{\frac{M}{RT}} F(T) \frac{s}{n} \quad (16)$$

Ou seja, a uma dada temperatura, a constante de velocidade de conversão é diretamente proporcional à área da superfície do catalizador(s), e inversamente proporcional ao número de moles de H_2 (n) que estão na presença do catalizador.

I-4 O carvão ativado catalizador.

Nas referências já citadas alguns materiais catalizadores são apresentados, tais como $CuSO_4$ e $NiCl_2$ [4]; Pt, W, Ni, Fe, Cu, NaCl e carvão ativado [5]; óxido de ferro [10, 11].

Segundo os experimentos de Bonhoeffer et al [5] o carvão ativado é um bom catalizador em baixas temperaturas, faixa de interesse deste trabalho.

Dos dados fornecidos por Bonhoeffer et al [5] para o carvão ativado, sendo a vida média da conversão da ordem de 1200 s para 1200 cm^3 de H_2 à temperatura do ar líquido, em 7g de catalizador, e tendo da expressão (3) que:

$$K_h = \frac{\ln 2}{\tau(1/2)}$$

então $K_{hc} = 5,78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $K_{hc} \equiv$ constante de velocidade de conversão do carvão.

Tendo em vista que a superfície de adsorção do carvão ativado é da ordem de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, então da teoria apresentada na secção 3

$$K_{hc} = 1,32 \times 10^{-5} \frac{m_c}{n}$$

onde K_{hc} é dada em unidades de s^{-1} e é diretamente proporcional à massa do car-

vão ativado e inversamente proporcional ao número de moles de H_2 na presença do catalizador. Observe que este valor é válido para a temperatura do ar líquido, na qual Bonhoeffer et al fizeram a experiência. No entanto, para as experiências estáticas, os valores de vida média da conversão não apresentam variação numa faixa de temperatura entre $63^\circ K$ e $100^\circ K$.

Ainda, Bonhoeffer et al, mostram que quando a experiência é feita com um fluxo de H_2 sobre o carvão ativado, para temperaturas menores que $100^\circ K$, a eficiência da conversão é melhor que nas experiências estáticas. São fornecidos dados de fluxo de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ de H_2 sobre 10g de carvão ativado.

Exemplificando uma situação prática, deseja-se encher um recipiente de $0,5 \text{ m}^3$ com H_2 a 50% de $p-H_2$ (Temperatura de $80^\circ K$), à temperatura do nitrogênio líquido e à pressão de 400 torr, através de fluxo de H_2 por carvão ativado, também à temperatura do nitrogênio líquido. Resta saber em quanto tempo se deseja encher este recipiente nestas condições e qual a massa de carvão ativado necessária. Supondo que o recipiente deva estar cheio em 2 horas (7200 s), tem-se:

$$PV = NKT \quad \rightarrow \quad n = 42,4 \text{ moles}$$

e da expressão 3(1), supondo que $x_o = 25\%$, $x_{\text{final}} = 50\%$ e $x_c = 53\%$, então:

$$0,03 = 0,28 e^{-K_h t}$$

$$\rightarrow 2,23 = K_h t = 1,32 \times 10^{-5} \frac{m_c}{42,4} \cdot 7200$$

$$\rightarrow m_c = 996,5 \text{ g}$$

Ou seja, seriam necessárias 996,5 g de carvão ativado para encher o recipiente/ nestas condições, com um fluxo de 2,2 ℓ/min .

II - SENSOR DE CONCENTRAÇÃO DO P-H₂

II-1 Condutividade térmica dos gases.

Da teoria cinética dos gases, o calor conduzido por unidade de área e por unidade de tempo entre duas superfícies isotérmicas é dado por:

$$q = \lambda \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

onde λ é o coeficiente de condutividade térmica, que é dado, segundo Dushman & Lafferty [12], por:

$$\lambda = \epsilon \eta C_v \quad (2)$$

sendo η o coeficiente de viscosidade, C_v o calor específico a volume constante/ e ϵ é um parâmetro dado por:

$$\epsilon = \frac{9\gamma - 5}{4} \quad (3)$$

sendo $\gamma = C_p/C_v$; C_p é o calor específico a pressão constante.

No caso, η e C_v dependem da temperatura, e portanto λ depende da temperatura [$\lambda \equiv \lambda(T)$]. O coeficiente de viscosidade η pode ser expresso por uma fórmula empírica, que para o H₂ é [12].

$$\eta(T) = \frac{6,48 \times 10^{-6} T^{3/2}}{70,6 + T} \quad (4)$$

sendo dada em unidades de poise.

Em estado de regime, para uma dada geometria, o fluxo de calor q é constante e dado por:

$$q = \lambda(T) \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

Para uma geometria cilíndrica, em particular, onde se tem um fio interno de raio a em uma temperatura T_1 , concêntrico com um cilindro de raio b em uma temperatura T_0 , sendo $T > T_0$, o gradiente de temperatura se dá na direção radial, com sentido indicando para o interior do cilindro. Considerando $Q = 2\pi r L q$, onde

r é o raio e L é o comprimento do cilindro, então:

$$Q = 2 \pi L \int_a^b \frac{r dt}{dr} \lambda(T) \quad (6)$$

$$a \leq r \leq b$$

que fornece

$$q = \frac{1}{a \ln b/a} \int_{T_0}^T \lambda(T) dT \quad (7)$$

II-2 Calor específico do p-H₂ e do o-H₂.

Da termodinâmica estatística:

$$C_V = R \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{-\partial \ln Z}{\partial (1/T)} \right] \quad (8)$$

onde Z é a função partição do sistema.

O sistema em questão é o gás H₂, de moléculas diatômicas.

