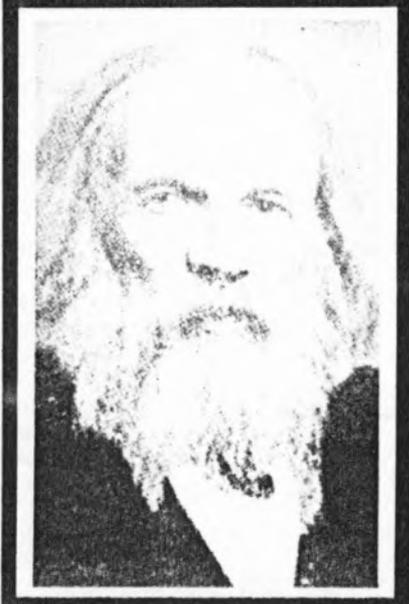


boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 25 (Série II) • Setembro 1986

<p>68 167.26</p> <p>3136 1795 9.05</p> <p>³ Er</p> <p>[Xe]4f¹²6s² Érbio</p>	<p>69 168.9342</p> <p>2220 1818 9.33</p> <p>3,2 Tm</p> <p>[Xe]4f¹³6s² Túlio</p>	<p>70 173.04</p> <p>1467 1097 6.98</p> <p>3,2 Yb</p> <p>[Xe]4f¹⁴6s² Itérbio</p>
<p>100 (257)</p> <p>— — —</p> <p>Fm</p> <p>[Rn]5f¹²7s² Férmio</p>		<p>102 (259)</p> <p>— — —</p> <p>No</p> <p>[Rn]5f¹⁴7s² Nobélio</p>

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **A. Romão Dias**
 Secretários-Geral Adjuntos
 — **Maria Cândida Vaz e Carlos N. Castro**
 Tesoureiro — **Edmundo G. Azevedo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Virgílio Meira Soares**
 Vice-Presidente — **Luis Alcácer**
 Relator — **Margarida Salema**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Vitor Lobo**
 1.º Secretário — **Ferreira Gomes**
 2.º Secretário — **Luisa Abrantes**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**
 1.º Secretário — **Raul Barroca**
 2.º Secretário — **José Luis C. Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Ribeiro da Silva**
 Secretário — **Duarte Costa Pereira**
 Vogal — **Baltazar Romão de Castro**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente — **A.J. Andrade de Gouveia**
 1.º Secretário — **F. Pinto Coelho**
 2.º Secretário — **Júlio A.M. Cunha Pinto**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário — **Carlos F.G. Geraldès**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**
 1.º Secretário — **Ramôa Ribeiro**
 2.º Secretário — **Fernando M.S. Fernandes**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **César A.N. Viana**
 Secretário — **Carlos J.R.C. Romão**
 Vogal — **Manuel Nunes da Ponte**

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

Directores Adjuntos:

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS
 MARIA MATILDE MARQUES
 BELARMINO A. SALVADO BARATA

Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

(Horário de expediente: de 2.ª a 6.ª-feira
 das 10 às 13 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

Química de Materiais

Rui M. Almeida (IST)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (Inst. Inv. Cient. Tropical)

Publicidade

MARIA MATILDE MARQUES
 Centro de Química Estrutural
 Complexo Interdisciplinar — IST
 Av. Rovisco Pais
 1096 LISBOA Codex — Tel. 57 26 16 — Ext. 266

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 25 (Série II) • Setembro 1986

SUMÁRIO

-
- Informações, actualidade..... 3
 - Estrutura e reactividade molecular, *A.J.C. Varandas*..... 5
 - Opinião..... 7
-

INTERNATIONAL NEWSLETTER ON CHEMICAL EDUCATION (Versão Portuguesa)

- Dmitri Mendeleev: vida e obra, *Yu. A. Avchinnikov*..... 11
 - A obra de Mendeleev no sistema periódico, *B. Bensaude-Vincent*..... 12
 - Os elementos transurânicos, *G.T. Seaborg*..... 14
-

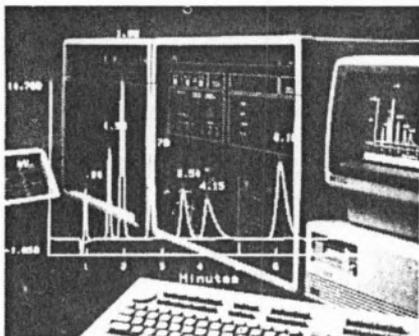
- O aparecimento das novas estruturas SEDIC e RECLAF no Colóquio "Enseigner La Chimie en Langue Française", *A. Marques da Costa* 17
- Solubilidade e produto de solubilidade, *M.ª Filomena Camões*..... 19
- O calorímetro no Secundário e no Terciário, *Ana M.N. Simões, Raquel M.C. Gonçalves* 21
- Conceito de entropia e ensino da Química, *Duarte C. Pereira* 25
- SICTIP — Um programa para simulação de curvas de titulação potenciométrica, *Rui M. Marques* 33
- A Química e o mundo de amanhã, *Linus C. Pauling*..... 37



DIAS DE SOUSA LDA

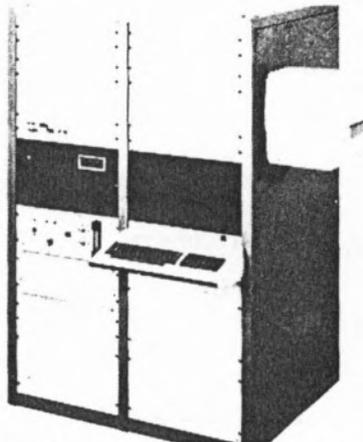
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

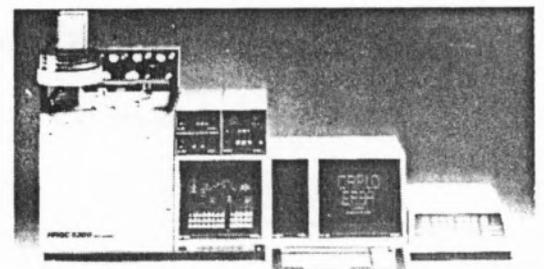
VG GAS ANALYSIS



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados

Spectra-Physics



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico especializado, Enquadramento laboratorial.

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12, 1.º-D. — 2625 PÓVOA DE STA. IRIA — PORTUGAL
TEL. (01) 2592316, 2592409 — TLX 43926 DISO P

Informações, actualidade *

O ácido trifílico: um "super-ácido" com interesse industrial

O ácido trifílico (trifluorometanossulfónico, CF_3HSO_3 , é o mais forte dos ácidos orgânicos sendo a sua acidez superior à do ácido sulfúrico. Para além disso trata-se de uma substância estável e não oxidante. Estas características singulares fazem dele um bom catalisador de reacções electrofílicas tais como a isomerização de hidrocarbonetos que permite aumentar o índice de octanas dos carburantes. Os seus sais solúveis em meio orgânico são também utilizados como catalisadores. Os produtos da reacção do ácido trifílico com aminas, as triflamidas, têm propriedades herbicidas.

A utilização em larga escala deste super-ácido encontrava-se até há pouco tempo limitada pelo seu elevado custo de produção. Esta situação está no entanto em vias de ser superada graças a um projecto de investigação levado a cabo pela empresa francesa Rhône-Poulenc em colaboração com um laboratório do CNRS. Com efeito este projecto conduziu à descoberta de uma nova via de síntese do CF_3HSO_3 que poderá vir a reduzir para a sexta parte o seu custo de produção. Em vez da dispendiosa fluoração electroquímica até hoje utilizada, o novo processo de síntese consiste no tratamento do F_3CBr por uma mistura de Zn e SO_2 a alta pressão. O produto obtido é o sulfinito $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{Zn}$ que se oxida facilmente a triflato.

Como é o núcleo do cometa Halley?

A análise das imagens e dos dados fornecidos pelas missões espaciais ao cometa Halley está ainda apenas no começo. No entanto, os resultados obtidos são já de molde a alterar substancialmente a ideia que fazíamos destes astros. A existência de um núcleo sólido foi confirmada pelas sondas Vega e Giotto, mas esse núcleo está longe de ser o objecto aproximadamente esférico e homogéneo que se imaginava... As fotografias obtidas revelam um núcleo fortemente alongado e irregular (de dimensões máxima e mínima de 14 a 7 km respectivamente) com movimento de rotação em torno do seu eixo menor. Para além disso ele apresenta-se extremamente sombrio (mais sombrio do que um pedaço de carvão exposto ao Sol) o que não corresponde bem ao modelo da "bola de neve suja" que era a imagem que até agora fazíamos do núcleo cometário. O poder reflector (albedo) do Halley é cerca de três vezes mais fraco que o da Lua. Por ser muito escuro, o núcleo do Halley absorve grande parte do calor solar, mas a "actividade" apresentada pelo cometa está circunscrita a regiões limitadas da superfície do núcleo.

Apesar de muito haver ainda para extrair dos dados fornecidos pelas missões espaciais ao cometa, já começam a surgir novos modelos para alterarem significativamente a imagem que dele fazíamos. É o caso do modelo recentemente proposto pelo americano Paul Weissman (a publicar na revista *Nature*) para quem o Halley é mais um "aglomerado de detritos"; nesta perspectiva, o núcleo seria constituído por uma aglomeração de "sub-núcleos" fracamente ligados entre si e a actividade do cometa teria origem nas zonas de função entre estes "sub-núcleos".

Um serviço europeu de informações sobre propriedades dos materiais

A Comissão das Comunidades Europeias está a apoiar um novo projecto de informação (DG XIII/B) que facilitará em breve o acesso de engenheiros, industriais e investigadores a informações-chave acerca das propriedades de materiais. A ideia consiste em ligar numa rede europeia de serviços de informação os diversos bancos de dados sobre materiais existentes na Europa. O projecto conheceu um avanço significativo após a reunião em Dezembro de 1985, na Holanda, que agrupou os produtores de bancos de dados franceses, alemães, britânicos e a Comissão das Comunidades Europeias e que teve como resultado o estabelecimento de uma rede piloto.

A poliamida-4,6: nova poliamida para aplicações diversas

A firma holandesa de produtos químicos DSM anunciou recentemente que irá comercializar um novo tipo de poliamida que foi objecto de vários anos de investigação no seio da firma. Trata-se da poliamida-4,6, produto da condensação do ácido adípico com o diamino-1,4-butano. Este material apresenta duas características particularmente interessantes do ponto de vista das aplicações técnicas: por um lado apresenta um ponto de fusão de 300°C , que é bastante superior ao das outras poliamidas; por outro lado, a sua elevada velocidade de cristalização deverá permitir moldá-lo através de ciclos relativamente rápidos.

Acordo luso-brasileiro na terminologia científica?

O semanário "O Jornal" publicou no seu número 600 (pág. 5A, 1986) uma rubrica intitulada *Frutas: 15*

“campeãs” de sumos e batidos, cujo texto foi transcrito da revista brasileira “Saúde!”. Não resistimos à tentação de apresentar os leitores do Boletim com a leitura de alguns extractos:

«Tangerina

O sumo, uma excelente fonte de magnésio (importante na síntese das proteínas), ajuda a controlar a temperatura do corpo. Esta fruta é também conhecida, no Brasil, como laranjacravo, mexerica, mandarino ou bergamota. A casca é muito rica: 700% de vitamina A, 170% de vitamina B1, 220% de riboflavina, 180% de niacina, 290% de vitamina C, 800% de cálcio, 140% de fósforo e 400% de ferro. Depois de bem lavada, bate-se um pouco da casca juntamente com a polpa, para fazer o sumo.»

Das duas uma: 1) ou as tangerinas reproduzem o milagre da multiplicação dos pães; 2) ou o novo acordo luso-brasileiro redefiniu o conceito de percentagem. Se um investidor ganhar 200 em cada 100 contos investidos (200% de lucro), tal não nos causará grande admiração; quando muito poderemos invejar o seu sucesso. Mas essa de a tangerina multiplicar as vitaminas e os sais minerais é que estava completamente fora das nossas expectativas...

«Tomate

O sumo puro possui 209,4% mg de potássio, o mineral mais importante do interior da célula. O gargarejo do sumo de tomate verde, é bom no tratamento de afecções dolorosas da boca e garganta.

Uva

Rico em calorias (68 em 100 gramas), o sumo oferece potássio (188,1% mg), vitaminas A, B1 e riboflavina. Mesmo transformada em vinho, a uva não perde as suas propriedades nutricionais.» São também grandes as virtudes dos tomates. Mas será que % mg é uma nova unidade? E se fosse % Kg seria

diferente? Muito temos ainda para aprender! Restam as uvas. Neste caso apenas se conseguem 188.1% mg de potássio, mas no vinho as virtudes não se perdem.

Sistemas pi em três dimensões

A vaporização da grafite por acção de lasers dá origem a inúmeros produtos, entre os quais um fragmento com sessenta átomos de carbono [H. Kroto et al., *Nature* **318**, 162 (1985)]. Esta descoberta tem gerado bastante interesse, dada a abundância do fragmento. Haymet [J. Am. Chem. Soc. **108**, 319 (1986)] propõe duas estruturas alternativas, embora favorecendo a primeira: a estrutura futeboleno, com forma quase esférica, e a estrutura grafiteño, em duas camadas. O futeboleno, inteiramente desprovido de átomos de hidrogénio, constitui uma espécie de rede de grafite tridimensional, com anéis de cinco e seis membros dispostos tal como numa bola de futebol. No entanto a semelhança geométrica não é total já que haverá dois comprimentos de ligação distintos.

O cálculo teórico da estrutura electrónica pelos métodos de Hückel [P.W. Fowler e J. Woolrich, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 78 (1986)] prevê uma energia de deslocalização superior à do benzeno (0.55 β contra 0.33 β) e apenas pouco inferior à de uma rede plana infinita (0.58 β) e portanto uma molécula bastante estável. Segundo D.J. Klein e colaboradores [J. Am. Chem. Soc. **108**, 1301 (1986)] existem exactamente 12500 estruturas de ressonância de Kekulé para esta molécula!

Uma distinção entre a forma grafiteño e a forma futeboleno é possível por exemplo a partir do espectro de absorção no infravermelho (ainda não registado). Cálculos mais sofisticados [M.D. Newton e R.E. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2469 (1986)] indicam uma maior estabilidade da estrutura futeboleno, cujos dois comprimentos de ligação difeririam de apenas 7 picómetros. Prevêem também que a estrutura esferoidal equivalente para setenta átomos de carbono será mais estável ainda, pelo que a muito maior abundância do fragmento C_{60} se pode dever a factores puramente cinéticos ou a problemas de detecção.

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO
EM
QUÍMICA DOS PROCESSOS CATALÍTICOS
a iniciar em 20 de Outubro de 1986

Modalidade de frequência: Tempo integral (3 Trimestres de Aulas + 1 Ano de Projecto de Investigação Fundamental Aplicada com Dissertação).

Condições de admissão: Licenciados em Engenharia Química ou em Química.

Âmbito e objecto do Curso: Procura-se dar uma visão integral dos Processos Catalíticos (homogéneos, heterogéneos e enzimáticos), tanto nos aspectos químicos como nos aspectos tecnológicos. O principal objectivo é o de treinar profissionais com conhecimentos aprofundados no domínio da Catálise, aptos a trabalharem tanto na Produção como na Investigação, nas Universidades, Institutos de Investigação do Estado e na Indústria.

Informações: Departamento de Engenharia Química
Prof. Ramôa Ribeiro (telef. 802045, ext. 331)
Prof. Carlos Romão (telef. 572616, ext. 388)
Instituto Superior Técnico — Av. Rovisco Pais — 1096 LISBOA CODEX

Estrutura e reactividade molecular *

A.J.C. Varandas
Presidente da Comissão Científica

Sr. Vice-Reitor **

Sr. Presidente da Sociedade Portuguesa de Química

Sr. Secretário Geral da Sociedade Portuguesa de Química

Sr. Presidente do Departamento de Química

Senhoras e Senhores,

Reunem-se uma vez mais em Coimbra, sob a égide da Sociedade Portuguesa de Química, os químicos portugueses. Participam também nesta reunião químicos de outros países dos quais será justo realçar, pela significativa presença, os do país vizinho, a Espanha. Trata-se do IX Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, este ano tendo como tema central a Estrutura e Reactividade Molecular. Tentarei, em breves palavras, indicar as razões que levaram a Comissão Científica a escolher este tema. Um dos principais objectivos da Química é o estudo das transformações moleculares, que ocorrem das colisões das moléculas com outras moléculas, da sua interacção com a luz, ou mesmo delas próprias. Em síntese, é o estudo da reactividade química quer em fase gasosa diluída, Dinâmica Química, quer em fase condensada, este um dos tópicos centrais da Cinética Química convencional. Naturalmente, como em qualquer ciência da Natureza com firme fundamentação teórica, o químico deve procurar uma racionalização dos parâmetros cinéticos macroscópicos em termos dos parâmetros cinéticos microscópicos respeitantes a reacções elementares a nível molecular, e estes, por sua vez, em termos dos parâmetros estruturais das moléculas, que se podem obter da espectroscopia e da termodinâmica. Teoria e experiência devem pois complementar-se na aventura de desvendar os segredos infinitamente complexo e inumeráveis do Cosmos.

Cabe à Mecânica Quântica, suporte matemático da Química Quântica,

satisfazer as premissas de uma teoria que permita racionalizar o conhecimento actual do mundo microscópico e fazer previsões sugerindo novas experiências. Contudo, em Química, a maioria das observações experimentais são obtidas à escala macroscópica, pelo que os valores medidos reflectem médias temporais relativas a um número de espécies moleculares da ordem de grandeza do número de Avogadro e um período de tempo igual àquele que decorreu no acto da medição experimental. Compete à Mecânica Estatística a conexão entre estas duas escalas da realidade química, estabelecendo os princípios e formalismo matemáticos necessários ao cálculo das propriedades macroscópicas a partir dos correspondentes parâmetros microscópicos. A Mecânica Quântica e a Mecânica Estatística constituem, pois, a coluna dorsal da teoria mais geral da Química, à luz da qual se poderão explicar e prever os resultados experimentais, bem como formular conceitos a partir dos quais novos conceitos emergirão.

Seria grave omitir aqui uma referência, breve por necessidade, ao papel desempenhado pelo computador. De facto, embora os fundamentos da Mecânica Quântica datem do primeiro quartel deste século, foi somente com o desenvolvimento da Química Computacional nas duas últimas décadas, que grande número dos aspectos teóricos ganhou um plano de maior evidência, porventura de interesse prático imediato. É hoje aceite atribuir às experiências computacionais um papel de importância semelhante, na sua complementaridade, ao das experiências convencionais de laboratório. Numa altura em que a Universidade de Coimbra pretende usufruir dos benefícios da Terceira Revolução Industrial, definindo as suas necessidades informáticas para o futuro próximo, aliás no segui-

mento de passos já dados pelas Universidades de países em fase mais avançada de desenvolvimento, será oportuno alertar para o papel essencial do computador na obtenção dos resultados que serão apresentados por alguns dos nossos oradores convidados, especialistas de grande prestígio internacional.

