

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 15(3) 121-176 (1973)



índice

- | | |
|---|--|
| M. E. S. F. SILVA
R. I. REED
A. HARVEY
A. ANDERSON | 121 THE TRANSFORMATION OF A SINGLE FOCUSING MASS SPECTROMETER INTO A MASS ANALYSED ION KINETIC ENERGY SPECTROMETER |
| M. T. ROBERT LOPES
M. FILOMENA T. NUNES
M. HELENA F. S. FLORÊNCIO
M. MARGARIDA G. MOTA
M. TEREZA N. FERNANDEZ | 129 HEATS OF HYDROGENATION IN SOLUTION
I — A CALORIMETER FOR SEMIMICRO DETERMINATIONS |
| A. A. S. C. MACHADO | 133 COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO
VI — VALIDADE DO CÁLCULO DE PH POR MEIO DE EQUAÇÕES DE SEGUNDO GRAU: ANÁLISE DE ALGUNS CASOS |
| ALÍRIO RODRIGUES
DANIEL TONDEUR | 141 MODÈLES MATHÉMATIQUES DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS. UNE REVUE CRITIQUE.
I — MODÈLES TYPE CINÉTIQUE CHIMIQUE |
| PHILIP J. GARNER
CLEMENTE PEDRO NUNES | 158 ETHYLENE AMINES PRODUCTION AND USES |
| A. HERCULANO DE CARVALHO | <i>Perspectiva</i>
166 SOBRE A ESCOLHA DE UNIDADES ENERGÉTICAS |
| KURT JACOBSON | <i>Actualidades</i>
170 PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1974 |
| | <i>Noticiário e Informações</i>
172 CHEMPOR 75
172 UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
172 UNIÃO INTERNACIONAL DOS LABORATÓRIOS INDEPENDENTES
173 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
174 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE CORROÇÃO
174 REUNIÕES INTERNACIONAIS
175 PUBLICAÇÕES |
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva
Subsidiada pelo Instituto de Alta Cultura

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Delegado em Lourenço Marques

JORGE VEIGA

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SODA PÓVOA
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
Gráfica Brás Monteirol, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu
Paulo Guilherme

Gravuras, composição e impressão

Capa e arranjo gráfico

Fotografia da capa

Publicação trimestral. Número avulso: 60\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 200\$00
outros países: U.S. \$12.00

THE TRANSFORMATION OF A SINGLE FOCUSING MASS SPECTROMETER INTO A MASS ANALYSED ION KINETIC ENERGY SPECTROMETER (*TRANSFORMAÇÃO DE UM ESPECTRÓMETRO DE MASSA DE FOCAGEM SIMPLES NUM ESPECTRÓMETRO DE MASSA COM ANÁLISE DA ENERGIA CINÉTICA DOS IÕES*).

SILVA, M. E. S. F., REED, R. I., HARVEY, A., ANDERSON, A.
Rev. Port. Quím., **15**, 121 (1973) (em inglês)

Um modelo antigo de espectrómetro de massa de focagem simples foi transformado num Espectrómetro de Massa com Análise da Energia Cinética dos Iões acoplado um sector electrostático a seguir ao sector magnético. São dados detalhes sobre a construção do sector electrostático e são estudadas as capacidades do novo instrumento.

HEATS OF HYDROGENATION IN SOLUTION. I—A CALORIMETER FOR SEMI-MICRO DETERMINATIONS (*CALORES DE HIDROGENAÇÃO EM SOLUÇÃO I—UM CÁLCULO PARA DETERMINAÇÕES EM ESCALA SEMI-MICRO*).

LOPES, M. T. Robert, NUNES, M. FILOMENA T., FLORENCIO, M. Helena F. S., MOTA, M. Margarida G., FERNANDEZ, M. Teresa N.

Rev. Port. Quím., **15**, 129 (1973) (em inglês)

Descreve-se a construção de um calorímetro para medição de calores de hidrogenação catalítica, em solução. Comparam-se os resultados obtidos para os valores de calores de hidrogenação de alguns hidrocarbonetos insaturados com dados existentes. Sugerem-se alguns melhoramentos.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO VI. VALIDADE DO CÁLCULO DE PH POR MEIO DE EQUAÇÕES DE SEGUNDO GRAU: ANÁLISE DE ALGUNS CASOS

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **15**, 133 (1973) (em português)

Analisou-se numericamente a validade de um método para cálculo do pH que consiste em resolver uma das equações do segundo grau formadas da eliminante completa em H_3O^+ por aproveitamento só de três termos consecutivos do polinómio. Apresentam-se diagramas que, em face dos valores numéricos dos parâmetros em cada caso, permitam seleccionar qual das equações de segundo grau deve ser usada em cada um dos sistemas seguintes: ácidos (ou bases) não muito fortes, mono-próticos e dipróticos; ácido e base conjugados; ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas.

MODELES MATHÉMATIQUES DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS—UNE REVUE CRITIQUE. I—MODÉLES TYPE CINÉTIQUE CHIMIQUE (*MODELOS MATEMÁTICOS DAS COLUNAS DE PERMUTA IÓNICA—UMA REVISTA CRÍTICA. I—MODELOS BASEADOS NUMA LEI DE VELOCIDADE «TIPO CINÉTICA QUÍMICA»*).

RODRIGUES, Alírio, TONDEUR, Daniel

Rev. Port. Quím., **15**, 141 (1973) (em francês)

Apresenta-se um ensaio de classificação dos modelos das colunas de percolação baseado em conceitos modernos de Engenharia Química. Mostra-se que os modelos «Tipo cinética química» constituem simplificações ou extensões do modelo de Thomas, que é o «Modelo-Base», deste grupo. Exemplifica-se como utilizar na prática um determinado modelo com vista à obtenção dos parâmetros do mesmo.

ETHYLENE AMINES—PRODUCTION AND USES (*ETILENO AMINAS—PRODUÇÃO E UTILIZAÇÕES*).

GARNER, Philip J., NUNES, Clemente Pedro

Rev. Port. Quím., **15**, 158 (1973) (em inglês)

As etileno aminas (p.e. $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ $n = 1, 2 \dots$) constituem um grupo de poliaminas cuja procura no mercado tem aumentado nos últimos anos. Apresenta-se uma breve resenha das suas utilizações e técnicas de produção industrial.

THE TRANSFORMATION OF A SINGLE FOCUSING MASS SPECTROMETER INTO A MASS ANALYSED ION KINETIC ENERGY SPECTROMETER (*TRANSFORMATION D'UN SPECTROMETRE DE MASSE À FOCALISATION SIMPLE EN UN SPECTROMETRE DE MASSE AVEC ANALYSE DE L'ENERGIE CINÉTIQUE DES IONS*).

SILVA, M. E. S. F., REED, R. I., HARVEY, A., ANDERSON, A.
Rev. Port. Quím., **15**, 121 (1973) (en anglais)

Un modèle ancien de spectromètre de masse à focalisation simple a été transformé en Spectromètre de Masse avec Analyse de l'Energie Cinétique des Ions en mettant un secteur électrostatique après le secteur magnétique. Les détails de la construction de l'appareil sont donnés et les possibilités du nouveau appareil sont étudiées.

HEATS OF HYDROGENATION IN SOLUTION. I — A CALORIMETER FOR SEMI-MICRO DETERMINATIONS (*CHALEURS D'HYDROGENATION EN SOLUTION. — I — CALORIMETRE POUR DETERMINATIONS SEMI-MICRO*).

LOPES, M. T. Robert, NUNES, M. Filomena T., FLORENCIO, M. Helena F. S., MOTA, M. Margarida G., FERNANDEZ, M. Teresa N.
Rev. Port. Quím., **15**, 129 (1973) (en anglais)

La construction d'un calorimètre pour chaleurs d'hydrogenation catalytique en solution est décrite. Les résultats obtenus pour des chaleurs d'hydrogenation de quelques hydrocarbures non-saturés sont comparés avec des données existants. On suggère quelques améliorations.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO VI. VALIDADE DO CÁLCULO DE PH POR MEIO DE EQUAÇÕES DE SEGUNDO GRAU: ANÁLISE DE ALGUNS CASOS (*COMPUTATION DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE EN SOLUTION VI. CALCULE DU PH PAR EQUATIONS DU SECOND DEGRÉ: ÉTUDE DE QUELQUES SYSTEMES*).

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 133 (1973) (en portugais)

Par computation on a démontré qu'il y a une solution suffisamment approximé pour equations quadratiques formées du calcul de H_3O^+ par utilisation des trois premiers termes de l'equation complète.

MODELES MATHÉMATIQUES DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS — UNE REVUE CRITIQUE. I — MODELES TYPE CINÉTIQUE CHIMIQUE

RODRIGUES, Alírio, TONDEUR, Daniel
Rev. Port. Quím., **15**, 141 (1973) (en français)

Un essai de classification des modèles des colonnes de percolation est présenté basé sur des concepts modernes du Génie Chimique. On montre que les modèles du type «Cinétique Chimique» sont des extensions ou des simplifications du modèle de Thomas, qui est le Modèle de Base de ce groupe. Enfin, on présente un exemple de l'utilisation pratique de ces modèles en vue de l'obtention des paramètres de la colonne.

ETHYLENE AMINES — PRODUCTION AND USES (*LES ETHYLÈNE AMINES — PRODUCTION ET UTILIZATIONS*).

GARNER, Philip J., NUNES, Clemente Pedro
Rev. Port. Quím., **15**, 158 (1973) (en anglais)

Les éthylène amines (p.e. $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ $n = 1,2...$) forment une variété de poly-amines dont l'intérêt commercial a augmenté récemment. Une courte description de leurs utilisations et techniques industriels de production est présenté dans cet article.

abstracts

THE TRANSFORMATION OF A SINGLE FOCUSING MASS SPECTROMETER INTO A MASS ANALYSED ION KINETIC ENERGY SPECTROMETER

SILVA, M. E. S. F., REED, R. I. HARVEY, A., ANDERSON, A.
Rev. Port. Quím., **15**, 121 (1973) (in English)

An old single focusing mass spectrometer was transformed into a Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrometer by adding an Electrostatic Sector after the Magnetic Sector. Details of the construction are given and the performance of the instrument is studied.

HEATS OF HYDROGENATION IN SOLUTION. I — A CALORIMETER FOR SEMI-MICRO DETERMINATIONS

LOPES, M. T. Robert, NUNES, M. Filomena T., Florencio, M. Helena F. S. MOTA, M. Margarida G., FERNANDEZ, M. Teresa N.
Rev. Port. Quím., **15** 129 (1973) (in English)

The construction of a calorimeter for measuring heats of catalytic hydrogenation in solution is described. The results obtained for the heats of hydrogenation of some unsaturated hydrocarbons are compared with existing hydrogenation data. Some new improvements are suggested.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO VI. VALIDADE DO CÁLCULO DE PH POR MEIO DE EQUAÇÕES DE SEGUNDO GRAU: ANÁLISE DE ALGUNS CASOS (COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION VI. CALCULATION OF PH USING QUADRATIC EQUATIONS: STUDY OF SOME SYSTEMS).

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 133 (1973) (in Portuguese)

It has been proved by computation that a enough approximate solution of the higher degree equations found in the calculation of H_3O^+ is almost always available as a quadratic solution of three consecutive terms of the complete polinomial equation. Diagrams are presented for the selection of the correct quadratric equation in each of the following systems: weak monoprotic or diprotic acid or base; conjugate acid and base; and non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base.

MODÈLES MATHÉMATIQUES DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS — UNE REVUE CRITIQUE. I — MODÈLES TYPE CINÉTIQUE CHIMIQUE (MATHEMATICAL MODELS OF THE ION EXCHANGE COLUMNS — A CRITICAL REVIEW. I — MODELS BASED ON A RATE LAW OF THE «CHEMICAL KINETIC» TYPE).

RODRIGUES, Alírio, TONDEUR, Daniel
Rev. Port. Quím., **15**, 141 (1973) (in French)

A classification of the percolation column models based on some modern concepts of the «Chemical Kinetic» type are simplifications or extensions of the Thomas model, which is the model of this group. An example of the practical obtention of the parameters of the model is given.

ETHYLENE AMINES — PRODUCTION AND USES

GARNER, Philip J., NUNES, Clement Pedro
Rev. Port. Quím., **15**, 158 (1973) (in English)

Ethylene amines (i.e. $NH_2(CH_2CH_2NH)_nH$ $n = 1,2 \dots$) represent a range of polyamines whose market demand has increased recently. A brief survey of their uses and industrial production techniques is given.

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para
a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR

colheita sã
colheita sem igual...

com

**adubos
e
pesticidas**

de

NITRATOS DE PORTUGAL



SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

DE MONTAGEM FÁCIL
E RÁPIDA
BELAS, LEVES,
ECONÓMICAS,
RESISTENTES



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS * BITS * FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS * FIEIRAS * EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

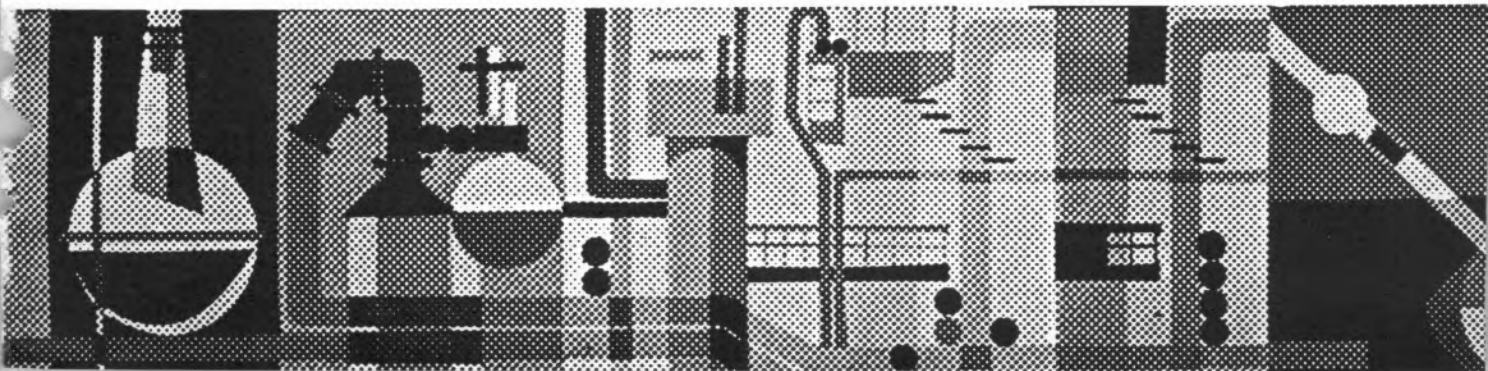
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

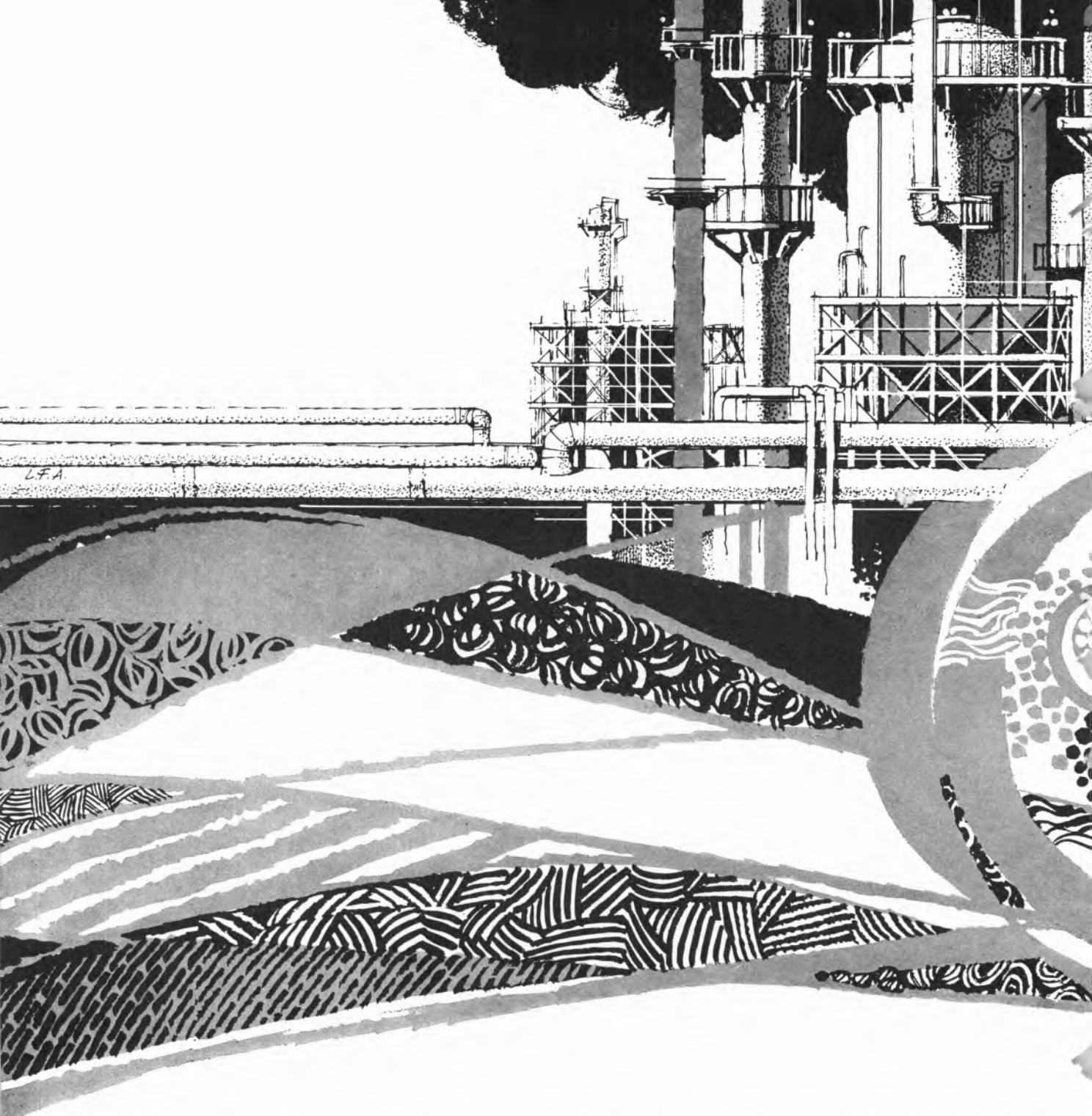
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

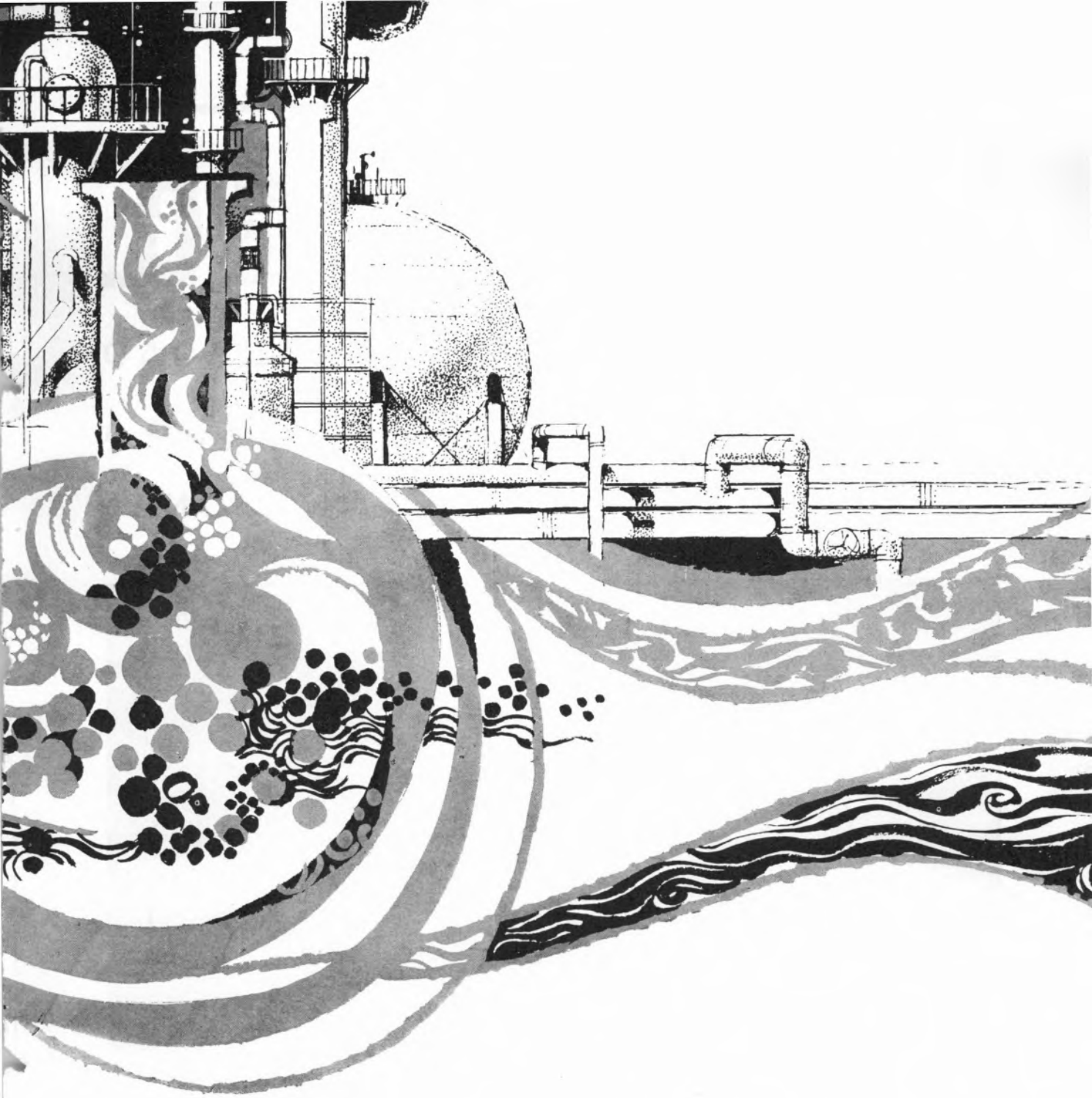
SEDE E FÁBRICAS
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





METANO • ETANO • PROPANO • BUTANO • CARBUR
E NORMAL • GASÓLEO • FUELÓLEO • AMONGÁS • SOLVEN
PETRÓLEO PARA ILUMINAÇÃO • ASFALTOS • ÓLEOS A
ÓLEOS-BASÉ • ÓLEOS DE TURBINAS • E
ANIDRIDO SULFUROSO • ENXO
PARAFI



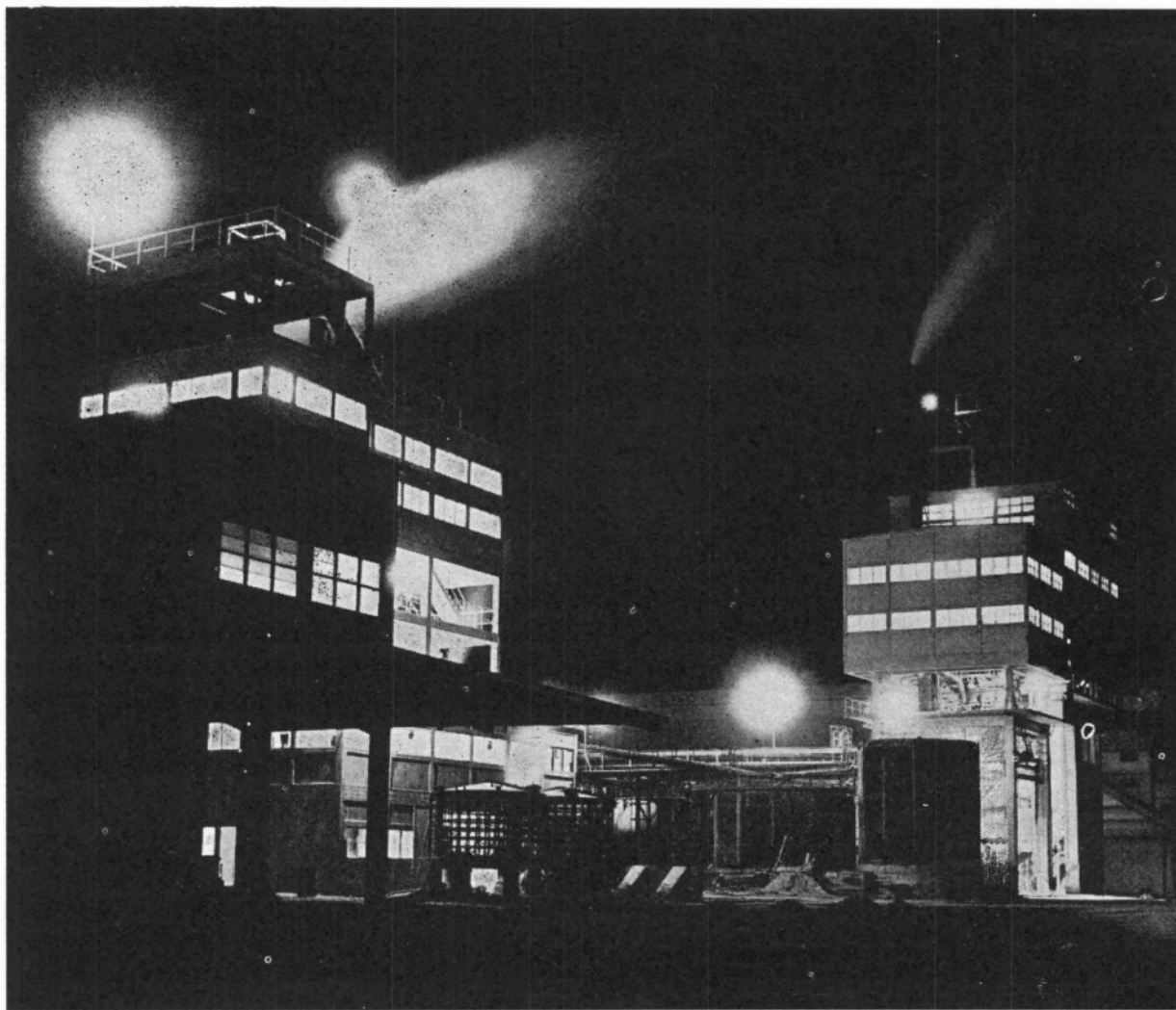
REACTORES • GASOLINAS SUPER
TES • PETRÓLEO PARA MOTORES
CABADOS • ÓLEO, BASE SPINDLE
BRIGHT-STOCK • CYLINDER-STOCK
OFRES • MASSAS LUBRIFICANTES
NA REFINADA • PARAFINA CRUA

sacor



"SAPEÇ."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



M. E. S. F. SILVA⁽¹⁾

R. I. REED

A. HARVEY

A. ANDERSON

Chemistry Department
University of Glasgow
Glasgow G128QQ
Scotland



THE TRANSFORMATION OF A SINGLE FOCUSING MASS SPECTROMETER INTO A MASS ANALYSED ION KINETIC ENERGY SPECTROMETER⁽²⁾

An old single focusing mass spectrometer was transformed into a Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrometer by adding an Electrostatic Sector after the Magnetic Sector. Details of the construction are given and the performance of the instrument is studied.