A função de partição Z é dada por:

$$Z = z_{\text{transl}} \cdot z_{\text{eletr}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot}} \quad (9)$$

devidos, respectivamente, à translação, aos eletrons, à vibração e à rotação da molécula. Portanto, o calor específico será dado por:

$$C_V = C_{\text{trans}} + C_{\text{elet}} + C_{\text{vib}} + C_{\text{rot}} \quad (10)$$

Como visto na secção I-1, as funções de onda rotacional do p-H₂ e do o-H₂ são diferentes, e portanto seus calores específico rotacionais também são, assim:

$$C_V = (p\text{-H}_2) = C + C_{\text{rot}}(p\text{-H}_2) \quad (11a)$$

$$C_V = (o\text{-H}_2) = C + C_{\text{rot}}(o\text{-H}_2) \quad (11b)$$

$$\text{onde } C = C_{\text{trans}} + C_{\text{elet}} + C_{\text{vib}}$$

Na expressão I(1) estão dadas as funções de partição rotacional do o-H₂ e do p-H₂. Destas expressões obtém-se, numa aproximação razoável

$$C_{\text{rot}}(\text{p-H}_2) = 180 R \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-6 \theta_r/T} + \dots \quad (12a)$$

$$C_{\text{rot}}(\text{o-H}_2) = \frac{700}{3} R \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-10 \theta_r/T} + \dots \quad (12b)$$

sendo que para o H₂ $\theta_r \approx 81,3^\circ\text{K}$

Se o H₂ é considerado como uma mistura de p-H₂ e o-H₂, o calor específico do H₂ vai ser dado por:

$$C_v = (H_2) = n_p C_v(\text{p-H}_2) + n_o C_v(\text{o-H}_2) \quad (13)$$

onde $n_p + n_o = 1$, são respectivamente as frações molares de p-H₂ e de o-H₂ no gas.

II-3 Desenvolvimento teórico do sensor.

Das expressões (7), (2), (11) e (13), obtém-se

$$q = \frac{1}{a \ln b/a} \int_{T_0}^T \epsilon n(T) \left\{ n_p [C + C_{\text{rot}}(\text{p-H}_2)] + n_o [C + C_{\text{rot}}(\text{o-H}_2)] \right\} dT \quad (14)$$

Considerando:

$$I_p = \int_{T_0}^T \epsilon n(T) [C + C_{\text{rot}}(\text{p-H}_2)] dT \quad (14a)$$

$$e \quad I_o = \int_{T_0}^T \epsilon n(T) [C + C_{\text{rot}}(\text{o-H}_2)] dT \quad (14b)$$

desde que se considere T_0 e T constantes, então:

Para estimar a potência total, ao invés de avaliar I_0 da expressão (15), será feito uso de uma fórmula empírica [12] de $\lambda(T)$ para o hidrogênio, que é dada por:

$$\lambda_{h_2}(T) = 1,369 \times 10^{-4} T^{1/2} \left(\frac{1 + 1,5 \times 10^{-4} T}{1 + 84,4/T} \right) \quad (18)$$

esta, dada em W/cm² K. Pode-se então calcular q diretamente de (7)

Por meio de integração numérica, considerando $T_0 = 77^\circ\text{K}$ e $T = 273^\circ\text{K}$, obtém-se $(I_p - I_0) \approx 8,12 \text{ W/m}$, e também $\int_{T_0}^T \lambda_{h_2}(T) dT \approx 24,01 \text{ W/m}$. Ou seja, deixando

a dependência nos parâmetros geométricos do sensor

$$\Delta q = \frac{8,12}{a \ln b/a} \frac{W}{m^2} \quad (19a)$$

$$q_0 = \frac{24,01}{a \ln b/a} \frac{W}{m^2} \quad (19b)$$

onde Δq corresponde à variação do fluxo de calor com a variação da concentração de p-H₂ entre 0 e 100%, e q_0 é o fluxo de calor médio obtido pela fórmula empírica de $\lambda_{h_2}(T)$.

II-4 Projeto do medidor de concentração de p-H₂.

O medidor, portanto, será sensível à variação da condutividade térmica do H₂, que, como visto na secção anterior, pelas expressões (19), há uma variação do fluxo de calor Δq da ordem de 30% de q_0 , o que possibilita uma boa sensibilidade de medida.

O sensor a ser utilizado para detetar esta variação, é um fio cuja resistividade depende fortemente da temperatura. O tungstênio, em particular, apresenta uma resistividade de $5,51 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ a 20°C , com um coeficiente de temperatura $\alpha = 0,0045 (\text{°C})^{-1}$ (a variação da resistividade é aproximadamente linear com a temperatura, mesmo a 100°K). $\left[\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right]$, onde $\rho \equiv$ resistividade

Para estimar a potência total, ao invés de avaliar I_0 da expressão (15), será feito uso de uma fórmula empírica [12] de $\lambda(T)$ para o hidrogênio, que é dada por:

$$\lambda_{h_2}(T) = 1,369 \times 10^{-4} T^{1/2} \left(\frac{1 + 1,5 \times 10^{-4} T}{1 + 84,4/T} \right) \quad (18)$$

esta, dada em W/cm² K. Pode-se então calculá-lo q diretamente de (7)

Por meio de integração numérica, considerando $T_0 = 77^\circ\text{K}$ e $T = 273^\circ\text{K}$, obtém-se $(I_p - I_0) \approx 8,12 \text{ W/m}$, e também $\int_{T_0}^T \lambda_{h_2}(T) dT \approx 24,01 \text{ W/m}$. Ou seja, deixando

a dependência nos parâmetros geométricos do sensor

$$\Delta q = \frac{8,12}{a \ln b/a} \frac{W}{m^2} \quad (19a)$$

$$q_0 = \frac{24,01}{a \ln b/a} \frac{W}{m^2} \quad (19b)$$

onde Δq corresponde à variação do fluxo de calor com a variação da concentração de p-H₂ entre 0 e 100%, e q_0 é o fluxo de calor médio obtido pela fórmula empírica de $\lambda_{h_2}(T)$.