Em relação ao cálculo automático, parece-me ainda oportuno recordar aqui alguns anseios que manifestei, em 1980, aquando do 3.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química e que, naturalmente, assumem agora uma maior urgência. Referia-me, então, à importância de equipar o nosso País com uma rede informática moderna, que cerebralizada por um supercomputador central, a nível nacional, pudesse servir de apoio às necessidades crescentes de cálculo numérico pesado, tanto por parte da Universidade como por parte de outras instituições públicas e, talvez, mesmo privadas. Com as Universidades equipadas com computadores autónomos, e também terminais desta superestrutura, penso que teríamos dado um passo qualitativo neste domínio. Aliás, uma tal linha de acção conduziria, de modo natural, ao estabelecimento de um centro de investigação interdisciplinar em que o cálculo numérico fosse a ferramenta preponderante. Ficam aqui, pois, de novo, em 1986, os meus anseios na esperança de que alguém competente os possa levar em atenção.

Concluo, recolhendo nesta transparência (Figura 1) alguns dos temas a que me referi indicando também

* Palavras proferidas na cerimónia do IX Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, realizado de 2 a 4 de Junho de 1986, em Coimbra.

** Em representação do Sr. Reitor da Universidade de Coimbra.

*** Em representação do Sr. Presidente do Conselho Científico da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Opinião

O que é que o Principezinho pensaria se visitasse hoje a nossa Universidade?

Na sua conversa com o aviador o Principezinho declara que não gosta de "senhores sisudos". Ao que me parece os senhores sisudos pagam-lhe da mesma moeda. Nesta sociedade em que vivemos, muito séria e compenetrada discutindo direitos e deveres (sobretudo direitos), deslocando-se de Comissão em Comissão, perdeu-se, quase, a noção de humor. O espírito infantil, a alegria, o actuar como acção lúdica, de jogo, de prazer. Tive recentemente contacto com um investigador que me disse que a razão principal pela qual investigava era "pour s'amuser". E que tinha dito isso numa reunião. Pois bem, foi "chamado à ordem" posteriormente. Disseram-lhe (os tais senhores sisudos) "que a investigação era uma coisa que se devia levar a sério que não era para rir".

Li há algum tempo o relato, alarmante, quanto a mim, de um jovem empregado num centro de cálculo dos Estados Unidos que preocupado com a dieta e calorias fez um programa para o computador de bolso que lhe ia contabilizando as calorias que ia ingerindo ao longo do dia. À noite "perguntou" ao computador se podia comer um chocolate que lhe apetecia. O computador, sadicamente, disse-lhe que não e ele... não comeu. Penso que há prioridades e prioridades, que se pode querer fazer uma dieta rigorosa, que há ocasiões em que isso se justifica. Não sei as condições concretas em que este caso se aplica. Talvez fosse e seja justificável em certas alturas. Mas cuidado, não haverá o perigo de uma inversão de valores? Um domínio da máquina sobre o homem?

É este no fundo o alerta que eu pretendo trazer aqui. A mensagem que eu quero trazer resulta muito

da experiência de quem começou a dar aulas em 1960, já lá vai um bom par de anos.

Não trago aqui um atestado de velhice. Muito pelo contrário. Procuro situar-me na perspectiva de um texto desse pensador sagaz que foi o brasileiro Gustavo Corção (engenheiro, aliás), que no livro *Fronteiras da Técnica* fala deslumbrado de uma missa a que assistiu onde um padre velhinho afirmou: Deus é a alegria da minha juventude. Não comento a frase.

É neste sentido que Illich propõe a inversão das instituições. É neste sentido que ele introduz o tema convivalidade. É neste sentido que Marcuse fala no sentido lúdico da actividade humana. O gozo do aprender, o gosto de saber, o interesse pelo progresso do conhecimento.

Apresentei em tempo, num Encontro Universitário, um texto subordinado ao título: *A Universidade, feira franca de cultura*. Gostaria aqui de ir um pouco mais longe. Proponho que docentes e gestores readquiram o espírito inicial da Universidade, centro de saber, não único na sociedade, evidentemente, pois não podemos esquecer os museus, os monumentos, as livrarias, o teatro e cinema, as tertúlias e até as reuniões de café, outros tantos centros de cultura, para só citar alguns. Mas a Universidade é um centro privilegiado. Ponto de encontro de uma oferta e de uma procura da cultura.

Retorno às origens. Aos tempos em que era com alegria que se juntava um grupo para ouvir alguém que tinha qualquer coisa a dar do ponto de vista de conhecimentos.

A Universidade deve ser para formar mentalidades. É por definição um centro onde se comunicam estudos superiores. Mas o que é que se deve entender por superiores? Superiores em quê? Alguém pode negar a importância de um estudo na pré-primária, ou mesmo in-

fantil? Onde é que é na Universidade o superior? Por ser terminal? Então isso significa que os que não são universitários são inferiores?

Se repararem bem eu toco aqui um ponto importante. O nosso hábito social criou infelizmente, o mito do canudo. Em certos meios criou-se a noção de que quem não tem um curso superior é um inferior. Mas a aquisição do tal estatuto de ser superior é feito com um sentido a que eu chamaria de trabalho forçado. É a luta pelo poder, e não a luta pelo saber. Quer ter-se o canudo não como sinal de maturidade mas como sinal de superioridade.

Mas no fundo superioridade em quê e para quê? Como aqueles homenzinhos muito ocupados, que me fazem pena porque não são capazes de apreciar a beleza de uma flor dos campos. E cai-se em cheio na descrição do Principezinho dos senhores sisudos. Ocupados, preocupados, sem alegria. Enfronhados nos seus negócios, anéis nos dedos gordurosos, untuosos, charuto na boca, incapazes de rir.

Façamos da Aula uma festa. Façamos de um programa de Aulas um festival. Saber mais, compreender melhor o mundo que nos rodeia, ser capaz de sentir mais conscientemente o pulsar da evolução, o devir, o evoluir, ser capaz, por um esforço de vontade consciente, dominar a evolução. Tudo isso pode e deve constituir motivo de alegria.

Não estou a escamotear os problemas, que são muitos. Nem mesmo o esforço de aprendizagem. O computador é preciso, e cada vez mais, nos nossos dias, como agente de compilação de memorização. O esforço criador e inovador é rigorosamente um esforço. "Dá trabalho" ensinar e aprender. Há um tempo para o chamado trabalho profissional, sério, no sentido de importante. Mas que deve ser assumido voluntariamente, com gozo, e portanto alegria.

Lembro-me de um texto de Ches-

terton, no seu livro «The everlasting man». Tratava-se de aperfeiçoar a escrita hieroglífica, numa sala de um palácio, talvez em Tebas, eu sei lá. E o que estava em causa era a escolha de um sinal para a palavra sisudo, se bem me recordo do exemplo. Alguém se lembrou de um dos sacerdotes, conhecido de todos, carrancudo, sempre metido consigo. E a ideia foi imediatamente aprovada: a imagem do tal sacerdote ficou como símbolo. mas a escolha foi pontuada pelo gargalhar que ressoou largamente pelas salas e corredores do palácio. Todos tiveram a noção de que se estavam a divertir. Bastava imaginar a cara do tal sacerdote quando lhe dissessem que a figura dele tinha sido escolhida para símbolo de sisudez.

Isso hoje seria feito, com certeza, no âmbito de uma Comissão, muito bem escolhida para o efeito, muito sisuda, compenetrada, que declaramos como nos livros, que qualquer semelhança com qualquer personalidade real seria pura coincidência. E a luta pelo poder continua. Nos numerus clausus, necessários talvez, o problema é discutível, mas também sisudos e finos. Alguém se lembrou de entrevistar um candidato e perguntar-lhe se ele se lembrava de alguma anedota e entrar em linha de conta com isso na aprovação final?

Cores claras para as paredes. Visão clara, faces vivas, olhos despertos. Aulas dadas com entusiasmo tanto quanto possível, por pessoas interessadas em comunicar perante pessoas realmente interessadas em aprender.

Poderão dizer os que me lêem que isto não passa de utopia, incompatível com o ritmo de sociedade em que vivemos. Mas não podemos nós, não devemos nós pôr em causa, e permanentemente, a sociedade em que vivemos? Será ela a melhor? Em que medida a podemos melhorar? O que é que será preferível, ter mais dinheiro ou usar melhor o que temos?

Não é utopia. Há experiências. Quem escreve estas linhas já sentiu isso, já experimentou isso. E no meio de umas quantas citações que já fiz deixem-me agora apresentar um testemunho pessoal. Como prova de coerência, talvez o possa dizer.

Numa altura em que estava encarregado da regência da Cadeira de Espectroscopia foi publicado um número da revista *La Recherche*,

um número especial, dedicado às "Imagens". Aproveitei os vários artigos para dar uma espécie de seminário, como que uma digestão desse número especial. O assunto entusiasmou-me e comecei a elaborar um plano para o ano seguinte em que iria remodelar o curso de modo a falar nas várias formas de espectroscopia, numa perspectiva mais geral que a habitual, falando do poder das imagens, técnicas de propaganda, aplicações à fotografia, à arte, à medicina. Um curso de espectroscopia alargado, que me parecia inovador, e do qual tirando eu prazer procuraria interessar também os Alunos, dando-lhes também prazer em ouvir.

Logo por azar (ou seriam as forças negativas da Evolução a trabalhar?) fui confrontado com uma situação complicada no Departamento. Seria de certo modo "autorizado" a dar algumas horas de curso, mas integradas num plano geral, nos moldes tradicionais, sendo obrigado a atender ao que era dado antes e ao que seria dado depois. No fim de semana a seguir fiz uma reunião magna comigo próprio. E por unanimidade e aclamação eu e eu aprovámos não aceitar. O confronto entre os dois "modelos" pedagógicos era demasiado grande. E desliguei-me da cadeira.

Talvez seja criticável, para alguns, esta atitude. Para mim representou um certo sacrifício mas ao mesmo tempo uma prova de coerência. Continuar nos moldes propostos, e impostos, era engrossar o rol dos senhores sisudos.

A melhoria dos laboratórios, a melhoria do processo de coordenação, o uso de novas técnicas, o estudo dos novos dados, nada disso é incompatível com o gozo de ensinar. A palavra Universidade é da família do Universo, de globalidade. Ora o todo em que vivemos é um todo alegre, não enfadonho.

E podemos voltar ao Príncipezinho. A raposa quer saber a que horas é que o Príncipezinho a vai visitar, para poder antes gozar a visita. Alguém acredita que da parte de um Aluno, hoje em dia, e na generalidade dos casos, ele pense com alegria que, por exemplo no dia seguinte, às 10 horas vai ter a alegria de um Encontro sobre o saber, na Aula tal e tal?

Fala-se muito hoje em dia em técnicas novas. Novas metodologias. Não será isto, ao seu retorno e ideias antigas, uma renovação? Não poderá ser esta uma meta a atingir?

Eu creio que é possível, desejável. E termino com uma outra história. Tratava-se de um Congresso de Música. Técnicas de desenvolvimento. Muito gosto, muita comunicação, muita erudição. Um sujeito que ninguém conhecia, pediu para falar. Gostaram das suas observações. E pediram-lhe a identificação já que ele não era conhecido. E ele respondeu: eu sou músico...

J. C. Conte

Centro de Química-Física Molecular,
Complexo I, Instituto Superior Técnico
— Lisboa.

Para que serve a Investigação Científica? *

Quem se dedica à investigação científica, ouviu com toda a certeza a pergunta — Para que serve? Na maioria dos casos o visado encontra qualquer coisa de prático, uma finalidade para a sua pesquisa, que lhe permita justificar perante o seu interlocutor, o estatuto privilegiado de cientista. Estamos longe de 1920 quando o matemático italiano Gaetano Scorza respondia a pergunta idêntica — "Para nada. Se é uma coisa que nos agrada, não nos preocupamos para que serve. Mas é bela e tanto basta".

Por que razão o comportamento dos trabalhadores científicos se modificou entretanto, como naqueles cuja actividade se situa no domínio da investigação pura? A comunidade científica cresceu, a competição requer na maioria dos casos investimentos cada vez maiores, a competição entre grupos e mesmo a nível individual é cada vez mais acentuada. A opinião pública quer resultados práticos, os governos justificar as verbas dispendidas. É preciso que a utilidade das pesquisas seja evidente.

Esta atitude retira ao trabalho científico a sua face de actividade cultural, fonte de dúvidas, mais do que de certezas.

Portanto à pergunta inicial «para que serve?», um leitor menos prevenido seria levado a concluir estarmos a sugerir que os trabalhadores científicos sempre se têm divertido, ontem de uma forma assumida, hoje procurando uma justificação prática, sem se preocupa-

* Inspirado no artigo de Giorgio Tezze "La ricerca è fonte di dubbio non solo di certezze" *Scienza* 5 (1968), 11.

rem com aquilo que sucede ao que põem de pé. Seria extremamente injusto tirar tal conclusão: não só a maioria dos cientistas se tem preocupado com o destino que a sociedade dá aos seus trabalhos, como a comunidade tem vindo a beneficiar desta actividade criativa. A este propósito ocorre contar a seguinte reflexão de Nott "Se nos finais do século passado um governo pretendesse desenvolver os sistemas de iluminação, dentro de uma perspectiva da investigação aplicada limitada à questão «para

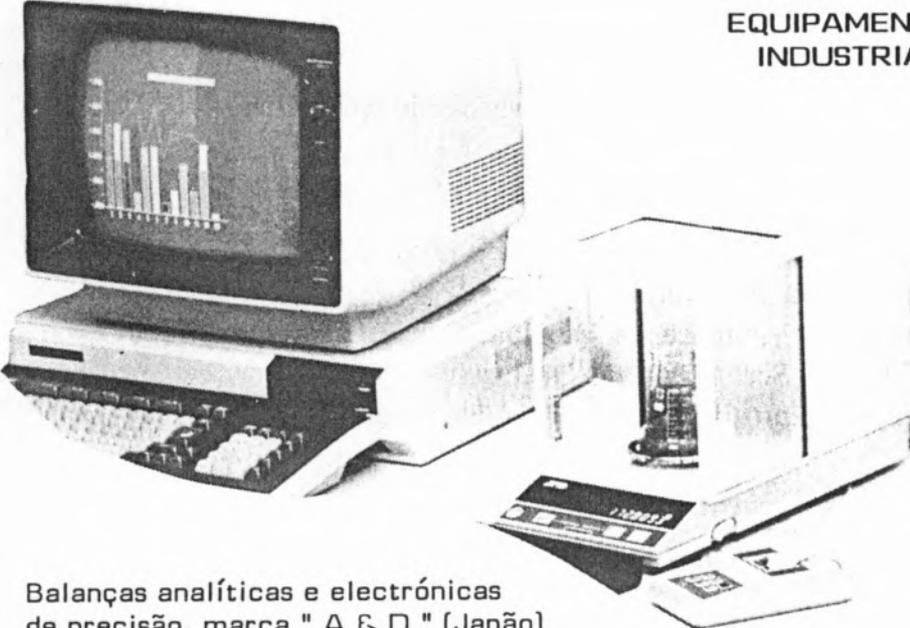
que serve?», nas nossas casas e ruas estaríamos usando excelentes velas e queimadores a gás ou mesmo a petróleo... Da electricidade ninguém se lembraria!!" Era uma investigação inútil, para divertir Faraday e outros como ele, pensariam na altura os actuais defensores dos resultados práticos imediatos a todo o vapor.

Como conclusão fica a justificação do trabalho científico património cultural de um Povo, com a mesma dimensão do dos poetas, artistas, escritores, músicos. A obra

vale por si própria. Cabe a todos nós usar da melhor maneira, aquilo que os artistas, pensadores, cientistas e outros criadores, acrescentam à cultura da humanidade. E depois há sempre um Edison pronto a inventar uma lâmpada de onde nasça a luz.

Fernando Pina

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa.



EQUIPAMENTOS PARA CONTROLO INDUSTRIAL / INVESTIGAÇÃO

Balanças analíticas e electrónicas de precisão, marca " A & D " (Japão)

- ENTREGAS IMEDIATAS

- ASSISTÊNCIA APÓS VENDA

E ainda . . .

- Análises granulométricas (peneiros)
- Moagem de amostras
- Estufas (com e sem circulação forçada de ar)
- Ensaios de flexão / compressão / tracção
- Determinação de durezas e microdurezas
- Preparação de superfícies para microscópios (Lâminas delgadas)
- Fornos eléctricos para tratamentos térmicos

VIARA COMERCIAL(MÁQUINAS), LDA

SEDE: Rua Delfim Ferreira, 509 - 4100 Porto
 telefones: 683763 / 671351 / 671352
 telex: 26602

FILIAL: Av. do Brasil, 145-C - 1700 Lisboa
 telefones: 804551 / 2

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
Avenida da República, 37 - 4.º — 1000 LISBOA

2ª reimpressão

REACÇÕES ÁCIDO-BASE

MÓDULO composto de $\left\{ \begin{array}{l} \cdot \text{ Pasta com material escrito} \\ \cdot \text{ 9 Acetatos} \\ \cdot \text{ 53 Diapositivos coloridos} \end{array} \right.$

por Jean-Max Dumas, Doutor em Ciências
com a colaboração técnica de Joel Monteau, Doutor de 3.º ciclo

Centro Universitário dos Novos Media de Ensino, Universidade de Poitiers

Tradução e adaptação do material escrito e acetatos

Artur Marques da Costa, Colégio Militar, Lisboa

Herta Beckert, Escola Secundária da Amadora

Maria Elisa Maia, Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa

Maria da Vistação Barbosa, Escola Secundária de Queluz

Mariana P.B.A. Pereira, Departamento de Educação da Faculdade de Ciências de Lisboa

Este módulo destina-se essencialmente a:

Quimicotecnia — 10.º e 11.º anos

Química — 11.º e 12.º anos

Química — 1.º ano das Universidades

2ª reimpressão

Nome

Morada

Escola

Está disposto a colaborar na avaliação deste módulo?

Está interessado (ou a sua escola) na aquisição de: Pasta com material escrito

Colecção de 9 acetatos colecção de 53 diapositivos

(O preço das colecções de acetatos e diapositivos será enviado a quem o solicitar, numa carta que contenha um envelope selado e endereçado)

Envio cheque n.º do Banco no valor de.....

750\$00 (pasta com material escrito) + 100\$00 (embalagem e envio)



IUPAC

International Newsletter^{*} on Chemical Education

** Com os textos que se seguem pretende o Boletim da S.P.Q. saudar o aparecimento da versão portuguesa da International Newsletter on Chemical Education, veículo de comunicação do Comité para o Ensino da Química da IUPAC. Dada a qualidade da publicação, e porque ela vem preencher uma lacuna que entre nós existia no que respeita a publicações sobre o tema «Educação em Química», estamos certos de que esta iniciativa será recebida com entusiasmo por todos quantos estão ligados ao ensino desta ciência. Os interessados em receber a publicação deverão solicitá-la para a Sociedade Portuguesa de Química, (Av. da República, 37, 4.º — 1000 Lisboa) juntando ao pedido a quantia de 150 escudos.*

Razões que se prendem com o custo do Boletim impedem-nos de reproduzir na totalidade este primeiro número da versão em português da «International Newsletter on Chemical Education». Os artigos que escolhemos abordam um tema importantíssimo no desenvolvimento da Química (a classificação periódica) e foram publicados no contexto da comemoração do 150.º aniversário do nascimento de Dimitri Mendeleev (1834).

Dmitri Mendeleev: Vida e Obra^{*}

Yu. A. Avchinnikov^a

Muitos nomes ilustres estão escritos em letras de ouro nos anais das grandes realizações humanas na história da Ciência. O nome de Dmitri Mendeleev pertence a esta galáxia.