1 — INTRODUCTION

The interest in the kinetic energy of ions formed by electron impact in a mass spectrometer has been sustained for over a quarter of a century. Many methods are available and have been exploited from time to time, leading to the study of ions with high kinetic energy which were first detected by making negative the ion repeller in the source (1). Other methods include the analysis of peak shape (2, 3) and of the change in relative ion intensities with modifications of the accelerating voltage (4), which also influences the width of the beam at the collector (5).

The change in relative ion intensities with the voltage of the ion repeller has been investigated (6) and a study was made of the shapes and positions of ions with and without kinetic energy selected using the accelerating voltage and scanned by an auxiliary magnetic field (7). The metastable suppressor placed between the magnet and the collector has been used for the same purpose (8-12). Some authors have employed deflecting plates immediately after the source (6, 13, 14). Electrostatic sectors were used both before (15) and after (16) mass analysis. Further, the kinetic energy of ions has also been studied using instruments based upon different principles such as the trochoidal path (17), the coincidence time of flight (18) and the time of flight (19) spectrometer. BEYNON (20) and his group have also started a series of investigations involving the relationship between the width of the metastable peak and the kinetic energy of the fragment ion, a method since then widely applied (21). In this case the excess kinetic energy measured corresponds to metastable transitions and as is to be expected (22), is smaller than for ions formed inside the ion source.

In the instrument here described the electrostatic sector was constructed to follow the magnetic sector, this geometry allowing the determination of the kinetic energy of the ions after mass analysis and also the study of the metastable transitions corresponding to each group of ions of a known

(1) Present address: Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa, Complexo Interdisciplinar do I. A. C., Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal.

(2) This work is part of a Ph. D. thesis presented by M. E. S. F. Silva to the University of Glasgow, U. K.

mass-to-charge ratio. Instruments with this geometry have been built previously to study ion molecule reactions (16) and to improve the resolving power of a mass spectrometer (23) by reducing the number of scattered particles reaching the collector. Recently four papers (24-27) have been published reporting results obtained using alike sequence of sectors.

2 — DETERMINATION OF THE GEOMETRIC CHARACTERISTICS OF THE ELECTROSTATIC SECTOR

The basic instrument to which the electrostatic sector was to be attached was an MS2 (28) (Metropolitan-Vickers no. 11) single focusing 90° magnetic sector mass spectrometer. From the original instrument the Nier type source, the tube and the magnet were kept unchanged, the 2 kV circuit was replaced by a highly stabilized commercially available power supply (1) and all the other circuits were new solid state circuits manufactured in the workshops of the Department. The position of the defining slit of the collector of the MS2 was taken as the source of ions proceeding to the electrostatic sector.

To choose the dimensions of the electrostatic sector, the calculations made by H. EWALD and H. LIEBL (29, 30, 31, 32) for a toroidal sector were followed.

As the energy resolution $E/\Delta E$ of the electrostatic sector is proportional to the velocity dispersion coefficient a study was made of the variation of this factor with the geometric characteristic of the torus considering the limited space available to place the sector in the apparatus. The torus being the surface generated by a circumference of radius R_e turning around an axis z at a distance a_e from the centre of the circumference, for $a_e = R_e$ the surface generated will be a sphere while for $R_e \rightarrow \infty$ it will be a cylinder. From the calculations made it proved convenient to build a spherical sector which has a high velocity dispersion coefficient with the additional advantage of focusing both in the radial and axial direction.

The spherical sector is defined by the radius a_e and by the angle \varnothing_e of deflection in a cylindrical system of coordinates r, \varnothing, z , z being in this case an axis containing a diameter of the sphere. It is also useful to define two other systems of cartesian coordinates with origin in the points $r = a_e, \varnothing = 0, z = 0$ and $r = a_e, \varnothing = \varnothing_e, z = 0$, where the z direction is

parallel to the axis z of the sector and the y direction is in each of the two points the direction of the radius a_e of the sector.

A spherical sector has to satisfy the following lens equation:

$$(l_r' - g_r)(l_r'' - g_r) = f_r^2$$

where g_r is the distance of the object or image focal points from the corresponding sector boundary and is equal to $a_e \cot \varnothing_e$; f_r , focal length of the spherical electrostatic lens is equal to

$$\frac{a_e}{\sin \varnothing_e};$$

l_r' is the distance from the object to the respective sector boundary and l_r'' from the other boundary to the image.

The amplification (32) was made unity which corresponds to a symmetrical sector, that is, $l_r' = l_r''$. The chosen sector (fig. 1) is a 60° of arc sector and has a radius of 152.40 mm, $l_r' = l_r'' = 264.0$ mm. The distance between the two concentric spherical plates was set at 22.86 mm. This value was fixed considering the accuracy required in the construction, which has to be better than 1 in 1000 to permit a resolution of this order (2). The plates have radii of respectively 140.97 mm for the concave and 163.83 mm for the convex plate.

One ion entering the sector in the plane $z = 0$ and describing an orbit of radius a_e is submitted to a centripetal force (31) given by

$$\frac{M_0 v_0^2}{a_e} = -eE_0$$

where M_0 is the mass of the ion, v_0 its velocity, e its electrical charge and E_0 the intensity of the radial electrostatic field, between the plates for a radius a_e . The intensity of the field is given by

$$E_0 = -\frac{\Delta V}{2b}$$

where V is the potential difference between the plates

(1) Oltronix 2.5-10 HR.

(2) The sector was machined in non-magnetic stainless steel by Carrick Precision Tools, Stewarton, Scotland.

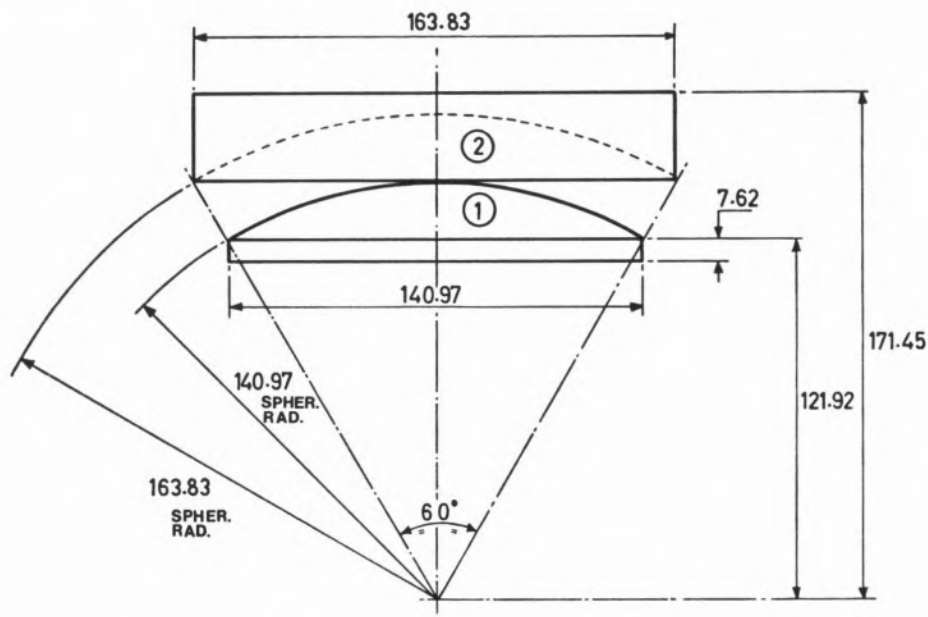


Fig. 1
Dimensions of the electrostatic sector plates.

and 2b the gap between the plates. For the chosen sector, ions with 2keV kinetic energy are focused for a voltage difference of 600 V between the plates, that is + 300 V to the concave plate and - 300 V to the convex.

As the field applied to the sector plates will not cut off abruptly at their boundaries, the analyser will in fact operate over rather more than 60° of arc. The effect of the fringing field was calculated approximately using Herzog's expression (33) for plane plates. Thin, grounded plates are placed near the field boundaries (34) to compress the fringing field region. The final adjustment to focus the beam was made experimentally by moving the two bellows (fig. 2) which are situated between the magnetic and electrostatic sectors, and the electrostatic sector and final collector.

The fringing field only shifts the focusing point so it was appropriate to calculate the second order aberrations of the image neglecting the fringing field. The increase in the width of the image and corresponding decrease of the energy resolution due to second order effects were deduced from the expression for the path of the beam after the electrostatic sector as determined by EWALD and LIEBL (31). This also allowed the calculation of the maximum possible dimensions of the slits permitting to obtain the desired resolution.

Two groups of ions, entering the sector with different velocities will be distinguishable if the images they form can be separated. Half the size of the image is equal to the sum of half the width of the entrance slit, because the amplification is unity, plus the second order aberrations together with half the width of the collector slit, as the collection was made electrically (28).

To reduce the second order aberrations the entrance and exit angles of the ionic beam are made quite small by using the Herzog plates simultaneously as limiting slits. The spherical sector has focusing properties for one point only, so all the diaphragms

imum possible dimensions of the slits permitting to obtain the desired resolution.

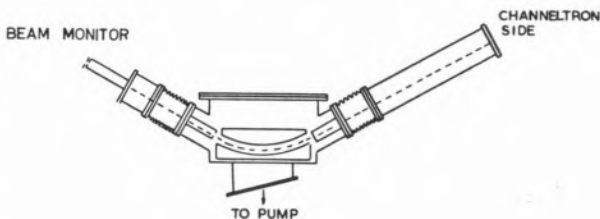


Fig. 2
Sector assembly.

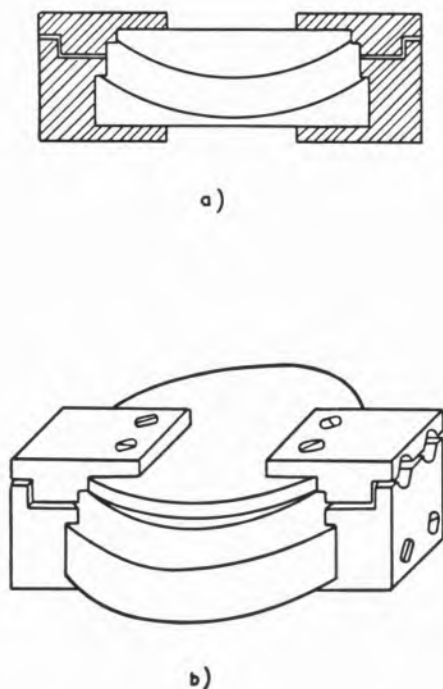


Fig. 3

Plates assembly: a) vertical section; b) perspective.

defining the path of the beams should have circular holes instead of slits. However to facilitate the detection of the beam as well as the initial setting up, slits have been used, their dimension in the z direction being reduced by means of another diaphragm. It would be easier to use adjustable slits but they were not available.

The use of rectangular slits makes the second order aberration in the y direction of the same order of magnitude of the image itself. The resolution in energy, theoretically calculated, is of the order of 0.8 in 10^3 and although this value could be improved by further reducing the second order aberrations it is within the limits of precision set in construction.

3 — ASSEMBLY OF THE INSTRUMENT

The two spherical plates are supported in position with pyrophyllite parts machined to size and heat treated to get mechanical strength. Between the pyrophyllite parts, attached to the top and bottom plates (fig. 3) are placed small brass rods to define

the spacing. In spite of a slight contraction of the pyrophyllite due to heat treatment the distance between the two plates has an error of less than 0.025mm as measured by a surface micrometer. The whole assembly is enclosed in a brass box, through which the potentials are applied by means of ceramic to metal seals (1).

The adjustment bellows are attached to each side of the box. They have the maximum length advised by the manufacturer (2), that is a length equal to the diameter. The length of the bellows was measured under vacuum before deciding the length of the rigid parts. A coarse adjustment is made by moving the box assembly relative to the handy angle structure while a fine adjustment is made by means of small angular movements obtained with the bellows. Fig 2 shows the box containing the sector, with mechanical connections. The base of the box makes an angle of 15° with the horizontal to permit the connection to the mass spectrometer.

Fig. 4 is the complete diagram of the instrument after assembling.

Besides the two vacuum systems of the original mass spectrometer a third vacuum system is used, formed by a rotary and a diffusion pump and a liquid nitrogen trap, this one being placed directly under the brass box. The pressure in the tube and sector varies from 0.267×10^{-3} Newton per square meter (2×10^{-6} Torr) to 1.3×10^{-3} Newton per square meter (1×10^{-5} Torr). The limitation in the vacuum obtained is due to the use of pyrophyllite and brass parts.

Two collectors are used, one of them monitoring the beam going into the electrostatic sector. The top plate of this collector is held at -72 V and has a slit 1 mm wide which limits the beam reaching the collecting plate and sets the resolution obtained here at a very low value. This plate also repels secondary electrons produced at the surface of the slit preventing them from reaching the collector. The next plate with a slit width of 0.20 mm defines the beam which goes to the electrostatic sector. This plate has the same position that was occupied by the defining slit of the Faraday collector in the conven-

(1) Supplied by 20th Century Electronics Ltd., King Henry's Drive, New Addington Croydon, Surrey, U. K.

(2) Supplied by United Flexible Metallic Tubing Co. Ltd., South Street, Ponders End, Enfield, Middlesex, U. K.

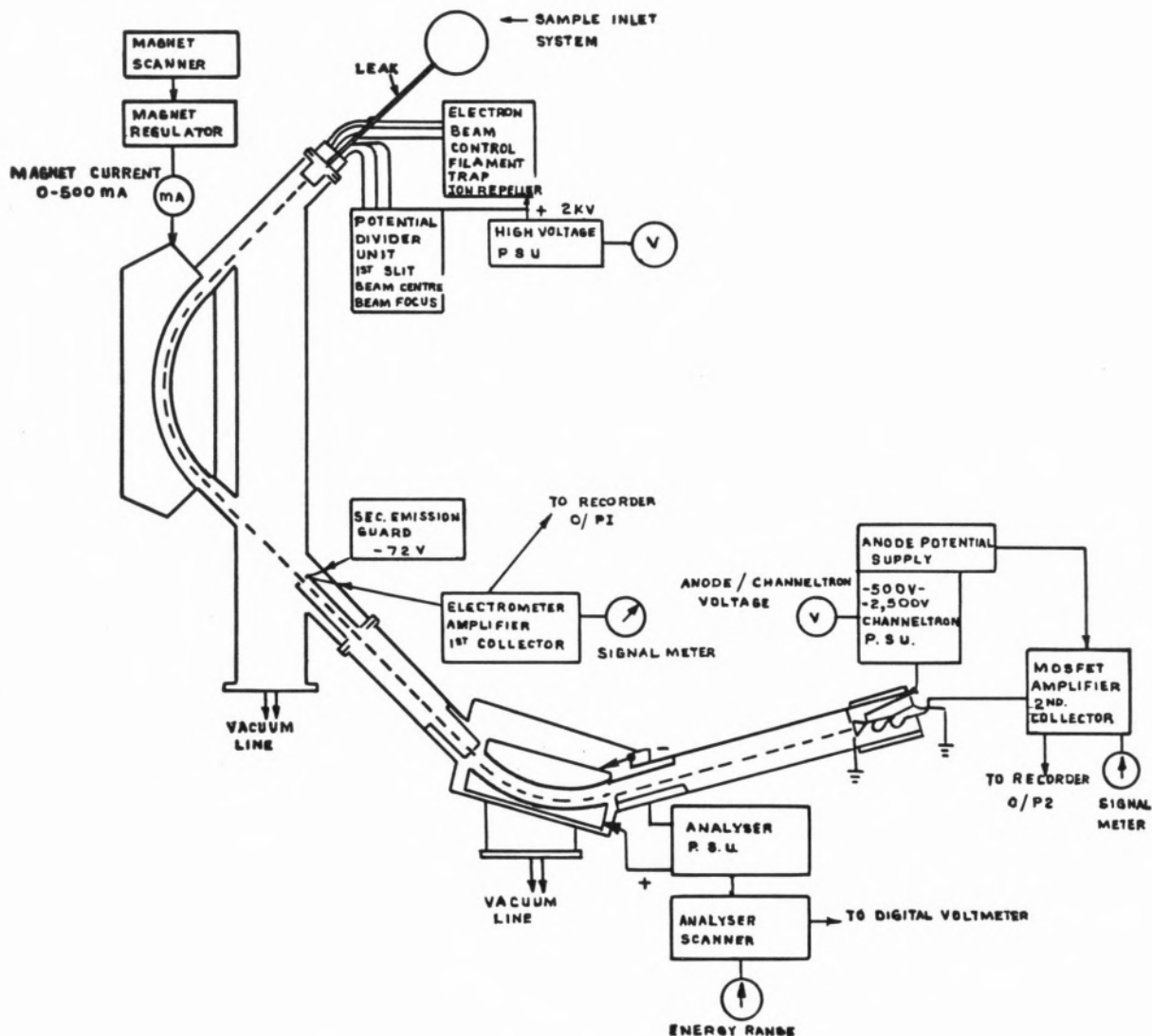


Fig. 4

Complete diagram of the Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrometer.

tional MS2. All the ions passing through the 1 mm slit, but not through the 0.20 mm one are received on this plate which is connected to an electrometer amplifier. The momentum resolution

$$\frac{mv}{\Delta mv}$$

obtained in this collector is smaller than the resolution for the beam entering the electrostatic sector which was of the order of 150. A third plate cuts

the dimension of the beam in the z direction to reduce the second order aberrations.

The end collector was a channel electron multiplier⁽¹⁾. The «channeltron» assembly is represented in fig. 5. Once this assembly is attached to the system, the top plate (with a 0.02 mm slit) is situated at the image forming distance (1_r) from the electrostatic sector plates. The «channeltron» itself was fixed with the cone about one millimetre away from the

(1) Mullard type B419AL No. 456.

plate. It was supported and simultaneously insulated from the two brass pillars by means of two teflon bands. In front of the opening of the positive end a small trap was also held in place. Electronic units supplied both the high voltage, which could be varied between -500 V and $-2,500$ V, to the «channeltron» and the voltage of $+50$ V to the trap. The «channeltron» was used in the continuous current mode. The signal entering into the «channeltron» was very high particularly during the setting up of the instrument which had to be done using wide slits. The intensity of the signal made the «channeltron» to start losing gain (35) after a relatively short time. This and mass discrimination against the lower masses (36) led to its replacement by a conventional electron multiplier.

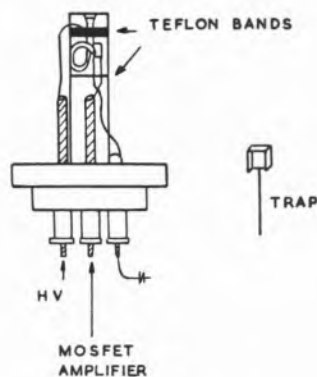


Fig. 5
«Channeltron» assembly.

A power unit provides -300 V to the upper plate and $+300$ V to the lower plate of the electrostatic sector. There is also provision for a small correcting voltage. The voltages are stable to ± 0.25 V and focusing has always been obtained with the difference between the absolute values of the potentials in the plates lower than this. The ± 300 V can be scanned simultaneously, changing the voltage in both plates by the same amount but in opposite directions. The range of the scan can be varied from zero (fixed voltage) to three hundred volts. When convenient this scan is made automatically.

Both the ion accelerating voltage (~ 2 kV) and the voltages of the plates of the electrostatic sector are measured with a Solartron digital voltmeter which has a precision of ± 0.25 V in all its ranges up to 1000 V. A shunt is used to measure the 2000 V.

Usually only the voltage of one of the plates is measured.

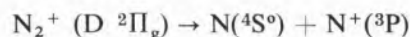
The signals from the two collectors are recorded either upon a Tektronix storage oscilloscope or a Watanabe multirecorder.

4 — APPLICATIONS

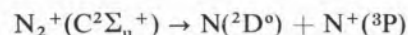
So far the work done with the instrument has been intended mainly to check its performance.

The resolution in energy is of the order of 1 in 2000 volts. It is limited mainly by the energy spread in the ion beam and may be improved by redesigning the source, modifying the slits or both.

This resolution permits the detection, for peak 14 of Nitrogen, of two groups of ions with respectively 1 eV and 3.5 eV of excess kinetic energy superimposed on a group of ions with a Gaussian distribution of energy. These ions have been previously detected (37-39). The group of ions with thermal energy only corresponds to the decomposition (39):



From the potential energy curves, and considering the translational energy of the ions, the ion with 1 eV was assigned to the process (39):



while the ion with 3.5 eV was attributed to the coulombic repulsion of the two N^+ ions resulting from the decomposition of N_2^{2+} in a low lying state (40). After setting the mass spectrometer to detect an ion of a predetermined mass to charge ratio, lowering the potential difference of the plates of the electrostatic sector, all metastable transitions, occurring in the field free region between the beam monitor and the electrostatic sector, are easily observed. This technique called direct analysis of daughter ions (DADI) (24, 25) permitted the detection of the metastable transition of N_2^+ giving N^+ (41, 42) and of all the metastable transitions of methane (43, 44) and methanol (45, 46) reported in the literature.

A further application consists in the determination of the kinetic energy released in the metastable transition by measuring the width of the corre-

sponding peak (20, 21). For this geometry (47) and for the fields used (2000 volts in the accelerating field and ± 300 volts in the electrostatic sector plates for the stable ions) the peak width is given by

$$d(\text{volts}) = 26.83 \sqrt{\frac{m_2(m_1 - m_2)}{m_1}} \sqrt{T}$$

where m_1 is the mass of the metastable ion, m_2 the mass of the resulting fragment ion and T is the kinetic energy released. As can be seen the energy released in the center of mass of the ion is greatly amplified in this system of measurement. However due to the loss of sensitivity of the «channeltron» no quantitative results have been obtained yet.

ACKNOWLEDGMENTS

One of us (M. E. S. F. Silva) is indebted to Comissão de Estudos de Energia Nuclear and Instituto de Alta Cultura of Lisbon, Portugal, for financial support during this study.

BIBLIOGRAPHY

- Bleakney, W., *Phys. Rev.*, **35**, 1180 (1930).
- Hagstrum, H. D. and Tate, J. T., *Phys. Rev.*, **59**, 354 (1941).
- Waldron, J. D., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 102 (1954).
- Washburn, H. W. and Berry, C. E., *Phys. Rev.*, **70**, 559 (1946).
- McDowell, C. A. and Warren, J. W., *Discussions Faraday Soc.*, **10**, 53 (1951).
- Taubert, R., in «Advances in Mass Spectrometry», Ed. J. D. Waldron, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1959, p. 489.
- Lagergren, C. R., *Phys. Rev.*, **96**, 823 (1954).
- Hipple, J. A., Fox, R. E. and Condon, E. U., *Phys. Rev.*, **69**, 347 (1946).
- Hagstrum, H. D., *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 185 (1951).
- Mohler, F. L., Dibeler, V. H. and Reese, R. M., *J. Chem. Phys.*, **22**, 394 (1954).
- Kandel, R. J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1496 (1954).
- Tsuchiya, T., *J. Chem. Phys.*, **36**, 568 (1962).
- Berry, C. E., *Phys. Rev.*, **78**, 597 (1950).
- Reese, R. M. and Hipple, J. A., *Phys. Rev.*, **75**, 1332 (1949).
- Morrison, J. D. and Stanton, H. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 9 (1958); Stanton, H. E., *J. Chem. Phys.*, **30**, 1116 (1959); Monahan, J. E. and Stanton, H. E., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2654 (1962); Monahan, J. E. and Stanton, H. E., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3694 (1964).
- White, F. A., Rourke, F. M. and Sheffield, J. C., *Appl. Spectroscopy*, **12**, 46 (1958); Rourke, F. M., Sheffield, J. C., Davies, W. D. and White, F. A., *J. Chem. Phys.*, **31**, 193 (1959).
- Bleakney, W. and Hipple, J. A., *Phys. Rev.*, **53**, 521 (1938).
- McCulloh, K. E., Sharp, T. E. and Rosenstock, H. M., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3501 (1965).
- Franklin, J. L., Hierl, P. M. and Whan, D. A., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3148 (1967).
- Beynon, J. H., Saunders, R. A. and Williams, A. E., *Z. Naturforsch.*, **20a**, 180 (1965); Beynon, J. H. and Fontaine, A. E., *Z. Naturforsch.*, **22a**, 334 (1967).
- Higgins, W. and Jennings, K. R., *Chem. Comm.*, 99 (1965); Flowers, M. C., *Chem. Comm.*, 235 (1965); Shannon, T. W., McLafferty, F. W. and McKinney, C. R., *Chem. Comm.*, 478 (1966).
- Jones, E. G., Beynon, J. H. and Cooks, R. G., *J. Chem. Phys.*, **57**, 2652 (1972).
- Gal', R. N., *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **14**, 263 (1969).
- Löhle, U. and Öttringer, Ch., «17th Ann. Conf. Mass Spectrometry Allied Topics», Dallas, 1969, paper N-29; Löhle, U. and Öttringer, Ch., *J. Chem. Phys.*, **51**, 3097 (1969).
- Maurer, K. H., Brunée, Kappus, G., Habfast, K., Schröder, U. and Schulze, P., «19th Ann. Conf. Mass Spect. Allied Topics», Atlanta, 1971, paper K-9.
- Wacks, T., Bente III, P. F. and McLafferty, F. W., *Intern. J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **9**, 333 (1972).
- Beynon, J. H., Amy, J. W., Ridley, T. and Baitinger, W. E., «Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spect.», Cleveland, 1973, No. 239, p. 146; Beynon, J. H., Amy, J. W., Ridley, T., Baitinger, W. E. and Cooks, R. G., «Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spect.», Cleveland, 1973, No. 240, p. 146.
- Bleas, J. and Mettrick, A. K., «Proc. XIth Intern. Congr. Pure Appl. Chem.», London, 1947, Vol. 1, p. 333.
- Ewald, H. and Liebl, H., *Z. Naturforsch.*, **10a**, 872 (1955).
- «Mass Spectrometry», Ed. C. A. McDowell, McGraw-Hill Book Company Inc., London, 1963, p. 216 et seq.