II-4 Projeto do medidor de concentração de p-H₂.

O medidor, portanto, será sensível à variação da condutividade térmica do H₂, que, como visto na secção anterior, pelas expressões (19), há uma variação do fluxo de calor Δq da ordem de 30% de q_0 , o que possibilita uma boa sensibilidade de medida.

O sensor a ser utilizado para detetar esta variação, é um fio cuja resistividade depende fortemente da temperatura. O tungstênio, em particular, apresenta uma resistividade de $5,51 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ a 20°C , com um coeficiente de temperatura $\alpha = 0,0045 (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$ (a variação da resistividade é aproximadamente linear com a temperatura, mesmo a 100°K). $\left[\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \text{ onde } \rho \equiv \text{ resistividade} \right]$

Com um fio de tungstênio de 25 μm de diâmetro é que será feito o elemento sensor.

A geometria do sensor será cilíndrica e o cilindro externo terá diâmetro de 18 mm. O fio interno será o fio de tungstênio já considerado. Este fio será enrolado em espiras de $\approx 1,5$ mm de diâmetro, para se obter um valor razoável total R_m , para uma dimensão também razoável do medidor (por exemplo, 15 cm do fio de tungstênio esticado tem $\approx 15 \Omega$, o que não é razoável). Supondo, como aproximação, que o filamento é enrolado como na figura 3, onde se distingue entre uma parte esticada e uma parte em espiras, pode-se estimar a potência total $Q_0 = 2\pi a L q_0$ e a variação $\Delta Q = 2\pi a L \Delta q$.

Propondo uma resistência $R_m = 90 \Omega$ a 20°C , o comprimento total do fio esticado é de ≈ 80 cm. Enrolando-o de forma que tenha ≈ 100 espiras de 1,5 mm de diâmetro, e supondo que o comprimento total do filamento seja de 5 cm, então, as 100 espiras ocuparão 2,5 mm de comprimento, enquanto os outros 4,75 cm são considerados como esticados.

Calculando, a partir de (19a) e (19b) tem-se:

a) Para a parte considerada como fio esticado

$$\frac{1}{a \ln b/a} = \frac{1}{12,5 \mu \ln \left(\frac{9 \text{ mm}}{12,5 \mu} \right)} = 1,22 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta q_1 = 8,12 \times 1,22 \times 10^4 = 9,87 \times 10^4 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$\rightarrow \Delta Q_1 = 0,368 \text{ W}$$

$$q_{01} = 24,01 \times 1,22 \times 10^4 = 2,93 \times 10^5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$\rightarrow Q_{01} = 1,09 \text{ W}$$

b) Para a parte em espiras

$$\frac{1}{a \ln b/a} = \frac{1}{0,75 \text{ mm} \ln \left(\frac{9}{0,75} \right)} = 5,37 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta q_2 = 8,12 \times 5,37 \times 10^2 = 4,36 \times 10^3 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$\rightarrow \Delta Q_2 = 0,0051 \text{ W}$$

$$q_{o2} = 24,01 \times 5,37 \times 10^2 = 1,29 \times 10^4 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$\rightarrow Q_{o2} = 0,152 \text{ W}$$

A potência total Q_o e a variação ΔQ_o são obtidas pela soma dos respectivos termos de a e b acima. Assim:

$$Q_o = 1,24 \text{ W}$$

$$\Delta Q = 0,42 \text{ W}$$

Estes valores são estimativas que sem dúvida são menores que os valores reais, para o filamento real.

No entanto, servirão para se estimar a tensão V necessária. De (16) vem:

$$\frac{V^2}{R_m} = Q_o$$

$$\rightarrow V \approx 10,6 \text{ V}$$

O circuito projetado para fornecer a energia suficiente ao filamento, para mantê-lo a uma temperatura de 273°K através de uma realimentação negativa é esquematizado na figura 5 e o diagrama de blocos deste circuito está na figura 4.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III-1 Com relação ao sensor de concentração de p-H₂.

Foi construída uma célula de vidro pirex no interior da qual foi colocado o filamento. A parede da célula sendo o cilindro externo da configuração geométrica do sensor, conforme mostra a figura 6. A célula deve ser imersa no nitrogênio líquido, implicando em T₀ = 77°K.

A temperatura T do filamento é controlada pelo circuito eletrônico da figura 5, onde o potenciometro TP 1 serve a este fim. A ponte de Wheatstone em que um dos braços é o filamento sensor, fica balanceada para um único valor de T, através de

$$(150 + x) R_m = (350 - x) 75$$

$$\rightarrow x = \frac{26250 - 150 R_m}{(R_m + 75)}$$

onde x é o valor ajustado em TP 1 para a resistência R₁ + x, como indicado na figura 5; R_m é obtido sabendo-se que R_m = 90 Ω a 20°C.

Nestas condições, ajustando T = 273°K e tendo o filamento 5 cm de comprimento, constatou-se que a fonte de alimentação do circuito (+ 15V e - 15 V) não fornecia potência suficiente ao filamento para equilibrar o filamento em 273°K. Constatou-se que apenas para T = 200°K o medidor não saturava. Então, diminuiu-se o comprimento do filamento para 3 cm, e nestas condições o medidor ficou em um bom ponto de operação.

Com isto, verificou-se a variação da potência necessária para manter o filamento à temperatura T, com a variação da pressão do H₂ dentro da célula, resultado que é mostrado no gráfico da figura 7. Note que para pressões > 10mbar a variação da potência é pequena, em concordância com a teoria apresentada na secção II-1, onde a condutividade térmica é apresentada como independente da pressão do gás.

Em realidade, como se observa na figura 7, para pressões baixas existe uma forte dependência de λ com a pressão, (ver Dushman & Lafferty[12]).