A amplitude e a versatilidade do talento de Mendeleev são impressionantes. Ele deixou um marco em cada estrada da compreensão da natureza e da procura da verdade que ele percorreu. Não só marcou o caminho principal da Química contemporânea como também fez contribuições ímpares em Física, Engenharia, Geologia e Metrologia; também apresentou uma contribuição de muito valor para o pensamento económico do seu tempo, para a protecção do ambiente, bem como princípios científicos de produção industrial e agrícola.

Este homem notável nasceu a 8 de Fevereiro de 1834 em Tobolsk numa família de um director de um liceu; foi o 17.º e o último filho. A sua infância foi difícil; o pai cegou e reformou-se e o fardo de cuidar da grande família caiu sobre a mãe de Dmitri. Até ao fim da vida, Mendeleev nunca deixou de ter profundo respeito e amor pela mãe, uma mulher inteligente e trabalhadora. “As ordens da minha mãe são sagradas para mim” escreveu num artigo científico que lhe dedicou. O pai faleceu em 1847 e a família mudou-se para Moscovo, para ficar mais próxima de familiares.

Em 1850, Mendeleev foi admitido pelo Departamento de Física e Matemática do Instituto Pedagógico em Petersburgo. A mãe veio a morrer pouco depois e ele teve que viver à sua custa. No Instituto, Mendeleev estudou Química e iniciou investigação aos 20 anos; formou-se em 1855 com uma medalha de ouro e brilhantes recomendações dos seus professores.

Em 1859, Mendeleev foi para os laboratórios da famosa escola alemã de Química em Heidelberg e tomou parte no 1.º Congresso Internacional de Química (Karlsruhe, 1860). O congresso foi um marco miliário na história da Química; tinha sido instalada uma ordem relativa na nomenclatura química e foram dadas definições simples a conceitos fundamentais como átomo, molécula, peso atómico.

De regresso a Petersburgo, formulou pela primeira vez, num livro de Química Orgânica que escreveu na altura, a sua posição em Química Biológica e compreensão da actividade vital. Apresentou um quadro ordenado do estado da ciência química da época, sumariou a sua interpretação da teoria atómico-molecular e, finalmente, pela primeira vez, discutiu os elementos à luz da lei periódica que ele tinha descoberto.

Em Fevereiro de 1869, o artigo de Mendeleev “A experiência de um sistema de elementos baseado nos pesos atómicos e semelhanças químicas”, escrito numa página, foi posto ao alcance de muitos químicos. A essência da lei periódica, escreveu, “pode ser formulada do seguinte modo: as propriedades físicas e químicas dos elementos, manifestadas nas propriedades de substâncias simples e compostas, têm uma relação simples de dependência periódica para com o seu peso atómico.”

^a Director do Departamento de Química das Proteínas, Shemyakin Instituto de Química Bio-Orgânica, URSS, Academia das Ciências, UI, Vavilova 32, Moscovo 117312, URSS.

* Tradução de Mariana P. Pereira.

СТОЛЕТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



A descoberta desta dependência periódica permitiu-lhe corrigir valores de pesos atômicos de 11 elementos dos 63 conhecidos na altura. O resultado deste trabalho inspirado foi a publicação do seu famoso artigo "A lei periódica dos elementos químicos" em 1871. No artigo, delineou o sistema periódico na sua forma moderna e previu a descoberta de novos elementos que Mendeleev determinou a partir do sânscrito — ekaboro, ekaalumínio e ekasilício. Deixou espaços em branco para estes elementos da tabela: em menos de 20 anos foram descobertos estes elementos, conhecidos agora por gálio, escândio e germânio.

Intuitivamente, Mendeleev sentiu o valor único do urânio. Chamou a atenção para o lugar especial deste elemento no sistema periódico e realçou que "a investigação do urânio, a partir das suas fontes naturais, conduzirá a muitas descobertas novas e não hesitar em recomendar que os que procuram novos projectos de investigação se devem virar seriamente para compostos de urânio." Ao deixar espaços em branco entre o bismuto e o tório e também entre o tório e o urânio, ele foi fenomenal ao abrir caminho a Pierre Curie e a Maria Sklodovski - Curie para a descoberta de elementos transuranianos.

Em meados do século XX, assistiu-se à descoberta dos elementos transuranianos. E quando em 1955 uma equipa de cientistas americanos chefiada pelo Prémio Nobel G. Seaborg descobriu o elemento 101, puseram-lhe o nome de mendeleévio. "O sistema de Mendeleev, lê-se no artigo, tem sido durante cerca de um século uma chave para a descoberta de elementos." Mais tarde, descobriram-se os elementos 101, 102, 103, 104, 105, 106 e 107. Todos estes novos elementos químicos encaixaram nos buracos que Mendeleev deixou em aberto na tabela.

Na década de 1870, as diligências científicas de Mendeleev alargaram-se. Ele preocupou-se e virou-se activamente para problemas relacionados não só com a Química como também para aspectos gerais do desenvolvimento de ideias científicas na Rússia. A sua preocupação principal foi com o petróleo, já que, como químico, estava bem ciente que o petróleo era uma fonte preciosa primária para a obtenção de uma diversidade de produtos. Ao realçar a importância especial do carvão para a Humanidade, desenvolveu muitos esforços para desenvolver a indústria de carvão nacional. Mais tarde, publicou uma série de artigos sobre a natureza das soluções e sobre a expansão de gases. Ao sumariar as suas produções científicas, escreveu: "Só há quatro campos a que devo a minha reputação: a lei periódica, a investigação sobre a elasticidade dos gases, o tratamento de soluções como associações e os "Fundamentos da Química". Esta é toda a minha fortuna."

Mendeleev foi um dos fundadores da divisão de aeronáutica da Sociedade Técnica Russa e, mais tarde, tomou parte no planeamento do primeiro quebra-gelo russo e empreendeu a sua própria concepção original de um submarino e vários aeroplanos. Sob as ordens do Ministério da Marinha e da Guerra desenvolveu pólvora sem fumo para o exército e para a marinha. Também trabalhou na utilização de produtos químicos na agricultura e no papel de fertilizantes. Durante 15 anos dedicou a sua energia e talento à metrologia e é conhecido como um dos fundadores da metrologia científica.

Finalmente não se pode deixar de mencionar o seu apego às artes. A sua colecção de pinturas e esculturas demonstra a sua paixão pelas artes, atendendo a que as

artes, tal como a ciência, eram vida para ele. Considerava-as como os dois lados da nossa aspiração indivisível pela beleza, harmonia eterna e suprema verdade. O nome de Mendeleev é imortal. A sua personalidade é legendária e os seus feitos científicos nunca serão esquecidos.

A obra de Mendeleev no sistema periódico*

Bernadette Bensaude-Vincent ^a

Por todo o mundo pendem majestosamente das paredes de laboratórios e salas de aula de Química os quadros que mostram o sistema periódico dos elementos químicos. Durante o século passado, este foi ligeiramente alargado e não assenta hoje nos mesmos princípios, embora se tenham mantido os seus aspectos gerais. Ainda em 1869, quando estabeleceu a classificação, Mendeleev desconhecia completamente as configurações electrónicas que agora estão intimamente ligadas às explicações químicas dos elementos. Além disso, ele conhecia 70 elementos dos 109 hoje conhecidos. Como pôde ter realizado tão grande descoberta? Teria sido um lampejo de génio ou um sonho profético?

Mendeleev não foi o primeiro químico a tentar descobrir um sistema de elementos. Teve tantos precursores e rivais que Van Spronsen, que estudou pormenorizadamente a história do sistema periódico, concluiu que esta descoberta tem de ser partilhada por seis químicos que, entre 1862 e 1869, foram construindo, a pouco e pouco, todo o sistema (1). A nossa finalidade não é determinar quem merece um prémio, mas salientar o método original de descoberta que Mendeleev usou.

Mendeleev descobriu a lei periódica ao escrever um manual para os seus alunos da Universidade de S. Petersburgo, *Os Princípios da Química*. Ele esforçava-se por dar uma visão geral da Química e encontrou-se perante muitos factos e leis, aparentemente desligados, que se tinham acumulado durante os últimos anos. Graças aos novos e poderosos instrumentos de análise, como a pilha voltaica, o número de substâncias simples

* Musée National des Sciences, des Techniques et des Industries, 211, Avenue Jean Jaurès, 75019 Paris, France.

* Tradução de M. Manuela C. Rosa.

СТОЛЕТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



conhecidas aumentou rapidamente durante a primeira metade do século XIX. Lavoisier classificou 33 substâncias simples no seu *Traité Élémentaire de Chimie* (1789); já em 1830, quando se começou a fazer análise espectral, Berzelius enumerou 50 (atingindo-se 70 durante a década de 1860). A hipótese atômica de Dalton ajudou certamente a identificar e a descrever estas novas substâncias: proporcionou individualidade a cada elemento através do seu peso atômico, obtido a partir de experiências feitas por meio das leis de Gay-Lussac, Avogadro, Dulong e Petit, e Mitscherlich. Porém, a questão de como resumir a Química mantinha-se para o professor dos meados do século.

Monismo versus pluralismo

Os químicos do século XIX escolheram duas estratégias alternativas para conseguirem tratar o número crescente de elementos. A primeira consistiu numa tentativa para reduzir a multidão de substâncias simples a um único elemento. Esta foi a hipótese unitária de Prout, a qual levou à identificação do hidrogénio como matéria fundamental. Esta hipótese confirmada pelos valores inteiros dos pesos atômicos, tinha muitos defensores entre os químicos mais eminentes da época, como por exemplo Thomas Thomson na Grã-Bretanha e, mais tarde, J.B. Dumas e Galissard de Marignac, na Europa continental. Esta corrente reducente estimulou ao longo do século várias tentativas de classificação dos elementos com base nos pesos atômicos. Quase todos os predecessores de Mendeleev advogaram a hipótese de Prout: desde Döbereiner que propôs as primeiras tríadas de elementos, em 1817, até Julius Lothar Meyer que estabeleceu um sistema periódico geral precisamente antes de Mendeleev, todos os classificadores foram motivados pela mesma esperança: fundamentar a sua fé na unidade numa estrutura de relações entre os elementos. O sistema de Beguyer de Chancourtois, a "força telúrica", salientou muito particularmente esta ideia; foi o primeiro sistema periódico (publicado em 1862) e foi claramente inspirado na hipótese de Prout (?). Todos os precursores consideraram as analogias químicas entre os elementos como laços familiares e tomaram a classificação como a árvore geneológica da matéria inanimada.

Mendeleev escolheu a teoria oposta. Admitiu que os elementos químicos eram antes verdadeiramente individualizados, que nunca poderiam ser divididos nem convertidos noutros. Até morrer lutou contra os reducentes e ficou extremamente desapontado quando percebeu que a sua descoberta se tinha transformado num argumento importante a favor da hipótese de Prout. A sua convicção da existência de elementos múltiplos e individuais baseava-se essencialmente em teorias filosóficas mas acabou por ser um dos factores importantes que conduziram à lei periódica. Porque, se Mendeleev desistiu da unidade da matéria, não desistiu completamente da ideia de unidade. A unidade que se perdeu na matéria devia ser compensada pela unidade de uma lei simples que regesse todos os elementos múltiplos.

Elemento e substância simples

Era esta a investigação a fazer. Mas daqui até à descoberta foi um longo caminho: nove anos de intensa e árdua pesquisa (?): Mendeleev costumava aludir à Conferência de Karlsruhe, realizada em 1860, como o primeiro passo no que respeita a lei periódica. Qual foi a

influência desta conferência internacional sobre os químicos?

Em primeiro lugar, foi o momento em que se fizeram muitos relatos sobre determinações aperfeiçoadas dos pesos atômicos. Depois, como estas alterações eram baseadas na lei de Avogadro, implicavam um acordo geral no que respeita a necessidade de distinguir entre átomos e moléculas.

Devido à famosa definição de Lavoisier de elementos como corpos indecomponíveis, a maior parte dos químicos não distinguia os dois termos, substância simples e elemento. Pelo contrário, Mendeleev salientou a força entre os corpos simples reais, caracterizados pelo seu peso molecular, e os elementos, definidos como a parte material que é comum ao corpo simples e a todos os seus compostos e que eram caracterizados pelo seu peso atômico (?).

Aparentemente de pouca importância, esta distinção foi porém de grande significado. Foi mesmo tão essencial na descoberta de Mendeleev que ele a incluiu na própria formulação da lei periódica:

"As propriedades dos corpos simples, a constituição dos seus compostos, assim como as propriedades destes últimos, são função periódica dos pesos atômicos dos elementos." Assim, entre todos os químicos que procuravam estabelecer um sistema de elementos, Mendeleev foi o primeiro a dar a impressão de se preocupar com uma definição clara daquilo que ia ser classificado. Deu um novo conceito de elemento químico como uma entidade invisível, abstracta — e contudo material — definida através de um padrão positivo, o seu peso atômico.

O método da descoberta

O impacto da teoria do multi-elemento e do trabalho conceptual de Mendeleev é visível no método de descoberta, tal como é relatado nos seus *Princípios da Química* (?). Mendeleev começou a construir o sistema pela análise cuidadosa dos elementos que entram na constituição de substâncias vulgares como a água, o ar, os compostos de carbono e o sal comum. Deste modo, foi capaz de definir os "elementos característicos": hidrogénio, oxigénio, nitrogénio, carbono, cloro; em seguida, utilizou as suas propriedades como ferramentas para pesquisar outros elementos e organizou-os em referência e comparação com os elementos característicos. A sugestão decisiva apareceu no capítulo dedicado ao sal comum. Estabeleceu que o sódio e o cloro eram os dois pilares do sistema, isto é, elementos dos dois grupos extremos. A ideia de comparar os elementos mais diferentes foi a chave do sucesso final porque revelou

СТОЛЕТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



então as diferenças regulares nos valores do peso atômico entre dois elementos vizinhos e torna evidente a originalidade do método de Mendeleev. No que respeita aos seus precursores, ao procurarem encontrar a genealogia dos elementos, ocuparam-se, acima de tudo, em ordenar os elementos análogos em famílias prováveis. Ser-lhes-ia muito difícil fazer algo mais do que identificar alguns grupos isolados enquanto que Mendeleev foi capaz de enfrentar o problema da classificação de uma maneira mais geral.

A distinção conceptual entre elemento e substância simples foi outra chave do sucesso. Dado que os químicos se ocupavam dos corpos empiricamente simples, apenas poderiam fazer colecções e nunca verdadeiras classificações. Seriam forçados a considerarem todas as propriedades observadas e não poderiam seleccionar um único padrão. Além disso, se escolhessem a valência química teriam de enfrentar o problema das valências múltiplas. Mas uma vez que Mendeleev definiu claramente o elemento químico pelo seu peso atômico, foi capaz de ordenar os elementos de acordo com o padrão constante dos seus valores crescentes e descobriu a função periódica entre as propriedades químicas e os valores do peso atômico.

É certo que este padrão revelou algumas deficiências: por vezes tornou pouco visíveis fortes analogias químicas — entre Li e Mg, Be e Al, B e Si, por exemplo; outras vezes induziu vizinhanças imprevistas (por exemplo no oitavo grupo); finalmente, não permitiu que as terras raras fossem classificadas. Mendeleev estava bem ciente destas deficiências e fez o que pôde para melhorar a localização dos elementos duvidosos e para revelar o maior número de analogias naturais.

Contudo, nunca duvidou da validade deste padrão porque o seu novo conceito de elemento mostrou ser muito fecundo. Não poderiam ter sido feitas as brilhantes previsões de três elementos desconhecidos — mais tarde denominados gálio, escândio e germânio — com uma muito boa aproximação das suas propriedades, sem a clara distinção entre “substância simples” e “elemento”. Apenas os elementos poderiam ser previstos. Os corpos simples, sendo por definição empíricos, não poderiam ser considerados existentes antes de terem sido descobertos pela experiência. Pelo contrário, um sistema firmemente baseado num conceito abstracto de elemento, como o apresentado por Mendeleev, torna possível prever resultados experimentais.

Podemos assim perceber que a grande descoberta de Mendeleev não foi o resultado de uma súbita revelação. O planeamento do sistema começou no início da década de 1860 a partir de um interesse pedagógico e amadureceu durante um longo período de tempo envolvendo uma teoria filosófica precisa da matéria assim como definições conceptuais. Mendeleev superou todos os sistemas rivais porque compreendeu perfeitamente que uma classificação sistemática exigia um conceito abstracto claro e um único padrão. Mas o seu sistema não pode ser encarado como uma antecipação profética do atomismo moderno. Com a sua forte crença nos elementos individuais, Mendeleev foi um homem do seu século. Foi muito menos um precursor do que foram os apoiantes da hipótese de Prout, seus rivais e inimigos. Isto é tanto mais surpreendente quanto o seu sistema veio a ser tão extraordinariamente fecundo ao longo do século XX.

REFERÊNCIAS

- (1) J.W. van Spronsen, “The periodic system of chemical elements. A history of the first hundred years”, Elsevier (1969).
- (2) Beguyer de Chancourtois, *Comptes-rendus de L'Académie des Sciences*, 54, 842 (1862).
- (3) Para um relato detalhado do método de descoberta, veja B.M. Kedrov, “Filosofski Analiz Peruych Troedov D.I. Mendeleev o Perioditseskom Zakone (1869-1871)”. Moscow (1969); e o artigo sobre Mendeleev no *Dictionary of Scientific Biography*.
- (4) D.I. Mendeleev, “The relation between the properties and the atomic weight of the elements”, *Journal of the Russian Chemical Society*, 60-67 (1869); e a sua “Faraday lecture”, proferida no dia 4 de Junho de 1889, *Journal of Chemical Society*, 55, 634 (1889), reeditada em D.M. Knight, *Classical Scientific Papers in Chemistry*, 2.ª série, 322-334, Mills and Boon (1970).
- (5) D.I. Mendeleev, *The Principles of Chemistry* (1869-72); London, (1891), 2 vol.

Os elementos transuranianos *

G.T. Seaborg ^a

A adição de 17 elementos transuranianos à herança natural dos elementos levou a sua expansão de aproximadamente 20% nos blocos feitos a partir dos elementos que existem na Natureza. A investigação destes elementos feitos pelo homem para além do urânio levou a uma tremenda expansão do nosso conhecimento da estrutura atômica e nuclear. Cada um destes elementos tem um número de isótopos conhecido, todos radioactivos, por isso leva a um total de aproximadamente 200. Sintéticos na origem, eles são produzidos numa variedade de reacções de transmutação produzidas por neutrões ou partículas carregadas, incluindo iões pesados (2 dos elementos estão também presentes na Natureza em muito pequenas concentrações). Muitos deles são produzidos e isolados em grandes quantidades através do uso de reactores de fissão nuclear: plutónio (n.º atômico 94) em massas expressas em tonelada; neptúnio (n.º 93), amerício (n.º 95) e cúrio (n.º 46) em massas expressas em quilograma; o berkélio (n.º 97) em massas de 100 miligrama; califórnio (n.º 98) em massas expressas em grama; e einsteinio (n.º 99) em

^a Lawrence Berkeley Laboratory, 1, Cyclotron Road Berkeley, Califórnia, 94720, U.S.A.

* Tradução de M. Otilia Santos.