31. Ewald, H. and Liebl, H., *Z. Naturforsch.*, **12a**, 28 (1957);
Ewald, H. and Liebl, H., *Z. Naturforsch.*, **14a**, 588 (1959).
32. Ewald, H. and Liebl, H., *Z. Naturforsch.*, **14a**, 129 (1959).
33. Herzog, R., *Z. Physik*, **97**, 596 (1935).
34. Wollnick, H. and Ewald, H., *Nucl. Instr. Methods*, **36**, 93 (1965).
35. Evans, D. S., *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 375 (1965).
36. Potter, W. E. and Mauersberger, K., *Rev. Sci. Instr.*, **43**, 1327 (1972).
37. Tate, J. T. and Lozier, W. W., *Phys. Rev.*, **39**, 254 (1932).
38. Osberghaus, O. and Taubert, R., *Angew. Chem.*, **63**, 287 (1951).
39. Hierl, P. M. and Franklin, J. L., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3154 (1967).
40. McCulloh, K. E. and Rosenstock, H. M., «16th Ann. Conf. Mass Spectrometry Allied Topics», Pittsburgh, 1968, p. 58.
41. Tikhomirov, M. V., Komarov, V. N. and Tunitskii, N. N., *Z. Fiz. Khim.*, **38**, 955 (1964).
42. a) Newton, A. S. and Sciamanna, A. F., *J. Chem. Phys.*, **50**, 4868 (1969).
b) Wankenne, H. and Momigny, J., *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 132 (1969).
43. a) Melton, C. E. and Rosenstock, H. M., *J. Chem. Phys.*, **26**, 568 (1957).
b) Dibeler, V. H. and Rosenstock, H. M., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1326 (1963).
44. Öttinger, Ch., *Z. Naturforsch.*, **20a**, 1232 (1965).
45. Beynon, J. H., Fontaine, A. E. and Lester, G. R., *Intern. J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **1**, 1 (1968).
46. Lifshitz, C., Shapiro, M. and Sternberg, R., *Israel J. Chem.*, **7**, 391 (1969).
47. Jones, E. G., Bauman, L. E., Beynon, J. H. and Cooks, R. G., *Org. Mass Spectrometry*, **7**, 185 (1973).

Received 26. March. 1974.

RESUMO

Um modelo antigo de espectrómetro de massa de focagem simples foi transformado num Espectrómetro de Massa com Análise da Energia Cinética dos Iões acoplando um sector electrostático a seguir ao sector magnético. São dados detalhes sobre a construção do sector electrostático e são estudadas as capacidades do novo instrumento.

M. T. ROBERT LOPES

M. FILOMENA T. NUNES

M. HELENA F. S. FLORÊNCIO

M. MARGARIDA G. MOTA

M. TEREZA N. FERNANDEZ

Laboratório de Química
Faculdade de Ciências
Lisboa-2

e

Complexo Interdisciplinar do I. A. C.
Instituto Superior Técnico
Lisboa-1



HEATS OF HYDROGENATION IN SOLUTION

I—A calorimeter for semimicro determinations

The construction of a calorimeter for measuring heats of catalytic hydrogenation in solution is described. The results obtained for the heats of hydrogenation of some unsaturated hydrocarbons are compared with existing hydrogenation data. Some new improvements are suggested.

1 — INTRODUCTION

Recently, it has been enhanced (1, 2) the importance of the measurement of hydrogenation enthalpies concerning organic molecules. Indeed, it is of great theoretical interest to estimate quantitatively the relative stabilities of the molecules. The hydrogenation method enables the evaluation (3) of effects of steric interaction and conclusions on conformational analysis, can be drawn (4). The prediction of the total energy of the molecule using *ab initio* molecular orbital, calculations requires (5) that the energies of bond separation products are known experimentally if not theoretically in the case of a large number of organic molecules to which the process of complete hydrogenation is separated into two steps: bond separation reaction and complete hydrogenation reaction. Effects of configuration or strain (6) in sets of molecules of the same type, as well as, resonance energies (7), can be also evaluated from the thermochemical data. Many of these conclusions can be further tested by spectroscopic methods and related with spectroscopic data.

The important reasons mentioned above and the fact that in many cases it is of the most interest to determine thermochemical data from very small amounts of organic compounds led us to construct a calorimeter that could afford reproducible and accurate results in such cases. The device is of a previous design (2) with some modifications we found to be necessary in order it could be operative.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — APPARATUS

The calorimeter consists of a reaction vessel immersed in a water bath within a cylindrical glass tub as shown in fig. 1a. The reaction vessel is a cylindrical glass flask of about 120 c.c. capacity whose top is tightly closed with a rubber stopper. Through the rubber stopper are fixed two glass tubes and a hypodermic needle. The longer glass tube (5 mm diameter) holds the thermistor which is immersed in parafin oil (low heat capacity) the shorter tube (10 mm diameter) is the guide tube for sample insertion and its bottom has been adapted with

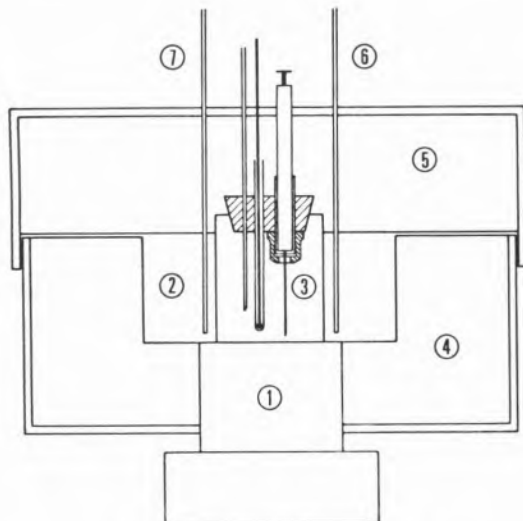


Fig. 1a—Schematic diagram of apparatus assembly:
1—Magnetic stirrer; 2—Water bath;
3—Reaction vessel; 4—Insulating box;
5—Lid of the insulating box; 6-7—Thermometers

a rubber cap having a hole in the middle. A gasliq cromatography insertion sample rubber is well adjusted over the hole inside the cap as shown in fig. 1b. The admittance of known quantities of samples is made by means of a hypodermic micro-syringe which descends until the level of the rubber cap. By this way the sample is admitted very close to the liquid phase and so the flying about or splashing off on the walls is avoided. The fixed hypodermic needle constitutes the hydrogen inlet and its top is connected through a Luer joint to the hydrogen line. The connection Luer joint and tubing had to be cemented with a special glue (Dow Corning) so that any leak could be avoided.

A metallic frame was placed on the top of the reaction vessel holding simultaneously the rubber stopper and the rim of the reaction vessel to prevent the going out of the rubber stopper when the pressure inside the reaction vessel is about two atmosferes.

In the water bath surrounding the reaction vessel there are a glass rod stirrer and two thermometers, one of them is a Beckmann Thermometer previously calibrated. The cylindrical glass tub has 14 cm diameter. The temperature of the water bath can be controled at 20 ± 0.01 °C.

The whole system, reaction vessel and water bath, is enclosed in an insulating box with very thick walls of about 6 cm (fig. 1a). The middle of the bottom of the box is opened so that a magnetic stirrer

can be fitted. To this box is adjusted a lid with about the same height as the box and the same thickness of the walls. Through the lid three holes were made in the direction of the reaction vessel and three holes were made in the direction of the water bath in such a way that the whole system was completely insulated once they were fulfilled with the corresponding solids parts (glass rod stirrer, thermometer, hydrogen line tubing, thermistor wires, microsyringe or a corresponding insulating material). The insulating material used was sferovite, being the whole external surface covered with hydraulic prensed pasteboard. This box was in a temperature controlled room (20 ± 1 °C).

Temperature changes in the reaction vessel were detected by means of a thermistor.

We used a thermistor as the unknown arm of a Wheatstone bridge (Lionmount Type BW6) and temperature changes translated into resistance

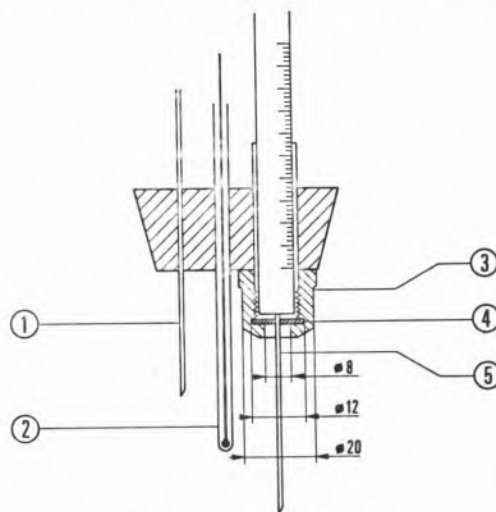


Fig. 1b—Detail of fig. 1a:
1—Hypodermic needle; 2—Thermistor; 3—Rubber cap;
4—Insertion sample rubber; 5—Microsyringe needle

changes were read by the deflection of a lightspot galvanometer (Kipp Type AL3). A transistat was used as a power unit D.C. and the potential across the bridge was about 6 Volt kept constant within ± 0.05 V. The Wheatstone bridge has an accuracy of ± 0.1 %. The hydrogen line is represented schematically in fig. 2. We used a Hopkins Head to prevent the coming out of vapours of glacial acetic acid to the hydrogen line during the evacuation of the system by a rotary pump.

2.2 — REAGENTS

- Solvent: Glacial acetic acid (RPE).
- Catalyst: palladium on activated carbon 5 % Pd (Fluka AG, Buchs SG).

Samples to be hydrogenated:

- 1-Hexene (Schuchardt München);
- 1-Octene (Schuchardt München);
- Cyclohexene (Schuchardt München);
- d-Limonene (Schuchardt München);
- 2,3-dimethyl-2-pentene (K & K Laboratories Inc.);
- Myrcene (K & K Laboratories Inc.).

The purity of the samples was tested by gas liquid chromatography and by mass spectrometry.

2.3 — PROCEDURE

The electrical Wheatstone bridge circuitry is switched on immediately after solvent (50 ml) and catalyst (0.5 g) are introduced in the reaction vessel which is then placed in the water bath and the whole system is closed adjusting the lid to the insulating box. Reaction vessel and hydrogen line are evacuated until a pressure of a few mm Hg is reached. The pressure is measured with a manometer of mercury with one of the arms opened to the atmosphere (see Fig. 2). Current is then allowed to pass through the Wheatstone bridge which is balanced to zero galvanometer deflection. The magnetic stirrer circuitry is switched on and to avoid fluctuation due to the mains a stabilizer has been introduced so that a uniform rate of stirring was produced. Hydrogen goes into the reaction vessel until a pressure of about 2 atmospheres is reached. Then the reaction vessel is flushed several times with hydrogen and finally filled to a pressure of two atmospheres which is kept constant during the experiment. After a few minutes, Wheatstone bridge has to be balanced again because heat of reduction is developed due to reduction of the catalyst. At this point readings every 30 seconds of galvanometer deflections are recorded and a base line can be established. A microvolume of sample less than 50 μ l is then inserted by the

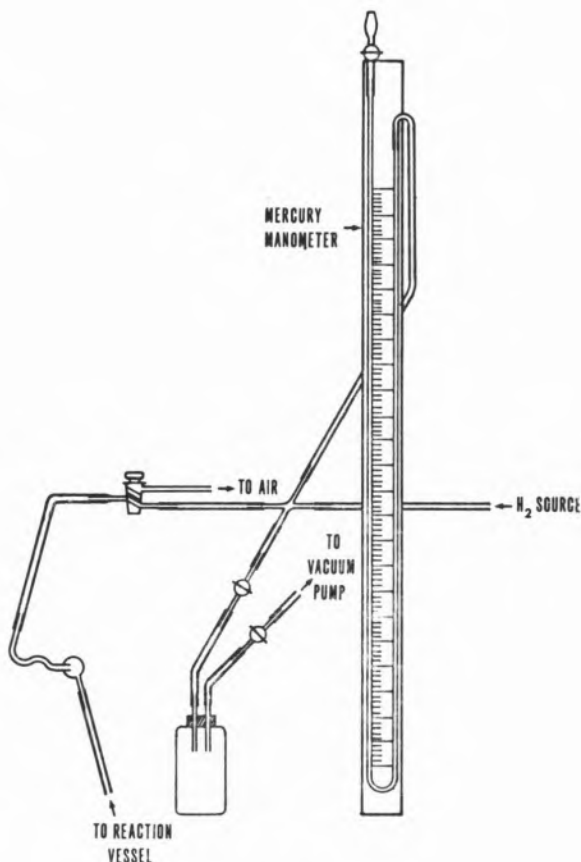


Fig. 2

hypodermic syringe (100 μ l volume type Hamilton) and the galvanometer readings every 30 seconds continue being recorded even after reaction is over. Time of reaction is very short less than one minute. The whole time for one experiment is around ten, twelve minutes from the beginning of the establishment of the base line. A second experiment with a same sample is run after initial thermal conditions are re-established. This can be done changing equal volumes of cooled water with warmed water, after having stopped the stirrer. In this way six or seven experiments can be carried out having good reproducibility. Independent experiments were also done so that complete hydrogenation could be tested. Bromine water with a known calculated concentration was added to the solution once the experiment was over. About twenty experiments were made for most of the compounds including three independent experiments for each one. The calibration of the apparatus was done using 1-hexene as a calorimetric standard. About thirty

five experiments including five independent experiments were effectuated. Considering the proportionality between galvanometer deflection per millimole and heat evolved during reaction, heat of hydrogenation can be determined (2) assuming the value of 30.3 kcal/mole for the heat of hydrogenation of 1-hexene.

To obtain final results for heats of hydrogenation, ΔH , the value of galvanometer deflection corresponding to the variation of temperature due to the heat evolved during the hydrogenation reaction is obtained by a graphical method (8).

We made the extrapolation of the linear equation corresponding to the initial and final periods. The straight lines were obtained by least squares method.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The final computed results of these experiments are average values and are given in the table I together with the corresponding average deviation from the mean. None of these results is corrected for heat of solution so in the following discussion this has to be accounted for.

Comparing the results obtained with previous work we can see a good agreement. The value obtained for 2,3-dimethyl-2-pentene looks fairly reasonable when compared with values obtained (3) for 2,4-dimethyl-1-pentene and 2,4-dimethyl-2-pentene. Monoterpene compounds show somehow low values which might be due to structure effects.

Table I

Heat of hydrogenation of some unsaturated hydrocarbons

Compound	ΔH (kcal/mole)	ΔH_{jit} (kcal/mole)
Cyclohexene	-28.7 ± 1.2	$-28.6(a)$; $-27.1(b)$
1-octene	-31.1 ± 1.4	$-30.1(c)$
2,3-dimethyl-2-pentene	-27.0 ± 1.1	
Limonene	-51.4 ± 2.3	$-54(d)$
Myrcene	-64.4 ± 3.1	

(a) Reference (9); (b) reference (10); (c) reference (1); (d) reference (11).

To test the validity of these conclusions some more experiments on different monoterpene compounds are planned. To increase the accuracy of experimental results we intend to prosecute our experiments with a Wheatstone bridge of $\pm 0.001\%$ accuracy. A further development consists to employ two thermistors in series, a passive and the other one as active. The unknown arm of the Wheatstone bridge corresponds to the active one. We mean as passive the thermistor is within an identical reaction vessel but there is no reaction in.

ACKNOWLEDGMENTS

One of us (M. T. R. L.) thanks the Instituto de Alta Cultura for a research grant.

REFERENCES

- Bretschneider, E. and Rogers, D. W., *Mikrochim. Acta*, 482 (1970).
- Rogers, D. W. and McLafferty, F. J., *J. Chem. Educ.*, **48**, 548 (1971).
- Turner, R. B., Nettleton Jr., D. E. and Perelman, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1430 (1957).
- Sicher, J., Svoboda, M., Mallon, B. J. and Turner, R. B., *J. Chem. Soc. (B)*, 441 (1968).
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., Radom, L. and Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
- Turner, R. B., Goebel, P., Mallon, B. J., Doering, W. von E., Coburn Jr., J. F. and Pomerantz, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4315 (1968).
- Turner, R. B., Meador, W. R., Doering, W. von E., Knox, L. H., Mayer, J. R. and Wiley, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4127 (1957).
- Gunn, S. R., *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 19 (1971).
- Kistiakowsky, G. B., Ruhoff, J. R., Smith, H. A. and Vaughan, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 137 (1935).
- Turner, R. B., Meador, W. R. and Winkler, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4116 (1957).
- Dolliver, M. A., Gresham, T. L., Kistiakowsky, G. B. and Vaughan, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 831 (1937).

Received 11. June. 1974.

RESUMO

Descreve-se a construção de um calorímetro para medição de calores de hidrogenação catalítica, em solução. Comparam-se os resultados obtidos para os valores de calores de hidrogenação de alguns hidrocarbonetos insaturados com dados existentes. Sugerem-se alguns melhoramentos.



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

VI—Validade do cálculo de pH por meio de equações de segundo grau: análise de alguns casos

Analisou-se numericamente a validade de um método para cálculo do pH que consiste em resolver uma das equações do segundo grau formadas da eliminante completa em $|H_3O^+|$ por aproveitamento só de três termos consecutivos do polinómio. Apresentam-se diagramas que, em face dos valores numéricos dos parâmetros em cada caso, permitam seleccionar qual das equações de segundo grau deve ser usada em cada um dos sistemas seguintes: ácidos (ou bases) não muito fortes, monopróticos e dipróticos; ácido e base conjugados; ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas.

1 — INTRODUÇÃO

Nos artigos anteriores desta série (1-4) estudou-se numericamente a validade do uso de fórmulas para o cálculo do pH numa variedade de casos comuns. Cada uma destas fórmulas pode ser obtida (5) da equação que permite calcular rigorosamente o pH, por meio de simplificações drásticas que consistem em desprezar alguns dos termos da equação polinomial e certas parcelas dos coeficientes de outros termos; em consequência, esta equação reduz-se ou a uma equação do primeiro grau em $|H_3O^+|$ ou a uma equação do segundo grau de forma $a |H_3O^+|^2 + c = 0$ (ou outra semelhante, em concentração molar de OH^-). Em ambos os casos, a logaritmização da equação obtida origina uma fórmula que permite calcular directamente o pH. O erro de cálculo, ao usar-se uma tal fórmula, só é aceitável se as parcelas e termos desprezados na equação completa forem suficientemente mais pequenos que as mantidas para a obtenção da fórmula. Isto só sucede, porém, para valores relativamente restritos de concentrações e de constantes de protólise das partículas presentes em cada caso (1-4); em consequência, o uso de fórmulas para cálculo rápido do pH, embora de grande comodidade, é relativamente limitado.

Têm-se usado numerosos outros processos de cálculo (*p.ex.*, ref. 6-12), a maior parte baseados em diversas «*simplificações químicas*» das equações completas, que permitem calcular a concentração molar de H_3O^+ (ou OH^-), com rigor suficiente, em casos em que as fórmulas falham. Como, porém, tais processos não são baseados num método geral, a natureza das simplificações varia com o caso considerado e os valores de concentrações e constantes de protólise; em consequência, cada equação eliminante (geralmente escrita numa forma não canónica) dá origem a várias versões simplificadas. Obtém-se, deste modo, uma grande variedade de fórmulas para o cálculo da concentração molar de H_3O^+ (ou OH^-), em alguns casos bastante complexas; além disso, sucede muitas vezes que os limites de aplicação de cada uma destas fórmulas não são definidos com precisão; de facto, a não ser em sistemas simples, simplificações químicas bastante drásticas são, em geral, difíceis de fazer, pois exigem conhecimentos pormenorizados sobre a extensão das reacções de protólise no estado de equilíbrio, que se

desconhecem *a priori*. Por estas razões, o uso de tais fórmulas carece, em geral, de comodidade prática. Quando se faz a resolução numérica das equações completas verifica-se (5, 13) que, na maioria dos casos, só uma sequência de três termos consecutivos tem importância, pois os outros são muito menores e, portanto, desprezíveis relativamente aos primeiros; em consequência, a equação reduz-se a uma equação do segundo grau. A sequência de três termos a conservar varia de caso para caso, dependendo dos valores das concentrações e constantes de protólise. Este comportamento pode servir de base a um método geral (13) de cálculo da concentração de H_3O^+ , por meio de equações do segundo grau, cuja generalidade, dadas as limitações do uso das fórmulas, pareceu valer a pena explorar. Neste artigo, apresentam-se os resultados de um estudo computacional deste método de cálculo, que se fez para avaliar as suas limitações e seleccionar a equação (ou equações) do segundo grau a usar, no caso de alguns sistemas muito vulgares. Tal como nos artigos anteriores (1-4), os resultados são apresentados sob a forma de diagramas, o que permite condensá-los convenientemente e facilita a sua utilização prática. Usa-se a mesma notação e nomenclatura dos artigos anteriores (1).

2 — MÉTODO DE CÁLCULO

A partir da equação polinomial de ordem n , obtida como eliminante do sistema de equações que permite calcular rigorosamente as concentrações no equilíbrio,

$$A_1 | H_3O^+ |^n + A_2 | H_3O^+ |^{n-1} + \dots + A_n | H_3O^+ | + A_{n+1} = 0 \quad (1)$$

podem-se formar $n - 1$ equações do segundo grau se, de cada vez, se desprezarem todos os termos excepto três consecutivos. Chamar-se-á equação $A_j - A_{j+2}$ à equação

$$A_j | H_3O^+ |^2 + A_{j+1} | H_3O^+ | + A_{j+2} = 0 \quad (2)$$

que se obtém conservando apenas os termos de ordens j até $j + 2$ na equação 1; assim, por exemplo, a equação $A_1 - A_3$ provém dos termos de graus n a $n - 2$.

Se os termos desprezados ao formar uma destas equações do segundo grau forem suficientemente mais pequenos que os mantidos, esta equação admitirá necessariamente uma única raiz real e positiva (com significado químico) e esta será suficientemente próxima da raiz da equação completa (eq. 1) para que o erro de cálculo seja desprezável. Os resultados apresentados neste artigo permitem saber qual (ou quais) das equações do segundo grau se pode usar para cada sistema, dado um conjunto de valores numéricos para os parâmetros do sistema.

3 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Para cada sistema estudado, calcularam-se as raízes com significado físico da eliminante completa (eq. 1) e de cada uma das $n + 1$ equações do segundo grau que dela se podem formar pelo processo referido atrás, bem como o erro cometido quando se usa cada uma destas equações. Os cálculos foram repetidos para valores variáveis dos parâmetros do sistema (concentrações e constantes de acidez); com estes resultados traçaram-se diagramas de erros (1), a partir dos quais se obtiveram as curvas de erro constante ($\pm 0,05$ unidades de pH) das figuras apresentadas neste artigo.

Os cálculos foram realizados em computadores CDC 6400 (ou CDC 6600) e NCR 4100 por meio dos programas usados anteriormente (1, 14), convenientemente adaptados para o fim em vista. Foi incluída nos programas uma sub-rotina para indicar a ocorrência de raízes imaginárias e de raízes negativas nas equações do segundo grau. A concordância das zonas de ocorrência de raízes de cada um dos tipos com as que são de esperar quando se atende aos sinais e valores relativos dos coeficientes das equações foi usada como um dos testes para verificação dos programas.

Excepto quando se indicar outra coisa, a raiz da equação do segundo grau com significado químico foi $-(b/2a) + [(b/2a)^2 - (c/a)]^{1/2}$, sendo a outra negativa.

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS NÃO MUITO FORTES

A eliminante é, neste caso, do terceiro grau (1) com $A_1 = 1$, $A_2 = K_a$, $A_3 = -(a K_a + K_{ag})$ e $A_4 = -K_a K_{ag}$, havendo a considerar duas equações do segundo grau. Na fig. 1 apresentam-se as zonas de validade (indicadas pelas setas, a partir das linhas onde o erro de cálculo é $\pm 0,05$ unidades de pH) de cada uma das equações. A equação $A_1 - A_3$ é válida na zona acima da curva $A_1 - A_3$ e poderá ser usada na maioria dos casos que ocorrem na prática: esta equação é sempre válida para soluções não muito diluídas ($a \geq 10^{-6}$) e é também válida para soluções mais diluídas de ácidos fracos ou muito fracos (com $pK_a \lesssim 8$). Para soluções diluídas de ácidos intermédios (com $pK_a \gtrsim 6$) pode-se usar a outra equação do segundo grau, $A_2 - A_4$, válida abaixo da respectiva linha. Note-se, ainda, que há uma zona onde ambas as equações são aplicáveis.

Finalmente, a fig. 1 mostra que este método é muito mais geral que o uso da fórmula $pH = (1/2) pK_a - (1/2) \log a$ [comparar com a fig. 2 da ref. (1)] e que raramente será necessário fazer a resolução da eliminante do terceiro grau.