Limitando a operação do medidor em 200 mbar, foi medida a variação da potência com a variação da concentração de p-H₂ no hidrogênio, tendo como refe

rência o H_2 normal (25% de p- H_2) e um H_2 catalizado a $77^\circ K$ (51% de p- H_2). Este H_2 catalizado foi obtido a partir do catalizador de carvão ativado a ser visto na próxima seção.

Os valores medidos foram:

$$Q_{25\%} \approx 1,80 \text{ W} \quad *$$

$$Q_{50\%} \approx 1,95 \text{ W}$$

o que implica numa variação ΔQ entre 0 e 100%

$$\Delta Q \approx 0,6 \text{ W}$$

Note que ΔQ é da ordem de 30% de Q , como previsto pelas expressões II(19).

OBSERVAÇÃO: Note que estes valores de potência foram obtidos da quantidade medida, que no caso é a tensão no ponto 1 no circuito da figura 5. Note ainda, que apesar da potência ser diretamente proporcional à concentração de p- H_2 (expressão II-(15)), a tensão V não o é (expressão II(16)). Mas, a variação ΔV é pequena comparada a V , para a variação ΔQ , e portanto ΔV é muito aproximadamente linear com n_p . Considerando:

$$(V_o + \Delta V)^2 = (Q_o + \Delta Q) R_m \quad V_o^2 \left(1 + \frac{\Delta V}{V_o} \right) = (Q_o + \Delta Q) R_m$$

$$V_o^2 \left[1 + 2 \frac{\Delta V}{V_o} + \left(\frac{\Delta V}{V_o} \right)^2 \right] = (Q_o + \Delta Q) R_m$$

ou seja, desprezando o termo em $\left(\frac{\Delta V}{V_o} \right)^2$, então

$$V_o^2 + 2V_o \Delta V = (Q_o + \Delta Q) R_m$$

e então n_p e ΔV são diretamente proporcionais.

Com estes dados foi calibrado o medidor através de TP 5 e TP 6 no circuito da figura 5. Eventualmente, para se fazer uma medida, torna-se necessário zerar o medidor, através de TP 5, tendo no sensor H_2 normal, que é utilizado como referência de zero. O medidor é calibrado, para o zero em sua escala, em

25% de $p\text{-H}_2$, e para 80% de sua escala em 50% de $p\text{-H}_2$.

III-2 Catalizador de carvão ativado.

Com referência na secção I-4, foi construído um recipiente para conter 200 g de carvão ativado, através do qual vai passar o H_2 a ser catalizado. Antes de passar pelo carvão ativado, cujo recipiente está imerso em nitrogênio líquido, o H_2 passa por uma serpentina imersa no nitrogênio líquido, para que este H_2 chegue ao carvão ativado já em temperatura de 77°K , o que permite maior eficiência do catalizador.

Alguns cuidados devem ser tomados pois, quando em temperatura baixa, o carvão ativado adsorve grande quantidade de H_2 , e se o deixamos aquecer sem antes remover este H_2 , a pressão interna do recipiente pode atingir pressões muito altas.

O carvão ativado utilizado é carvão vegetal fornecido pela Carlo Erba nº 332658 e, antes dos experimentos passou por um longo processo de evacuação com aquecimento, para purificação.

As experiências realizadas com este catalizador, e cujos resultados estão na secção anterior, foram feitas conforme o esquema apresentado na figura 8.

IV-CONCLUSÃO

A utilização do catalizador de carvão ativado é possível para encher através de um fluxo constante, recipientes com H_2 em 50% de $p\text{-H}_2$, como mostra do nas secções anteriores. No entanto, existem aplicações que necessitam de uma maior concentração de $p\text{-H}_2$ e, para tanto, o mesmo catalizador pode ser usado, apenas devendo-se diminuir a temperatura de catálise, segundo o gráfico da figura 1.

V-AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais são necessários:

- 1) aos técnicos: Rose Mary do Prado Demori, José Antonio dos Santos, Horácio Matsushita Yano e José Carlos Tavares que muito auxiliaram na confecção tanto do catalizador quanto do sensor de concentração de $p\text{-H}_2$.

- 2) à secretária Teresa Cristina, que pacientemente fez o trabalho de Datilografia
- 3) ao Prof. Dr. Afrânio Torres Filho, que revisou e fez sugestões importantes para a finalização deste trabalho.

VI-REFERÊNCIAS

- [1] Mc Quarrie A.D. - "Statistical Thermodynamics" - Harper & Row, Publishers - 1973.
- [2] Levine, I.N. - "Molecular Spectroscopy" - John Wiley & Sons - 1975
- [3] Leffler, A.J. - J. Chem.Phys., 43,4410(1965)
- [4] Farkas,L. and Sandler L. - J.Chem.Phys.,8,248 (1940)
- [5] Bonhoeffer, K.F; A.Farkas e Rummel, K.W Zeits.f.Physik.Chemie,B21,225(1933)
- [6] Wigner,E. - Zeits.f.Physik.Chemie,B23,28(1933)
- [7] Harrison, L.G. and McDowell,C.A. - Proc.R.Soc.A,220,77(1953)
- [8] Ilisca,E. and Legrand,A.P. - Phys.Rev. B,5,4994(1972)
- [9] Petzinger,K.G. and Scalapino,D.J. - Phys.Rev.B,8,266(1973)
- [10] Barrick,P.L; Brown,L.F.; Hutchinson,H.L and Cruse, R.L. Adv.Cryog.Eng. 10(A - L), 181(1964)
- [11] Hutchinson,H.L.; Barrick,P.L. and Brown,L.F. Adv.Cryog.Eng.10(A - L), 190 (1964)
- [12] Dushman,S. - "Scientific Foundations of Vacuum Tecnique" John Wiley & Sons, 1962.