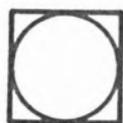
СТОЛЕТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



potência térmica, principalmente a partir do decaimento de partículas alfa e as suas propriedades têm sido aproveitadas na exploração espacial para abastecer energia a pequenas unidades de potência termoelétrica, tais como geradores termoelétricos radioisotópicos na Lua. O amerício 241 tem um tempo de meia-vida longo (433 anos) por decaimento (por emissão de partículas alfa) e os raios gama predominantes (energia 60 keV) tornam este isótopo particularmente útil numa gama de aplicações industriais e no diagnóstico de irregularidades da tiróide: quando misturado com berílio, o amerício-241 gera neutrões e utiliza-se um grande número de tais fontes em operações de pesquisa em poços de petróleo (isto é, para determinar a quantidade de petróleo que o poço produz num dado instante). O califórnio-252 é uma intensa fonte de neutrões: um grama emite $2,4 \times 10^{12}$ neutrões por segundo. Este isótopo está a ser testado para aplicações de análise de neutrões activados; radiografia por neutrões e fontes portáteis para uso no campo em prospecção mineral e de poços de petróleo. Tanto o plutónio-238 como o califórnio-252 estão a ser estudados para possíveis apli-

cações médicas: o primeiro como uma fonte de calor para uso nos "pacemakers" do coração e em bombas para o coração; e o último como uma fonte de neutrões para irradiação de certos tumores para os quais o tratamento com raios gama é relativamente ineficaz.

СТОЛЕТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



SOFOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO

ESCOLHA - EFICIÊNCIA

*PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!*

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

O aparecimento das novas estruturas SESDIC e RECLAF no colóquio "Enseigner la Chimie en langue française"

Artur Marques da Costa ^a

1. Introdução

O RECODIC (Réseau de Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie) era uma estrutura que tinha como objectivo principal o desenvolvimento cooperativo de inovações, pesquisas, estudos e produção de materiais (escritos, audiovisuais, informáticos, etc.), em língua francesa, úteis e importantes para o ensino da Química.

Em Novembro de 1985, na continuidade duma actividade desenvolvida durante 10 anos, o RECODIC agrupava cerca de 800 membros, a grande maioria oriunda dos meios universitários franceses ou de universidades de 15 países onde a química é ensinada em língua francesa. Mas entre os seus membros também se encontravam professores de países de língua latina, como é o caso de Portugal.

Esta grande rede levou a efeito numerosas realizações, como sejam colóquios sobre a didáctica da Química, publicações variadas, documentação, etc. A sua extensão impunha uma evolução natural e lógica. Por esse motivo novas estruturas, derivadas do RECODIC, iriam surgir.

A maior parte dos Centros de Documentação ligados ao RECODIC continuam, entretanto, em funcionamento. Se estiver interessado nas suas actividades ou em participar nos seus programas de trabalho, pode dirigir-se directamente, aos responsáveis dos 9 centros existentes, cuja relação aparece no fim deste artigo. Alguns dos centros publicam informações específicas, outros mantêm ou virão a desenvolver programas de trabalhos de natureza didáctica.

É no colóquio "Enseigner la Chimie en Langue Française", que teve lugar na Universidade de Poitiers, em Novembro de 1985, que são "oficialmente" anunciadas as novas estruturas surgidas do RECODIC.

2. Novas estruturas derivadas do RECODIC

O RECODIC originou duas novas estruturas, que se deseja que sejam simples, informais e evolutivas, como aliás já o era Secretariado-geral do RECODIC, e que são o SESDIC — Serviço de Ensino Superior — Didáctica da Química o RECLAF — Rede de Professores de Química e de Língua Francesa.

Esta, digamos, filiação comum evidencia que o RECLAF e os SESDIC visam o mesmo objectivo e seguem uma estratégia comum. Esse *objectivo* diz respeito à contribuição para todas as acções úteis para o ensino superior da química (conteúdos, métodos, etc.) em língua francesa. A *Estratégia* é facilitar uma consonância nos indivíduos, grupos e organismos; fazer circular informações, documentos, etc.; angariar suportes (logísticos, financeiros, etc.) para diversos programas (inovações, investigação, etc.).

3. O SESDIC

A complexidade da organização do ensino das Ciências em França é largamente suficiente para motivar a actividade duma única estrutura, (visando o objectivo acima enunciado), o SESDIC. Tem a sua sede em França, sob a responsabilidade do Prof. Maurice Gamel, que foi o antigo Secretário-geral do RECODIC, e que pode enviar, a pedido, informações sobre a actividade do SESDIC. Tal como para os 9 Centros Documentais, o endereço do SESDIC, assim como o do RECLAF, estão indicados no fim deste artigo.

4. O RECLAF

O desenvolvimento das relações e das acções internacionais, levadas a efeito depois de 1983, fez com que se tornasse necessárias uma estrutura distinta num quadro francófono alargado. Por isso, o RECLAF pretende dirigir-se, principalmente, a Associações, Uniões e Sociedades de Química, que existem em 28 países onde esta matéria é enviada (parcial ou totalmente) em língua francesa, ao nível do ensino superior (Escolas de Engenharia, Universidades, Escolas Normais Superiores, etc.). Aliás, pretende-se, que esta relação se verifique também com países de língua latina. O estabelecimento de relações com o RECLAF significa a concretização dum interesse de intercâmbio em língua francesa (documentos, ideias, informações, projectos...), no sentido do desenvolvimento de todas as cooperações possíveis no campo da didáctica da química.

Esta estrutura recebeu um acolhimento favorável junto do Comissariado Geral da Língua Francesa e da Associação de Universidades parcial ou inteiramente de língua francesa (AUPELF). Coopera, de igual modo, com as instituições ligadas à cooperação cultural, científica e técnica de língua francesa, nomeadamente a Agência de Cooperação Cultural e Técnica (ACCT). Anote-se que em Portugal, junto da Embaixada Francesa, funciona a "Mission pour les Affaires Scientifiques et la Coopération", que pode ser um dos veículos para a ligação, que com o RECLAF, quer com o SESDIC.

5. Quem pode ser membro do RECLAF. O que se lhes pede e o que podem receber

— Os representantes de estruturas, não governamentais, ligadas à didáctica da química em língua francesa (nos países onde estas estruturas existem: França, Bélgica, etc.).

— Os representantes de instituições de ensino ligadas a estabelecimentos de Ensino Superior nos países onde

^a Colégio Militar

não exista qualquer estrutura do tipo acima enunciado. — Os indivíduos interessados pelos nossos objectivos, mas que se encontram isolados no seio das suas instituições.

Os membros do RECLAF, unidos pela vontade comum de serviços prestados à didáctica da química, informação de serviços prestados à didáctica da química, informarão o Secretariado Geral de todas as iniciativas das suas instituições ou associações: investigação, novas publicações, colóquios, semanários, etc.; assinalarão as carências verificadas no seu sector; difundirão as informações recebidas do RECLAF (e, portanto, de colegas de outros países) aos membros das suas associações ou instituições.

Por outro lado, o Secretariado compromete-se a:

— fazer circular, entre os seus membros, todas as informações recebidas;

— transmitir, aos membros não franceses, informações de ordem geral recolhidas pelo SESDIC;

— procurar entre os seus membros aqueles que possam dar informações e prestar auxílio de colaboração pedido por outros membros;

— angariar meios (logísticos, financeiros, etc.) para programas bem determinados (colóquios, seminários, publicações, etc.).

Para ser membro do RECLAF basta escrever à Prof.^a Bernardette Wilmet, que é a Secretária-geral desta estrutura, expondo as razões do seu pedido.

Devido ao suporte financeiro, concedido pelo "Commissariat Général de la Langue Française" e pelo AUPELF, pelo menos para fazer os anos de 1986 e 1987, não é exigida qualquer cotização aos seus membros. Em vez disso o que se lhes pede é uma participação activa.

6. Nota final

Pensa-se que estas novas estruturas darão resposta aos anseios de numerosos colegas que desejam que a dimensão internacional do RECODIC se mantenha e até se torne mais vasta. Certamente que esta grande rede só poderá manter-se desde que haja uma colaboração activa de todos aqueles, que de perto ou de longe, se interessam pela Didáctica da Química.

7. Agradecimento

À Mission pour les Affaires Scientifiques et la Coopération da Embaixada de França, que tornou possível a minha participação (representando, também, a Sociedade Portuguesa de Química) e à Direcção do Colégio Militar, que autorizou a minha saída em pleno tempo lectivo, os meus agradecimentos.

8. Endereços úteis

a) Secrétaire Général du SESDIC
Maurice GOMEL
Lab. de Chimie XIII, Faculté des Sciences,
U. Portiers
40, Av. du Recteur Pineau
86022 POITIERS Cédex
FRANCE

b) Secrétaire Général du RECLAF
Bernardette WILMET
Lab. de Chimie Générale I, CP 160, ULB
50, Av. F. Roosevelt
1050 BRUXELLES
BELGIQUE

c) Centros de Documentação (Cooperativos)

Centre "Informatique - Enseignement Chimie"
(IEC)

Daniel CABROL et Jean-Pierre RABINE
Faculté des Sciences-Dépt Chimie
Parc Valrose - 06034 Nice Cédex
FRANCE

Centre "Enseignement Assisté par Multimédia"
(EAM)

Bernadette VILMET, Université libre de Bruxelles
Lab. Chimie Générale I
50, avenue F. Roosevelt
1050 Bruxelles — BELGIQUE

Centre "Expériences (et TP) Chimie 1er Cycle
Univ." (EXC1)

Maurice GUERIN, Faculté des Sciences - Lab.
Chimie V
40, av. du Recteur Pineau
86022 Poitiers - FRANCE

Centre "Expériences (et TP)

Chimie - Physique 2ème Cycle" (EXC2)
Alain DUMON, Faculté des Sciences - Dépt.
Chimie
Av. Philippon
64010 Pau Cédex - FRANCE

Centre "Chimie - Enseignement Médical
et Pharmaceutique" (CEMP)

Dominique DAVOUS, Univ. P. et M. Curie
GREDIC - Bât. F-porte
228 - 4, place Jussieu
75230 Paris Cédex 05 - FRANCE

Centre "Thermodynamique - Enseignements
Supérieurs de Chimie" (TESC)

Marc ONILLON, Faculté des Sciences
Lab. Chimie du Solide
350, av. de la Libération
33405 Talence Cédex - FRANCE

Centre "Enseignement Chimie - Agronomic" (ECA)

Josette FOURNIER - I.U.T Angers Belle Beille
49045 Angers Cédex - FRANCE

Centre "Enseignement Chimie - Formulation"
(ECF)

Gilles TERSAC, Ecole Centrale
Lab. Chimie nucléaire
92290 Chatenay Malabry - FRANCE
en collaboration avec M. GALLET,
Ecole Sup. C.E.P.E.A. - LYON

Centre "Formation des Maîtres en Chimie" (FMC)

— thème 1: Formation des Professeurs du Second
degré
— thème 2: Formation des Instituteurs

N...

Janine THIBAUT, Université
Paris VI - GREDIC-Bât. F-Porte 228
4, place Jussieu
75230 Paris Cédex 05 - FRANCE

Solubilidade e produto de solubilidade

M.^a Filomena G.F.C. Camões^a

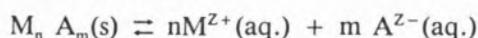
Sendo o acompanhamento de reacções químicas em solução aquosa, situação corrente, é importante saber "a priori" da facilidade de solubilização do maior número possível de solutos. Daí que a solubilidade seja uma das grandezas características, mencionadas no Handbook of Chemistry and Physics. Informação sobre valores de solubilidade pode obter-se também da consulta de tabelas de produto de solubilidade que figuram em inúmeros livros de texto, particularmente de Química Analítica.

Sendo embora grandezas de uso frequente, solubilidade e produto de solubilidade, nem sempre (1), ao serem mencionadas, ou mesmo utilizadas, aparecem definidas de forma correcta. Tanto uma como outra, para o par soluto-solvente a determinada temperatura, são definidos em situação de equilíbrio dinâmico entre as duas fases — solução saturada e precipitado — logo exigindo a presença simultânea de ambas.

Definição I — SOLUBILIDADE — concentração em solução saturada

Solubilidade NÃO É o máximo valor da concentração; podem existir soluções sobre-saturadas.

Definição II — PRODUTO DE SOLUBILIDADE, K_{sp}^o — constante termodinâmica de equilíbrio da reacção iónica heterogénea



$$K_{sp}^o = a_{M^{Z+}}^n \cdot a_{A^{Z-}}^m = \gamma_{\pm}^{n+m} \cdot c_{M^{Z+}}^n \cdot c_{A^{Z-}}^m$$

onde γ_{\pm} representa o coeficiente de actividade médio das espécies, catiónica M^{Z+} e aniónica A^{Z-} presentes nas concentrações $c_{M^{Z+}}$ e $c_{A^{Z-}}$ e com as actividades $a_{M^{Z+}}$ e $a_{A^{Z-}}$, resultantes da dissolução, com dissociação, do soluto $M_n A_m$.

Como *valor aproximado* desta constante termodinâmica, é muitas vezes utilizada a grandeza K_{sp} , experimentalmente acessível

$$K_{sp} = c_{M^{Z+}}^n \cdot c_{A^{Z-}}^m$$

A aproximação

$$K_{sp}^o \approx K_{sp}$$

é geralmente válida, dado que as soluções de sais fracamente solúveis, sendo diluídas, podem constituir razoável aproximação das soluções ideais, i.e., $\gamma_{\pm} = 1$. No entanto, Produto de Solubilidade NÃO É necessariamente

"O produto das concentrações das espécies iónicas em solução" (1)

ou sequer

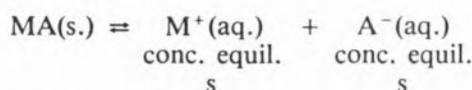
"O produto das concentrações das espécies iónicas em solução, elevadas a um expoente igual ao respectivo

coeficiente estequiométrico", como erradamente é vulgar encontrar.

A utilização indevida das designações Solubilidade e Produto de Solubilidade para estas e outras grandezas de utilidade prática discutível, que não as acima apresentadas, I e II, só pode conduzir a confusões desnecessárias e a dúvidas, como a que, a título de exemplo, mais adiante se passa a esclarecer.

Solubilidade e Produto de Solubilidade são grandezas relacionáveis em qualquer circunstância, isto é, quer na ausência, quer na presença de iões comuns e/ou outras espécies para além das que resultam do contacto-precipitado/solvente. No entanto, as relações a seguir apresentadas só são válidas no caso de soluções puras do soluto no solvente, em que as espécies iónicas apenas estão presentes na proporção permitida pela estequiometria do composto, isto é, na ausência de iões comuns ou de reacções secundárias em que as espécies M^{Z+} ou A^{Z-} estejam envolvidas.

Exemplo 1) — Solução saturada de sal do tipo MA, de solubilidade s

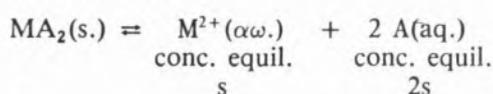


$$K_{sp}^o = a_{M^{+}} \cdot a_{A^{-}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$$

$$K_{sp}^o \approx s^2 = K_{sp}$$

$$s = (K_{sp})^{1/2}$$

Exemplo 2) — a) Solução saturada de sal MA_2 , de solubilidade s

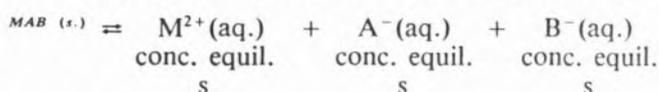


$$K_{sp}^o = a_{M^{2+}} \cdot a_{A^{-}}^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot s \cdot (2s)^2$$

$$K_{sp}^o \approx 4 s^3 = K_{sp}$$

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$$

b) Solução saturada de sal MAB, de solubilidade s



$$K_{sp}^o = a_{M^{2+}} \cdot a_{A^{-}} \cdot a_{B^{-}} = \gamma_{\pm}^3 \cdot s^3$$

$$K_{sp}^o \approx s^3 = K_{sp}$$

$$s = (K_{sp})^{1/3}$$

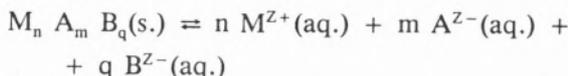
^a CECUL — Faculdade de Ciências. R. Escola Politécnica 58
1294 Lisboa Codex — Portugal.

As relações apresentadas, válidas apenas nas condições específicas são por demais conhecidas, aceites e utilizadas.

Por raciocínio análogo poderia prosseguir-se e encontrar relações para outros sais com diferente estequiometria. Chegar-se-ia à relação geral

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{n^n \cdot m^m \cdot q^q} \right)^{1/n+m+q}$$

para o equilíbrio envolvendo o sal de tipo genérico $M_n A_m B_q$ de solubilidade s



À dúvida que a alguns tem surgido (2), por tentarem, sem resultado, ver no sal MA_2 um caso particular de MAB em que $A=B$, vai-se tentar responder de forma inequívoca.

Eventuais esforços em querer ver no sal MA_2 , onde

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{4} \right)^{1/3}$$

um caso particular de MAB, onde

$$s = (K_{sp})^{1/3}$$

são de facto infrutíferas.

De facto sendo os equilíbrios dinâmicos, a probabilidade de A^- e B^- se encontrarem em solução de M^+ , A^- e B^- , para formarem MAB é inferior à probabilidade de particuloas A^- se encontrarem em solução de M^+ e A^- para formarem MA_2 (3).

Tal pode ser provado invocando relações termodinâmicas do verdadeiro conceito de produto de solubilidade K_{sp}^o , que ao contrário de s e de K_{sp} , não varia pela adição de outros sais (4), e que permite o cálculo da

variação padrão da energia de Gibbs para a reacção de solubilização

$$\Delta_{sol.} G^o = -RT \ln K_{sp}^o$$

Eventuais diferenças

$$\delta\Delta_{sol.} G^o = \Delta_{sol.} G_{MAB}^o - \Delta_{sol.} G_{MA_2}^o$$

são justificadas em termos de contribuições entrópicas, uma vez que

$$\delta\Delta_{sol.} G^o = \delta\Delta_{sol.} H^o - T \delta\Delta_{sol.} S^o$$

e para soluções ideais é $\delta\Delta_{sol.} H^o = 0$

ou seja, o princípio entrópico da individualidade das partículas conduz a que

$$\Delta_{sol.} G_{MA_2}^o = -RT \ln K_{sp(MA_2)}^o \approx -RT \ln K_{sp(MA_2)} = -RT \ln 4 s^3$$

$$\Delta_{sol.} G_{MAB}^o = -RT \ln K_{sp(MAB)}^o \approx -RT \ln K_{sp(MAB)} = -RT \ln s^3$$

$$\delta\Delta_{sol.} G^o = \Delta_{sol.} G_{MAB}^o - \Delta_{sol.} G_{MA_2}^o \approx -RT \ln m^3 + RT \ln 4 m^3 = RT \ln 4$$

que a 25 °C se traduz em

$$\delta\Delta_{sol.} G^o = 3,436 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

REFERÊNCIAS

- (1) Handbook of Chemistry and Physics CRC Press — 56th edition — 1975-1976 — F. 115.
- (2) S. Parthasarathy Chemistry in Britain, 21, 27 (1985).
- (3) M.R. Masson *ibid.*, 21, 244 (1985).
- (4) G. Kortüm Treatise on Electrochemistry Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam — 1965, pg. 163.

COLABORE
COM A
SOCIEDADE

NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS

O Calorímetro no Secundário e no Terciário

Ana M.N. Simões e
Raquel M.C. Gonçalves^a

Numa época em que a palavra "ENERGIA" tem lugar de destaque, as variações energéticas associadas aos processos físico-químicos devem ser objecto de análise e de interpretação, quer a nível do ensino secundário, quer do terciário.