4.2 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS DIPRÓTICOS, COM AMBAS AS PROTÓLISES NÃO MUITO FORTES

Neste caso há a considerar três equações do segundo grau, já que a eliminante é do quarto grau (1), com coeficientes $A_1 = 1$, $A_2 = K_{a1}$, $A_3 = -a K_{a1} - K_{ag} + K_{a1} K_{a2}$, $A_4 = -K_{a1} K_{ag} - 2 a K_{a1} K_{a2}$ e $A_5 = -K_{a1} K_{a2} K_{ag}$. As equações $A_1 - A_3$ e $A_3 - A_5$ poderiam ter, em princípio, raízes imaginárias, mas pode provar-se que tal não sucede na prática por ser sempre (15) $K_{a1} \geq 4K_{a2}$ [ver discussão na ref. (1)]. No entanto, qualquer das equações pode não ter raízes com significado químico, por serem ambas negativas; isto sucede com a equação $A_1 - A_3$ se for $A_3 > 0$ e com a equação $A_3 - A_5$ se suceder o contrário, como se prova facilmente atendendo aos sinais dos coeficientes.

Na fig. 2 apresentam-se diagramas de validade para cada uma das três equações. As zonas de validade são limitadas quer pelas curvas de erro constante ($\pm 0,05$ unidades de pH) quer pelas rectas que delimitam a condição $K_{a1} \geq 4K_{a2}$, tal como no diagrama de validade da fórmula correspondente (1).

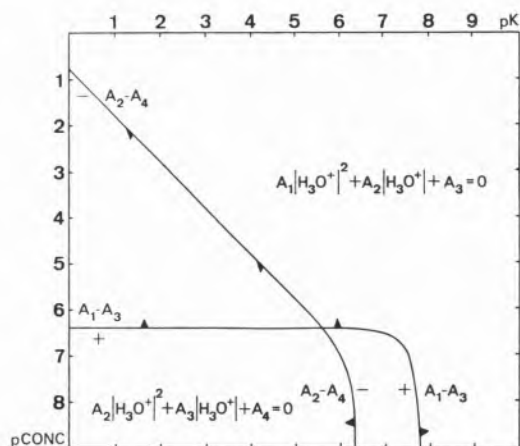


Fig. 1

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de ácido monoprotico não muito forte. As linhas limites são os lugares geométricos dos pontos de erro $\pm 0,05$ unidades de pH, conforme o sinal indicado.

A equação $A_1 - A_3$ (fig. 2.a) pode ser usada na maioria dos casos que ocorrem na prática. A equação é sempre válida para ácidos cuja primeira protólise é fraca ou muito fraca (com $pK_a \gtrsim 8$). Se esta for mais forte, porém, a equação só pode ser usada para soluções com concentração relativamente elevada, cujo limite inferior depende da força do ácido, aumentando quando esta aumenta. Para a maioria dos casos em que a equação $A_1 - A_3$ não é válida, a equação $A_2 - A_4$ (fig. 2.b) permite calcular o pH com exactidão suficiente. Esta equação $A_2 - A_4$ é válida para soluções nem muito concentradas nem muito diluídas de ácidos cuja primeira protólise não seja demasiadamente fraca; se $pK_{a1} \gtrsim 6$ as zonas de validade da equação são demasiadamente restritas para terem interesse prático. Finalmente, a equação $A_3 - A_5$ (fig. 2.c) servirá para fazer o cálculo para soluções mais diluídas de ácidos cuja primeira protólise é relativamente forte ($pK_{a1} \lesssim 5$).

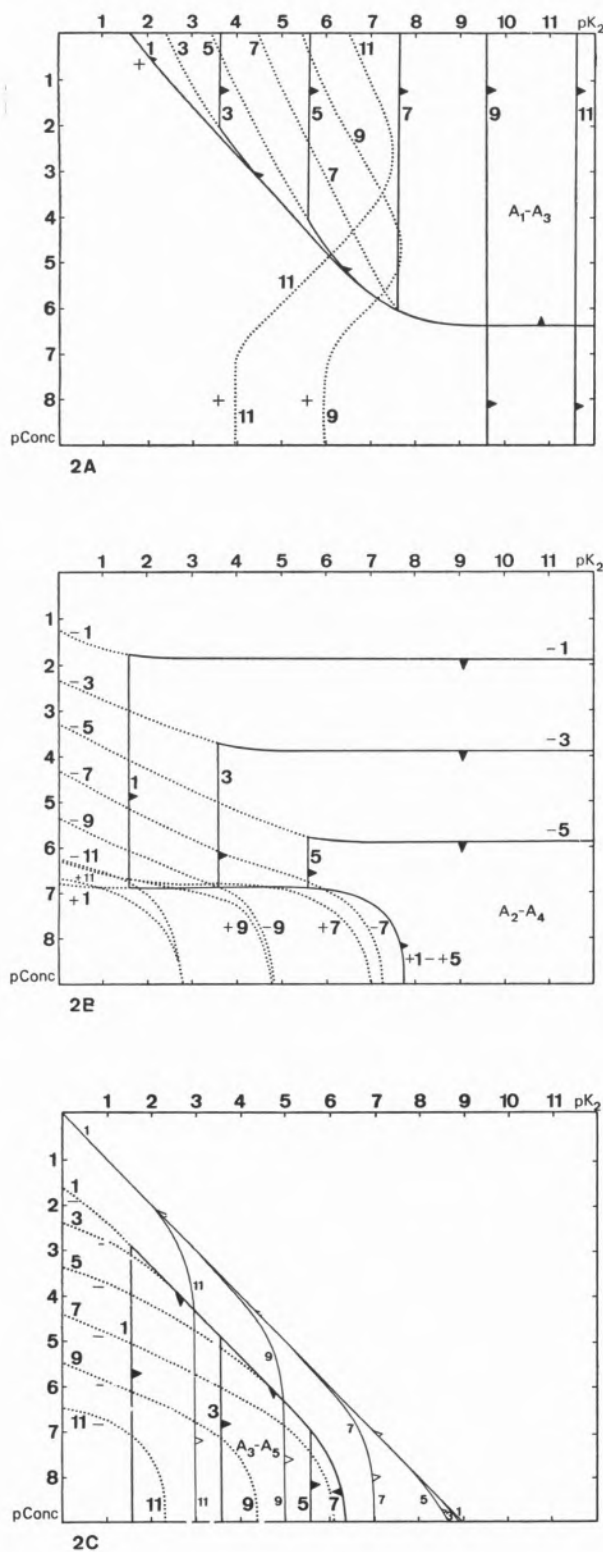


Fig. 2

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de ácido diprótico não muito forte: (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$ e (c) $A_3 - A_5$. Usa-se pK_{a_2} como parâmetro variável.

mas também não tem interesse prático se a última for mais fraca.

Se for $A_3 < 0$, ou seja,

$$a > K_{a_2} - K_{ag}/K_{a_1} \quad (3)$$

ambas as raízes de $A_3 - A_5$ são negativas. Os limites desta condição foram também incluídos na fig. 2.c, a traço fino (a partir da diagonal); à direita destas linhas (regiões para que apontam as setas brancas) as raízes não têm significado físico. As zonas para as quais sucede a mesma coisa com as raízes da equação $A_1 - A_3$ são limitadas pelas mesmas linhas, mas situam-se para o outro lado destas.

A sobreposição das figs. 2.a-2.c mostra que, tal como no sistema anterior, este método é muito mais geral que o uso da fórmula. No entanto, as zonas que não são cobertas por nenhuma das equações são mais vastas que no caso anterior e ter-se-à de recorrer à eliminante completa mais frequentemente.

4.3 — SOLUÇÕES PURAS DE BASES MONOPRÓTICAS E DIPRÓTICAS

As figs. 1 e 2 são aplicáveis, nos respectivos casos, ao cálculo de $|\text{OH}^-|$, pelo mesmo método, a partir da eliminante em $|\text{OH}^-|$, cujos coeficientes são obtidos pelas expressões usadas no caso dos ácidos, mas utilizando constantes de basicidade e concentrações de base em vez de constantes de acidez e concentrações de ácido, respectivamente. Obtida a equação do segundo grau apropriada para cada caso, seja $A|\text{OH}^-|^2 + B|\text{OH}^-| + C = 0$, pode-se calcular $|\text{OH}^-|$ e, a partir desta, $|\text{H}_3\text{O}^+|$ e, ou, pH. Alternativamente pode-se calcular directamente $|\text{H}_3\text{O}^+|$ por (13)

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = - (B K_{ag}/2C) + [(B K_{ag}/2C)^2 - (A K_{ag}^2/C)]^{1/2} \quad (4)$$

4.4 — SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADAS

A eliminante é do terceiro grau (2), com $A_1 = 1$, $A_2 = K_a + b$, $A_3 = -(K_{ag} + a K_a)$ e $A_4 = -K_a K_{ag}$, havendo a considerar duas equações de segundo grau.

Como a fig. 3 mostra, a equação $A_1 - A_3$ permite fazer o cálculo se $a < b$, ao passo que a equação $A_2 - A_4$ deve ser usada quando suceder o contrário. Só se for o $pK_a \approx 7$ e ambas as concentrações a e b inferiores a 10^{-6} , é que se tem de resolver a eliminante completa do terceiro grau.

Os diagramas são antissimétricos relativamente à transformação $a \rightarrow b$, $b \rightarrow a$ e $K_a \rightarrow K_b = K_{ag}/K_a$. Este comportamento é esperado desde que se atenda à forma das equações do segundo grau. De facto a equação $A_1 - A_3$ é

$$|H_3O^+|^2 + (K_a + b) |H_3O^+| - (K_{ag} + a K_a) = 0 \quad (5)$$

e a equação $A_2 - A_4$,

$$(K_a + b) |H_3O^+|^2 - (K_{ag} + a K) |H_3O^+| - K_a K_{ag} = 0 \quad (6)$$

pode ser expressa em $|OH^-|$, dando, após divisão por $-K_a K_{ag}$,

$$|OH^-|^2 + (K_b + a) |OH^-| - (K_{ag} + b K_b) = 0 \quad (7)$$

As equações 5 e 7 são simétricas relativamente à transformação $a \rightarrow b$, $b \rightarrow a$, $K_a \rightarrow K_b = K_{ag}/K_a$ e $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$; em consequência o valor do pH dado pela eq. 5 para o primeiro conjunto de condições é igual ao valor do pOH dado pela eq. 7 para o segundo. Sucede precisamente o mesmo quando se considera a eliminante completa, conforme foi discutido num artigo anterior (2), e o mesmo tipo de raciocínio pode ser usado para explicar a simetria dos diagramas.

4.5 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE ÁCIDO E BASE MONOPRÓTICOS NÃO CONJUGADOS, EM PROPORÇÕES NÃO ESTEQUIOMÉTRICAS

Neste caso, a eliminante é do quarto grau (2), com

$$\begin{aligned} A_1 &= K_b^B, A_2 = b K_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}, \\ A_3 &= - [K_a^A K_b^B (a - b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)], \\ A_4 &= - a K_a^A K_b^B + K_b^B K_a^A K_{ag} + K_{ag}^2 \\ \text{e } A_5 &= - K_a^A K_{ag}^2. \end{aligned}$$

Os índices superiores A e B são usados para iden-

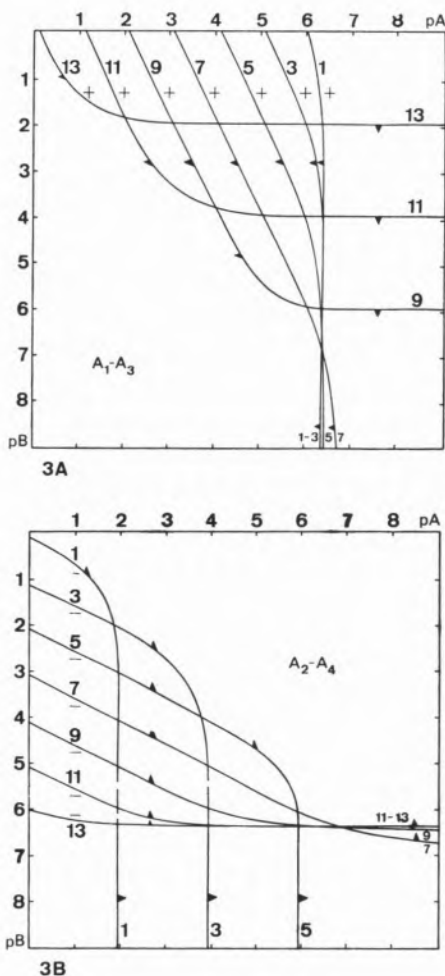


Fig. 3

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de mistura de ácido e base conjugados: (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$. O pK_a é usado como parâmetro.

tificar as constantes referentes aos pares conjugados a que ácido e base, respectivamente, pertencem.

O problema tem quatro parâmetros, sendo por isso difícil prever a natureza das raízes; para valores não disparatados dos parâmetros, os resultados da computação revelaram que, em qualquer das três equações, as raízes eram sempre reais, embora eventualmente ambas negativas. Além disso a existência de quatro parâmetros levanta problemas na apresentação dos resultados sob a forma de diagramas bidimensionais, que foram resolvidos como anteriormente (2).

Nas figs. 4, 5, e 6 apresentam-se os resultados referentes a valores de $pK_b^B = 3, 7$ e 11 ; em cada figura, pK_a^A é usado como parâmetro e as concentrações como coordenadas. Estes três diagramas da família são suficientes para mostrar o modo como a impor-

tância relativa de cada uma das equações varia com os parâmetros.

A comparação das figuras leva às conclusões seguintes:

Dum modo geral, a equação $A_2 - A_4$ é válida para soluções em que ácido e base existem em concentrações não muito diferentes; $A_1 - A_3$ é válida quando há excesso de ácido e $A_2 - A_4$, pelo contrário, quando há excesso de base.

Quando a base enfraquece, a generalidade da equação $A_1 - A_3$ diminui, diminuição esta que é particularmente crítica no caso de o ácido ser bastante fraco. No caso da equação $A_3 - A_5$, a diminuição da força da base só provoca diminuição monótona da zona de validade da equação se o ácido for bastante fraco; para ácidos relativamente fortes, esta aumenta. Pelo contrário, a zona de validade da equação $A_2 - A_4$ aumenta com o enfraquecimento da base, principalmente se o ácido for relativamente fraco.

Além disso, tal como nos casos anteriores, a generalidade com que o método pode ser aplicado é quase absoluta, independentemente dos valores dos parâmetros, pois uma das equações dá quase sempre um valor razoável.

Note-se que as zonas de validade da equação $A_1 - A_3$ para $pK_a^A = x$ e $pK_b^B = y$ e $A_3 - A_5$ para $pK_a^A = y$ e $pK_b^B = x$ são antissimétricas relativamente a $pA = pB$; e a zona de validade de $A_2 - A_4$ para $pK_a = pK_b = 7$ é antissimétrica relativamente à mesma recta. Estas propriedades decorrem da simetria da eliminante, referida na parte III (2), como se discutiu previamente.

5 — CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram que, para os casos estudados, este método de cálculo rápido do pH é muito mais geral que o uso de fórmulas; em particular, o método pode ser usado para soluções de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, caso para o qual se provou anteriormente (2) que o uso de fórmulas não é prático. De facto, o estudo feito prova que a generalidade do método é quase absoluta, raramente sendo preciso resolver uma equação de grau superior a dois para calcular $|H_3O^+|$ com o rigor requerido na prática.

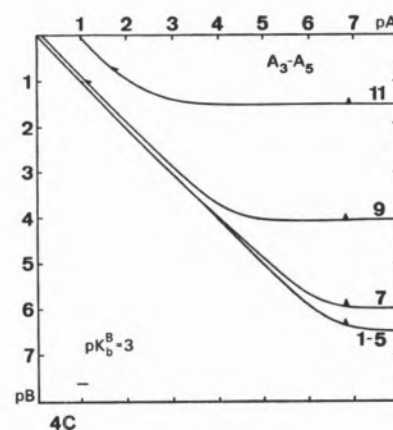
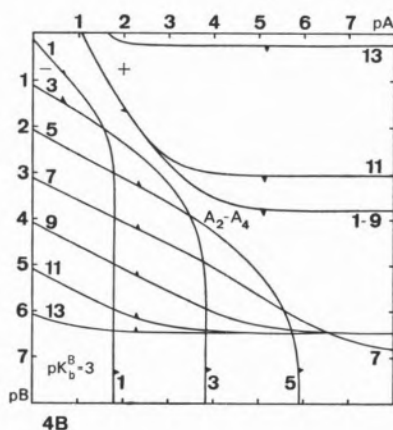
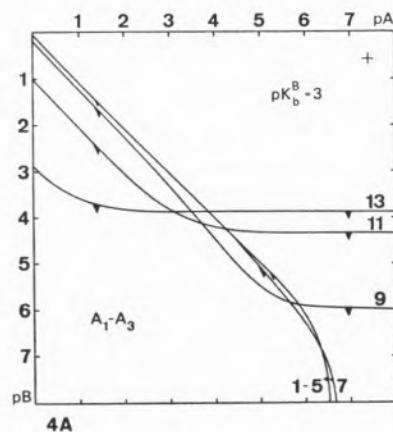


Fig. 4

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de mistura de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas, para $pK_b^B = 3$, (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$ e (c) $A_3 - A_5$. Usa-se pK_a^A como parâmetro.

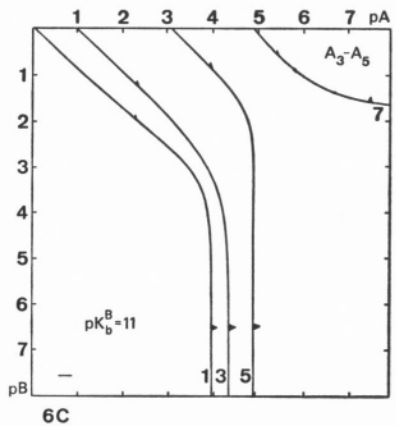
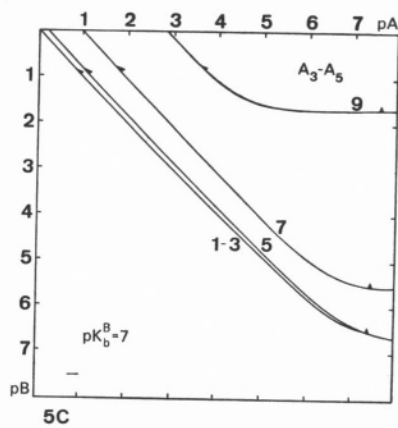
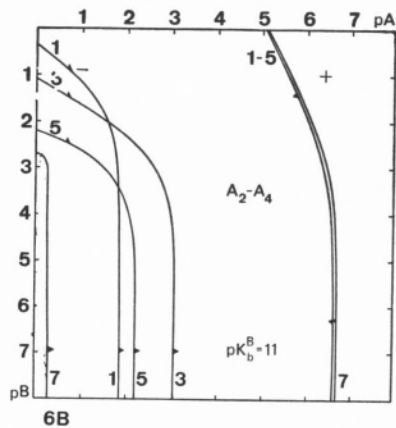
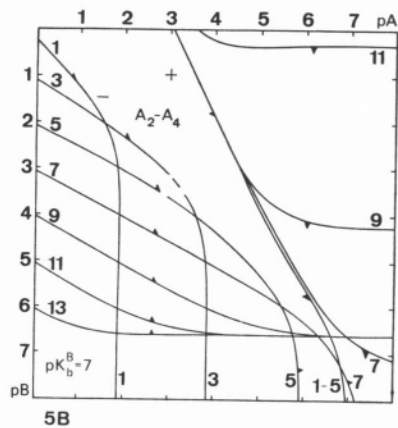
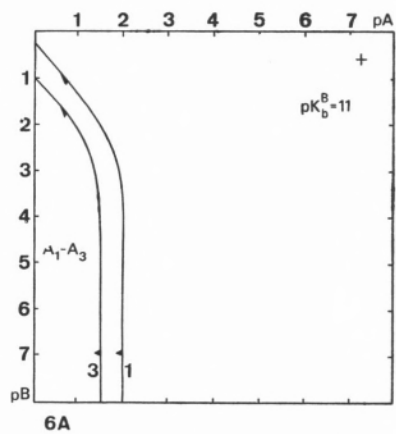
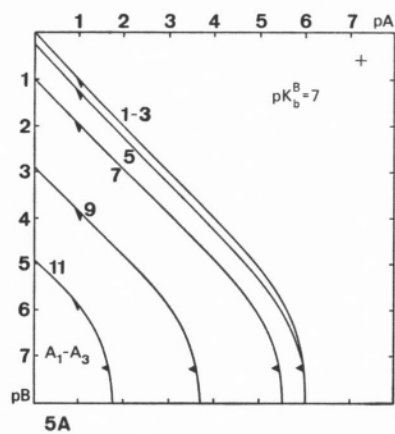


Fig. 5

Diagrama semelhante ao da figura anterior, para $pK_b^B = 7$.

Fig. 6

Diagrama semelhante ao das figuras anteriores, para $pK_b^B = 11$.

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
3. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 1 (1972).
4. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 7 (1972).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., resultados não publicados.
6. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», Arnold, 2.^a Ed., London, 1940.
7. Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1 (1928);
Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3485 (1932);
Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 98 (1935).
8. Bruckenstein, S. e Kolthoff, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.
9. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964, cap. 4, 5 e 7.
10. King, E. J., «Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions», Harcourt Brace, New York, 1959, cap. 11-13.
11. Clifford, A. F., «Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1961, cap. 6-8.
12. Eckhont, J., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 203 (1952).
13. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 121-123, 128, 131.
14. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
15. Adams, E. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1503 (1916).

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava ausente, como bolseiro, no Imperial College, Londres. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo. O trabalho foi concluído no Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, no âmbito do Projecto de Investigação PQ3, do Instituto de Alta Cultura, cujo subsídio se agradece. Agradece-se, também, ao Prof. Doutor Rogério Nunes, Director do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto, as facilidades concedidas para o uso do computador NCR4100, e ao Prof. Doutor João Cabral inúmeras discussões sobre processos de cálculo de pH.

Recebido 15. Outubro. 1974.

ABSTRACT

It has been proved by computation that a enough approximate solution of the higher degree equations found in the calculation of $|H_3O^+|$ is almost always available as a quadratic solution of three consecutive terms of the complete polynomial equation. Diagrams are presented for the selection of the correct quadratic equation in each of the following systems: weak monoprotic or diprotic acid or base; conjugate acid and base; and non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base.

ALÍRIO RODRIGUES

DANIEL TONDEUR

Departamento de Engenharia Química
Universidade de Luanda
Angola



MODÈLES MATHÉMATIQUES DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS — UNE REVUE CRITIQUE

I—Modèles type cinétique chimique

Un essai de classification des modèles des colonnes de percolation basé sur des concepts modernes du Génie Chimique est présenté. On montre que les modèles du type «cinétique chimique» sont des extensions ou des simplifications du modèle de Thomas, qui est le modèle de base de ce groupe. Enfin, on présente un exemple de l'utilisation pratique de ces modèles en vue de l'obtention des paramètres de la colonne.

I — INTRODUCTION GÉNÉRALE. ESSAI DE CLASSIFICATION DES MODÈLES

L'opération d'une colonne de percolation, et en particulier celle d'une colonne échangeuse d'ions, est déterminée par deux groupes de facteurs: facteurs d'équilibre (isotherme d'échange) et facteurs d'ordre cinétique.

Les facteurs d'ordre cinétique sont de deux types, à savoir:

Type Cinétique Physique: traduisent les vitesses des phénomènes de transport en jeu (diffusion dans le film, diffusion dans la particule, dispersion axiale, diffusion dans les pores).

Type Cinétique Chimique: traduisent la vitesse de la réaction d'échange elle-même.

C'est sur cette base que l'on présente une classification originale des modèles des colonnes de percolation (1). Des mises au point sur ce sujet ont été publiées antérieurement par VERMEULEN (2,3), HELFFERICH (4), CONVERS (5), LAURENT (6), etc., mais qui sont déjà relativement anciennes.

De nombreuses raisons justifient une mise au point plus complète et plus détaillée à l'heure actuelle:

- Les mises au point antérieures sont déjà assez anciennes et de nombreux et importants développements sont venus plus récemment jeter une lumière différente sur ce problème.
- L'intrusion des méthodes du Génie Chimique dans le domaine de la chromatographie a contribué à combler le fossé entre les théories de la chromatographie classique (propagation et séparation des pics plus au moins gaussiens) et celles de l'adsorption ou de l'échange d'ions à l'échelle industrielle (propagation de suites de fronts).
- La diversité des techniques mathématiques employées, l'anarchie des notations, font que beaucoup d'utilisateurs potentiels de ces théories sont rebutés, et que la simple lecture des publications est un exercice pénible.

Dans cette mise au point nous nous sommes proposés plusieurs buts:

- essayer de faire une classification de ces modèles qui soit «opérationnelle», c'est-à-dire qui permet à l'utilisateur de «choisir rapidement» son modèle en fonction des processus à prendre en compte,

de la forme de l'isotherme, etc., de l'arsenal mathématique et des moyens de calcul à mettre en oeuvre,

- démystifier les techniques mathématiques de résolution utilisées par les divers auteurs, et faire apparaître une unité de traitement mathématique,
- faire apparaître l'unité de ces modèles, lorsque que c'est possible, en montrant que la plupart s'articulent autour de quelques modèles «de base» dont ils sont des cas particuliers ou des extensions,
- illustrer le lien entre les théories classiques des fronts d'échange et les techniques appliquées habituellement aux seuls pics chromatographiques (fonctions de transfert, moments),
- illustrer l'exploitation pratique de ces modèles, en montrant comment on détermine les paramètres à partir des données expérimentales,
- faciliter l'utilisation de ces modèles en faisant la transposition des notations.

Nous avons réparti les différents modèles en trois grands groupes suivant la manière de poser les équations au départ:

I — Modèles «type cinétique chimique»

La loi de vitesse est décrite par une équation cinétique analogue à celle de la cinétique chimique et prend différentes expressions.

II — Modèles «type cinétique physique»

Ces modèles font intervenir des processus de dispersion axiale, diffusion dans le film, diffusion dans la particule, et diffusion dans les pores, chaque processus ayant son mécanisme et sa loi propre et plusieurs processus peuvent être présentes simultanément.

III — Modèles basés sur la théorie des plateaux

On considère dans ce groupe la théorie classique de Martin et Synge et ses dérivés. On cherchera à comparer les opérations d'échange d'ions et de distillation sur la notion de «hauteur équivalente à un plateau théorique».