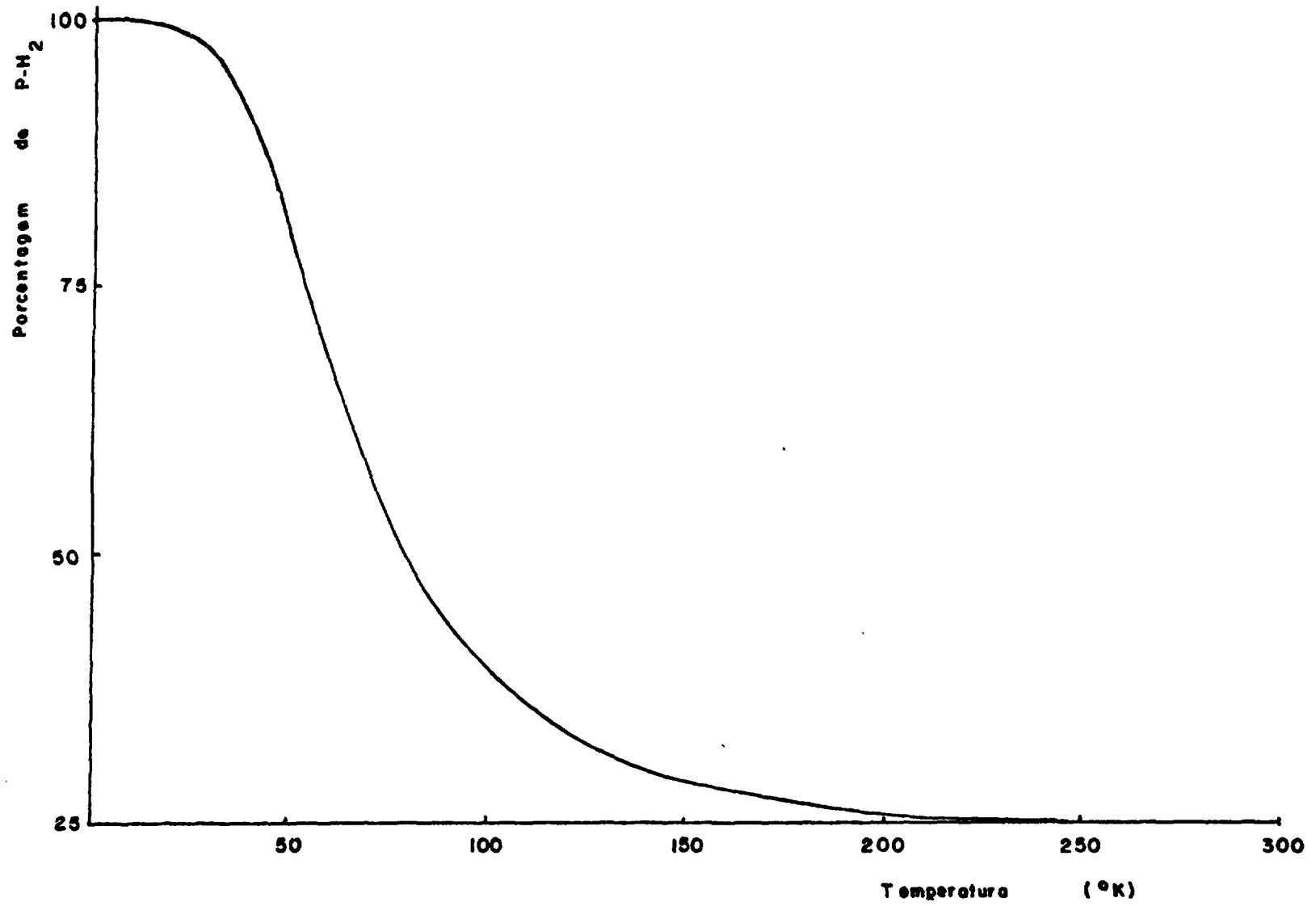


Fig.1 - Curva experimental da porcentagem de p-H₂ em equilíbrio com o-H₂ em função da temperatura, em um gás de H₂. [4]

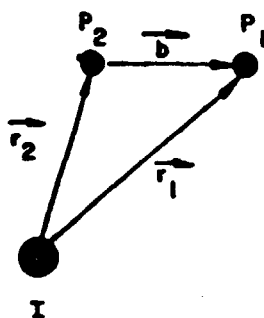


Fig.2 - Esquema simplificado das posições relativas entre os prótons da molécula de H_2 e o íon ou partícula para-magnética (I), responsável pela interação dos prótons com um campo magnético inhomogêneo.



Fig.3 - Forma aproximada do filamento de tungstênio do sensor de concentração de $p-H_2$. Esta forma aproximada é considerada para os cálculos iniciais do projeto do sensor.

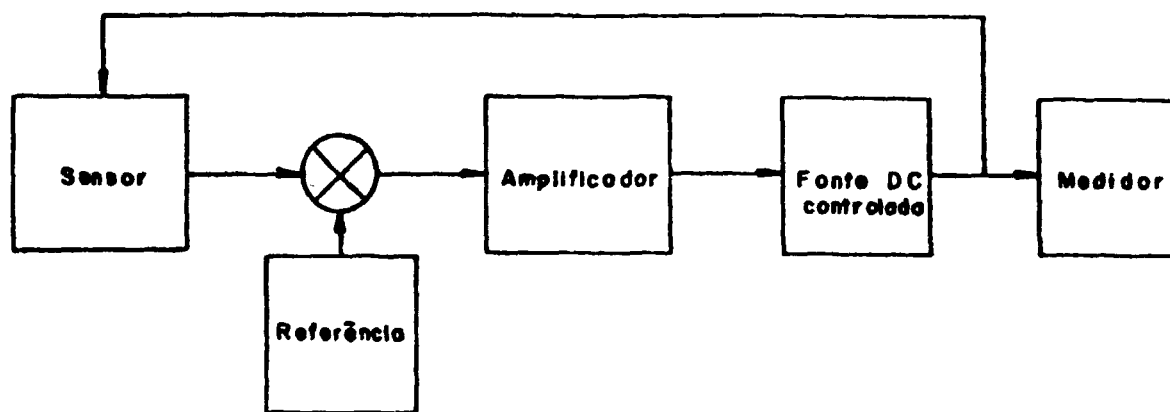


Fig.4 - Diagrama em blocos do medidor de concentração de p-H₂.