A motivação dos alunos para a necessidade de utilização da técnica calorimétrica pode ser conseguida através de aplicações da calorimetria à vida quotidiana (1-3), do estudo da influência do calorímetro no desenvolvimento da Química (4) e da possibilidade de interpretações microscópicas a partir de variações energéticas (5).

Utilizando calorímetros de construção simples, podem medir-se, directamente, variações de temperatura e calcular-se os valores das correspondentes variações energéticas a pressão e temperaturas constantes — variações entálpicas.

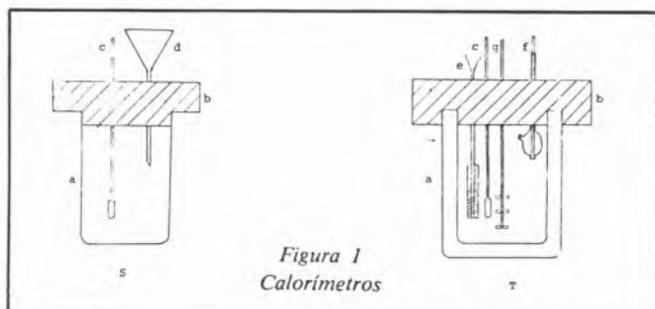
A nível do ensino secundário, a medição de temperatura pode efectuar-se com termómetros de 0,1 °C de precisão e devem escolher-se processos que ocorram em solução aquosa para que as variações entálpicas se possam calcular, de um modo aproximado, assumindo, para todo o sistema, os valores da densidade e da capacidade calorífica específica da água.

A determinação de variações entálpicas a um nível mais avançado pressupõe maior rigor. Assim, é desejável o uso de termómetros de 0,01 °C de precisão, além de calibrações eléctricas e testagem por reacções padrão do calorímetro.

Descrevem-se, sem seguida, calorímetros adaptados aos dois graus de ensino, apresentam-se exemplos de processos químicos que podem neles ser estudados de um modo expedito, em condições próximas das condições padrão, pressão normal e temperatura ambiente, e indica-se bibliografia adequada a estes estudos.

1 — Calorímetros

Na Fig. 1 esquematizam-se dois calorímetros, de simples construção, adaptados a estudos entálpicos, quer a nível do ensino secundário — S, quer do terciário — T.



O calorímetro S é constituído por um copo de cerca de 500 cm³ de capacidade (a), munido de uma rolha de cortiça (b), espessa e perfurada de modo a deixar passar um termómetro decimal (c) e um funil de vidro (d). A agitação do vaso reaccional é feita manualmente, com pequenos movimentos rotativos, durante alguns instantes, imediatamente após o lançamento do segundo componente da mistura, através do funil de vidro, sobre o primeiro componente, contido no copo. Ambos os componentes se encontravam à temperatura ambiente.

A utilização de um vaso reaccional de vidro, em vez do vulgarizado Dewar, apresenta as vantagens de ser de fácil manipulação e de permitir visualizar todo o processo reaccional, o que constitui um factor importante do ponto de vista didáctico. A desvantagem do fraco isolamento do exterior pode ser desprezada, desde que se estudem processos químicos de variações energéticas elevadas e instantâneas.

No calorímetro T, o vaso reaccional (a) tem paredes duplas: é constituído por dois copos, de diferentes diâmetros, de modo a dificultarem-se as trocas energéticas com o exterior.

Se se pretender, ainda, aumentar a precisão de qualquer destes calorímetros, deve introduzir-se o vaso reaccional num termostato, de preferência também de vidro transparente (tipo aquário), com controlo de temperatura igual ou superior ao da menor divisão do termómetro.

A tampa (b) é feita em Teflon, material que, além de permitir um bom isolamento e ser quimicamente resistente, pode ser trabalhado ao torno. Assim, foi cavada uma concavidade na parte inferior da tampa de forma a encaixar perfeitamente os bordos dos copos que constituem o vaso reaccional.

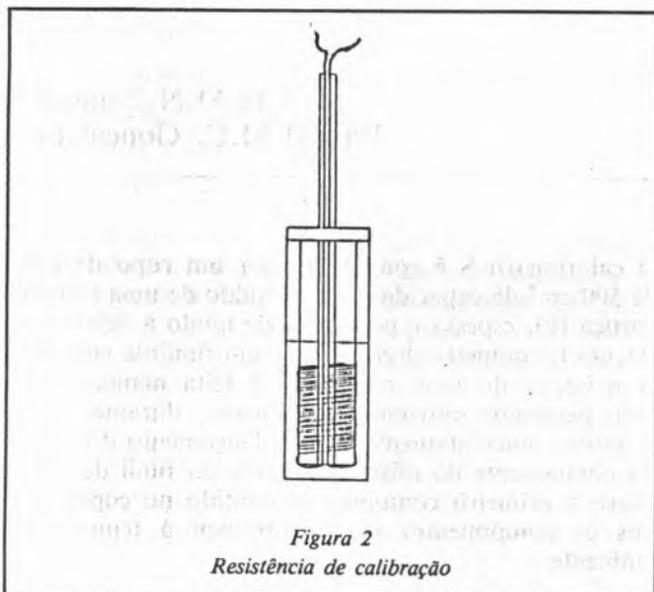
As três perfurações na tampa que permitem a passagem do termómetro * (c), da resistência de calibração (e) e do porta-solutos (f) devem ser feitas de modo a que o isolamento com o exterior seja perfeito. Apenas o orifício de entrada do agitador (g) tem uma pequena folga para permitir a sua rotação sem fricção apreciável. O agitador, ligado a um motor adequado, é uma vareta de vidro com pequenas pás do mesmo material, soldadas à chama.

A resistência de calibração é feita em fio de constantan isolado, enrolado em hélice e colocado dentro de um

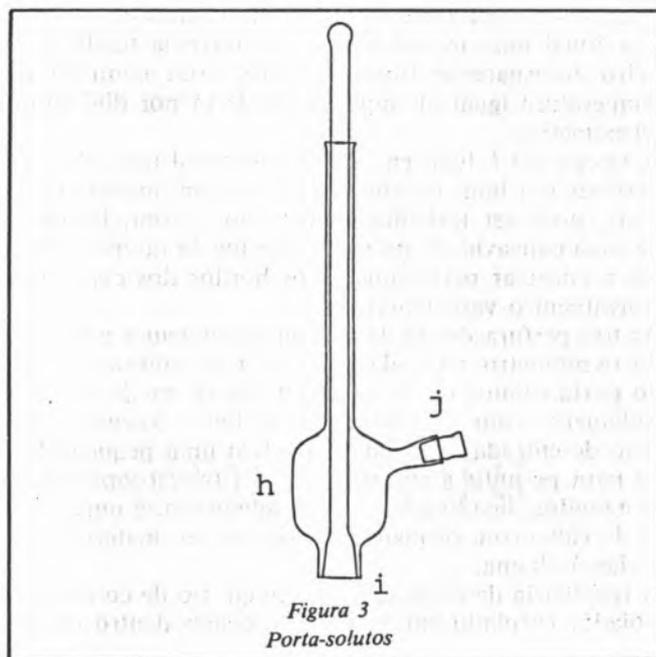
^a CECUL, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa

* A utilização dos termistores também se mostra adequada. Bayley e Zubrick descreveram recentemente a construção de um aparelho, simples e económico, que utiliza uma ponte de termistor sensível e que permite o registo automático de temperatura (6).

tubo de vidro pouco espesso (Fig. 2). As extremidades desta resistência são soldadas a fios de cobre, de baixa resistência, introduzidos em série num circuito eléctrico composto por uma bateria, um amperímetro e um interruptor.



O porta-solutos pode ver-se, com pormenor, na Fig. 3. Trata-se de uma peça de vidro com um reservatório (h) de três orifícios, dois dos quais (i) e (j), são esmerilados. O orifício (j) serve para introduzir o segundo componente da mistura reaccional em estudo e é fechado com uma pequena tampa de vidro. O orifício (i) é fechado pela ponta de uma vareta que, por simples pressão, se pode deslocar, de cima para baixo, o que permite lançar, no instante desejado, o conteúdo do reservatório sobre o primeiro componente da mistura.



2 — Processos químicos

Na Tabela 1 apresentam-se alguns processos químicos cujo estudo entálpico pode ser feito, com bons resultados, em qualquer dos calorímetros descritos.

Os processos químicos escolhidos utilizam reagentes de fácil aquisição e produzem variações térmicas bem diferenciadas.

A nível do ensino secundário pode encontrar-se uma descrição pormenorizada destes processos nas referências (7) a (10).

A variação de entalpia associada a qualquer dos processos seleccionados, ΔH_q , pode ser calculada determinando, experimentalmente, apenas a variação máxima de temperatura, ΔT , que ocorre durante a mistura dos componentes:

$$\Delta H_q = C \Delta T$$

onde C representa a capacidade calorífica da solução aquosa.

Quer a densidade quer a capacidade calorífica específica da solução aquosa podem ser consideradas aproximadamente iguais a 1 e 1 cal g⁻¹ grau⁻¹, respectivamente.

Tomando como exemplo o 5.º processo da Tabela 1,

$$\Delta H_q = -250 \text{ g} \times 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1} \times 3,5 \text{ }^\circ\text{C} = -875 \text{ cal e,}$$

consequentemente, a entalpia do processo químico, ΔH , é dada por:

$$\Delta H = \Delta H_q / n = -875 / 0,0625 = -14 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1} = -59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

em que n representa a quantidade, em moles, de cloreto de prata formado.

A nível do ensino terciário, o estudo dos processos descritos deve ser acompanhado de calibração eléctrica e de testagem do calorímetro por processos padrão.

A calibração eléctrica descreve-se em seguida, de um modo sucinto, e pode ler-se com pormenor em Neidig e col. (11).

Após se atingir o equilíbrio térmico entre o interior e o exterior do vaso calorimétrico, o que se pode apreciar facilmente por leituras no termómetro (c) em intervalos de tempo regulares, liga-se o interruptor do circuito da resistência de calibração de modo a deixar fluir a corrente eléctrica durante um certo intervalo de tempo. Ensaios prévios devem ser efectuados pelo professor, com o fim de fixar a intensidade e o tempo de passagem da corrente, de modo que a variação da entalpia produzida na calibração se assemelhe ao valor da variação da entalpia reaccional, para minimizar os erros experimentais.

Obtém-se, deste modo, uma variação entálpica, ΔH_c ,

$$\Delta H_c = R I^2 \Delta t$$

onde R é o valor da resistência de calibração, I, a intensidade da corrente** e Δt , o tempo de passagem desta, que corresponde a uma variação máxima de temperatura, ΔT_c .

A calibração eléctrica deve ter lugar antes e depois do processo químico. Este inicia-se com a adição do segundo componente da mistura sobre o primeiro, após se ter voltado a atingir o equilíbrio térmico. Regista-se a variação máxima de temperatura, ΔT_q .

** Uma fonte de intensidade de corrente constante para calibração calorimétrica foi descrita por Fuchs (12).

A variação de entalpia associada ao processo químico, ΔH_q , é, então, calculada pela expressão:

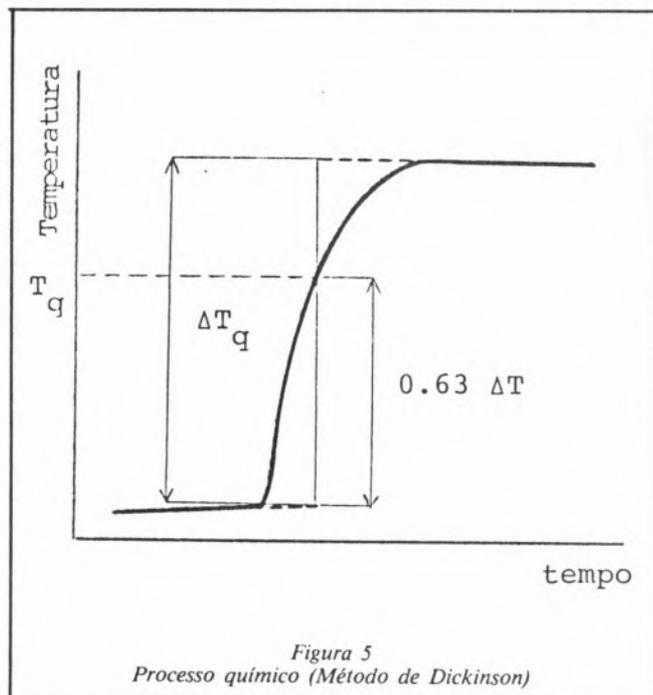
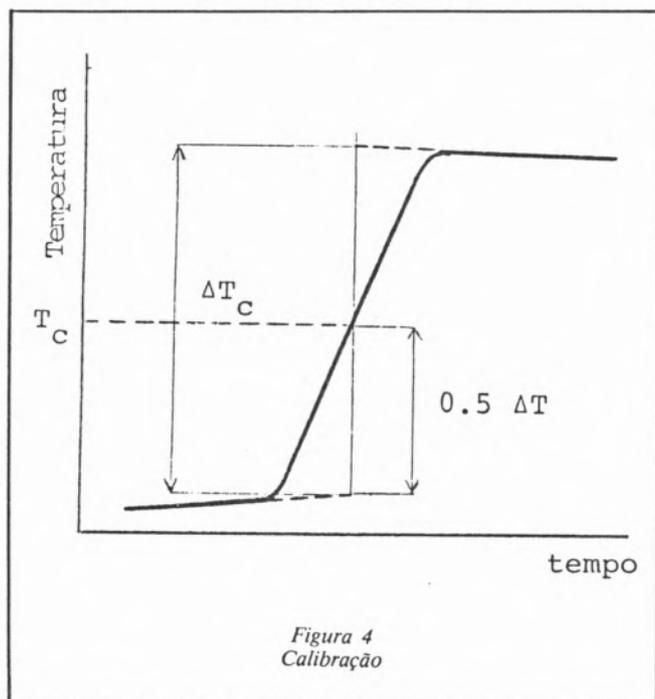
$$\Delta H_q = \Delta T_q \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta T_c} \right)_m$$

onde $(\Delta H_c / \Delta T)_m$ é o valor médio resultante das duas calibrações. Em processos que exijam maior precisão (termostatização com controlo de temperatura de pelo menos 0,01 °C), quer durante o processo de calibração, quer durante o processo químico, devem fazer-se leituras de temperatura em intervalos de tempo regulares***.

Verifica-se que, em geral, a variação da temperatura com o tempo, na calibração, é linear enquanto que, no processo químico, é exponencial (13). Nas Fig. 4 e 5 estão representados os gráficos de determinação rigorosa de ΔT_c e ΔT_q e das temperaturas T_c e T_q a que se devem referir os dois processos, a partir da variação de temperatura máxima observada, ΔT . A coincidência de T_c e T_q é desejável, o que exige um estudo prévio do sistema.

Os processos padrão mais utilizados são os seguintes:

- Solução de cloreto de potássio em água (14)
- Diluição de ácido sulfúrico em água (15)
- Solução de tris(hidroximetil)aminometano, THAM ou TRIS, em ácido clorídrico (16,17).



BIBLIOGRAFIA

- (1) Perkins, R.R., J. Chem. Educ., 58, 548 (1981).
- (2) Silberman, R.G., J. Chem. Educ., 59, 229 (1982).
- (3) Shiflett, R.B., J. Chem. Educ., 55, 103 (1978).
- (4) Armstrong, G.T., J. Chem. Educ., 41, 297 (1964).
- (5) Friedman, N., J. Chem. Educ., 54, 248 (1977).
- (6) Bailey, R.A. e Zubrick, J.W., J. Chem. Educ., 58, 732 (1981).
- (7) "Química — Colección de Experimentos", Nuffield Found., ed. Reverté (1976).
- (8) "Química — Curso Modelo", Fase I e II, Nuffield Found., ed. Reverté (1970).
- (9) "Química — Curso Modelo", Fase III, Nuffield Found., ed. Reverté (1973).
- (10) "Química CBA — Sistemas Químicos", Vol. 1, 2 e 3, ed. Edart (1973).
- (11) Neidig, H.A., Scneider, H. e Teates, T.G., J. Chem. Educ., 42, 26 (1965).
- (12) Fuchs, R., J. Chem. Educ., 58, 594 (1981).
- (13) Wadsö, I., Science Tools, 13, 33 (1966).
- (14) Gunn, S.R., Rev. Sci. Instr., 29, 377 (1958).
- (15) Giaque, W.F., Hornung, E.W., Kunzler, J.E. e Rubin, T.R., J. Amer. Chem. Soc., 82, 621 (1960).
- (16) Irving, R.J. e Wadsö, I., Acta Chem. Scand., 18, 195 (1964).
- (17) Hill, J.O., Öjelund, G. e Wadsö, I., J. Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).

*** Qualquer dos processos, calibração e químico, poderá ser iniciado desde que a variação de temperatura com o tempo seja regular e de pequeno valor.

RENDER MAIS OFERECER DIFERENÇA...

A rentabilização e a resposta às necessidades dos clientes
são os nossos objectivos essenciais.

Para os clientes se aperfeiçoam métodos,
se introduzem tecnologias novas, se criam produtos.

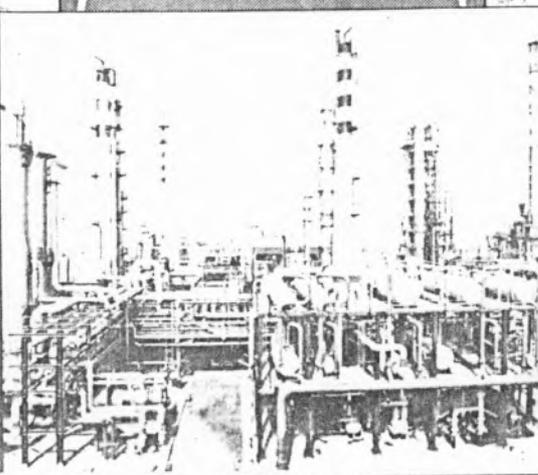
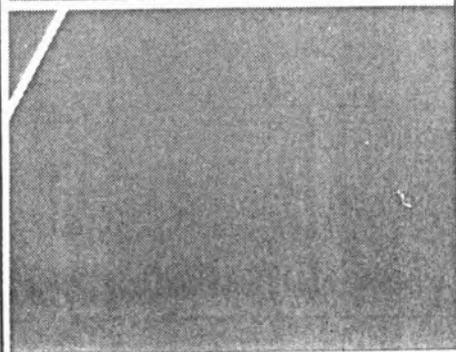
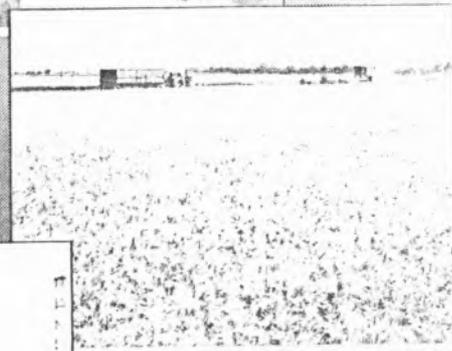
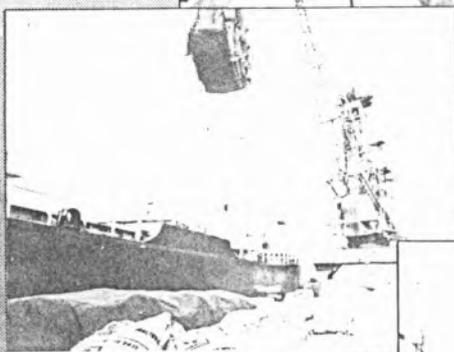
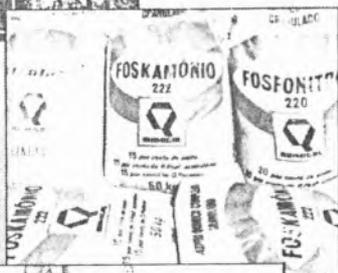
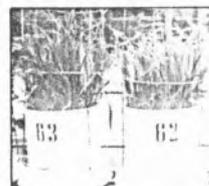
Concorrer com imaginação e criatividade
nos mercados nacional e estrangeiro.