Cette classification n'est pas la seule possible et elle n'évite pas certains chevauchements des solutions. En particulier, on pourrait se baser sur la forme des solutions. Mais le choix fait ici, permet de regrouper les divers modèles autour de quelques modèles de base.

2 — DESCRIPTION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME

La «modélisation» du problème est faite à l'aide de:

- équation du bilan de matière
- loi cinétique
- conditions aux limites

Les hypothèses utilisées dans tous les modèles ici présentés sont:

- i) fluide en écoulement piston
- ii) dispersion axiale négligeable
- iii) opération isotherme.

2.1 — LE BILAN DE MATIÈRE

Un bilan de matière dans une tranche d'épaisseur Z d'un lit fixe se traduit par une équation aux dérivées partielles

$$u_i \frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

ou encore

$$u_i \frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1.1')$$

2.2 — LA LOI CINÉTIQUE

Elle s'exprime par

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(c, q) \quad (1.2)$$

2.3 — LES CONDITIONS AUX LIMITES

Elles seront pour le cas de la réponse à un échelon de concentration

$$\begin{array}{lll} Z = 0 & c = c_0 & t \geq 0 \\ t = 0 & q = q_0 & Z \end{array} \quad (1.3)$$

Dans le cas d'une injection du type «impulsion de Dirac» couramment utilisée en chromatographie, la concentration à l'entrée de la colonne s'écrit

$$Z = 0 \quad c_E = c_0 \tau \delta(t) \quad t = 0$$

3 — LES MODÈLES «TYPE CINÉTIQUE CHIMIQUE»

Sous la désignation de modèles type «cinétique chimique» on considère les modèles qui font intervenir une loi cinétique analogue aux lois de vitesse utilisées en cinétique chimique.

Ce type de modèle permet d'interpréter les résultats expérimentaux mais on doit noter que la cinétique d'échange elle-même ne contrôle pas le processus (sauf les cas d'échange accompagné de complexation, etc.). On passera en revue les divers modèles de la littérature ainsi que l'utilisation de ces modèles à l'analyse et extrapolation des résultats. D'autre part, on essayera de comparer les différents types de modèles cinétiques entre eux et aux modèles faisant intervenir soit la théorie de l'équilibre, soit une loi cinétique (physique) régie par le transfert de matière.

3.1 — LE MODÈLE DE BOHART ET ADAMS (1920)

BOHART et ADAMS (7) ont étudié l'adsorption du chlore sur charbon actif. Le modèle utilisé considère une autre hypothèse restrictive:

accumulation négligeable dans la phase fluide

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

Cette hypothèse est raisonnable dans le cas où le fluide est un gaz à faible concentration. Le bilan de matière devient alors:

$$u \frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

Ces auteurs considèrent d'autre part que l'adsorption du gaz est irréversible et que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration dans le gaz et à la capacité de solide disponible. La loi cinétique s'écrit donc

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(Q - q)c \quad (2.2)$$

avec une constante cinétique k exprimée en $\text{meq}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ml}$. Les conditions aux limites sont les conditions 1.3 avec $q_0 = 0$.

L'introduction des variables sans dimensions:

$$F = \frac{c}{c_0} \quad y' = 1 - y = 1 - \frac{q}{Q}$$

$$\theta = kc_0 t \quad x = \frac{kQ}{u} Z$$

permet d'écrire les équations 2.1, 2.2 et 2.3 sous la forme

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial y'}{\partial \theta} = 0 \quad (2.1')$$

$$\frac{\partial y'}{\partial \theta} = -Fy' \quad (2.2')$$

$$\theta = 0 \quad y' = 1$$

$$x = 0 \quad F = 1 \quad (2.3')$$

L'équation 2.1' peut être mise sous la forme

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -Fy' ;$$

la dérivation de cette équation par rapport à θ et de l'équation 2.2' par rapport à x conduit, après addition des équations résultantes, à une équation aux dérivées partielles de la forme

$$\frac{\partial^2 \ln(F/y')}{\partial x \partial \theta} = 0 \quad (2.4)$$

La solution de 2.4 avec les conditions aux limites 2.3' nous donne

$$\frac{F}{y'} = e^{\theta - x}$$

et finalement

$$F = \frac{e^{\theta}}{e^x + e^{\theta} - 1} \quad \text{et} \quad y = \frac{e^{\theta} - 1}{e^{\theta} + e^x - 1} \quad (2.5)$$

soit

$$y = F(1 - e^{-\theta}) \quad (2.6)$$

3.1.1 — SIMPLIFICATIONS

a) Pour θ grand l'équation 2.6 devient $y = F$ qui est la condition nécessaire et suffisante de l'existence d'un front stable.

b) Pour les valeurs de θ et x suffisamment élevées, telles que $e^{-\theta} \ll 1 + e^{x-\theta}$ l'équation 2.5 devient

$$F = \frac{1}{e^{x-\theta} + 1} \quad (2.7)$$

c) Quand $\theta < x$ et $x \rightarrow \infty$, $F \rightarrow 0$ et pour $\theta > x$ et $\theta \rightarrow \infty$, $F \rightarrow 1$ qui sont les résultats prévus par la théorie de l'équilibre (8).

d) La distribution de gaz dans la colonne, aux temps faibles (pour des colonnes suffisamment longues $1 \ll e^{x-\theta}$ et l'équation 2.7 devient $F = e^{-(x-\theta)}$) est

$$\ln \frac{c_0}{c} = x - \theta = \frac{kQ}{u} Z - kc_0 t$$

e) Introduisant la notation de VERMEULEN (2):

$$N = x = \frac{kQZ}{u}$$

$$\theta = NT \text{ (à condition d'avoir } v_e \ll V)$$

l'équation 2.7 s'écrit

$$F = \frac{1}{1 + e^{-N(T-1)}}$$

3.1.2 — GÉNÉRALISATION DU MODÈLE DE BOHART ET ADAMS PAR AMUNDSON

AMUNDSON (9) a repris la loi cinétique considérée par BOHART et ADAMS (7) et il a donné la solution complète du problème, c'est-à-dire, sans négliger le terme d'accumulation dans la phase fluide

$$\frac{\partial c}{\partial t}$$

Les conditions aux limites plus générales

$$q(Z, t) = q_0(Z) \quad t < \frac{Z}{u_i} \quad t > 0$$

$$c(Z, t) = c_0(t) \quad Z = 0$$

associées à l'équation du bilan de matière 1.1 et à la loi cinétique 2.2 conduisent à la solution

$$c(Z, t) = \frac{c_0\left(t - \frac{Z}{u_i}\right) \exp k \int_0^{t - \frac{Z}{u_i}} c_0(\eta) d\eta}{\exp \frac{x}{u} \int_0^Z (Q - q_0(\xi)) d\xi + \exp k \int_0^{t - \frac{Z}{u_i}} c_0(\eta) d\eta - 1}, \quad t > \frac{Z}{u_i} \quad (3.1)$$

Si on désigne le dénominateur de l'équation 3.1 par D , on a:

$$q(Z, t) = Q - \frac{(Q - q_0(Z)) \exp \frac{k}{u} \int_0^Z (Q - q_0(\xi)) d\xi}{D}, \quad t > \frac{Z}{u_i}$$

Pour le cas simple

$$0 < t < \frac{Z}{u_i} \quad q(Z, t) = 0$$

$$Z = 0 \quad c(0, t) = c_0$$

il résulte

$$F = \frac{\exp \theta'}{\exp x + \exp \theta' - 1}, \quad t > \frac{Z}{n_i} \quad (3.2)$$

avec

$$\theta' = kc_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

Dans le cas où

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

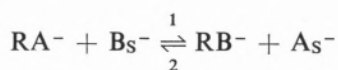
$$\left(\text{ceci revient à négliger } \frac{Z}{u_i} \right)$$

on retrouve les résultats de Bohart et Adams, puisque alors $\theta' = \theta$

$$F = \frac{c}{c_0} = \frac{e^\theta}{e^\theta + e^x - 1} \quad (3.3)$$

3.2 — LE MODÈLE CINÉTIQUE DE WALTER (1945)

WALTER (10) suppose que la réaction d'échange est du type



$$Q - q \quad c \quad q \quad c_0 - c$$

et la loi cinétique de la forme

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c(Q - q) - k_2 q(c_0 - c) \quad (4.1)$$

Moyennant un changement de variables $\bar{V} = V - v\epsilon$ l'équation du bilan de matière du absence de dispersion axiale 1.1' s'écrit

$$\left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{\bar{V}} + A \left(\frac{\partial q}{\partial \bar{V}} \right)_Z = 0 \quad (4.2)$$

comme on le montre par un calcul analogue à celui de l'annexe 1.

La loi cinétique peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial q}{\partial t} = U \frac{\partial q}{\partial \bar{V}} = k_1 c(Q - q) - k_2 q(c_0 - c) \quad (4.2')$$

où U est le débit de fluide en ml sec⁻¹.

Les conditions aux limites du problème sont les suivantes

$$\begin{aligned} \bar{V} = 0 & \quad q = 0 \\ Z = 0 & \quad c = c_0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

et on tire de 4.1

$$q = Q \left[1 - \exp \frac{k_1 c_0 \bar{V}}{U} \right]$$

En plus la conservation de la matière se traduit par

$$\int_0^\infty q dv = c_0 \bar{V}$$

Dans deux cas particuliers, ce modèle conduit à des solutions analytiques simples:

a) $k_2 = 0$

Dans ce cas la loi cinétique prend la forme de l'équation 2.2 et on retrouve la solution de Amundson (équation 3.2)

$$F = \frac{e^{\theta'}}{e^{\theta'} + e^x - 1} \quad (4.4)$$

avec

$$\theta' = \frac{k_1 c_0}{U} \bar{V} \quad \text{et} \quad x = \frac{k_1 Q A}{U} Z$$

b) $k_1 = k_2$

L'élimination de c entre les équations 4.1' et 4.2' conduit dans ce cas à une équation aux dérivées partielles, hyperbolique

$$\frac{\partial y}{\partial \theta'} + \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial \theta'} = 0 \quad (4.5)$$

dont la solution est (annexe 2)

$$y = e^{-x} \int_0^{\theta'} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau = 1 - J(\theta', x) \quad (4.6)$$

où I_0 est la fonction de Bessel modifiée de 1^{ère} espèce et d'ordre zéro définie par (11)

$$I_0(2\sqrt{x\tau}) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x\tau)^i}{(i!)^2}$$

Pour les grandes valeurs de x on trouve l'expression asymptotique

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{\theta'} - \sqrt{x}) \quad (4.7)$$

ou, introduisant la notation de VERMEULEN (2)

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{NT} - \sqrt{N}) \quad (4.7')$$

avec

$$N \equiv x \quad \text{et} \quad NT \equiv \theta'$$

3.3 — LE MODÈLE DE THOMAS (1944, 1948)

THOMAS (12,13) est à l'origine des travaux les plus généraux dans ce domaine et appliqués par la suite à l'interprétation des fronts d'échange. Les équations de départ, sont comme dans les cas précédents, l'équation de bilan de matière 1.1' couplée à une loi de vitesse

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \Phi(c, q) \quad (5.1)$$

et les conditions aux limites 1.3 avec $q_0 = 0$.

Thomas a considéré plusieurs formes pour la loi de vitesse, à savoir:

a)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c(Q - q) - k_2 q(c_0 - c)$$

soit une isotherme d'équilibre correspondant à la loi d'action de masse

$$\left(k = \frac{q(c_0 - c)}{c(Q - q)} \right)$$

et qui est la forme générale considérée par Walter.

b)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c(Q - q) - k_2 q$$

soit à l'équilibre

$$q = \frac{kQc}{1 + kc}$$

(isotherme de Langmuir)

avec

$$k = \frac{k_1}{k_2}$$

c)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 Qc - k_2 q$$

correspondant à une isotherme linéaire $q = kQc$.

Moyennant les changements de variable

$$\bar{x} = \frac{Z}{u_i} \quad \text{et} \quad \bar{\theta} = \varepsilon \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

Les équations 1.1' et 5.1 donnent

$$\frac{\partial c}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial q}{\partial \bar{\theta}} = 0 \quad (5.2)$$

Il existe une différentielle exacte $df = c d\bar{\theta} - q d\bar{x}$ telle que

$$c = \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} \quad \text{et} \quad q = - \frac{\partial f}{\partial \bar{x}}$$

d'où l'équation hyperbolique

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} + A_i \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} + B_i \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} + C_i \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} = 0 \quad (5.3) \quad (1)$$

où l'indice *i* se réfère à chaque loi de vitesse considérée ci-dessus.

Les valeurs des coefficients A_i, B_i, C_i correspondantes à chaque loi de vitesse sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Loi de vitesse	A_i	B_i	C_i
1	$k_2 c_0 / \epsilon$	$k_1 Q / \epsilon$	$\frac{k_1 - k_2}{\epsilon}$
2	k_2 / ϵ	$k_1 Q / \epsilon$	k_1 / ϵ
3	k_2 / ϵ	$k_1 Q / \epsilon$	0

Le changement de variable

$$C_i f = \ln e^{-(B_i \bar{x} + A_i \bar{\theta})} \Phi(\bar{x}, \bar{\theta}) \quad \text{pour } i = 1, 2$$

et

$$f = \ln e^{-(B_i \bar{x} + A_i \bar{\theta})} \psi(\bar{x}, \bar{\theta}) \quad \text{pour } i = 3$$

conduit à une équation hyperbolique

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} = A_i B_i \Phi \quad i = 1, 2$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} = A_3 B_3 \psi \quad (5.4)$$

avec les conditions aux limites correspondantes aux deux étapes d'un cycle

— Saturation

$$\bar{x} = 0 \quad \bar{\theta} > 0 \quad c = c_0$$

$$\bar{x} > 0 \quad \bar{\theta} = 0 \quad q = 0$$

— Elution

$$\bar{x} = 0 \quad \bar{\theta} > 0 \quad c = 0$$

$$\bar{x} > 0 \quad \bar{\theta} = 0 \quad q = Q$$

Les solutions de 5.4 seront une combinaison linéaire des fonctions qui vérifient 5.3 à savoir:

$$e^{\bar{x} + \bar{\theta}}, I_0(2\sqrt{\bar{x}\bar{\theta}}),$$

$$\Phi(\bar{x}, \bar{\theta}) = e^{\bar{x}} \int_0^{\bar{x}} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{\bar{\theta}\tau}) d\tau$$

et sont rassemblées dans le tableau suivant:

CAS I

— Saturation

$$F = \frac{c}{c_0} =$$

$$= \frac{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(B_1 \bar{x}, A_1 \bar{\theta}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}$$

$$y = \frac{q}{Q} =$$

$$= \frac{\Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(B_1 \bar{x}, A_1 \bar{\theta}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})} \quad (5.5)$$

où

$$\alpha_1 = \frac{k_1 c_0}{\epsilon} \quad \beta_1 = \frac{k_2 Q}{\epsilon} \quad \alpha_1 \beta_1 = A_1 B_1$$

(1) Cette équation pour le cas de la loi de vitesse 1 prend la forme:

$$\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N \partial NT} + \frac{\partial \bar{F}}{\partial NT} + r \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} + (1 - r) \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \frac{\partial \bar{F}}{\partial NT} = 0$$

si on utilise la notation de VERMEULEN (14) en posant

$$NT = \frac{k_1 c_0}{\epsilon} \bar{\theta} ; \quad \bar{F} = \frac{k_1}{\epsilon} f ; \quad r = \frac{k_2}{k_1}$$

— *Élution*

$$F = \frac{\Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(A_1 \bar{\theta}, B_1 \bar{x}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})}$$

$$y = \frac{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(A_1 \bar{\theta}, B_1 \bar{x}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})} \quad (5.6)$$

Si on tient compte des relations

$$A_1 \bar{\theta} = k_2 w = rNT \quad B_1 \bar{x} = k_1 s = N$$

$$\alpha_1 \bar{\theta} = k_1 w = NT \quad \beta_1 \bar{x} = k_2 s = rN$$

$$T = \frac{w}{s}$$

où

$$w = c_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right) = \frac{c_0}{\varepsilon} \bar{\theta}$$

et

$$s = \frac{Z}{u_i} \frac{Q}{\varepsilon} = \frac{Q}{\varepsilon} \bar{x}$$

On peut écrire les solutions 5.5 et 5.6 en fonction de k_1 , k_2 , et s (13) et, introduisant la notation de Vermeulen et compte tenu des relations 9 et 11 de l'annexe 3

$$F = \frac{J(rN, NT)}{J(rN, NT) + e^{N(r-1)(T-1)} [1 - J(N, rNT)]} =$$

$$= \frac{J(rN, NT)}{D}$$

$$y = \frac{1 - J(NT, rN)}{D} \quad (5.5')$$

CAS 2

On obtient les solutions pour ce cas particulier en remplaçant dans les équations 5.5 et 5.6 A_1 par A_2 , B_1 par B_2 , α_1 par α_2 , β_1 par β_2 où

$$\alpha_2 = \frac{k_1 c_0 + k_2}{\varepsilon} \quad \beta_2 = \frac{1}{\varepsilon} \frac{k_1 k_2 Q}{k_1 c_0 + k_2}$$

On aura les relations

$$\alpha_2 \bar{\theta} = \left(k_1 + \frac{k_2}{c_0} \right) w = \frac{NT}{1 - r_A}$$

$$\beta_2 \bar{x} = \frac{k_1 k_2}{k_1 c_0 + k_2} s = r_A N$$

$$A_2 \bar{\theta} = \frac{r_A}{1 - r_A} NT \quad B_2 \bar{x} = k_1 s = N$$

qui permettent d'écrire les solutions dans la notation de Vermeulen.

CAS 3

— *Saturation*

$$F = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} I_0(2\sqrt{A_3 B_3 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(A_3 \bar{\theta}, B_3 \bar{x})$$

$$y = e^{-(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta})} \Phi(A_3 \bar{\theta}, B_3 \bar{x}) \quad (5.7)$$

— *Élution*

$$F = e^{-(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta})} \Phi(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta})$$

$$y = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} I_0(2\sqrt{A_3 B_3 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta}) \quad (5.8)$$

Il apparaît que si $k_1 c_0 \ll k_2$ on a $\alpha_2 = A_3$ et $\beta_2 = B_3$ et la solution du cas 2 devient la solution du cas 3, compte tenu de la relation 18 de l'annexe 3. Les cas désignés 2 et 3 du modèle de Thomas ont été considérés par AMUNDSON (15) en relation avec l'étude de l'adsorption. Les solutions présentées sont semblables mais obtenues par l'utilisation de la transformation de Laplace.

3.4 — TRAVAUX DE VERMEULEN

VERMEULEN et col. (16, 17) ont traité de la même façon l'opération d'échange d'ions (isotherme suivant une loi d'action de masse) et l'adsorption avec isotherme de Langmuir en faisant un choix judicieux des paramètres. Ils ont réussi en plus à remplacer la solution de Thomas à 4 paramètres par une autre à 3 paramètres.

En effet les lois cinétiques correspondantes à l'échange d'ions monovalents et à l'adsorption sont respectivement

$$\frac{dq^E}{dt} = k_1 c(Q - q) - \frac{1}{k^E} q (c_0 - c)$$

où

$$k^E = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{dq^A}{dt} = k_1 c(Q - q) - \frac{1}{k^A} q$$

où

$$k^A = \frac{k_1}{k_2} \quad (6.1)$$

Si on remarque au passage que pour l'échange d'ions $Q = q_\infty$ et pour l'adsorption

$$q_\infty = \frac{k^A c_0 Q}{1 + k^A c_0}$$

et que l'on peut définir pour les deux opérations

$$r^E = \frac{1}{k^E} \quad r^A = \frac{1}{1 + k^A c_0}$$

$$\tau^E = k_1 c_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

$$\tau^A = k_1 \left(\frac{1}{k^A} + c_0 \right) \left(k_1 - \frac{Z}{u_i} \right)$$

la loi cinétique s'écrit pour les deux opérations

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \tau} \right)_Z = F(1 - y) - ry(1 - F)$$

avec

$$F = \frac{c}{c_0} \quad \text{et} \quad y = \frac{q}{q_\infty} \quad (6.2)$$

L'introduction des variables sans dimensions

$$N = k_R \frac{Z}{u_i}$$

nombre d'unités de transfert

$$T = \frac{c_0(V - v\varepsilon)}{q_\infty v}$$

paramètre de percolation

$$NT = \frac{k_R \varepsilon c_0}{q_\infty} \frac{V - v\varepsilon}{U} = \frac{k_R \varepsilon c_0}{q_\infty} \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

où

$$k_R = \frac{k_1 Q}{\varepsilon}$$

permet d'écrire l'équation de bilan sous la forme (annexe 1)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{NT} + \left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_T = 0 \quad (6.3)$$

La solution du problème défini par les équations 6.3 et 6.2 qui peut s'écrire sous la forme

$$\left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = F(1 - y) - ry(1 - F)$$

avec les conditions aux limites

$$N = 0 \quad x = 1$$

$$NT = 0 \quad y = 0$$

est celle de Thomas (équation 5.5')

$$F = \frac{c}{c_0} = \frac{J(rN, NT)}{J(rN, NT) + e^{(r-1)N(T-1)}[1 - J(N, rNT)]} \quad (6.4)$$

On présente sur la fig. 1 cette solution pour deux cas particuliers $r = 0$ et $r = 0.5$.

La fonction J, dont les propriétés sont citées dans l'annexe 3, a été introduite par ANZELIUS (18), SCHUMANN (19) et FURNAS (20) à propos d'un problème de transfert de chaleur en lit fixe et est graphiquée sur la fig. 2.

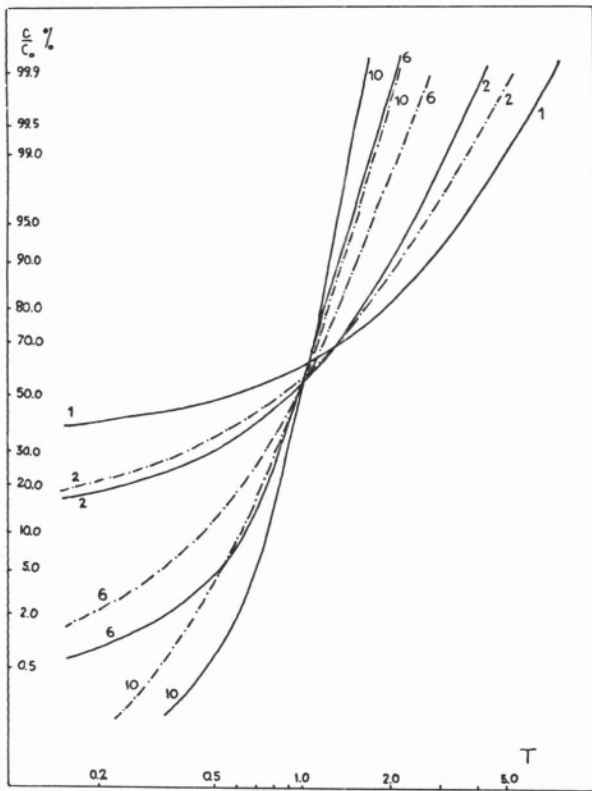


Fig. 1
Solution du modèle de Thomas
— $r = 0$
- - - $r = 0.5$

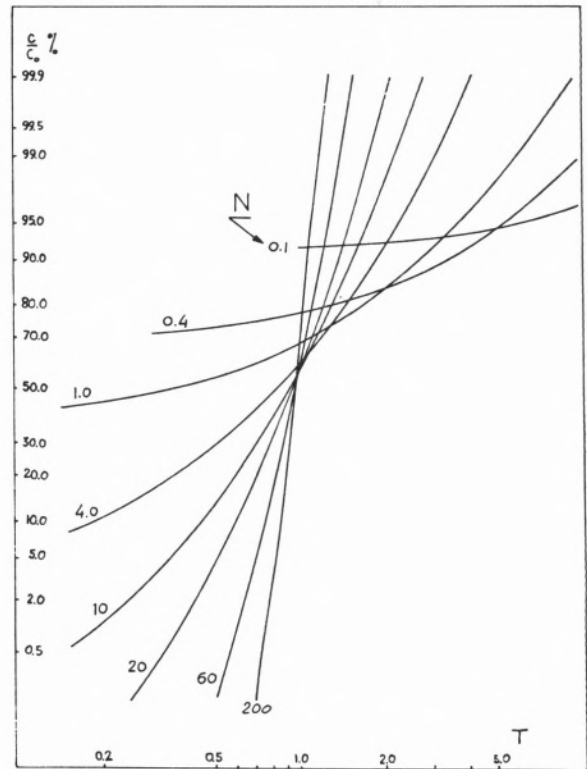


Fig. 2
Fonction $J(N, NT)$
Solution du modèle de Thomas pour $r = 1$
Solution du modèle de Anzelius

3.5 — SIMPLIFICATIONS

3.5.1 — $r = 0$

Si on fait $r = 0$ dans l'équation 6.4, compte tenu des propriétés 12 et 13 de la fonction J (annexe 3) on trouve:

$$F = \frac{e^{NT}}{e^{NT} + e^N - 1} \tag{6.5}$$

qui est la solution 2.5 du modèle de Bohart et Adams.

3.5.2 — $r = 1$

C'est le cas correspondant à une isotherme linéaire; la loi cinétique devient

$$\left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = F - y$$

et la solution du problème est (fig. 2)

$$F = J(N, NT) \quad \text{et} \quad y = 1 - J(NT, N) \tag{6.6}$$

que l'on déduit des équations 6.4 et qui est la solution 4.6 de WALTER (10).

En particulier pour les grandes valeurs de N et NT l'expression 15 de l'annexe 3 permet d'écrire:

$$F = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{NT} - \sqrt{N}) \tag{6.7}$$

qui est la solution 4.7 de WALTER et de KLINKENBERG (21).