+V = +15 V
 -V = -15 V

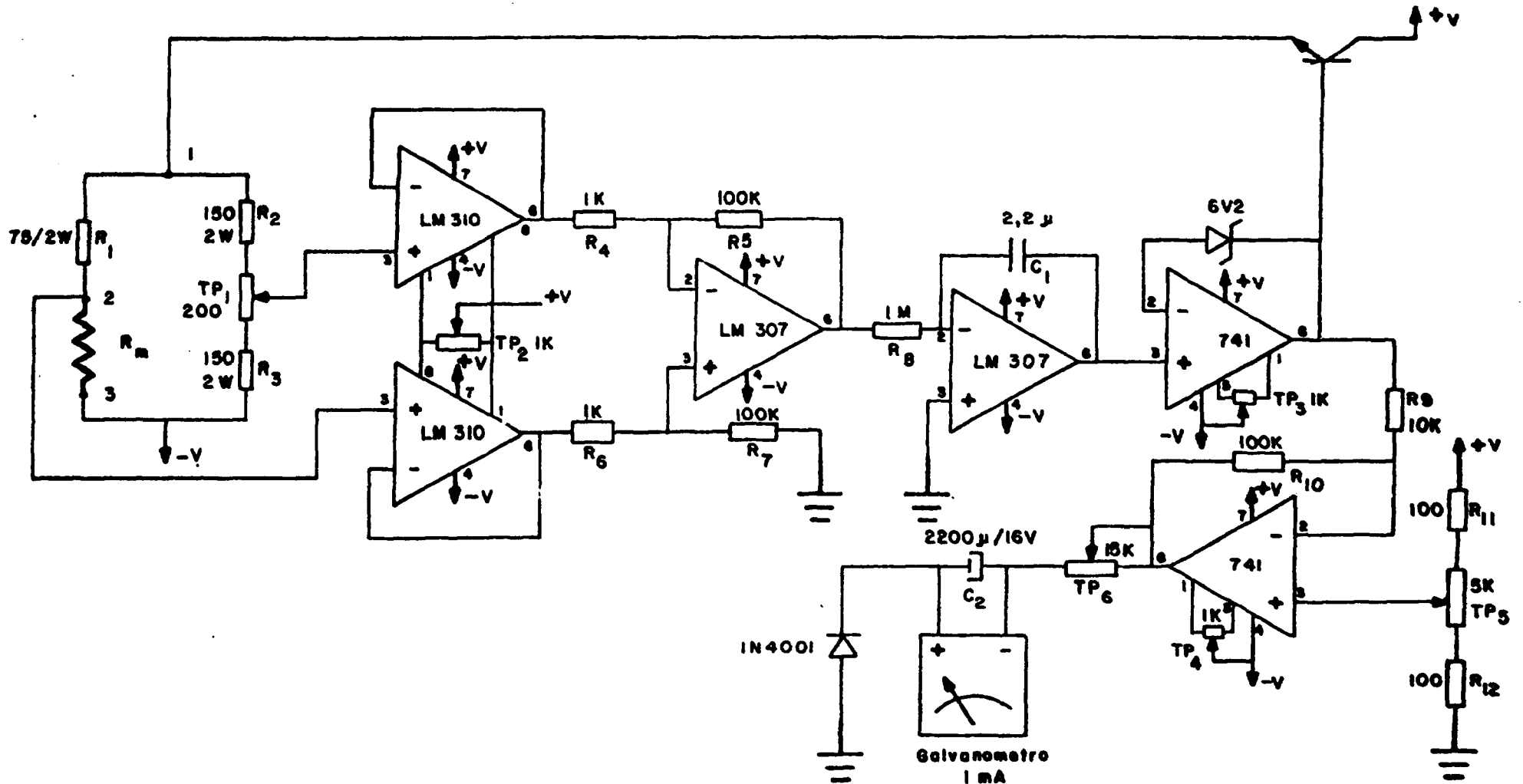


Fig.5 - Diagrama esquemático do circuito eletrônico do medidor de concentração de p-H₂.