Adubos e Sementes Agroquímicos Produtos Químicos, Gases Industriais,
Metais Não-Ferrosos e Preciosos, Peletes de Óxido de Ferro Produtos de Quí-
mica Orgânica Plásticos e Derivados, Fibras e Derivados, Fibra de Vidro
e Especialidades Químicas Margarinas, Óleos Comestíveis, Sabões e Glice-
rinas Produtos para a Pecuária Têxteis para o lar.

Av. Infante Santo, 2 - 1399 LISBOA CODEX



**ESTAMOS A MUDAR
PARA O SERVIR MELHOR**



Conceito de entropia e ensino da Química *

Duarte Costa Pereira ^a

1 — INTRODUÇÃO

Porquê este título para uma plenária dum encontro de Educação em Química envolvendo profissionais tanto do Ensino Secundário como Terciário?

Antes de mais diga-se que o tipo de problema que se aborda — desenvolvimento curricular de um tópico, usando modelos adequados aos aprendizes — é apenas uma das muitas questões que se põem no panorama geral da Educação em Química. Outros tipos de problemas são por exemplo a linguagem da instrução e a compreensão do pensamento do aprendiz que até certo ponto serão abordados na outra lição plenária, justificando-se, assim, aqui o tratamento dum tópico curricular de forma a conciliar a clareza e a correcção dos conceitos. Este problema de procura de modelos simplificados da realidade é, já o reconhecia Einstein, particularmente difícil, pois que se corre o risco de⁵ “se oferecerem ao aprendiz aspectos superficiais ou alusões vagas escondendo o cerne do problema e criando a ilusão de compreensão”. O que se deve fazer é realmente ir ao cerne da ideia escolhendo modelos que a ilustrem mas que sejam isentos de complicações. Como se pode compreender as soluções para tais questões não são únicas e carecem de uma avaliação criteriosa.

E quanto ao problema concreto — ensino do Conceito de Entropia? Porquê abordá-lo? Porquê já que tal conceito apenas faz parte do programa do 12.º ano (uma parte que aliás raramente é dada pelos professores) e na Universidade quase só aparece em cadeiras não introdutórias e abordado de uma forma clássica, não esclarecedora dos fenómenos químicos a nível microscópico? Talvez precisamente **por isso**, por este estado de coisas e por cada vez mais se reconhecer a importância da introdução cedo na educação dos alunos do Conceito de Entropia e suas aplicações e por outro lado por se reconhecer a sua dificuldade e também a ausência de grande preparação dos docentes sobre ele, é que se escolheu este tema. A inegável dificuldade do assunto gerou intensa polémica sobre a sua inclusão nos currículos elementares, tendo acabado por quase universalmente se aceitar a necessidade da sua inclusão, mesmo a nível secundário, em virtude da extrema importância da entropia e do segundo princípio da Termodinâmica.

Criou-se assim um forte incentivo para a pesquisa de modelos simplificados para a abordagem do problema, parte dos quais serão referidos mais adiante.

Os argumentos que levam à inclusão curricular baseiam-se na importância do tema que é inegável como base de critério de espontaneidade e de equilíbrio tanto na Física como na Química, permitindo o não recurso a falsos princípios muito generalizados nestas Ciências, como o de minização de energia potencial e permitindo

ainda estudar a analogia entre os equilíbrios físicos e químicos, o que é extremamente útil na integração destas Ciências. A aplicação dos critérios de espontaneidade aos fenómenos biológicos e às formas disponíveis de energia, bem como a entrada na linguagem de todos os dias — um pouco devido à vulgarização da informática — de termos relacionados com a entropia e o 2.º princípio, são também razões que levam à inclusão do tema o mais cedo possível no curriculum. Deve dizer-se, para além disso que há razões de estratégia de desenvolvimento curricular em Química, que impõem uma modificação radical da aproximação convencional, ainda hoje dominante em muitos dos currículos portugueses e que consiste na separação dos aspectos estruturais e dinâmicos da Química, sendo esta estratégia substituída por uma de integração gradual dos aspectos dinâmicos com os estruturais, sendo para tal tipo de estratégia absolutamente essencial a introdução do conceito de entropia e a sua caracterização numa forma microscópica. Esta caracterização leva a uma noção microscópica de temperatura com base nas características estatísticas da distribuição da energia pelas partículas *, que por sua vez leva ao factor de Boltzmann, que permite a introdução da Cinética Química.

Está muito longe, no entanto, a existência de unanimidade quanto à maneira de se introduzir a noção de entropia, sendo disso testemunho indelével as diferentes formas de enunciar o 2.º princípio da Termodinâmica. A forma convencional da sua introdução, através dos ciclos de Carnot adaptados às máquinas térmicas, não serve para a Química. Para a Química idealmente servirá um tipo de introdução que reflita as consequências microscópicas das aplicações do 2.º princípio e assim é que, tendo presentes as dificuldades conceptuais numa abordagem do problema em termos de mecânica estatística, não só pela complexidade dos formalismos, mas também e principalmente pela conhecida aquisição tardia do esquema de probabilidade por parte do aprendiz¹³, a solução preconizada para o tratamento da ideia de entropia e do segundo princípio da Termodinâmica, a nível introdutório e dentro dos currículos da Química, é a seguinte (inspirada no modelo de Bruner⁴ de currículo espiral):

^a Faculdade de Ciências do Porto, Praça Gomes Teixeira, Porto.

* Comunicação apresentada no VIII Encontro da SPQ (Braga, Abril de 1985).

* Portanto independente da Teoria Cinética dos Gases.

1.º — Nível de 8.º e 9.º anos

A nível de 8.º e 9.º anos, possivelmente em continuidade com os programas de Ciências da Natureza, propõe-se a familiarização dos alunos com o princípio da irreversibilidade dos fenómenos espontâneos, a que deverá ser dada tanta importância como ao princípio de conservação da energia e que deve ser interpretado em termos da tendência que as partículas e a energia que elas possuem têm de ocupar o maior espaço possível*.

Conceitos não muito fáceis, como espontaneidade, que deverá ser distinguido de rapidez, e irreversibilidade, que deverá ser distinguido de irretornabilidade, começam a aparecer e a ser caracterizados.

O conceito de entropia, a aparecer aqui, seria apenas como uma propriedade de matéria por intermédio da qual os cientistas medem o estado de dispersão das partículas e energia dos sistemas e que, portanto, aumentará, para o Universo (sistema e meio exterior no seu conjunto), em todas as reacções espontâneas.

Poderão a título de exemplo ser fornecidas entropias molares (sem grande atenção para as unidades em que vêm expressas) de algumas substâncias, nesta fase nitidamente inactiva da aprendizagem do conceito.

É também importante que a entropia seja caracterizada como propriedade extensiva, sem utilizar este nome, bastando usar os conhecimentos de matemática dos alunos para dizer que a entropia dum conjunto, que é a reunião de vários outros conjuntos, é a soma das entropias desses subconjuntos.

2.º — Nível do 10.º e 11.º anos

A nível do 10.º-11.º anos preconiza-se um aprofundamento e operacionalização destas noções, sem contudo ainda se entrar numa definição microscópica de entropia em termos de contagem de microestados, embora esse seu significado esteja sempre presente*.

Assim, é que, procurando responder à pergunta — Porque mudam as coisas? — se chega à conclusão que as mudanças naturais são sempre acompanhadas por um aumento na dispersão da energia e que as reacções químicas não fogem à regra, actuando pois como dispersantes de energia.

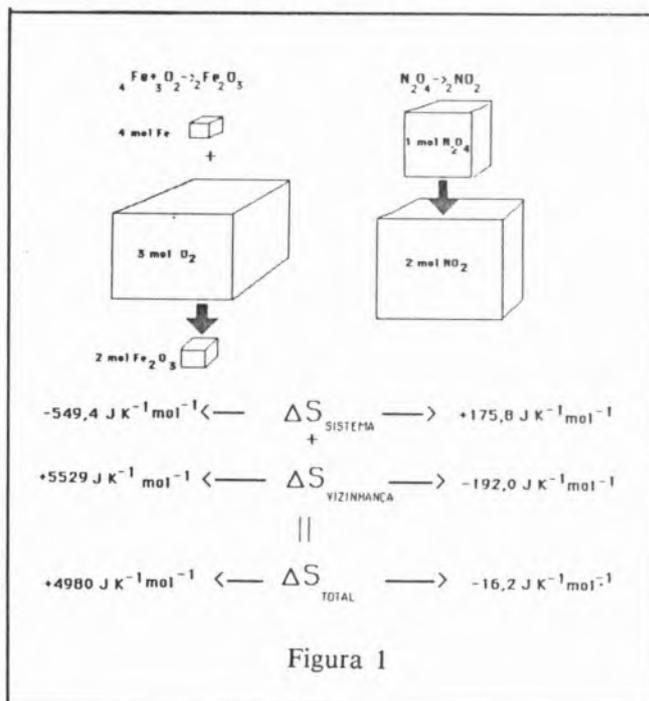
Uma reacção exotérmica (a termoquímica** supõe-se dada) envolvendo um gás como reagente é tomada (oxidação do Ferro) e explica-se que a reacção se dará ou não, dependendo dum balanço entre o consumo do gás que leva a uma **localização da energia** e a **dispersão da energia** que é absorvida pela vizinhança (meio exterior) aquando da reacção. Neste caso esta última tendência ganha e o ferro (devagar ou depressa, isso não pode ser garantido) enferruja mesmo.

A entropia e o segundo princípio da termodinâmica são então introduzidos, aparecendo aquela como uma **medida da dispersão caótica da energia**, que os termodinâmicos medem como $\Delta S = qr/T$ para qualquer transformação, em que qr é o calor transferido reversivelmente para o sistema.

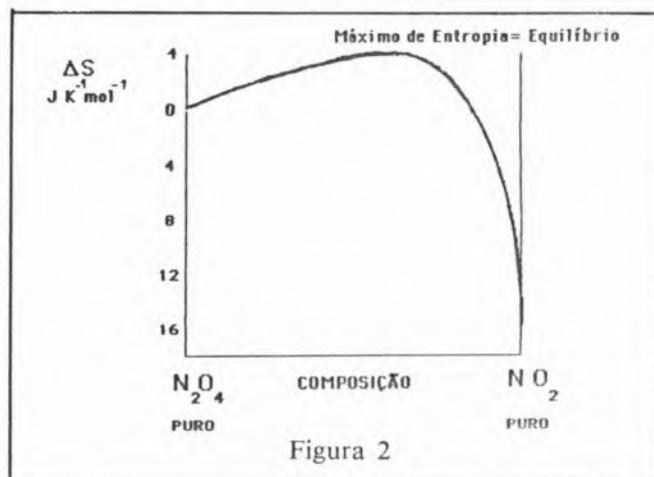
Este reversivelmente quer dizer com muito cuidado, sem deixar que se desenvolvam diferenças de temperatura entre sistema e meio exterior.

O segundo princípio enunciado como a **entropia do universo aumenta no decurso de qualquer mudança natural** leva sempre à consideração do que acontece no

sistema e na vizinhança. Depois de apresentadas as entropias molares de algumas substâncias, agora com as suas unidades já justificadas (pela definição) calculam-se variações de entropias nos sistemas para o caso de certas reacções como por exemplo o enferrujamento do Ferro, chegando-se a um valor negativo e a monomerização de $N^{\circ}OR$, chegando-se a um valor positivo.



Explica-se, então, que os termodinâmicos calculam a variação da entropia da vizinhança como $-\Delta H/T$ e obtêm-se então para as variações de entropias totais valores no 1.º caso positivo e grande em valor absoluto e que se interpreta como sinal da reacção se dar completamente e no segundo caso negativo, mas pe-



* Na realidade há quem advogue que neste momento é contra-intuitivo e ineficaz o princípio de maximização da desordem e que se deve introduzir antes um princípio de tendência para a uniformidade (Sameness) de todas as características físicas¹⁶.

* A aproximação aqui descrita é essencialmente inspirada em Atkins¹.

** Note-se no entanto as grandes dificuldades associadas à aprendizagem do conceito de calor¹¹.

queno em valor absoluto, levando à ideia de equilíbrio químico que seria atingido para determinada proporção de NO⁺ e N^oOR relativamente à qual a entropia total teria um máximo e para a qual tenderiam todas as misturas de NO⁺ N^oOR.

Em vez de se ter o incómodo de consultar dois tipos de tabelas: a de entropias para a variação de entropia do sistema e a de entalpias para depois de dividida por T e trocada de sinal dar a variação da entropia da vizinhança, lógico é tentar unificar esses dados o que se consegue através duma função $-T\Delta S_{total}$ chamada função de Gibbs da reacção e que se denota por ΔG . É fácil de ver que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Esta função, também designada por energia livre de Gibbs, tem imensa importância na Química, já que serve duma forma prática para prever se as reacções têm tendência para ocorrer (ΔG negativo) podendo ser exotérmicas ou endotérmicas (ΔH negativo e positivo respectivamente) e ainda devido à ligação que os termodinâmicos estabelecem entre esta grandeza e o valor das constantes de equilíbrio $\Delta G = -RT \ln K_{eq}$.

Um outro aspecto talvez não menos importante desta grandeza é o significado que os termodinâmicos lhe encontram como a **quantidade máxima de trabalho que pode ser obtido de uma reacção, isto se esta for conduzida de forma a perder-se para o exterior apenas a quantidade de calor necessário para compensar a variação de entropia do sistema.**

ΔG aparece assim como energia disponível para produzir trabalho e as suas aplicações à biologia e à discussão dos recursos energéticos seguem-se logicamente.

3.º — Nível de 12.º ano — 1.º ano da Faculdade

A este nível impõe-se já uma abordagem estatística do conceito de entropia.

É a escolha desta abordagem, perante as múltiplas opções que existem, dada a impossibilidade do tratamento plenamente sofisticado do problema relegado para cadeiras do fim do curso, que vai ocupar o resto desta palestra. Veremos na próxima secção as opções e na seguinte descrevemos a que nos parece ser mais indicada.

2 — OS VÁRIOS MODELOS ESTATÍSTICOS

Embora associando a entropia à medida da dispersão da energia a sua definição foi até agora a da Termodinâmica Clássica. Para que todas as consequências da distribuição da energia pela matéria sejam bem entendidas, não só as que dizem respeito ao equilíbrio químico e à determinação do sentido espontâneo das reacções exige-se, em determinada altura, que iremos situar entre o 12.º Ano e o 1.º Ano da Faculdade, uma definição microscópica da entropia.

Tal é necessário, mesmo em virtude da própria natureza da Química, cujas bases nas Ciências Físicas são, de acordo com Bent², a Mecânica Quântica e a Mecânica Estatística.

Embora para as temperaturas correntes na crosta terrestre os aspectos quânticos da energia electrónica sejam separáveis dos aspectos estatísticos, já que há apenas ocupação apreciável dos níveis quânticos mais baixos, outro tanto não se poderá dizer de tal separa-

ção no que diz respeito aos movimentos vibracionais, rotacionais e translacionais.

Assim é que, sem sombra de dúvida, uma base superior para a compreensão dos conceitos da Química deve ser simultaneamente quântica e estatística.

É por isso muito lastimável que a generalidade dos nossos cursos apenas dê ênfase aos aspectos quânticos talvez por os aspectos estatísticos envolverem um formalismo ainda mais elaborado. A solução do problema está, como já foi dito, no uso de um modelo simplificado, que ataque o âmago dos conceitos e provoque a verdadeira compreensão e não apenas a ilusão de compreensão dos fenómenos envolvidos.

Muito rapidamente, porque não se dispõe de tempo para mais, passam-se em revista os vários modelos simplificados que têm servido de base à introdução do raciocínio estatístico nas Ciências Físicas.

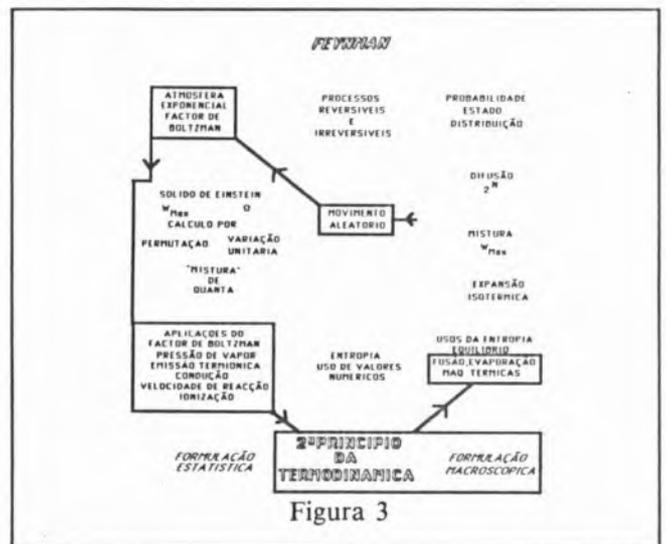


Figura 3

Feynman⁶ (vide figura 3) coloca toda a sua ênfase numa artificial e artificiosa atmosfera exponencial da qual deduz o factor de Boltzmann, cujos usos, mais físicos do que químicos, não chega a ligar ao segundo princípio da termodinâmica, entretanto introduzido convencionalmente a partir dos ciclos de Carnot.