3.5.3 — L'expression asymptotique de $J(x,y)$ due à Onsager (équation 15 de l'annexe 3) permet d'écrire la solution générale 6.4 sous la forme:

$$\frac{c}{c_0} - 1 = \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} c(\sqrt{rNT} - \sqrt{N}) e^{(\sqrt{rNT} - \sqrt{N})^2} - \frac{1}{\sqrt{rNT} + \sqrt[4]{rNT^2}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} c(\sqrt{rN} - \sqrt{NT}) (e^{\sqrt{rN} - \sqrt{NT}})^2 + \frac{1}{\sqrt{NT} + \sqrt[4]{rNT^2}}}$$
(6.8)

Si $r \rightarrow 0$ et N et NT sont suffisamment grandes pour que les expressions 17 et 18 de l'annexe 3 soient valables, on a (fig. 3)

$$F = \frac{1}{1 + e^{N(r-1)(T-1)}} \quad (6.9)$$

et pour le cas $r = 0$ (fig. 4)

$$F = \frac{1}{1 + e^{-N(T-1)}} \quad (6.10)$$

qui est la solution 2.7 de BOHART et ADAMS (7).

Si r est suffisamment grand pour que les expressions 17 et 18 de l'annexe 3 soient applicables, l'utilisation

de l'expression 16 de la même annexe permet d'obtenir à partir de l'équation 6.8 les résultats:

$$F = \frac{\sqrt{\frac{r}{T}} - r}{1 - r} \quad \text{et} \quad y = \frac{\sqrt{rT} - 1}{r - 1} \quad (6.11)$$

qui sont les résultats prévus par la théorie de l'équilibre d'après WALTER (22).

La fig. 5 montre l'allure des courbes représentatives de l'équation 6.11.

Moyennant les définitions judicieuses des paramètres, données par Vermeulen, la solution générale de Thomas contient donc, comme cas particuliers, toutes les solutions antérieures, aussi bien pour l'adsorption que pour l'échange d'ions.

A titre d'exemple on montre l'utilisation du modèle de Vermeulen pour l'obtention du paramètre N . La courbe expérimentale est une courbe de régénération

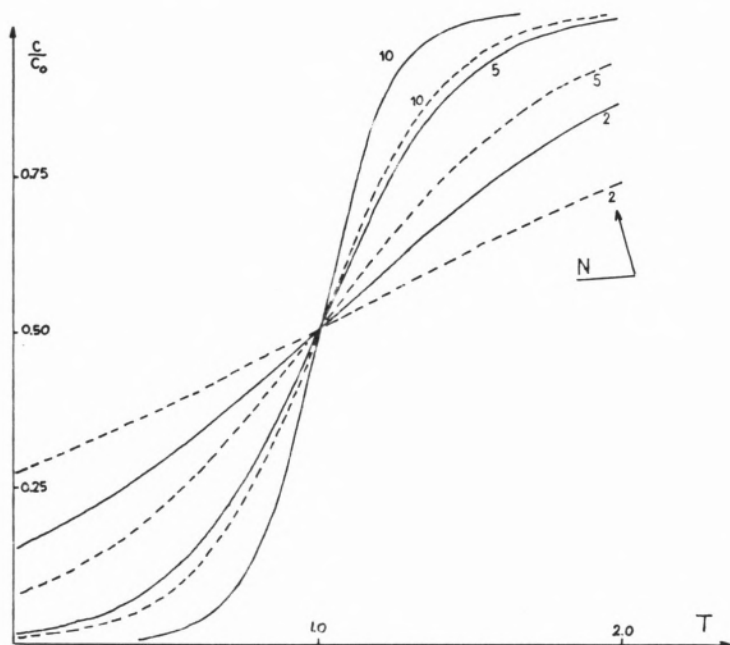


Fig. 3
Solution de Bohart

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(r-1)N(T-1)}$$

— $r = 0.125$
- - - $r = 0.500$

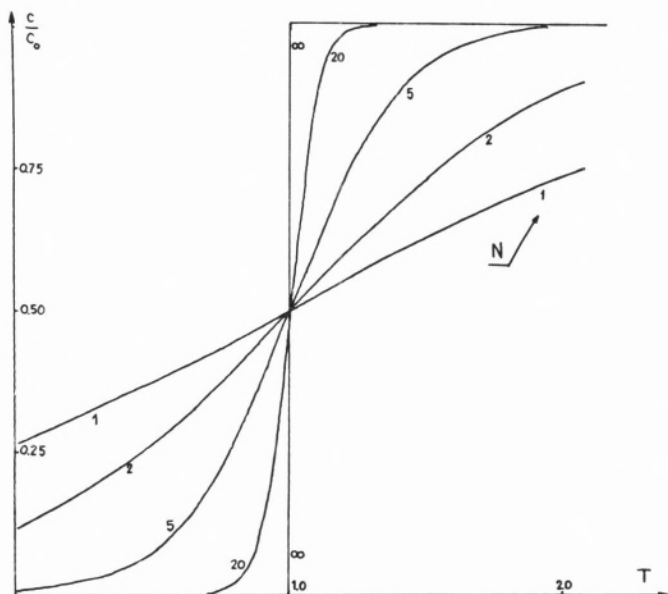


Fig. 4
Solutions de Bohart et Thomas: équilibre irréversible

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp - N(T - 1)}$$

d'une colonne RCa^{++} par une solution de NaCl 2N (23) effectué à un débit de 10.4 ml/min. La colonne a une capacité d'environ 210 meq et un diamètre de 2.6 cm.

Sur la fig. 6 on porte sur un papier probabilité- $-\log, \frac{c}{c_0}$ en fonction de T.

On cherche à déterminer N et r.

On trouve un bon accord pour $r = 5$ et $N = 20$.

La valeur $r = 5$ est bien celle obtenue expérimentalement pour un front dispersif Na/Ca 2N.

4 — CONCLUSION

La revue que l'on vient de présenter sur les modèles type «cinétique chimique» des colonnes échangeuses d'ions permet de dégager un «noyau» des différents modèles. Ainsi on peut à partir de la solution de

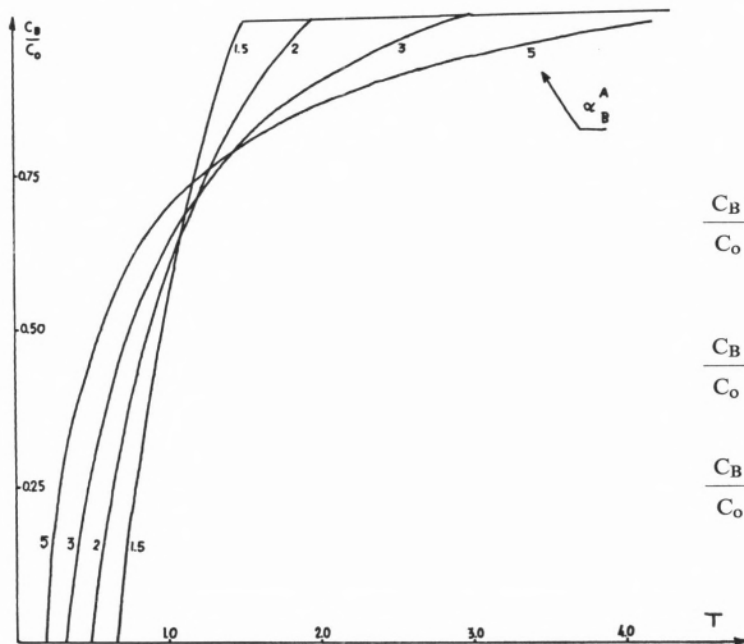


Fig. 5
Solution de Walter

$$\frac{C_B}{C_0} = 0, T \leq \frac{1}{\alpha_B^A}$$

$$\frac{C_B}{C_0} = \frac{\alpha_B^A - \left(\frac{\alpha_B^A}{T}\right)^{1/2}}{\alpha_B^A - 1}, \frac{1}{\alpha_B^A} < T < \alpha_B^A$$

$$\frac{C_B}{C_0} = 1, T \geq \alpha_B^A \quad \alpha_B^A = r = \frac{1}{K_B^A}$$

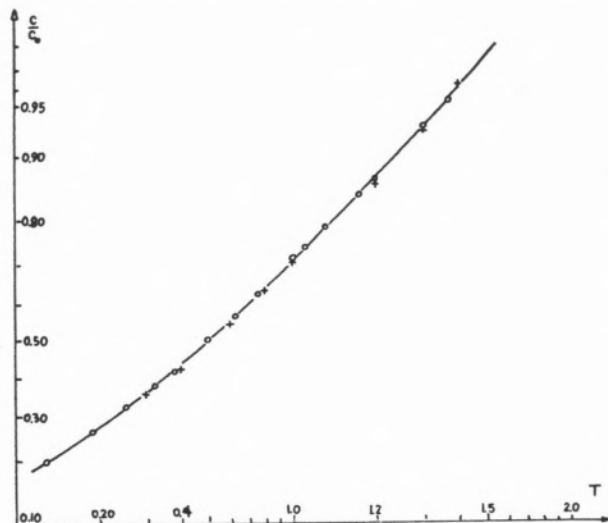


Fig. 6
 . Points expérimentaux
 + Points calculés
 $r = 5 \quad N = 20$
 . Front dispersif $Na/Ca (2N)$

Thomas qui fait intervenir une loi cinétique complexe, déduire les divers modèles présentés dans le texte suivant une évolution chronologique. Rappelons les équations du modèle de Thomas:

$$u_i \frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 [c(Q - q) - r q (c_0 - c)]$$

et sa solution dans la notation de Vermeulen, pour une opération de saturation

$$F = \frac{J(rN, NT)}{D} \quad \text{et} \quad y = \frac{1 - J(NT, rN)}{D}$$

avec

$$D = J(rN, NT) + e^{(r-1)N(T-1)} [1 - J(N, rNT)]$$

Cette solution englobe les divers modèles cinétiques. Ainsi on retrouve comme cas particuliers

a) $r = 0$ (front stable)

$$F = \frac{e^{NT}}{e^{NT} + e^N - 1}$$

solution de Bohart et Adams

b1) $r = 1$ (isotherme linéaire)

$$F = J(N, NT)$$

solution de Walter

b2) $r = 1$, N et NT grands

$$F = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf} \sqrt{NT} - \sqrt{N}]$$

solution de Klunkenberg

c) r grand (front dispersif)

$$F = \frac{\sqrt{\frac{r}{T}} - 1}{1 - r}$$

solution de Walter

Il apparaît dans le texte une variété de variables dont l'utilisation doit être précisée. Ainsi en ce qui concerne les modèles type cinétique chimique l'introduction par Vermeulen des variables N et NT conduit à une concision des équations et en conséquence à une exploitation plus simple des résultats.

On remarque finalement que les solutions analytiques des réponses à un échelon des modèles présentés ne font intervenir que quelques fonctions «de base»: fonction J (reliée à la fonction de Bessel I_0), fonction erreur et fonction exponentielle. Mais la classification des modèles suivant la «forme» des solutions n'apporte pas de simplification intéressante.

ANNEXE 1

Note sur l'équation de bilan de matière

Considérons l'équation du bilan de matière

$$u_i \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_t + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_t + \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0$$

On veut exprimer cette équation en termes de deux variables indépendants N et NT.

Alors

$$\begin{aligned} dc &= \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} dN + \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N d(NT) = \\ &= \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} \left(\frac{\partial N}{\partial Z} \right)_t dZ + \\ &+ \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N \left(\frac{\partial(NT)}{\partial Z} \right)_t dZ + \left(\frac{\partial(NT)}{\partial t} \right)_z dt \end{aligned}$$

puisque

$$N = \frac{K_R Z}{u_i} \quad \text{et} \quad NT = \frac{K_R c_0 \varepsilon}{q_\infty} \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

On calculera

$$\left(\frac{\partial N}{\partial Z} \right)_t, \quad \left(\frac{\partial(NT)}{\partial Z} \right)_t \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial(NT)}{\partial t} \right)_z$$

et on obtient

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z &= \frac{K_R \varepsilon c_0}{q_\infty} \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N \\ \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_t &= \frac{K_R}{u_i} \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} - \frac{K_R \varepsilon c_0}{q_\infty u_i} \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N \\ \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z &= \frac{K_R \varepsilon c_0}{q_\infty} \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N \end{aligned}$$

L'équation de bilan devient alors

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{NT} + \left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = 0$$

avec

$$F = \frac{c}{c_0} \quad \text{et} \quad y = \frac{q}{q_\infty}$$

ANNEXE 2

Résolution de l'équation 4.6

Moyennant un changement de variable

$$y = e^{-\theta'} - x \Phi(\theta', x) \quad (1)$$

l'équation 4.6 s'écrit

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta' \partial x} - \Phi = 0 \quad (2)$$

La transformée de Laplace de 2 est

$$s \frac{d\bar{\Phi}}{dx} - \bar{\Phi} = 0 \quad (3)$$

Si on tient compte de la condition limite 4.3 $x = 0, y = 1 - e^{-\theta'}$ on tire de 1

$$\Phi(\theta', 0) = e^{\theta'} - 1 \quad \text{et} \quad \Phi(s, 0) = \frac{1}{s(s-1)}$$

La solution de l'équation différentielle 3, homogène, linéaire, du 1^{er} ordre est:

$$\bar{\Phi}(s, x) = \frac{e^{x/s}}{s(s-1)}$$

On cherche

$$\Phi(\theta', x) = L^{-1} \bar{\Phi}(s, x);$$

or

$$L^{-1} \bar{\Phi}(s, x) = L^{-1} \bar{\Phi}_1(s, x) \cdot \bar{\Phi}_2(s, x)$$

Si

$$\bar{\Phi}_1(s, x) = \frac{e^{x/s}}{s} \quad \text{et} \quad \bar{\Phi}_2(s, x) = \frac{1}{s-1}$$

avec

$$\Phi_1(\theta', x) = I_0(2\sqrt{x\theta'}) \quad \text{et} \quad \Phi_2(\theta', x) = e^{\theta'}$$

Le théorème de convolution (ou de Duhamel) nous indique que

$$L\Phi_1(\theta') \cdot L\Phi_2(\theta') = L \int_0^{\theta'} \Phi_1(\tau)\Phi_2(\theta' - \tau)d\tau$$

et comme on a

$$L\Phi_1(\theta') \cdot L\Phi_2(\theta') = \bar{\Phi}(s, x)$$

la transformation inverse donne finalement

$$\begin{aligned} \Phi(\theta', x) &= L^{-1} \frac{e^{x/s}}{s(s-1)} = \\ &= \int_0^{\theta'} e^{\theta' - \tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau \end{aligned}$$

et

$$y = e^{-x} \int_0^{\theta'} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau$$

ANNEXE 3

3.1 — PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION Φ

$$\Phi(u, v) + \Phi(v, u) = e^{u+v} - I_0(2\sqrt{uv}) \tag{1}$$

$$\frac{\partial \Phi(u, v)}{\partial u} = \Phi(u, v) + I_0(2\sqrt{uv}) \tag{2}$$

$$\frac{\partial \Phi(u, v)}{\partial v} = \Phi(u, v) - \frac{\partial}{\partial v} I_0(2\sqrt{uv}) \tag{3}$$

$$\Phi(0, v) = 0 \tag{4}$$

$$\Phi(u, 0) = e^u - 1 \tag{5}$$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} e^{-(u+v)} \Phi(u, v) = 1 \tag{6}$$

$$\begin{aligned} \Phi(u, v) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{v} - \sqrt{u}) e^{u+v} - \\ &- \frac{\sqrt{u/v}}{1 + \sqrt{u/v}} I_0(2\sqrt{uv}) \end{aligned} \tag{7}$$

3.2 — PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION J

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0(x\sqrt{y\xi}) d\xi \tag{8}$$

$$J(x, y) = 1 - e^{-y-x} \Phi(x, y) \tag{9}$$

$$1 - J(x, y) = J(y, x) - e^{-y-x} I_0(2\sqrt{xy}) \tag{10}$$

$$J(0, y) = 1 \tag{11}$$

$$J(x, 0) = e^{-x} \tag{12}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} J(x, y) = 0 \qquad \lim_{y \rightarrow \infty} J(x, y) = 1 \tag{13}$$

3.3 — SIMPLIFICATIONS

$$\sqrt{xy} \geq 6$$

$$\begin{aligned} J(x, y) &= \\ &= \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) + \frac{e^{-(\sqrt{x} - \sqrt{y})^2}}{\sqrt{y} + \sqrt{xy}} \right] \end{aligned} \tag{14}$$

Pour x grand (23)

$$\operatorname{erfc} x \simeq \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi} x} \tag{15}$$

Alors si $\sqrt{a} - \sqrt{b} > 7$

$$\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{a} - \sqrt{b}) e^{(\sqrt{a} - \sqrt{b})^2} = \frac{1}{\sqrt{a} - \sqrt{b}} \quad (16)$$

$\sqrt{a} - \sqrt{b} < -7$

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{a} - \sqrt{b}) e^{(\sqrt{a} - \sqrt{b})^2} &= \\ &= 2\sqrt{\pi} e^{(\sqrt{a} - \sqrt{b})^2} \end{aligned} \quad (17)$$

NOMENCLATURE

A	— section de la colonne (cm ²)
A _i , B _i , C _i	— coefficients dans les équations 5.4
c	— concentration dans la phase fluide (meq ml ⁻¹)
c ₀	— concentration à l'entrée de la colonne (meq ml ⁻¹)
c ⁰	— concentration dans la colonne si la quantité injectée était instantanément et uniformément distribuée dans la colonne (meq ml ⁻¹)
K	— constante d'équilibre $K = \frac{k_1}{k_2}$
k	— constante cinétique (meq ⁻¹ sec ⁻¹ ml)
n	— concentration dans le solide (meq/ml de solide)
N	— $\frac{KQ}{u} Z$ variable sans dimensions, nombre d'unités de transfert
NT	— $Kc_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$
q	— concentration dans le solide (meq/ml de lit)
q ₀	— concentration initiale dans le solide
q _∞	— concentration dans le solide en équilibre avec une solution de concentration c ₀
Q	— capacité de solide (meq/ml)
r	— paramètre d'équilibre
u	— vitesse en fût vide (cm sec ⁻¹)
u _i	— vitesse interstitielle du fluide (cm sec ⁻¹) $u_i = \frac{u}{\varepsilon}$
U	— débit de fluide (ml sec ⁻¹)
v	— volume de lit correspondant à l'abscisse Z (ml)
V	— volume de solution passé dans la colonne (ml)
\bar{v}	— $V - v\varepsilon$ (ml)
T	— $\frac{c_0(V - v\varepsilon)}{Qv}$ paramètre de percolation
t	— temps (sec)

x	— $\frac{KQ}{u} Z$ sans dimensions
$\frac{-}{x}$	— $\frac{Z}{u_i}$ (sec)
Z	— abscisse au long de la colonne (cm)
y	— $\frac{q}{q_\infty}$ concentration réduite du solide
y'	— 1-y

FONCTIONS

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \text{ fonction erreur}$$

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x$$

I₀ — fonction de Bessel modifiée de 1^{ère} espèce et d'ordre 0 I₀(x) = J₀(ix)

J₀ — fonction de Bessel de 1^{ère} espèce et d'ordre 0

J — fonction définie dans l'annexe 3

Φ — fonction définie dans l'annexe 3

LETTRES GRECQUES

α_i — coefficients définis dans les équations (5.5)

ε — porosité

τ — variable muette, temps de passage

$$\tau_E = k_1 c_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

$$\tau_A = k_1 \left(c_0 + \frac{1}{K^A} \right) \left(t - \frac{Z}{u_i} \right)$$

$$\theta = kc_0 t \text{ sans dimensions}$$

$$\theta' = NT = kc_0 \left(t - \frac{Z}{u_i} \right) \text{ sans dimensions}$$

$$\bar{\theta} = \varepsilon \left(t - \frac{Z}{u_i} \right) \text{ sec}$$

RÉFÉRENCES

- Rodrigues, A., «Thèse Docteur Ingénieur», Université de Nancy, 1973.
- Vermeulen, T., *Advan. Chem. Eng.*, **2**, 147 (1958).
- Vermeulen, T., «Process Design Methods for Adsorption and in Exchange», in *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1965.

4. Helfferich, F., *Angew. Chem. Intern. Engl. Ed.*, **1**, 440 (1962).
5. Convers, A., «Thèse Docteur Ingénieur», Université de Nancy, 1964.
6. Laurent, A., «Thèse Docteur Ingénieur», Université de Lyon, 1966.
7. Bohart, G. et Adams, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 523 (1920).
8. Goldstein, S., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **29**, 171 (1953).
9. Amundson, N., *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 1153 (1948).
10. Walter, J., *J. Chem. Phys.*, **13**, 332 (1945).
11. Jenson, V. et Jeffreys, G., «Mathematical Methods in Chemical Engineering», Academic Press, London, 1963.
12. Thomas, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1664 (1944).
13. Thomas, H. C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **49**, 161 (1948).
14. Le Maguer, M., «Master Sci. Thesis», University of Berkeley, 1967.
15. Amundson, N., *J. Phys. Coll. Chem.*, **54**, 812 (1950).
16. Vermeulen, T. et Hiester, N., *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 505 (1952).
17. Vermeulen, T. et Nelson, R., *A. I. Ch. E.*, **2**, 401 (1956).
18. Anzelius, A., *Angew. Math. Mech.*, **6**, 291 (1926).
19. Schumann, J., *Franklin Inst.*, **208**, 405 (1929).
20. Furnas, C., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **24**, 142 (1930).
21. Klinkenberg, A., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1992 (1948).
22. Walter, J., *Chem. Phys.*, **13**, 229 (1945).
23. Carslaw, H. et Jaeger, J., «Conduction of Heat in Solids», Oxford University Press, Oxford, 1959.
24. Danby, C., *J. Chem. Soc.*, 918 (1946).
25. Dodds, J., résultats non publiés, Nancy.

Reçu 3. Juin. 1974.

RESUMO

Apresenta-se um ensaio de classificação dos modelos das colunas de percolação baseado em conceitos modernos da Engenharia Química. Mostra-se que os modelos tipo «cinética química» constituem simplificações ou extensões do modelo de Thomas, que é o «modelo-base», deste grupo. Exemplifica-se como utilizar na prática um determinado modelo com vista à obtenção dos parâmetros do mesmo.

PHILIP J. GARNER

CLEMENTE PEDRO NUNES

Department of Chemical Engineering
University of Birmingham, U. K.
and
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1



ETHYLENE AMINES

Production and uses

Ethylene amines (i.e. $NH_2(CH_2CH_2NH)_n \cdot H$ $n = 1, 2 \dots$) represent a range of polyamines whose market demand has increased recently. A brief survey of their uses and industrial production techniques is given.

1 — INTRODUCTION

Ethylene amines refer to a series of polyamines in which the molecule is made up of primary, secondary or tertiary amino groups connected through ethylene groups, thus forming linear, cyclic or branched structures.

Almost all these compounds are viscous liquids with an ammonia-like smell and which readily react with various other compounds. Consequently they are used for extensive purposes, that goes from textiles to pharmaceutical chemicals. New applications are likely to be found, taking advantage of their excellent properties.

Although there is no indication of a production line of ethylene amines, at this moment, in Portugal, the petrochemical complex of Sines, will soon produce all the compounds necessary to its production: ethane, ammonia and electrolytic chlorine.

Also, with the chemical industry, today, turning in general increasingly from heavy chemicals to fine chemicals, that guarantee a wide range of market uses, the ethylene amines appear as deserving special attention.

2 — CHEMICAL STRUCTURE AND PROPERTIES

Ethylene amines with linear chemical structure can be expressed generally as $H_2N(C_2H_4NH)_n \cdot H$ with $n = 1, 2, \dots$. These include the following compounds:

Ethylene Diamine (EDA): $H_2NC_2H_4NH_2$

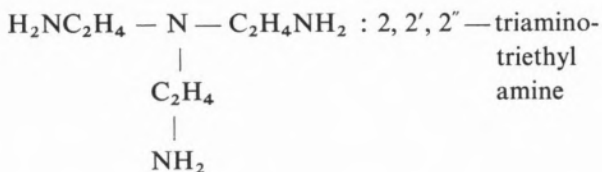
Diethylene Triamine (DETA): $H_2N(C_2H_4NH)_2 \cdot H$

Trichylene Tetramine (TETA): $H_2N(C_2H_4NH)_3 \cdot H$

Tetraethylene Pentamine (TEPA): $H_2N(C_2H_4NH)_4 \cdot H$

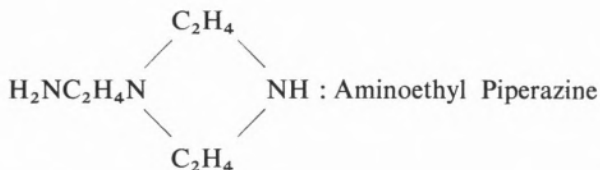
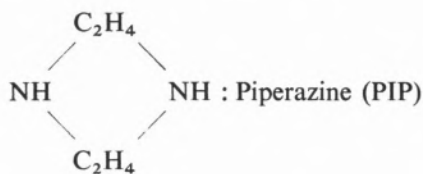
Pentaethylene Hexamine (PEHA): $H_2N(C_2H_4NH)_5 \cdot H$

This polyamine series also includes branch-chained structures, such as:



and structures containing six atom rings, being 4

of carbon and 2 of nitrogen:



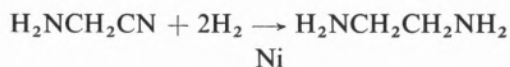
Ethylene amines readily dissolve in water and organic solvents, such as acetone, benzene, ethyl ether, and methanol, but hardly dissolve in n-heptane and other chain hydrocarbons. Physical properties of some of these compounds are listed in Table I (1).

In this work the interest is focused in the compounds with a maximum of six amino groups.

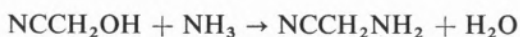
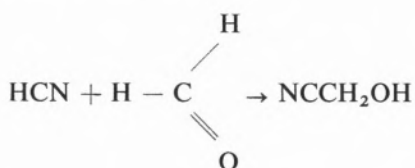
3 — REACTIONS FOR THE SYNTHESIS OF ETHYLENE AMINES

The main reactions to synthesise the ethylene amines, presented in literature, are:

3.1 — In 1914 a German firm patented (3) the production of EDA by catalytic reduction of aminoacetonitrile with hydrogen under pressure, in the presence of nickel suboxide:



Other patents were presented (4, 5) in which the aminoacetonitrile was prepared by reacting first formaldehyde and hydrogen cyanide, heating the resultant hydroxiacetonitrile with ammonia (aqueous, alcoholic or anhydrous):



The disadvantage of this process is that the aminoacetonitrile is unstable and decomposes with the formation of polymerization and condensation products.