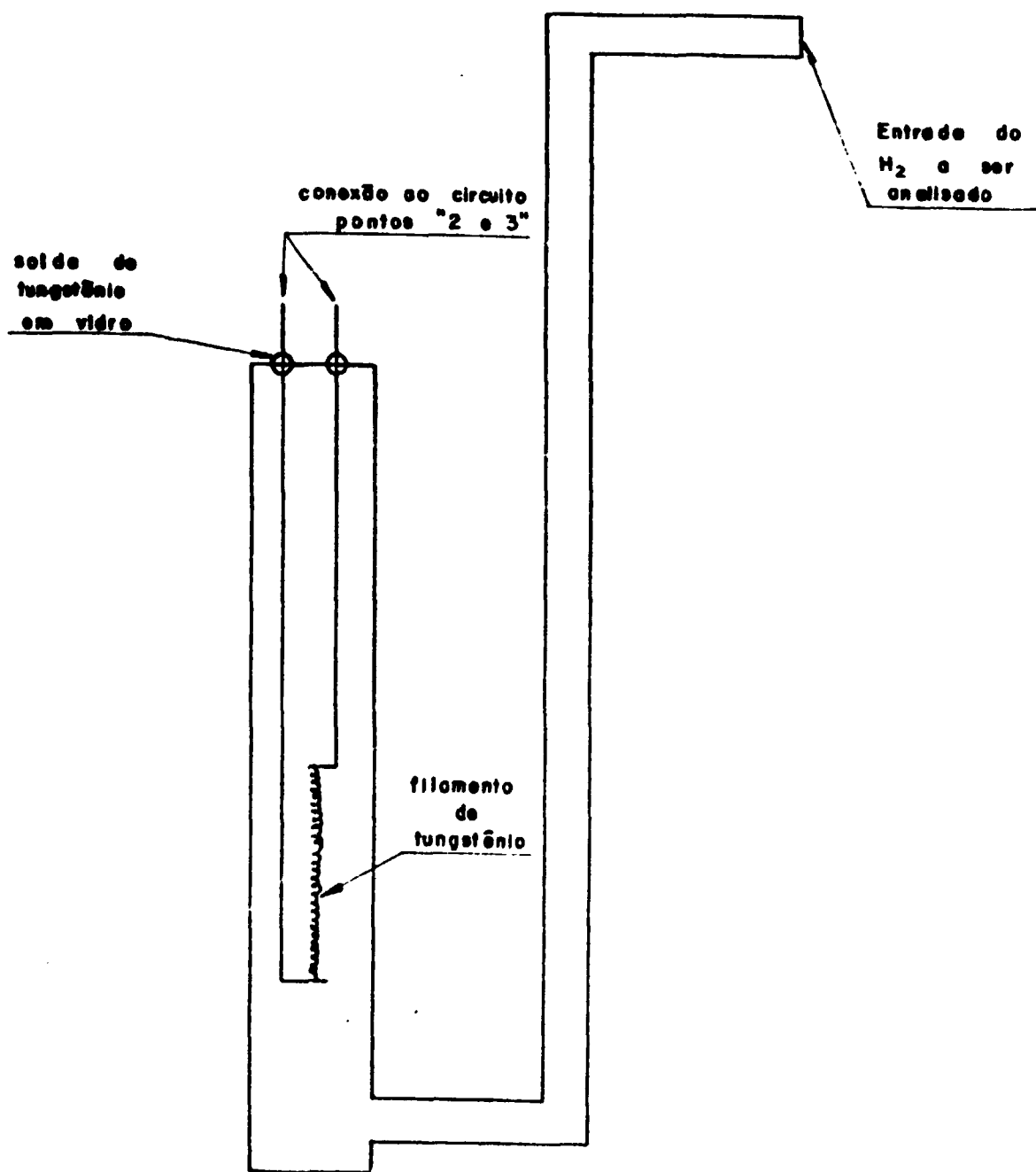
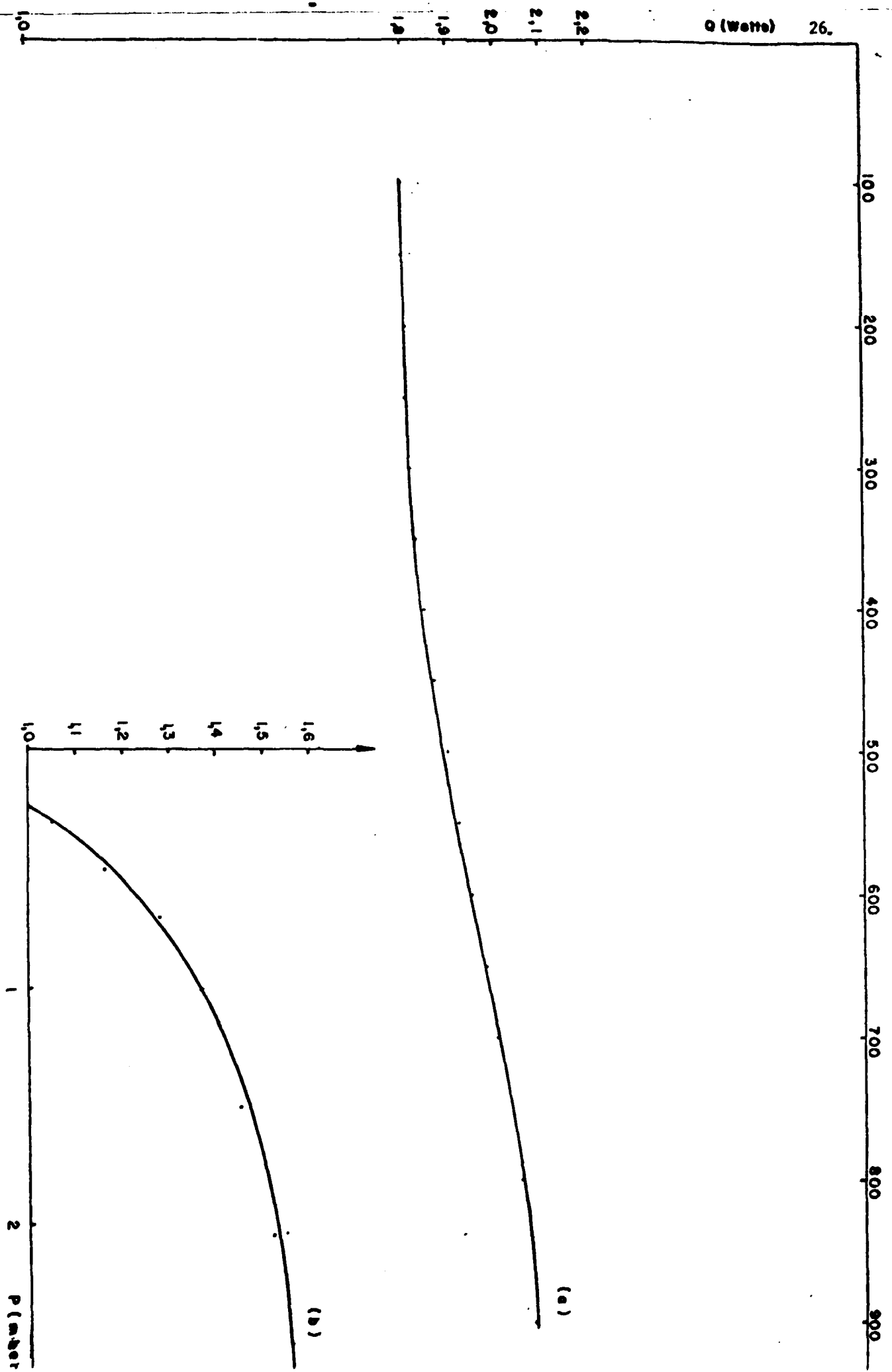


Fig.6 - Esquema simplificado da célula sensora do medidor de concentração de p-H₂. O recipiente é de vidro pirex e técnicas de solda de tungstênio em vidro são necessárias.