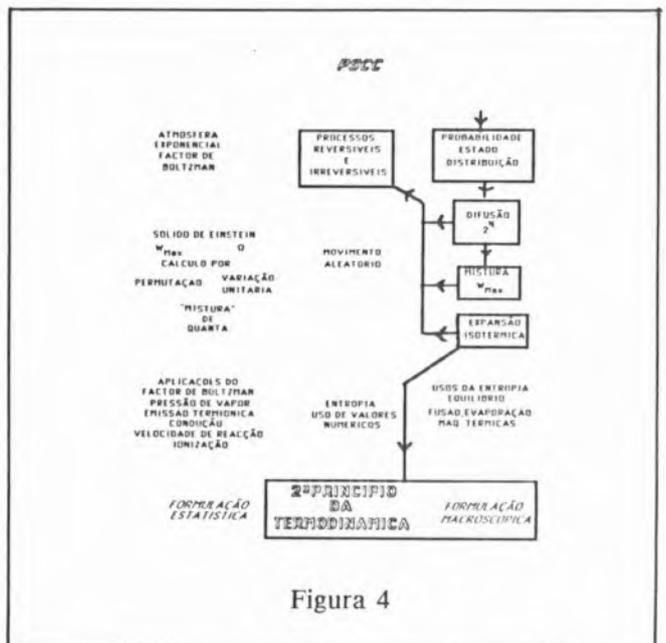
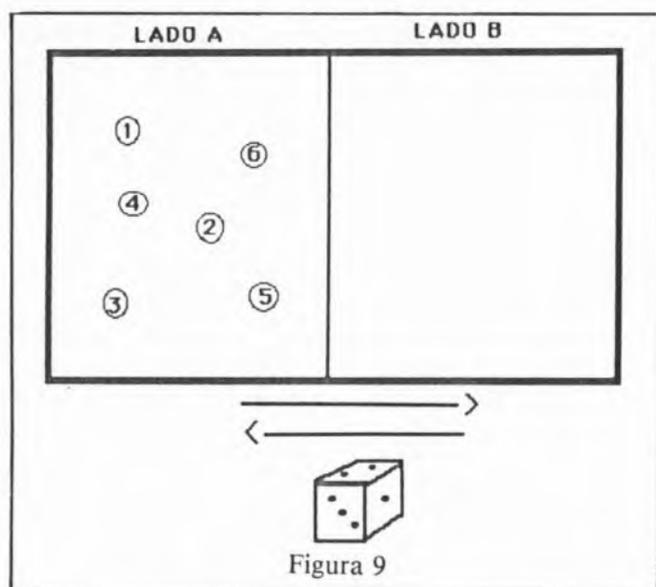


Figura 4

2.^a Intervenção — as moléculas não de importam. Variação de entropia de posição ou configuração
Aproveitando-se o tratamento da teoria cinética dos gases, um dos primeiros tópicos do currículo, introduz-se a muito importante ideia de que as moléculas vão ocupar o espaço por critérios meramente probabilísticos.

Usa-se, para concretizar, um conjunto de partículas identificáveis que se podem distribuir pelas duas metades duma caixa (vide figura 9), o que pode ser realizado pelos lançamentos de um dado, mudando-se de lado a partícula cujo número corresponde ao indicado pelo dado. O número de maneiras possíveis é contado para vários casos: $2^6 = 64$ para 6 partículas, $2^{100} \cong 10^{30}$ para 100 partículas e um número muito grande $2^{6 \times 10^{23}}$ para uma mole de partículas.



A introdução de logaritmos para contabilizar o número de maneiras é encorajada, não só para diminuir os números gigantescos, mas também e muito principalmente por substituir uma grandeza multiplicativa como é o número de maneiras ou de microestados, por uma grandeza aditiva, o respectivo logaritmo. Passa-se então para o caso da contagem do número de microestados de uma mole de Néon que dobra o seu volume, afirmando que

$$W_2/W_1 = 2^{6 \times 10^{23}}$$

resultado que é essencialmente correcto, supondo a idealidade do gás já que neste caso não temos que ter em conta vibrações nem rotações e ainda embora os valores de W_2 e W_1 não possam ser contados como os de partículas discerníveis, já que como átomos o não são, W_2/W_1 é o mesmo sejam as partículas discerníveis ou não.

A enormidade do número faz-nos usar o seu logaritmo

$$\ln(W_2/W_1) \cong 4 \times 10^{23}$$

O uso de k (constante de Boltzmann) que tinha sido já encontrada como constante dos gases perfeitos para uma molécula, traz-nos

$$k \ln \frac{W_2}{W_1} = 6 \text{ JK}^{-1}$$

A quantidades como esta $k \Delta \ln W$ dá-se o nome de **variações de entropia** e resultam numa maneira cómoda de contabilizar a variação do número de arranjos ou microestados dos sistemas.

Para se ter uma ideia mais concreta, pode-se ver em tabelas a entropia molar padrão do árgon $S_m^0 = 146 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ concluindo que esta variará de 140 a $152 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ quando variamos a pressão de metade para o dobro da pressão padrão.

3.^a Intervenção — a energia também não se importa. Entropia de origem térmica

Aproveitando-se o tópico estrutural do programa em que se discute a estrutura electrónica dos átomos (vidé figura 8), refere-se que não só os electrões têm a sua energia quantizada, mas também as moléculas sujeitas a vibrações e rotações. Só que, para estas, ao contrário dos electrões, a energia térmica disponível às temperaturas da superfície da Terra é suficiente para produzir a ocupação significativa de estados para além do fundamental. Daí o ser tão importante como o problema tratado anteriormente de estudar o número de combinações de moléculas de gás*, o estudar o número de combinações dos quanta de energia pelas partículas.

Com vista a eliminar todas as complicações, usa-se um modelo extremamente simplificado, chamado sólido de Einstein, constituído por N vibradores harmónicos, sem acoplamento, sendo os níveis energéticos igualmente espaçados duma quantidade — ϵ — o quantum. Tratar-se-á de estudar as combinações possíveis dos q quanta pelos N osciladores, podendo, por cálculos rápidos, sermos levados a concluir que os números q e N são da mesma ordem de grandeza**.

Note-se, que relativamente a este modelo os sólidos reais além de terem uma energia no estado fundamental não nula (energia do ponto zero) têm espaçamentos não idênticos entre os níveis quânticos. Isto no entanto não prejudica o valor das conclusões que vamos tirar! Estudam-se assim o número de combinações: microestados de 2 moléculas com 4 quanta e o que acontece quando se passa para 5 quanta, e ainda de 3 moléculas com 3 quanta, etc...

Para 100 moléculas com 100 quanta já há 8×10^{59} combinações e para o caso de 10^{23} moléculas com 10^{23} quanta, o número de combinações, é já tão grande que justifica o mesmo tipo de estratégia do que o usado para o número de maneiras de moléculas gasosas.

Assim surge-nos a entropia de origem térmica:

$$S = k \ln W$$

que para o caso é:

$$S = 1,9 \text{ J K}^{-1}$$

da mesma ordem de grandeza dos encontrados anteriormente.

As propriedades da distribuição da energia no sólido de Einstein são subsequentemente investigadas, usando-se uma grelha de 6×6 espaços e 36 marcadores, representando cada um, um quantum de energia e inicialmente distribuídos um por cada um dos quadrados

* Na realidade o problema tratado anteriormente está relacionado com a quantização dos níveis translacionais que se dispõem quase num contínuo.

** Note-se que para gases perfeitos $3/2 kT$ é a energia cinética média das partículas.

da grelha. Dois dados diferentemente coloridos darão em lançamentos sucessivos a posição do quadrado que perderá um quantum de energia e a do que a receberá (no caso do primeiro quadrado já estar vazio repete-se o lançamento).

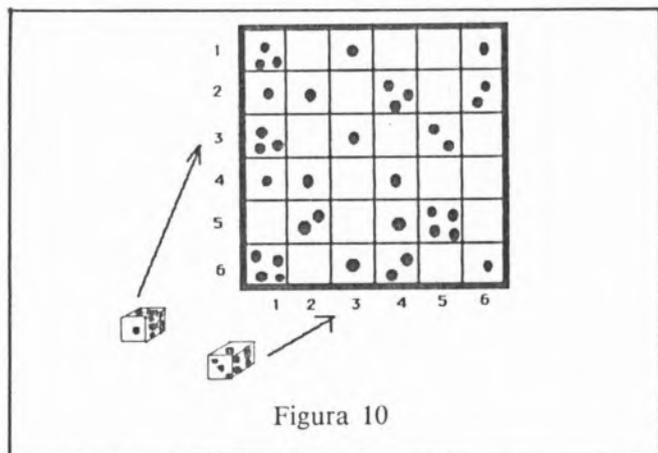


Figura 10

Ao fim de algum tempo a posição dos marcadores no tabuleiro, poderá ser a indicada na figura 10 e fazendo um gráfico do número de osciladores e dos respectivos níveis de ocupação obtém-se qualquer coisa como a figura 11. Tomando nota das configurações que vamos tendo e calculando a sua probabilidade de ocorrência verifica-se (vidê apêndice 1) que se atinge um máximo, a configuração mais provável, a que corresponde um número máximo de microestados à volta do qual, com pequenas oscilações, o sistema existe.

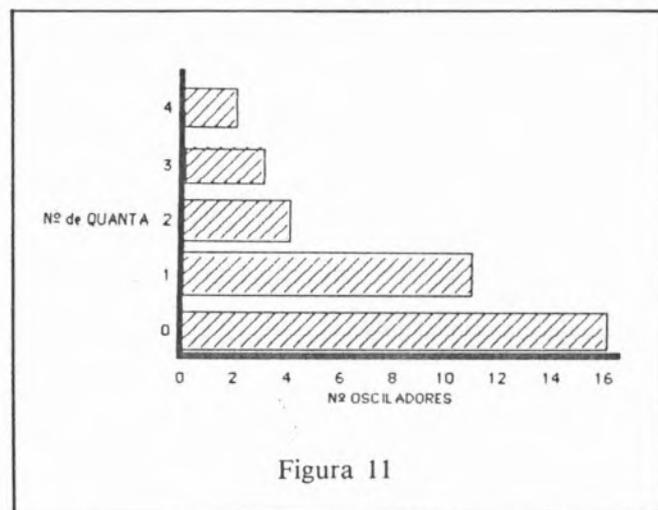


Figura 11

Esta é a forma mais simples de equilíbrio — o **equilíbrio térmico** — que tem de comum com todas as outras a sua realização corresponder a um **máximo de probabilidades e portanto de entropia**.

Este exercício, ou com vantagem uma simulação análoga em microcomputadores onde se poderá ir com facilidade para uma grelha de 30x30, por exemplo, permitirá observar um outro aspecto extremamente importante: é que os níveis de ocupação se dispõem em progressão geométrica de razão r (vidê apêndice 2); com umas contas muito simples baseadas em somas de séries pode verificar-se que

$$r = 1 + \frac{N}{q}$$

o que é precisamente também — uso da técnica da va-

riação unitária 10 — o número porque resulta multiplicado o número de microestados do sistema quando este absorve 1 quantum de energia.

Com este significado para o valor da razão da progressão da ocupação dos níveis, fácil é alimentar esperanças de com esse valor ou melhor o seu inverso caracterizar a temperatura de sistemas, já que mesmo simulações em computador permitem dizer (vide figura 12) que relativamente por exemplo a um sistema de 100 partículas + 100 quanta o $1/r$ é menor que o $1/r$ de 100 partículas + 200 quanta e que o valor de equilíbrio do $1/r$ correspondendo a 200 partículas + 300 quanta é intermediário entre os dois. Em vez de se usar $1/r$ usa-se para definição de temperatura absoluta, no entanto, $\epsilon/k \ln r$, o que tem vantagens para além do mais, de a temperatura variar entre 0 e ∞ e não entre 0 e 1, como seria se se escolhesse $1/r$.

Esta forma de equilíbrio simulado em computador, para além de nos permitir dar esta definição de temperatura, permite imediatamente estabelecer o 2.º princípio da Termodinâmica com base na simples observação

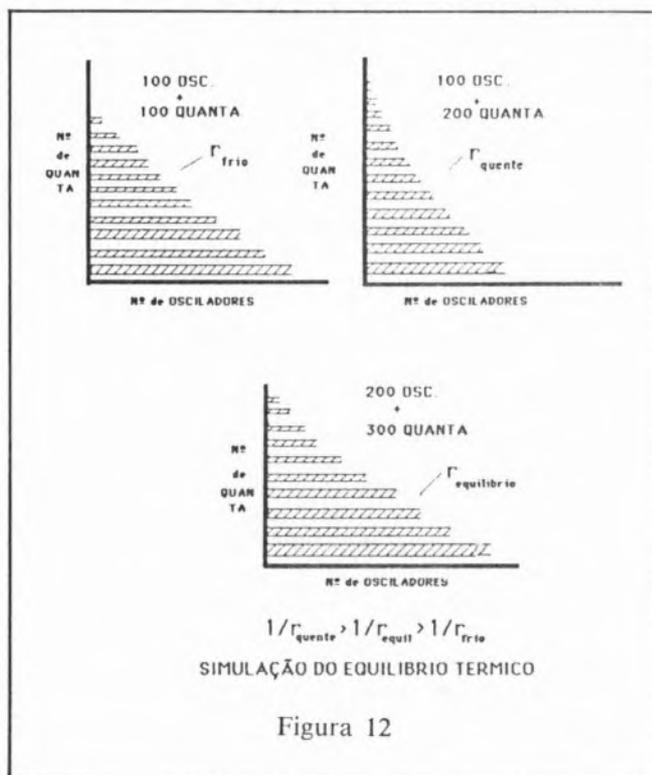


Figura 12

de que $1/r_{\text{quente}} > 1/r_{\text{frio}}$ e de que o efeito observável do equilíbrio é a passagem de quanta, do corpo quente para o frio, de modo a estabelecer-se um $1/r$ intermediário (vide figura 12). É que retomando o significado já visto de r , por cada quantum de energia que sai do corpo quente o número de microestados deste resulta dividido por um número menor do que aquele que multiplica o número de microestados do corpo frio, sendo como não pode deixar de ser o **número final de microestados superior ao inicial**.

As duas outras grandes consequências deste modelo, generalizável para casos mais complexos são o facto de através desta definição de temperatura se poder chegar a um resultado muito mais geral (vide apêndice 3):

$$T = \frac{dU}{dS}$$

e ainda a um resultado extremamente importante que é o número n_1^1 de partículas existentes com uma energia

superior a uma determinada — E — e que caracteriza no fundo a probabilidade do sistema receber ou ceder calor do exterior e que tem uma importância fundamental na cinética química

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = \frac{1}{r} = e^{-\epsilon/KT} \rightarrow \frac{n_i}{N} = e^{-E/KT}$$

Nos sistemas reais esta razão é dada não só por $e^{-E/KT}$ mas também por um termo quântico*

3 — AS RESTANTES INTERVENÇÕES

As restantes intervenções (vide figura 8) têm por finalidade a aplicação das ideias desenvolvidas anteriormente aos problemas dos equilíbrios líquido-vapor e químico e da cinética química.

Antes disso, no entanto, aproveita-se um capítulo de Termoquímica, para se justificar o processo usual de contabilização da variação de entropia do meio exterior por

$$-\frac{\Delta H}{T}$$

já que esse meio exterior, por definição, não sofre mais modificações do que uma redistribuição da energia térmica que recebe do sistema, sendo esta, para reacções a pressão constante igual a $-\Delta H$.

As duas parcelas que contabilizam a variação da entropia do Universo

$$-\frac{\Delta H}{T} + e\Delta S$$

não correspondem, é importante que se frise, a qualquer tipo de compromisso entre dois princípios: um de diminuição de energia e outro de aumento de entropia, mas sim a um único: **o de aumento da entropia do Universo**. O hidrogénio não existe na superfície da Terra sob a forma molecular por causa dos electrões ocuparem a posição de menor energia possível, correspondente à orbital molecular ligante, mas porque ao fazê-lo, libertam uma quantidade tal de energia para o meio exterior, que faz com que ΔS_{total} seja maior que zero e a prova é que, na superfície muito mais quente do Sol a energia libertada $-\Delta H$ já não é suficiente para provocar um ΔS_{total} positivo e o hidrogénio existe predominantemente sob a forma atómica mais ou menos excitada.

Também a bola de borracha só pára no mínimo de energia potencial porque essa é a forma de fornecer mais calor por atrito ao meio exterior. Se não fosse isso, essa posição seria até, de todas, a menos provável. Embora este aspecto se deva manter sempre presente, há conveniência em usar, como já foi dito na aproximação anterior, uma só função que se convencionou ser

e se chama energia livre de Gibbs.

Para além de se poder relacionar com as constantes de equilíbrio e com potenciais de eléctrodo, tornando-se no auxiliar número 1 do químico para caracterizar a tendência (independente da cinética) dos fenómenos químicos, esta quantidade, se atendermos a que apenas será estritamente necessário para que a reacção se dê com variação de entropia do Universo não negativa, converter em calor uma parte de ΔH posta em jogo, exactamente o equivalente a $-T\Delta S$, esta quantidade, dizia, assume um novo significado que é o de energia máxima aproveitável sob a forma de trabalho útil.

Algumas regras práticas surgem da consideração da aplicação destes princípios aos sistemas reais.

Quanto a estabilidade, a temperaturas baixas prevalecem as formas com baixas energias e grandes espaçamentos entre os níveis quânticos, enquanto que a altas temperaturas prevalecem as espécies de altas energias e pequenos espaçamentos entre os níveis.

Por outro lado, a regra de Berthelot para uma grande parte dos casos do ciclo de Born-Haber, tem razões para ser aplicada, desde que a temperatura seja suficientemente baixa, ou mesmo a sua versão simplificada da "competição" entre energia de malha e de ionização (as duas componentes mais substanciais da entalpia de formação).

Não se deve esquecer ao trabalhar com energias livres de Gibbs que os cálculos só serão rigorosamente válidos para reacção a pressão constante que é o caso mais vulgar das reacções, a céu aberto, no laboratório. Também é muito importante ter em linha de conta que ao contrário do que acontece com a entropia e a entalpia, que não variam muito com a temperatura, as energias livres variam substancialmente e portanto é essencial efectuarem-se as correcções.

O equilíbrio químico é introduzido numa forma empírica, corroborada depois por adequados balanços de entropia, constatando-se mesmo que a lei de Guldberg e Waage não passa da expressão matemática desse balanço.

Quanto ao uso do equilíbrio líquido-vapor e das respectivas leis (Trouton e Raoult), atingidas também por balanços de entropia, tem a virtualidade de mostrar que se trata do mesmo tipo de fenómenos que o equilíbrio químico — o que em si é importante para a integração da Física e da Química — e também permite a interpretação dos desvios existentes às leis de Trouton e Raoult como prova experimental da existência de forças intermoleculares no estado líquido, nomeadamente as ligações de hidrogénio.

Quanto ao tratamento da cinética, o factor de Boltzmann aparece na génese do conceito de energia de activação, numa Teoria das Colisões, que é tomada como suficiente a este nível, se bem que se faça uma discreta referência à Teoria do Estado de Transição. O importante é chamar-se no entanto a atenção para o compromisso — esse sim real — e fazendo parte do quotidiano do químico, entre a termodinâmica especificando as condições de equilíbrio e a cinética especificando a velocidade com que este é atingido.

* Tem-se $N(dE) = f(E) \times e^{-E/KT} dE$
 $f(E)$ — termo quântico
 $e^{-E/KT}$ — termo estatístico

$$-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta H - T\Delta S$$

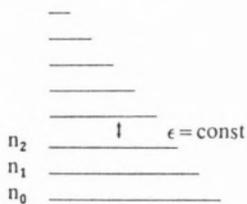
APÊNDICE 1

Número de lançamentos	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	$W = \frac{N!}{n_0! n_1!}$
5	5	26	5					6×10^{10}
10	7	22	7					2×10^{14}
20	13	12	9	2				2×10^{17}
30	17	8	5	6				3×10^{17}
40	16	11	2	7				1×10^{17}
50	17	11	3	2	2	1		1×10^{18}
60	16	13	2	2	2	1		4×10^{17}
70	20	8	2	2	2	2		2×10^{17}
80	18	10	2	3	2	1		7×10^{17}
90	20	8	3	1	1	3		1×10^{17}
100	19	9	3	2	1	1	1	7×10^{17}

- Muito pequenas mudanças no arranjo original dão lugar a um aumento enorme do número de arranjos da configuração
- O número de arranjos atinge um máximo — a configuração mais provável — W_{\max} — à volta do qual o sistema existe
- Uma vez atingido W_{\max} , W pouco varia.