Table I

	EDA	PIP	DETA	TETA	TEPA	PEHA
Molecular weight	60.10	86.14	103.17	146.24	189.31	232.38
Solidifying point, °C	10.8	10.60	— 39	— 35	— 30	—
Boiling point, °C at 760 mm Hg	117.2	146.0	206.7	277.5	340.0	260.0 (500 mm Hg)
Vapour pressure, mm Hg at 20 °C	10.0	0.0	0.20	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Heat of vapourization, cal/gr	161	—	119	89	80	—
Specific gravity, 20 °C	0.8995	—	0.9542	0.9818	0.9980	1.090
Index of refraction at 20 °C	1.4565	1.446	1.4589	1.4896	1.5076	—
Viscosity, cp at 20 °C	1.60	—	7.14	26.7	96.2	60 (40 °C)
Flash point, °C (open type)	66	—	102	143	184	—

a line 28 leading to a separation zone 32, where the major portion of the ammonia and some of the water are vapourized for removal overhead by way of a line 34 leading to the aqueous ammonia storage drum 22. If desired, fresh ammonia for the process may be conveniently added at a replacement rate to the line 34, for example from a storage tank 36.

The liquid component is discharged from separation zone 32 by way of a line 40 leading to a combined neutralization and separation zone, designated generally by the number 44. The neutralization of the amine hydrochlorides is carried out with an aqueous solution of caustic soda, containing 30-60 wt % of OHNa and added through line 45.

By maintaining the zone 44 at a temperature of about 130 °C, the water and free amines will be

any entrained amines removed from the zone 44 separate by phase separation.

The aqueous amine fraction discharged by way of a line 46 is charged to an atmospheric pressure distillation column 72, wherein the product is separated into an overhead fraction containing all of the ammonia, a significant amount of water and only trace quantities of EDA; the ammonia, after liquefaction, may be recycled to the aqueous ammonia storage tank 22.

The bottom fraction, will contain less than about 30 wt % of water, the balance being amines, and is discharged to an amines recovery zone which may suitably comprise distillation columns 82 and 102, and water extraction tank 92, maintained at a temperature of about 70 °C to 100 °C, where it is

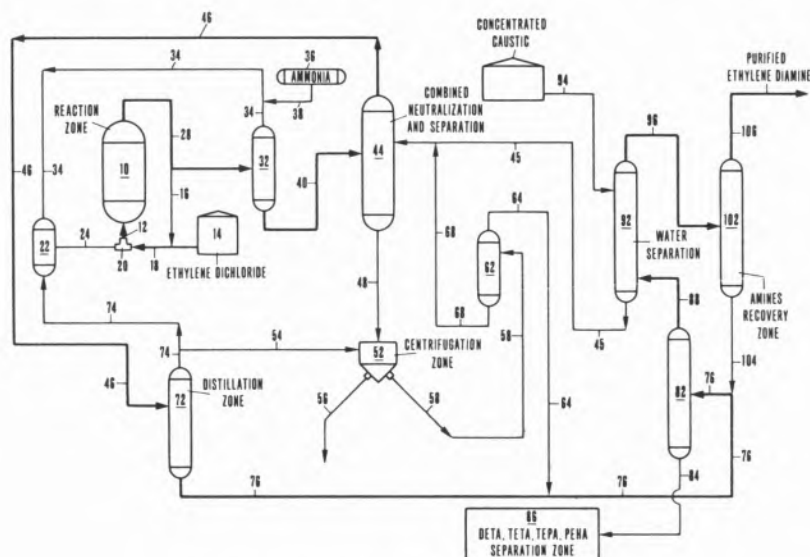


Fig. 1 — Ethylene amines production scheme

volatilized overhead, as formed, and can be removed by way of a line 46 for further processing. The remaining liquid component will be a slurry of sodium chloride in aqueous caustic which may be discharged from the zone 44 by way of a line 48 leading to the centrifuge 52. Within the centrifuge 52 the slurry is resolved into a solid filtered salt and a filtrate fraction. The filtered salt fraction is preferably washed with wash water charged to the centrifuge 52, by way of a line 54. The washed salt is discharged from centrifuge 52, by way of a conduit 56, and the filtrate and the wash water are discharged by way of a line 58 leading to a separation zone 62 wherein

counter currently contacted with a concentrated aqueous solution of caustic, charged in column 92, by way of line 94. This concentrated solution of caustic will desirably contain from about 60 to about 80 wt % of OHNa. As consequence of the counter current extraction step, an EDA extract fraction is formed, fairly pure, which is discharged by way of a line 96 and a caustic raffinate fraction is formed which is discharged by the line 45. The by-products discharged through line 84 are high molecular weight ethylene amines.

The fraction 96 is charged to a vacuum distillation column 102, wherein the extract fraction is separated

into an overhead EDA fraction which contains only trace quantities of water and other amine impurities and a bottom fraction containing mainly ethylene amines, that is recycled to column 82.

One of the major problems that an installation such as the one that has been described has to face is the way to control the relative quantities of the several ethylene amines being produced.

The molar ratio NH_3 : EDC may be used to a certain extent towards this purpose as Table II (2) shows:

Table II

NH_3 : EDC molar ratio (1)	EDA	DETA	TETA	TEPA	PEHA
10:1	48.0	25.5	12.3	6.8	2.7
6:1	40.0	22.4	14.9	10.6	5.9
2:1	15.0	22.6	15.9	20.9	14.7

(1) Temperature = 120 °C.

The snag is that the use of NH_3 : EDC molar ratios smaller than 10 : 1 is seriously hindered by the fact that in those conditions the reaction rate is drastically reduced and the residence time in the reactor becomes uneconomical.

So, in order to increase the relative percentage of the ethylene amines with a higher molecular weight, recycling of EDA, DETA and TETA has been studied as Table III (11) exemplifies.

The negative numbers in the table indicate that the amount of that product recovered was less than the amount fed a recycle, indicating overall consumption of the product. Thus, it would be possible to recycle a product that is in over-supply to extinction.

In a similar research area, there have been published recently, several works concerning the reactions of EDA with EDC and DETA with EDC.

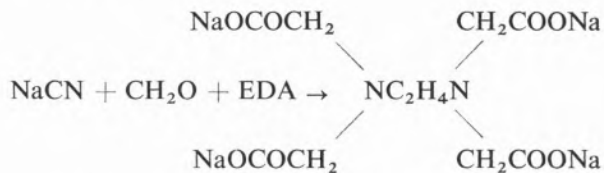
5 — PRINCIPAL USES

5.1 — CHELATING AGENTS

EDA has proved to be a prolific source of chelating

agents which have become also of first-rate importance in analytical chemistry.

The reaction of EDA with sodium cyanide (or chloroacetic acid) and formaldehyde in an alkaline solution provides the sodium salt of the ethylenediaminetetracetic acid:



EDTA is the most widely used organic chelating agent.

Apart from the use in analytical chemistry, chelating agents find their major applications in the manufacture of soaps and detergents, textiles, rubber polymerization and leather processing.

Very recently the use of TETA and TEPA, mainly, has become very popular in the field of electroplating, because it eliminates the use of poisonous cyanide compounds.

5.2 — TEXTILES

The ethylene amines and their reactions products find many applications in the textile industry as detergents, surface and finishing agents to improve

Table III

NH_3 :EDC molar ratio	15:1	15:1	15:1	15:1
NH_3 conc., wt %	65	65	65	65
Recycle amine (lbs per lb EDC):				
EDA	—	0.551	—	—
DETA	—	—	0.198	—
TETA	—	—	—	0.104
Production rate (lbs per 100 lbs EDC):				
EDA	24.1	-6.2	24.4	25.1
DETA	8.7	14.2	-3.8	7.0
TETA	5.7	12.7	9.9	0.1
TEPA and PEHA	4.9	11.0	8.4	10.2
Residue	2.8	3.7	4.6	3.7

the dye ability, dye fastness, textile strength, elongation, wrinkle resistance and water repellency of textile materials.

The main polyamine derivatives employed with textiles are prepared by reacting the amine with carboxylic acids and derivatives to form the corresponding amides and imidazolines. The amines and their reaction products are usually permanently impregnated into the textile material by the formation of an insoluble salt or resin.

A valuable class of textile resins used to impart wrinkle resistance to cotton fabrics is based on ethylene ureas (imidazoline 2). This material is produced by reacting EDA with carbon dioxide or urea.

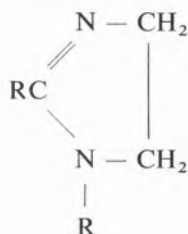
Polyamide resins are made by polycondensation of diamine and dicarboxylic acid or carboxylamine. Well known examples are Nylon 66 and Nylon 6. These resins generally have great strength and excel in wear resistance, lubricating property and oil resistance.

5.3 — PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Ethylene amines and their reaction products find broad application in the petroleum industry as asphalt additives, reagents in petroleum production and refining and lubricating oil additives. They are also used in the manufacture of plastics mainly to promote fire-resistant compounds.

Wetting and emulsifying agents for asphalt are obtained by condensing carboxylic acids with ethylene amines to form amidoamines and imidazolines:

imidazolines



These agents when added to asphalt for road construction, prevent stripping off the asphalt from the aggregate in the presence of moisture.

The reaction products of TEPA and polybutenylsuccinic anhydride are claimed to be effective as

smoke inhibitors for diesel fuels; treated with polyisobutenyl succinimide, TEPA is used as corrosion and icing inhibitor for gasoline.

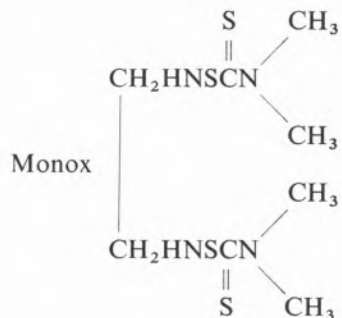
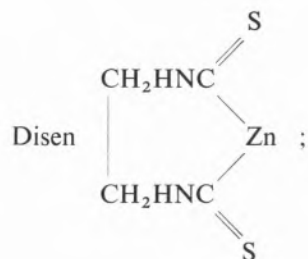
5.4 — RUBBER

It is known that amino groups are effective in preventing aging of rubber. This naturally applies to ethylene amines. Chiefly used in this area was EDA. Bayer of Germany has the vulcanization-accelerator T. R., while ICI offers the age resister DED.

The higher members of the ethylene amines series have also proved to be useful in the rubber industry as activators, catalysts, curing agents, stabilizers, and modifiers in the polymerization and vulcanization of natural and synthetic rubber.

5.5 — AGRICULTURAL CHEMICALS

EDA is used as raw material for the pesticides Disen and Monox, which have the following chemical structures:



Both of them are said to be non-toxic to man and animals, and have no ill effect on crops.

5.6 — PAPER AND CELLULOSE

The wet strength of paper can be greatly increased by the addition of the thermoplastic resin prepared from ethylene amines, formaldehyde and urea; resins obtained from TETA or TEPA, maleate esters, and epichlorohydrin are used as flocculation agents for paper and improve very much both the wet tensile strength and dry tensile strength.

5.7 — PHARMACEUTICAL AND COSMETICAL PRODUCTS

TETA was used to stabilize enzyme preparations; the stabilization of enzyme preparations is of the greatest importance in the production of cosmetics and detergents.

EDA and TEPA are used to produce zirconium complexes that are claimed to be effective as antiperspirants with high activity, very low irritation potential to the human skin, and exhibiting virtually no fabric damage.

A 2:5 copolymer of TEPA and epichlorohydrin was studied for hypolipidemic and hypocholesteromic actions in various animals. The results obtained with rats, rabbits and chickens proved that this copolymer was highly effective for this purpose.

6 — MARKET EVOLUTION FORECAST

In 1968, the demand for ethylene amines in the U. K. was estimated at 3500 tons/annum, but no manufacturing units existed in this country and the product was thus imported from the United States and Continental Europe. Later it was announced that B. P. Chemicals was going to build a 7000 tons/annum ethylene amines plant in their petrochemical complex at Baglan Bay in South Wales. The production started in 1971 but some months later was suspended due to great technological difficulties.

Although there are no numbers available, it is believed that the United States with Dow Chemicals Company and Jefferson Chemicals Company (and certainly a few others) are the biggest world producers.

It is interesting to see the evolution of the demand for ethylene amines in the Japanese market, because

Table IV

Annual demand in tons [1]

	1966	1971
EDA	1,380	1,900
DETA	480	1,450
TETA	180	520
TEPA	200	610
PEHA	—	70
Total	2,240	4,550

it is believed, it reproduces the development in the major western industrialized countries, from which no figures were obtainable.

As table IV suggests, in making forecasts EDA and higher amines must be considered separately.

The use pattern for EDA is 37% for agricultural chemicals, 17% for chelating agents (EDTA), and 25% for other uses. This means that agricultural chemicals and chelating agents account for about 60% of the total consumption. Not much can be expected in this field, natural increase being just about the only hope for the future.

A brighter outlook is promised for fields where higher ethylene amines are chiefly employed e. g. polyamide resins, surface active agents, and additives for lubricating oils. In addition there is a good chance of finding new applications. Thus a growth rate of 10 to 20% may be expected, which means that higher molecular weight ethylene amines will continue to grow in demand at a faster rate than EDA, and will probably in the very near future face a shortage.

Faced with this situation, special concern must be given in working out and establishing a production system whereby the ratio of outputs of different ethylene amines can be made to conform with market requirements.

REFERENCES

1. Yamashita, S., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **3**, 39 (1971).
2. Towhidi, M., «Ph. D. Thesis», University of Birmingham, 1971.
3. *British Patent 21,883 (1914)*, to C. F. Boehringer and Soehne.

4. U. S. Patent 2,429,876 (1947), to Du Pont de Nemours Co.
5. U. S. Patent 2,519,803 (1950), to Du Pont de Nemours Co.
6. German Patent 1,170,960 (1964), to Dow Chem. Co.
7. Belgian Patent 569,300 (1958), to Soc. d'Electro Chimie d'Ugine.
8. U. S. Patent 2,078,582 (1937), to C. Barbieri.
9. Bergstedt, L. and Widmark, G., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2713 (1970).
10. U. S. Patent 3,394,186 (1968), to Jefferson Chem. Co.
11. U. S. Patent 3,484,488 (1969), to Jefferson Chem. Co.
12. U. S. Patent 3,642,589 (1972), to F. I. Nobel and C. Walorf.
13. U. S. Patent 2,517,750 (1950), to Union Carbide and Carbon Co.
14. U. S. Patent 2,661,312 (1953), to Du Pont de Nemours Co.
15. U. S. Patent 2,759,841 (1956), to Standard Oil Co.
16. U. S. Patent 3,324,032 (1967), to Esso Res. and Eng. Co.
17. U. S. Patent 3,493,354 (1970), to Monsanto Chem. Ltd.
18. U. S. Patent 3,351,520 (1967), to Union Carbide and Carbon Co.
19. U. S. Patent 3,407,257 (1968), to Bristol Meyers Co.
20. Marmo, E., Caputi, A., Cataldi, S. and Amelio, A., *J. Arterioscler.* **8**, 229 (1970).

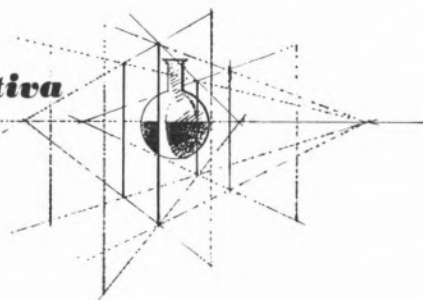
ACKNOWLEDGEMENT

Clemente Pedro Nunes is deeply grateful to Instituto de Alta Cultura, Lisboa, for granting a scholarship that made this work possible.

Received 9. July. 1974

RESUMO

As etileno-aminas (P.e. $H_2N(CH_2CH_2)_nH$ $n = 1,2 \dots$) constituem um grupo de poliaminas cuja procura no mercado tem aumentado nos últimos anos. Apresenta-se uma breve resenha das suas utilizações e técnicas de produção industrial.



SOBRE A ESCOLHA DE UNIDADES ENERGÉTICAS

A. HERCULANO DE CARVALHO

O valor energético de um combustível sólido, líquido ou gasoso é tradicionalmente (e justificadamente) expresso em unidades de «quantidade de calor» desenvolvido pela sua combustão: quilocalorias (kcal ou Cal) por unidade de massa ou de volume (kg ou m³ e, às vezes, por l ou dm³).

A conhecida equivalência com as unidades físicas clássicas de energia é: 1 cal = 4,184 J (Joule).

Esta caloria (pequena caloria) é demasiadamente pequena na prática tecnológica e, por isso, é a quilocaloria ou «grande caloria» a que correntemente se usa e está de harmonia com o sistema SI. Os países anglo-saxónicos usam uma outra unidade, denominada British Thermal Unity (BTU)⁽¹⁾ definida como «a quantidade de calor necessária para elevar de 1 °F uma libra de água inicialmente à temperatura da sua máxima densidade». A equivalência entre as duas unidades é: 1 BTU = 0,252 Cal ou, com erro inferior a 1 %: 1 Cal = 4 BTU.

Qualquer delas é ainda pequena para usar, por exemplo, em estatística ou balanço térmico referente ao consumo ou produção de energia no Mundo ou mesmo num único país.

Pelo que respeita à caloria, é de recomendar a adopção, hoje já um pouco generalizada, da termia (th), sendo: 1 th = 1000 Cal.

Tabela 1

Combustível	Termias (th)	por x	BTU	por y
Hulha	7,00	x = kg	12 600	y = lb
Gás natural	8,85	x = m ³	995	y = Mcft
Gasolina	11,40	x = kg	20 500	y = lb
Petróleo	11,00	x = kg	19 800	y = lb
Gasóleo	10,70	x = kg	19 200	y = lb
Fuelóleo	10,20	x = kg	18 350	y = lb
Butano	12,04	x = kg	21 600	y = lb
Álcool etílico	6,50	x = kg	11 700	y = lb

Na tabela 1 mostram-se valores típicos do que se chama «poder calorífico superior» (PCs) dos combustíveis mais comuns, expressos em termias por x (x = kg, m³) e BTU por y (y = lb, Mcft)⁽²⁾.

(1) Tanto neste caso como no da caloria, BTU e Cal são realmente abreviaturas e não símbolos e, por isso, seria mais correcto escrevê-las B.T.U. e Cal., respectivamente.

(2) As equivalências das unidades BTU/libra e BTU/1000 pés cúbicos com a termia são: BTU/lb = 5,555 × 10⁻⁴ th/kg e BTU/Mcft = 8,9 × 10⁻³ th/m³.

Tabela II

Unidades	MJ (10 ⁶ J)	termia (10 ³ Cal)	tep	tec	BTU	therm (10 ⁵ BTU)	Q	Quad	MWh
MJ =	1	0,239	24 × 10 ⁻⁶	34 × 10 ⁻⁶	949	9,5 × 10 ⁻³	0,95 × 10 ⁻¹⁵	0,95 × 10 ⁻¹²	2,78 × 10 ⁻⁴
th =	4,184	1	10 ⁻⁴	1,42 × 10 ⁻⁴	3,97 × 10 ³	0,04	4 × 10 ⁻¹⁵	4 × 10 ⁻¹²	1,16 × 10 ⁻³
tep =	4,19 × 10 ⁴	10 ⁴	1	1,42	4 × 10 ⁷	400	4 × 10 ⁻¹¹	4 × 10 ⁻⁸	11,6
tec =	2,9 × 10 ⁴	7 × 10 ³	0,7	1	2,8 × 10 ⁷	280	2,8 × 10 ⁻¹¹	2,8 × 10 ⁻⁸	8,2
BTU =	1,054 × 10 ⁻³	25,2 × 10 ⁻⁵	25,2 × 10 ⁻⁹	36 × 10 ⁻⁹	1	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	29,2 × 10 ⁻⁸
therm =	1,054 × 10 ²	25,2 × 1	25,2 × 10 ⁻⁴	36 × 10 ⁻⁴	10 ⁵	1	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁰	29,2 × 10 ⁻³
Q =	1,054 × 10 ¹⁵	25,2 × 10 ¹³	25,2 × 10 ⁹	36 × 10 ⁹	10 ¹⁸	10 ¹³	1	10 ³	29,2 × 10 ¹⁰
Quad =	1,054 × 10 ¹²	25,2 × 10 ¹⁰	25,2 × 10 ⁶	36 × 10 ⁶	10 ¹⁵	10 ¹⁰	10 ⁻³	1	29,2 × 10 ⁷
MWh =	3,6 × 10 ³	860	86 × 10 ⁻³	0,123	34,14 × 10 ⁵	34,14	3,4 × 10 ⁻¹²	3,4 × 10 ⁻⁹	1

Para maiores valores energéticos, podem usar-se os múltiplos SI da termia: mega (M = 10⁶), giga (G = 10⁹) e tera (T = 10¹²).

Quanto à unidade inglesa, existe também uma termia («therm») que vale 10⁵ BTU.

Além disso, para exprimir as maiores quantidades de energia correspondendo, por exemplo, ao consumo mundial, actual ou previsto, usam-se as unidades:

$$Q = 10^{18} \text{ BTU}; \quad \text{Quad} = 10^{15} \text{ BTU}$$

Também se tem considerado a unidade Q como «a quantidade de energia consumida mundialmente durante a década 1950-60» e fixando a equivalência (A. SAURY — «Crescimento zero?» Trad. port., pg. 161):

$$Q = 40 \times 10^5 \text{ tec}^{(1)}$$

Esta equivalência corresponderia a:

1) para $Q = 10^{18} \text{ BTU} \rightarrow \text{tec} = 6300 \text{ th}$

2) para $\text{tec} = 7000 \text{ th} \quad Q = 1,12 \times 10^{18} \text{ BTU}$

Finalmente, para tornar mais sensíveis certas estatísticas energéticas, aparecem ainda na literatura técnica e económica duas outras unidades: a «tonelada equivalente de petróleo» (tep) e a «tonelada equivalente de carvão» (tec). O valor destas unidades fixa-se convencionando que os poderes caloríficos superiores (PCs) são: para o petróleo 10 th/kg e, para o carvão, mais frequentemente, 7 th/kg.

Na tabela II indicam-se as equivalências entre as várias unidades citadas e ainda MJ (10⁶ J) e MWh (10³ kWh).

Torna-se evidente que seria muito vantajoso diminuir o «leque» destas unidades, reduzindo-as a uma ou, quando muito, apenas a duas e seus múltiplos. Dada a evolução, na própria Inglaterra, para adopção do sistema métrico, substituindo a libra (uma das bases da unidade BTU) pelo quilograma e logicamente preferindo também a escala termométrica de Celsius, parece que seria aconselhável abandonar essa unidade e seus múltiplos Q, Quad e therm.

(1) «Tonelada equivalente de carvão» (vd. o texto a seguir).

Na escala calorimétrica, escolher-se-ia como base a *termia* (= 1000 kcal) e os seus múltiplos. Por exemplo, para valores muito elevados, a expressão far-se-ia em teratermias (Tth). Era de admitir que, paralelamente à escala da «caloria», se usasse a do Joule, com base física perfeitamente precisa e cuja equivalência com a termia se mostra na tabela II:

$$1 \text{ th} = 4,184 \text{ MJ}$$

O poder calorífico dos combustíveis passaria a exprimir-se em th/kg ou th/m³, o que também traria a vantagem do uso de menos algarismos, e consequentemente a de não favorecer um exagero de aproximação que os métodos calorimétricos correntes não autorizam.

Tabela III

Q = 252 Tth	MJ = 239 mth
Quad = 252 Gth	BTU = 252 μth
TJ = 239 kth	
tep = 10 kth	1 cal = 1 μth
therm = 25,2 th	1 Cal = 1 mth
	1 000 Cal = 1 th

Na tabela III apresentam-se algumas equivalências úteis da unidade aconselhada.

Assim, por exemplo, há previsões de que o consumo mundial de energia no ano 2000 será da ordem dos 28 Q/ano, o que dá, em teratermias: $28/4 \times 10^3 \simeq 7000 \text{ Tth}$.

Em 1972, o consumo regulou por 1/100 deste valor, ou sejam 70 Tth.

Para as estatísticas à escala nacional, no caso português, parece adequada a megatermia (Mth = 10^6 th).

O caso da expressão da quantidade de energia eléctrica em unidades caloríficas merece comentário especial.

Como é sabido, a equivalência física em relação, por exemplo, ao quilowatt-hora é:

$$1 \text{ kWh} \equiv 860 \text{ Cal}$$

e, portanto

$$1 \text{ MWh} \equiv 860 \text{ th}$$

No entanto, para usar nas estatísticas e balanços energéticos, alguns objectam que se trata de uma irreabilidade porquanto, para produzir electricidade numa central térmica alimentada a combustível, é necessário despender bastante mais que 860 Cal por cada 1 kWh. Assim, para rendimento de 32 %:

$$1 \text{ kWh} \rightarrow 2,69 \text{ th}$$

e, para 35 %:

$$1 \text{ kWh} \rightarrow 2,45 \text{ th}$$

Então se quisermos estabelecer a equivalência em tep(*), haverá que ter em linha de conta esta realidade.

A atitude favorece especialmente a produção de energia eléctrica de produção hidráulica e poderá justificar-se para estes objectivos. Mas o que interessa fundamentalmente nestes balanços ou estatísticas é o valor da própria energia. No caso da electricidade de origem térmica, a qual figura como energia *secundária*, a quantidade real de combustível gasto na sua geração figurará naturalmente na secção de consumo de energia *primária* e poderá ser expressa na escala tep.

A electricidade produzida em centrais nucleares é considerada energia *primária*, tal como a hidroelectricidade.

Regra geral, deverá considerar-se válida a equivalência: $1 \text{ MWh} = 860 \text{ th}$.