P (mBar)

(a)

(b)

P (mBar)

Fig.7 - Curva experimental da potência dissipada no filamento de tungstênio do sensor, em função da pressão do H_2 no interior da célula sensora do medidor de concentração de $p-H_2$. a) Curva para faixa de pressão de 100 à 1000 mbar (medida feita com o medidor PFEIFER PK M10 001A)

b) Curva para faixa de pressão de 0,3 à 2,5 mbar (medida feita com o medidor tipo PIRANI TPR-10, PGK-100 da BALZERS)

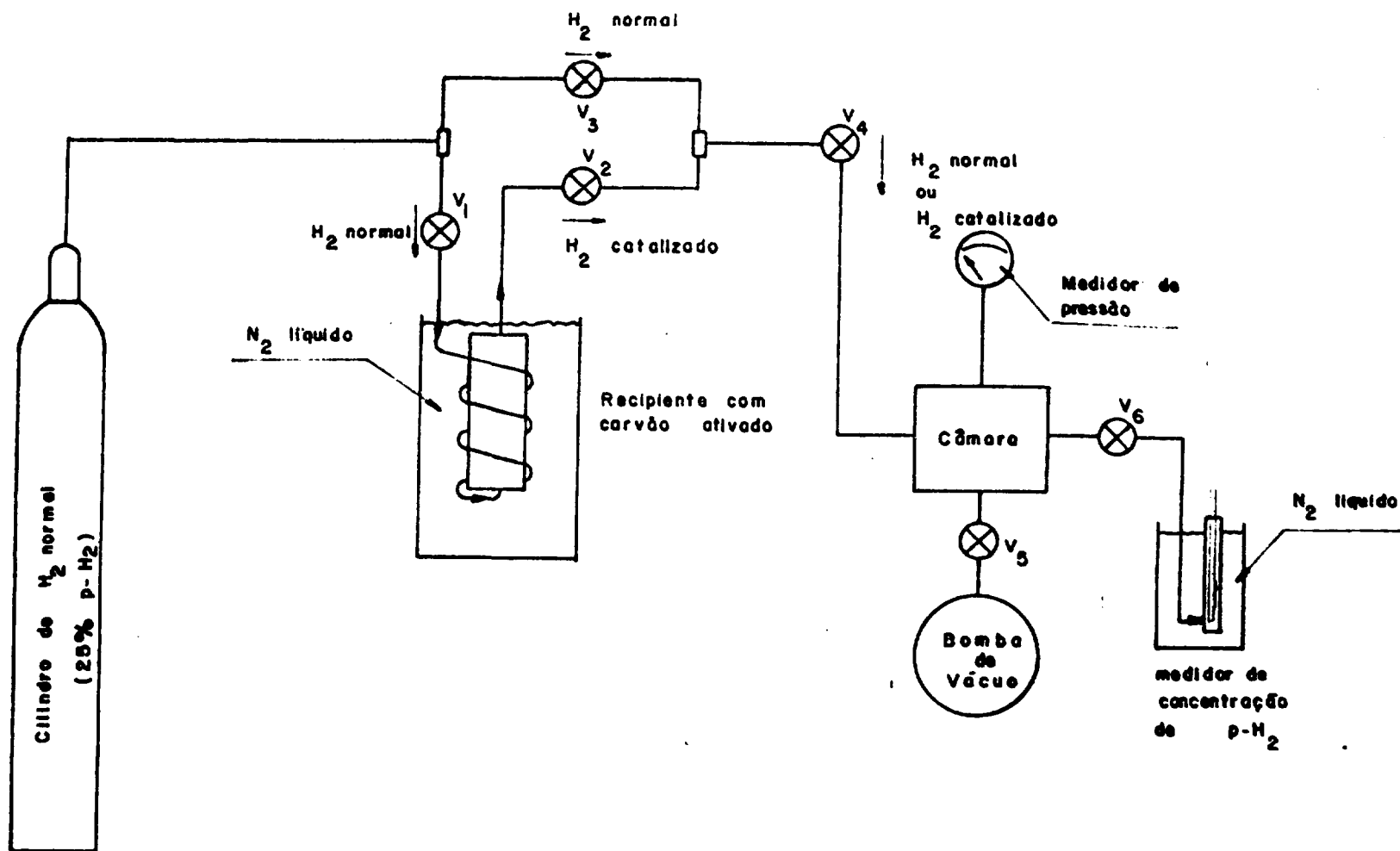


Fig.8 - Esquemática das experiências feitas com o medidor de concentração de $p\text{-H}_2$ e com o catalizador de carvão ativado para a conversão do $o\text{-H}_2$ ao $p\text{-H}_2$. A válvula V_4 é uma válvula agulha controladora do fluxo de entrada do gás na câmara. As válvulas V_1, V_2 e V_3 são usadas para permitir a passagem de H_2 normal e/ou H_2 catalizado. A válvula V_5 é utilizada para permitir ou não a evacuação da câmara. A válvula V_6 permite ou não a admissão de gás no sensor de concentração de $p\text{-H}_2$.