A adopção da *termia* como unidade corrente traz ainda a vantagem de permitir a expressão simples do preço dos combustíveis, como base de uma comparação útil.

Parece-nos que a unidade a usar em Portugal deveria ser «centavos por termia», como aliás já por vezes se pratica.

Na tabela a seguir, comparam-se nesta base os preços actuais de alguns combustíveis no nosso país.

Como nível de referência, pode indicar-se que actualmente em Inglaterra se espera obter o gás

(*) A conclusão análoga se chegaria para a equivalência com tec, mas actualmente há tendência para evitar o uso desta unidade, dada a grande variabilidade do poder calorífico dos carvões. Assim, é frequente considerar-se $\text{tec} < 7000 \text{ th}$.

Tabela IV

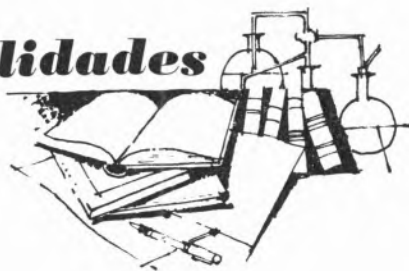
Combustível	ctv/th	
Gasolina super	148	
Gasolina normal	131	
Gás Cidla	63,8	Preços oficiais
Gás de Lisboa (C.R.G.E.)	42,9	a partir
Gasóleo	37,3	de
Petróleo de iluminação	33,7	19/Agosto/1974
Fuelóleo	12,7	

natural do Mar do Norte a custo que permita um preço de venda ao público inferior a 10 ctv/th. Isto dá bem ideia da barateza relativa deste combustível que, nos países do Médio Oriente, é obtido por custo inferior a 1 ctv/th e, ainda até há pouco, custava nos E. U. A. 2-4,5 ctv/th!

Em contrapartida, os preços por que pagamos os derivados do petróleo não andam longe dos que actualmente vigoram no resto da Europa, sendo mesmo quanto a alguns mais favorável. Apenas a gasolina é nitidamente mais cara, em obediência à política cujos objectivos são geralmente conhecidos.

Além das razões aduzidas para justificar a adopção unicamente da *termia* (e seus múltiplos ou sub-múltiplos) como unidade energética nas condições acima enunciadas, pode observar-se que tal uso em nada contraria as normas do sistema internacional (SI), que é hoje o mais geralmente adoptado.

E insiste-se na virtude fundamental da proposta (uma única unidade base) que salta à vista quando se examina a tabela II na qual, segundo a realidade actual, há oito unidades escolhidas ao sabor das simpatias e que pertencem, pelo menos, a três sistemas diferentes!



PRÉMIO NOBEL 1974

Mais uma vez, a Química Macromolecular, na pessoa de Paulo J. Flory, teve a honra do Prémio Nobel.

Este cientista que nasceu em 1910, doutorou-se em 1934 na Universidade do Estado de Ohio e é, desde 1961, professor de Química na Universidade de Stanford (Califórnia).

Dedicou a sua vida a trabalhos teóricos e experimentais no campo da Química-Física das Macromoléculas, sendo autor de duas obras fundamentais: «Bases da Química dos Polímeros» e «Mecânica Estatística das Moléculas em Cadeia». Logo no

princípio da sua carreira ocupou-se da cinética da polimerização. Interessou-se pela mistura obtida por este processo, contendo sempre moléculas quimicamente iguais mas de cadeias de comprimento diferente e, por conseguinte, de diferente massa molecular. É esta que foi determinada por Flory para o caso de uma policondensação gradual como função da «transacção». Tanto neste caso como nas polimerizações com radicais em cadeia, investigou a formação e a influência de ramificações e das articulações. No caso mais simples, a macromolécula abrange três cadeias de polímeros ligados, em certo ponto, por um dos terminais de uma das cadeias.

A primeira análise teórica da transferência de cadeias, da autoria de Flory, prevê um polímero em propagação que transmite o seu carácter de radical para outra molécula de massa pequena ou grande, que continua a crescer enquanto a cadeia original deixa de aumentar.

Aquelas moléculas macromoleculares existem sob a forma de colares ou de estruturas filiformes com conformação de «novelos», cujas dimensões se podem determinar por via estatística, podendo medir-se a frouxidão respectiva pela distância entre as extremidades da fibra. Polímeros sólidos — quando amorfos — possuem a mesma forma, encontrando-se a molécula «dissolvida» nas suas congéneres que se interpenetram mutuamente. Esta hipótese de Flory foi confirmada recentemente por determinação da difracção de neutrões.

Em solventes adequados, uma molécula filiforme apresenta-se como novelo frouxo, assaz dilatado. Diminuindo o poder de dissolução — o que acontece sobretudo com o abaixamento da temperatura —, o novelo fica mais «apertado» até que se torna insolúvel e precipitado. A determinada temperatura, as forças recíprocas entre o polímero e o dissolvente começam a neutralizar-se, num estado quase ideal, mas sempre útil para a análise conformacional da molécula e das suas propriedades. A molécula «dissolve-se» a uma temperatura denominada, actualmente, como a temperatura de Flory. Nos polímeros amorfos e sólidos, a dilatação do novelo corresponde à que resulta em dissolução à temperatura de Flory.

A macromolécula é facilmente definida pelo seu comportamento em solução diluída ao determinar o aumento da viscosidade em comparação com

a do dissolvente puro. O efeito será maior com o aumento da massa molecular e com a «dilatação» do novelo.

Com efeito, Flory contribuiu de modo decisivo para a interpretação das correlações entre massa molecular, conformação e viscosidade. Procurou assim determinar teoricamente a dilatação de uma molécula filiforme a partir das propriedades dos elos monómeros.

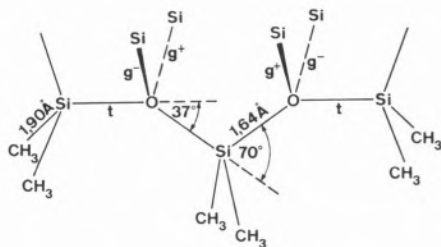


Fig. 1

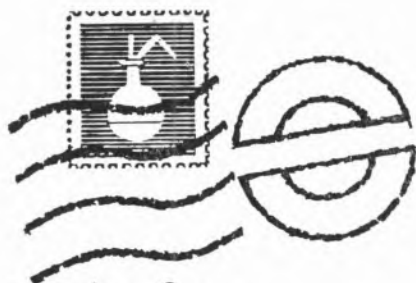
Fragmento da cadeia da polidimetilsiloxana com as três possíveis posições em torno de um átomo de Si como centro.

Para silicones, por exemplo, no caso da polidimetilsiloxana, em cujas cadeias se encontram alternadamente átomos de oxigênio e de silício, são possíveis, para cada centro destes elementos, três diferentes estereoisomerias a tomar em consideração. Observa-se, na figura, um fragmento de uma destas

cadeias e, além dos ângulos de valência e das distâncias interatómicas, as posições t (trans), g^+ e g^- (gauche). O conhecimento daqueles valores e, por outro lado, a frequência relativa dos três isómeros, influenciada evidentemente pelos grupos metílicos, além de, eventualmente, os momentos dipolares, permitem, segundo Flory, o cálculo da conformação e das propriedades do polímero dela dependentes, ao aplicar a teoria dos isómeros de rotação do novo Prémio Nobel, que determina a contribuição de cada elo para uma propriedade específica, mediante uma matriz. Estas matrizes devem somar-se para todas as ligações, pares de ligação e combinações de ordem superior, tendo sido elaborada técnica especial de formação de matrizes. O processo respectivo pode aplicar-se a cadeias de qualquer comprimento e a cada espécie e ordem de elos, inclusive co-polímeros e polímeros estereoespecíficos. Neste modo, podem prever-se, por via teórica, a distância média das fibras, o momento dipolar, anisotropia óptica, a constante de Kerr da birrefringência eléctrica, o poder rotatório óptico e outras propriedades de uma substância macromolecular.

É a terceira vez que o Prémio Nobel de Química é atribuído a cientistas que trabalham no campo da Química Macromolecular. Aos organicistas Staudinger, 1953, e a Ziegler e Natta segue agora o teórico Flory.

KURT JACOBSON



Noticiário e Informações

CHEMPOR 75

APRESENTAÇÃO DE COMUNICAÇÕES

Está em organização uma reunião internacional a realizar-se de 7 a 12 de Setembro de 1975 na sede da Fundação Calouste Gulbenkian, em Lisboa. Realizar-se-ão sessões de um dia, separadamente sobre os seguintes temas:

Fenómenos de Transferência
Tecnologia dos Reactores Químicos
Engenharia do Ambiente
Ciências de Gestão

As línguas oficiais desta conferência serão o português e o inglês. Solicita-se aos autores interessados que apresentem resumos, com 200 a 400 palavras, de eventuais comunicações para uma ou mais das sessões acima referidas, o mais brevemente possível, enviando-os para:

Professor J. J. B. Romero ou Dr. T. R. Bott
Universidade do Minho Chem. Eng. Dept.,
Apartado 76, Birmingham University
Braga P. O. Box 363,
Birmingham B15 2TT

Até fim de Abril de 1975, notificar-se-ão os autores das comunicações já aceites. Os textos finais deverão ser entregues até 30 de Junho de 1975.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

COMISSÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA FÍSICA

A Comissão foi criada em 1974 e o seu objectivo era a normalização da nomenclatura na química orgânica física, particularmente relacionada com a designação de reacções, a sim-

bolização dos mecanismos de reacções e as definições usadas neste campo. Na opinião da Comissão obtêm-se as melhores soluções para estes problemas se cada um transmitir as suas próprias ideias à Comissão. Será possível, assim, juntar os diversos sistemas de nomenclatura aceitáveis pela maioria dos químicos orgânicos físicos.

Em relação ao primeiro problema foi proposto um sistema para a designação das reacções de substituição [J. C. S. (1954), 4717] o qual, na opinião da Comissão, poderá facilmente abranger outras reacções.

A Comissão entende que não deve decidir sobre a correcção dos diversos e possíveis mecanismos para qualquer reacção. O seu objectivo, no entanto, é desenvolver um sistema ou sistemas para designar ou simbolizar «modelos» de mecanismos e desenvolver a terminologia para representar os vários modelos mecanísticos. O sistema de nomenclatura será eficaz para especificar a natureza dos reagentes, estados de transição, intermédios e possível fase que limite a velocidade.

Aceitam-se sugestões em relação a áreas incertas nas definições usadas na química orgânica física.

A Comissão espera que todos os químicos orgânicos físicos se preocupem em pensar neste problema e que possam contribuir para o estabelecimento dos sistemas de nomenclatura acima mencionados.

UNIÃO INTERNACIONAL DOS LABORATÓRIOS INDEPENDENTES

3 NOVOS FILIADOS ELEITOS PARA MEMBROS DA UIIL

A União Internacional dos Laboratórios Independentes, criada em 1960, é uma associação internacional de laboratórios privados e consultores independentes. Os seus membros têm a seu cargo o trabalho de consulta e conselho, análises e ensaios, investigações laboratoriais, e investigação e desenvolvimento para a indústria.

Os novos filiados são os seguintes:

Laboratorios C. Mundo Marcet, c/ Caspe 21 2.º - 2.ª, Barcelona 10, Espanha

Serviços: Análises químicas. Minerais, metais e ligas. Investigação industrial. Conselhos sobre corrosão.

L. A. Falcão Bauer, Rua Aquinos 111, 05036 São Paulo, Brasil. (Outros escritórios no Rio de Janeiro, Brasília e Manaus.)

Serviços: Cimento armado, cola, aço, solo. Controle da qualidade de construção.

Chemical Laboratory, 563A&B, Balestier Road, Singapura 12, República de Singapura

Serviços: Ensaiaadores; químicos analíticos e consultores industriais sobre material para comida, alimento para animais, minerais, metais, minérios, pro-

duto de petróleo, óleos comestíveis, água e efluentes comerciais, fertilizadores, borracha e plásticos.

A eleição destes membros alarga os membros da UIIL até ao Brasil e Singapura, pela primeira vez.

A UIIL dispõe agora de 13 filiados nos seguintes países: Bélgica, Alemanha, Dinamarca, França, Inglaterra, Holanda, Estados Unidos da América, Austrália, Brasil, Canadá, Espanha, Israel, Noruega, Argentina e Singapura.

Secretaria-Geral:

Union Internationale des Laboratoires Independants

A. Herzka, B. Sc., F.R.I.C.

Ashbourne House, Alberon Gardens, London NW11 0BN, Inglaterra

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

CALENDÁRIO DE ALGUMAS REUNIÕES
A REALIZAR EM 1975 E 1976

— 5th International Conference on Atomic Spectroscopy

Universidade de Monash (Austrália), 25 a 29 de Agosto de 1975

Organização de: Australian Academy of Science

Informações: Dr. B. Willis,

5th International Conference on Atomic Spectroscopy

CSIRO Division of Chemical Physics

P. O. Box 160

Clayton, Victoria 3168, Austrália

— 18. Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI)

Grenoble, 8 a 12 de Setembro de 1975

Organização de: G. A. M. S.

Informações: Prof. G. Emschwiller

8-10 Rue du Delta

F-Paris IX — França

— 2nd International Symposium «Test of Bitumens and Bituminous Materials»

Budapeste, 9 a 12 de Setembro de 1975

Organização de: Hugarian Chemical Society

Informações: Secretariat of the Symposium

Hungarian Chemical Society

Anker koz 1

H-1061 Budapest — Hungria

— VIth International Congress on Metallic Corrosion

Sydney (Austrália), 3 a 9 de Dezembro de 1975

Organização e informações: Australian Corrosion

Association, The Secretariat, Convention

Organizers Pty. Ltd., P.O.B. 391

Darlinghurst, N.S.W. 2010 — Austrália

— 5th Conference on Solid Compounds of Transition Elements

Uppsala (Suécia), 7 a 12 de Junho de 1976

Informações: Prof. Dr. A. Rabenau

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

7 Stuttgart 1, Postfach 1099 — R.F.A.

— 8th International Symposium on the Reactivity of Solids

Gothenburg (Suécia), 14 a 19 de Junho de 1976

Informações: Prof. Dr. A. Rabenau

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

7 Stuttgart 1, Postfach 1099 — R.F.A.

— Europäisches Treffen für Chemische Technik und AICHEMIA 1976

18. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen

Frankfurt, 20 a 26 de Junho de 1976

Organização de: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen

Informações: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen

6 Frankfurt/Main 97, Postfach 97 01 46

R.F.A.

— World Congress of Chemical Engineering

Amsterdam, 27 de Junho a 1 de Julho de 1976

Organização de: European Federation of Chemical Engi-

neering e Interamerican Confederation of Chemical Engineering, em cooperação com The Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging e Koninklijke Ingenieursvereniging
KVIV

Informações: Secretariat KVIV
s'Gravenhage (Niederlande)
Prinsessegracht 23 — Holanda

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE CORROSÃO

ASSEMBLEIA GERAL — BUDAPESTE, 14 DE OUTUBRO DE 1974

Efectuou-se, em 14 de Outubro de 1974, a assembleia geral da Federação Europeia de Corrosão que definiu as suas tarefas e nomeou o seu presidente para o próximo período.

Fez parte dos trabalhos uma conferência subordinada ao tema «A influência da corrente alternada nos processos electrolíticos, em particular na corrosão electroquímica».

Foram revistas e aprovadas as actas da assembleia geral de 24 de Setembro de 1973, em Paris, e feito o relatório das actividades relativas ao período Setembro 1973-Setembro 1974. Também foram relatadas as actividades científicas, no campo da corrosão, efectuadas em 1973 pelos países membros.

Foram propostas e aprovadas algumas alterações aos estatutos, assim como a admissão de novos membros,

Foi estabelecido o programa de actividades para o próximo período, incluindo as que serão patrocinadas pela Federação. A próxima assembleia foi marcada para Outubro de 1975, em Basileia, simultaneamente com a exposição SURFACE 75.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

SALÃO ILMAC 74

Basileia, 10 a 14 de Setembro de 1974

Conforme foi anunciado nesta revista, realizou-se em Basileia, de 10 a 14 de Setembro de 1974, o Salão ILMAC 74, 6.º Salão Internacional das Técnicas de Laboratório e de Medida, Engenharia Química e Automação em Química, que constituiu um novo êxito ao cumprir o seu objectivo de facultar aos químicos de todos os ramos de actividade e graus de ocupação uma revista tão completa quanto possível dos mais recentes instrumentos e aparelhos para o seu trabalho.

Apresentaram-se 359 expositores de 14 países, que representavam também 311 fabricantes de outros países.

Cerca de 25 000 visitantes, vindos não somente da indústria química mas também de todos os outros ramos industriais

e sector público que dispõem de laboratórios, percorreram interessadamente a exposição.

Houve duas demonstrações especiais sobre a história química e ensino e investigação, que constituíram uma diversão dentro do aspecto técnico compacto do Salão.

Representações das universidades suíças, incluídas na feira, realizaram demonstrações experimentais com grande interesse para visitantes de todas as idades.

Simultaneamente realizou-se o 4.º Congresso Suíço da Química com um número de participantes que ultrapassou os dos precedentes.

Este sucesso proveio da jornada de informação que se sucedeu ao Congresso, tendo por tema os métodos modernos para a investigação dos problemas de segurança na indústria química, cujas explicações, demonstrações e experiências foram projectadas em emissões em directo sobre «écran» de grandes dimensões, pelo processo «Eidophor». Para tal houve a colaboração do pessoal da Ciba-Geigy, Lonza, Roche e Sandoz, numa manifestação impressionante de solidariedade e, ao mesmo tempo, da importância dedicada à investigação ligada à segurança, pelas empresas industriais modernas.

O próximo Salão ILMAC está marcado para Setembro de 1977, no mesmo local.

VIRTUAL STORAGE INFOTECH INTERNATIONAL CONFERENCE

Realizou-se em Frankfurt, de 2 a 4 de Outubro de 1974, uma conferência especialmente concebida para examinar as várias técnicas do «armazenamento virtual».

Damos a seguir os títulos dos assuntos tratados e as respectivas sessões:

— Survey and Special Requirements

- Sessões 1 e 2: Survey of Store Management Techniques
- Sessão 3: Store Protection/Security
- Sessão 4: Virtual Addressing and Multi-access

— Manufacturers' Techniques

Este assunto foi devidamente apresentado e discutido por diversas entidades das firmas DEC, IBM, ICL, Honeywell e UNIVAC

— The User Viewpoint

- Performance Comparison and Evaluation — Paged and Non-paged Systems
- Systems Implementation Experience
- Trends and Developments in Virtual Storage
- Forum (comentário de várias sugestões e problemas).

Ainda mais algumas informações podem ser obtidas através de:

Infotech Education Limited
Nicholson House
Maidenhead, Berkshire — Inglaterra

SALON DU LABORATOIRE — 1974

Este salão realizou-se em Paris, de 9 a 14 de Dezembro de 1974, tendo sido apresentado o seguinte:

- Equipamento de laboratório
- Instrumentos e processos de laboratório
- Materiais para o laboratório
- Produtos puros, reagentes, produtos biológicos e especiais
- Precisão óptica e instrumentos científicos de cálculo
- Instalações gerais e móveis de laboratório
- Medidas de protecção, segurança e higiene no laboratório
- Instrumentos para controle da poluição
- Laboratórios, centros de investigação e informação, institutos, associações científicas e técnicas
- Documentação, publicação, imprensa científica e técnica

Mais de 800 firmas, directamente ou indirectamente, assistiram ao «Salon du Laboratoire — 1974», o qual teve lugar na ala sul do Parc des Expositions, terceiro piso, ocupando uma área de 31 000 m².

Contribuindo para o êxito deste Salão, realizou-se ao mesmo tempo e no mesmo lugar o 32.º Congresso do G.A.M.S. (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physicochimiques d'analyse).

O objectivo deste Grupo é contribuir para o desenvolvimento destes métodos, associando o maior número de cientistas investigadores e industriais, fabricantes de equipamento, técnicos e trabalhadores de investigação.

Fundado em 1944, o G.A.M.S. teve o seu 32.º Congresso de 9 a 13 de Dezembro de 1974, colaborando no mesmo a Société Chimique de France e a Société de Chimie Industrielle.

Mais informações sobre estas duas manifestações podem ser pedidas a:

Salon du Laboratoire 1974: 10, Avenue Hoche — 75382 Paris
Cedex 08 — França

32.º Congresso do G.A.M.S.: 10, Rue du Delta, 75009 Paris —
França

2ND INTERNATIONAL CONGRESS ON INDUSTRIAL
WASTE WATER AND WASTES

Estocolmo, 4 a 7 de Fevereiro de 1975

Este Congresso teve o patrocínio da IUPAC e da IAWPR. Visou, essencialmente, resumir os recentes progressos naquele campo e especialmente nos aspectos do tratamento, reciclagem, reutilização e eliminação de águas residuais industriais e outros resíduos industriais, quer sólidos, quer líquidos.

Resumo do programa:

Conferência de abertura: «Industry and the Environment»

Secções:

— Chemical Industries, com as seguintes sessões:

- C1. Inorganic Chemical Industries
- C2. Organic Chemical Industries

— Metal & Metal Processing Industries, com as seguintes sessões:

M1. Iron & Steel Works

— M2. Non-ferrous Metal Industries

M3. Metal Processing Industries

— Pulp & Paper Industries, com as seguintes sessões:

P1. Chemical Pulping

P2. Paper

P3. Fibre Building Board

— Food Industries, com as seguintes sessões:

F1. Food Preservation Industries

F2. Fermentation Industries

Sessões plenárias:

— Monitoring and Control of Effluents

— Relation of Treatment and Ecological Effects

As principais conferências do Congresso serão publicadas no jornal da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

PUBLICAÇÕES

ANUÁRIO ACHEMA 1974/1976, VOLUME I
RECHERCHE ET ENSEIGNEMENT DU GENIE
CHIMIQUE EN EUROPE

Com o fim de preparar os congressistas para o 18.º Congresso-Exposição de Aparelhagem Química — ACHEMA 1976 —, a DECHEMA está a preparar um Anuário ACHEMA em três volumes.

O volume I, intitulado «Recherche et Enseignement du Génie Chimique en Europe», será editado em cooperação com as associações membros da Federação Europeia da Engenharia Química e a Federação Europeia da Corrosão.

Em face desta nova edição do Anuário ACHEMA, todos os institutos universitários e de investigação, no domínio da engenharia química e das suas bases cuja actividade científica interesse os domínios especializados a seguir indicados, participarão nesta obra, fornecendo um relatório:

1. A química industrial
2. A técnica dos processos
3. A engenharia química
4. A construção de máquinas e aparelhagem para a técnica química
5. A química física, a física aplicada (no que diz respeito às artes químicas)
6. A ciência dos materiais e a ciência da corrosão

7. As técnicas da medida e da regulação, a automatização (nas artes químicas)
8. A técnica nuclear
9. A documentação (1 a 8).

Informações:

DECHEMA — Deutsche Gesellschaft für Chemisches
Apparatewesen
6000 Frankfurt (Main) 97
Postfach 970146
R.F.A.

IUPAC — CIRCULARES INTERNACIONAIS SOBRE O
ENSINO DA QUÍMICA

A Comissão de Ensino da Química, da IUPAC, decidiu editar Circulares Internacionais sobre o Ensino da Química, o que constitui uma importante actividade para o desenvolvimento deste ramo da engenharia.

A primeira circular editada apresenta-se com muito interesse, em especial pelas notícias que inclui sobre os sistemas de ensino da química em vários países do Mundo.

Estas circulares serão enviadas sem encargos a quem as solicitar por escrito. Também poderão ser transcritos livremente os assuntos nelas contidos.

Os editores pedem a colaboração de todos os interessados no campo do ensino da química (até três páginas dactilografadas) para inclusão nas próximas circulares. Sugerem-se, desde já, os seguintes tópicos:

- 1 — Notícias importantes e novos métodos no ensino da química em Portugal. Em particular curtos resumos de artigos publicados (com a respectiva referência).
- 2 — Pequenos relatos de professores de química sobre ensaios ou experiências em curso.
- 3 — Sugestões e comentários sobre tópicos importantes, tais como:
 - a) ensino da química como parte do ensino integrado da ciência das escolas;
 - b) alterações nos currículos de química necessários para enfrentar grande volume de informações nos inúmeros campos em que a química está directamente envolvida, ou com que tem interpenetração (ensino unificada da química);

c) papel do laboratório no ensino da química.

Tanto os pedidos para o envio das circulares como qualquer colaboração nos termos acima solicitados devem ser enviados a:

Mr. P. D. Gujral
Assistant Secretary (Publications)
IUPAC Secretariat, 2-3 Pound Way, Cowley Centre,
Oxford OX4 3YF, Inglaterra.

IUPAC — COMPTES RENDUS XXVII CONFERENCE

Munique, 21 — Agosto 1973

A conferência bienal da IUPAC aproveita a ocasião para reunir o seu conselho. Delegados de 44 países membros conseguiram tornar esta conferência numa reunião internacional.

O conselho, sendo responsável pela política da União, recebe relatórios sobre todas as principais actividades. Estes relatórios e as deliberações do conselho constam da Parte B dos COMPTES RENDUS. É de salientar o «President's Report on the State of the Union» que constitui um excelente sumário do progresso atingido, a nível internacional.

Ao conselho juntaram-se diversos comités (Química Clínica, Documentação de Máquinas, etc.) e alguns 30 especializados ligados às seis divisões da IUPAC (Física, Inorgânica, Orgânica, Macromolecular, Analítica e Química Aplicada), reunindo-se em Munique. Os relatórios destas reuniões constam, também, da Parte B dos COMPTES RENDUS e abrangem os muitos tópicos de importância internacional para a química pura e aplicada.

A Parte A dos COMPTES RENDUS compreende uma lista de todos os comités da IUPAC, incluindo os nomes e as moradas de mais de seiscentos membros que a eles pertencem. Este trabalho é só facultado pelo Secretariado da IUPAC:

Bank Court Chambers,
2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, OX4 3YF, U.K.

ao preço de £3.00 ou US \$9.00.

Referência: 1974 Parte A, 126 páginas
Parte B, 342 páginas