APÊNDICE 2

Exercício de baralhar q quanta por N partículas



(Constante para cada sistema)

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = 1/r < 1$$

$$n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N$$

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots = q$$

Substituindo ($r' = 1/r$)

$$S = (1 + r' + r'^2 + r'^3 + \dots) = \frac{N}{n_0}$$

$$T = (r' + 2r'^2 + 3r'^3 + \dots) = \frac{q}{n_0}$$

$$\lim S = \frac{1}{1 - r'}$$

$$\lim T = \frac{r'}{(1 - r')^2}$$

Tomando os limites pela soma (N e q muito grandes) e substituindo vem

$$1/r = \frac{1}{1 + \frac{N}{q}} \Rightarrow r = 1 + \frac{N}{q}$$

Por outro lado da expressão do número de microestados dum sistema

$$W = \frac{(N-1+q)!}{(N-1)! q!}$$

Quando se aumenta 1 quantum $q \rightarrow q+1$

$$W - W' = \frac{N+q}{q+1} W' \approx (1 + \frac{N}{q}) W'$$

r é o número porque resulta multiplicado o número de microestados dum sistema quando esse sistema recebe 1 quantum (dividido se cede)

APÊNDICE 3

Adicionando um quantum

$$W' = W \times r$$

$$\ln W' = \ln W + \ln r$$

$$\Delta \ln W = \ln r$$

$$\Delta S = k \Delta \ln W = k \ln r \text{ — para 1 quantum}$$

Se o sistema absorver a energia dU , pequena, a ponto de não alterar r do sistema

$$dS = \text{número de quanta} \times k \ln r = \frac{dU}{\epsilon} k \ln r =$$

$$= dU \times \frac{1}{\frac{\epsilon}{k \ln r}} = \frac{dU}{T}$$

$$T = \frac{dU}{dS} \text{ Definição macroscópica de temperatura.}$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) ATKINS, P.W. — Principles of Physical Chemistry, Cap. II, The Natural Direction of Change: The Second Law, Oxford U.P., 1984.
- (2) BENT, H.A. — The Second Law, Cap. 20-36, Oxford U.P., 1965.
- (3) BLACK, P.J., DAVIES, P., OGBORN, J. — A Quantum Shuffling Game, for Teaching Statistical Mechanics, Am. J. Phys., Vol. 39, 1154, 1971.
- (4) BRUNER, J.S. — Towards a Theory of Instruction, New York, Norton, 1966.
- (5) EINSTEIN, A., INFELD, L. — A Evolução da Física, Livros do Brasil, 1972.
- (6) FEYNMAN, R.P., et al — The Feynman Lectures, Vol. 1, Addison Wesley, 1963.
- (7) GURNEY, R.W. — Introduction to Statistical Mechanics — McGraw Hill, 1966.
- (8) Nuffield Advanced Chemistry Teacher's Guide I Longman, 1984 (Revised).
- (9) Nuffield Advanced Physics, Unit 9 — Change and Chance, Longman, 1979 (Revised).
- (10) OGBORN, J. — The Second Law of Thermodynamics: A Teaching Problem and Opportunity, School Science Review — June 1976.
- (11) OGBORN, J. — Dialogue Concerning Two Old Sciences, J. Phys. Ed. 2, 272-276, 1976.
- (12) Open University — Course S100 Science Foundation Course; Unit 5 the States of Matter; Units 11, 12 Chemical Reactions, Open University Press, 1971.
- (13) PIAGET, J., INHELDER, B. — The Growth of Topical Thinking, New York, Baria Books, 1958.
- (14) PSSC — College Physics, Raytheon, 1968.
- (15) RIEFF, F. — Statistical Physics: Berkeley Physics Course, Vol. 5, McGraw Hill, 1965.
- (16) SOLOMON, J. — How Children Learn About Energy or Does the First Law Come First? School Science Review, 63, 415-422, 1982.
- (17) WYATT, P.A.H. — The Molecular Basics of Entropy and Chemical Equilibrium, R.I.C., Monographs for Teachers, n.º 19, 1971.

SICTIP

— Um programa para simulação de curvas de titulação potenciométrica

Rui Manuel Marques ^a

1. Introdução

As técnicas de titulação e em particular as titulações potenciométricas continuam a ser largamente utilizadas em diversas aplicações da Química Analítica. As curvas de titulação como por exemplo *pH* em função de *v* são representações gráficas muito utilizadas nesses trabalhos.

Tendo em conta os equilíbrios químicos existentes em solução é possível calcular teoricamente qual deveria ser o valor observado da propriedade que se está a medir (por exemplo o *pH*), após adicionar uma certa quantidade de titulante.

A titulação potenciométrica de uma solução encontra-se entre os processos químicos susceptíveis de simular com exactidão.

A possibilidade de efectuar de modo expedito diversas simulações, é importante em muitas aplicações, permitindo nomeadamente avaliar o efeito na curva de titulação resultante da variação das condições experimentais em que esta decorre (concentrações totais dos componentes em solução). Também se podem apreciar os efeitos provocados pela alteração da própria solução cuja titulação está a ser simulada. A adição de agentes sequestrantes, por exemplo, é facilmente simulável.

A nível didático, estes programas de simulação podem ser muito úteis para compreensão e estudo dos processos de titulação.

A determinação de constantes de equilíbrio por métodos potenciométricos, em trabalho de investigação, pode também ser facilitada pelo uso da simulação.

Convém notar desde já que para simular uma titulação é necessário fornecer ao computador o modelo do equilíbrio na solução a ser titulada, constituído pelos componentes em solução, metais, ligandos, H^+/OH^- , etc.), e pelos compostos por eles formados e respectivas constantes de equilíbrio.

A rápida comparação de curvas simuladas para vários modelos com a curva experimental obtida para a solução em estudo pode usar-se quer para testar estimativas iniciais para as várias constantes, quer para a aferição final de um dado modelo de equilíbrio, após o seu refinamento por processos mais sofisticados.

Para efectuar a simulação de curvas de titulação, pode abordar-se o problema em diversos níveis de generalidade. Quando apenas se necessita de uma simulação, e não se dispõe de programas mais elaborados, é possível, para cada caso particular, construir um programa independente que resolva as equações dos balanços de materiais específicas para o problema em questão. No entanto torna-se desejável o desenvolvimento de programas de simulação razoavelmente genéricos que permitam, tanto quanto possível, a simulação de qualquer

tipo de titulação sem ser necessário recorrer a alterações constantes.

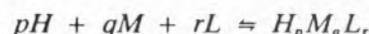
Neste trabalho é apresentado um programa onde basta introduzir os coeficientes estequiométricos dos compostos em solução e suas constantes, para simular a titulação potenciométrica de soluções de até cinco componentes (metais, H^+/OH^- , etc.) sendo um deles usado como titulante. Os componentes podem ser de qualquer tipo, devendo observar-se que o protão e o hidróxido contam só como um componente.

No programa proposto, não se considera a ocorrência de reacções de precipitação. Para ter em conta este caso seria necessário entrar em conta nas equações de balanço de materiais com a formação de precipitados, e ainda com o facto de as concentrações em solução estarem restringidas pelos diversos produtos de solubilidade.

2. Métodos de cálculo

Suponhamos que temos em solução um ião metálico (*M*), um potencial ligando básico (*L*), e que estamos a fazer uma titulação com ácido forte.

Um composto genérico de fórmula $H_p M_q L_r$, tem uma reacção de formação descrita pela equação de equilíbrio



sendo a constante de equilíbrio β_{pqr}

$$\beta_{pqr} = \frac{[H_p M_q L_r]}{[H]^p [M]^q [L]^r}$$

Esta equação de equilíbrio permite facilmente relacionar a concentração $[H_p M_q L_r]$ com as concentrações livres em solução, $[H]$, $[M]$ e $[L]$, uma vez conhecida a constante β_{pqr} .

$$[H_p M_q L_r] = \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r$$

Ora são conhecidas as concentrações totais de metal, ligando e *H* existentes na solução. Então, podem estabelecer-se as três equações de balanço de materiais:

$$T_H = [H] + \sum_{pqr} p \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (1)$$

$$T_M = [M] + \sum_{pqr} q \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (2)$$

$$T_L = [L] + \sum_{pqr} r \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (3)$$

^a Centro de Química Estrutural, Complexo I.
Endereço actual: Secção de Matemática Aplicada e Computação, IST, Lisboa.

onde T_H , T_M e T_L designam as concentrações totais de H , M e L , e onde os somatórios se estendem a todos os compostos em equilíbrio.

No caso de alguns dos equilíbrios envolverem iões OH^- ,



reescreve-se o equilíbrio de forma a surgirem explícitos iões H^+ :



A concentração de equilíbrio do composto $(OH)_x M_q L_r$ que vinha dada por

$$[(OH)_x M_q L_r] = \beta_{xqr} [OH]^x [M]^q [L]^r$$

escreve-se agora

$$[(OH)_x M_q L_r] = (\beta_{xqr} K_w^x) [H]^{-x} [M]^q [L]^r$$

Comparando esta expressão com os termos que surgem nas equações (1)-(3) verifica-se que basta fornecer os coeficientes do composto na forma $(p, q, r) = (-x, q, r)$ e a constante de estabilidade $\beta_{pqr} = \beta_{xqr} K_w^x$ para não ser necessário alterar aquelas expressões para este caso particular. Assim, o H^+ e o OH^- podem ser considerados como um só componente. Obviamente, é necessário fornecer ao modelo o "composto" $(-1, 0, 0)$, correspondente ao OH^- , e a respectiva constante K_w .

Também no caso em que o OH^- é o titulante, uma vez que estamos a considerar as equações de balanço (1)-(3) como escritas em termos de H^+ , e como o nosso objectivo é usar expressões tão gerais quanto possível, é necessário explicitar esta adição em termos de concentração total de H^+ (T_H).

Enquanto a adição de ácido (H^+) se traduz por uma parcela positiva para T_H , a adição de base (OH^-) vai resultar numa parcela *negativa* na mesma concentração. Assim, a adição de base tem de ser contabilizada, na introdução inicial dos dados, como correspondente a um valor negativo, simétrico do real, tudo se passando, matematicamente, como se o titulante fosse uma solução de ácido... de concentração negativa [1,2].

Uma vez que por hipótese se conhecem as constantes de estabilidade e os coeficientes (p, q, r) dos vários compostos, e são dadas as concentrações totais de H , M e L , a obtenção da concentração de H^+ livre resume-se a resolver, para cada ponto a simular, as equações (1)-(3) em ordem a $[H]$, $[H]$ e $[L]$.

Para o efeito, escolhemos o método de Newton-Raphson para resolução de sistemas de equações não-lineares. Este método tem a vantagem de permitir, em geral, um refinamento razoavelmente rápido das incógnitas em gamas de valores muito amplas, não sendo a sua implementação difícil.

A ideia básica do método, é minimizar o somatório dos desvios quadráticos

$$U = \sum_{i=1}^n (f_i^{obs} - f_i^{alc})^2$$

em que f_i^{obs} e f_i^{alc} são respectivamente os valores das concentrações totais (T_H , T_M e T_L) observadas, e calculadas a partir das estimativas das concentrações livres, estimativas que vão sendo refinadas no processo iterativo de minimização.

Omitiremos aqui a dedução das fórmulas pertinentes, que pode ser consultada, por exemplo, em [3]. Fundamentalmente, partindo de uma estimativa inicial

$X = ([M]_0, [L]_0, [H]_0) = (x_1, x_2, x_3)$ para as concentrações livres em solução, controem-se duas matrizes, aqui chamadas V - *matriz dos resíduos* - e A - *matriz das derivadas* - assim definidas:

$$v_i = (f_i^{obs} - f_i^{alc}) \quad (4)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (5)$$

Estas matrizes têm dimensões respectivamente de (n) e (n, n) , em que n é o número total de componentes da solução a titular - neste caso três.

As derivadas (5) podem obter-se analiticamente [1] devido à simplicidade das equações, o que evita o seu cálculo numérico. Por exemplo,

$$\alpha_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial [H]} = 1 + \sum_{pqr} p^2 \beta_{pqr} [H]^{p-1} [M]^q [L]^r$$

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial [H]} = 1 + \sum_{pqr} pq \beta_{pqr} [H]^p [M]^{q-1} [L]^r$$

Uma vez obtidos A e V , calcula-se o vector dos desvios

$$S = A^{-1} V$$

e *actualiza-se o valor das concentrações livres* - vector X

$$X_{i+1} = X_i + S$$

Este processo é repetido a partir de (4), até que o vector S seja suficientemente próximo de zero, ou seja, até que as concentrações livres dos diversos componentes não variem significativamente.

Uma vez a convergência obtida, imprimem-se os resultados, adiciona-se uma determinada quantidade de titulante, modificam-se os valores de T_H , T_M e T_L de acordo com o volume e concentração de titulante adicionado, e recomeça-se o ciclo iterativo.

O que foi dito acima para três componentes (H , M e L) é generalizável para qualquer número. Na versão actual do programa restringiu-se a cinco o número máximo de componentes independentes, e a vinte o número máximo de complexos em solução. Estes limites são suficientes para a maior parte dos problemas encontrados na prática.

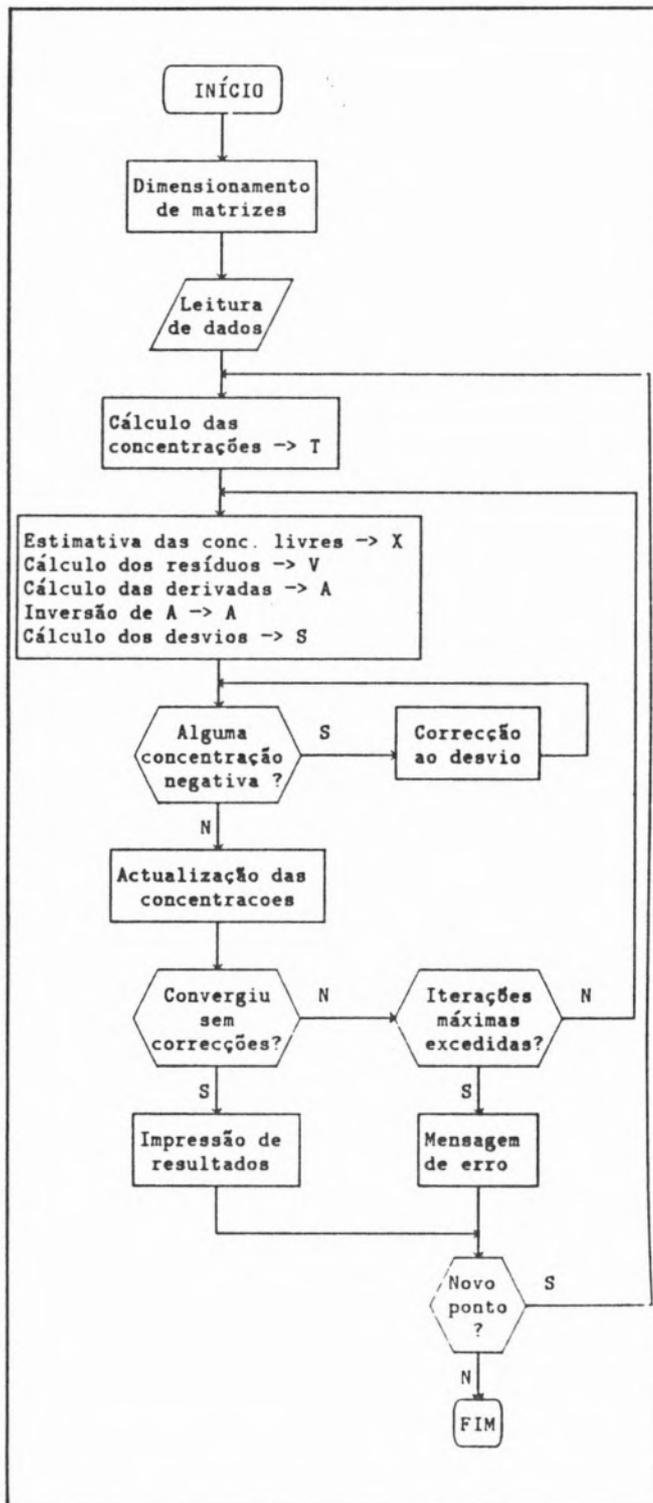
As fórmulas (1)-(5) obtêm-se de um modo sistemático para qualquer número de componentes, não sendo difíceis de implementar computacionalmente. Aqui reside a chave da possibilidade de elaboração de um programa razoavelmente genérico sem recorrer, por exemplo, ao cálculo numérico das derivadas (5), perigoso do ponto de vista dos resultados finais, pelos erros que pode acarretar, e sem alterar as fórmulas cada vez que se muda de modelo.

Um dos pormenores importantes do algoritmo de cálculo, é que o método de Newton-Raphson não distingue entre soluções positivas e negativas, pelo que é necessário um cuidado especial para que o processo iterativo não nos conduza a concentrações livres finais negativas.

Experimentou-se com êxito uma técnica simplificada que consiste em, no fim de cada iteração, verificar se as correcções obtidas conduzem a valores negativos no vector X . Nesse caso, dividem-se sucessivamente as correcções em excesso por três, até que todas as componentes de X sejam positivas, e força-se o programa a efectuar mais uma iteração, para que as divisões efectuadas no vector S não conduzam a uma falsa convergência.

3. Descrição do programa

O algoritmo usado é descrito no esquema 1, em linhas gerais, evidenciando as grandes unidades lógicas do mesmo.



Esquema 1
Fluxograma simplificado do programa SICTIP

Os problemas principais que o programa apresenta, são o cálculo da matriz das derivadas e do vector dos resíduos — ver secção 2 — pelo que se descreve detalhadamente o algoritmo usado para o efeito, em notação algorítmica [4].

```

{ NC = números de compostos
  NE = números de componentes
  B(NC) = vector das constantes de equilíbrio
  P(NC,NE) = matriz dos coeficientes estequiométricos
  X(NE) = vector das concentrações livres dos elementos
  T(NE) = vector das concentrações totais
  S(NE) = vector dos incrementos a adicionar a X(i) em cada iteração
  U(NE) = vector de trabalho
  V(NE) = vector dos resíduos
  A(NE,NE) = matriz das derivadas parciais das equações de balanço de materiais }
  
```

{ Cálculo dos elementos do vector V (resíduos) }

Para i variando de 1 até NE repetir

$$V(i) \leftarrow T(i) - X(i)$$

Para j variando de 1 até NC repetir

$$TERMO \leftarrow P(j,i) * (B(j))$$

Para k variando de 1 até NE repetir

$$TERMO \leftarrow TERMO * X(k) * P(j,k)$$

$$V(i) \leftarrow V(i) - TERMO$$

{ Cálculo da matriz das derivadas A(NE,NE) }

Para i variando de 1 até NE repetir

Para j variando de 1 até NE repetir

$$A(i,j) \leftarrow 0$$

Se $i=j$ então

$$A(i,j) \leftarrow 1$$

Para k variando de 1 até NC repetir

Para l variando até NE repetir

$$U(l) \leftarrow P(k,l)$$

$$U(j) \leftarrow U(j) - 1$$

$$TERMO \leftarrow B(k) * P(k,i) * P(k,j)$$

Para l variando de 1 até NE repetir

$$TERMO \leftarrow TERMO * X(l) ** U(l)$$

$$A(i,j) \leftarrow A(i,j) + TERMO$$

4. Aplicações

O programa proposto está implementado em BASIC, num microcomputador ZX-Spectrum 48K, e em FORTRAN V num VAX 11/780 instalado no Centro de Informática do Instituto Superior Técnico. Uma simulação vulgar, usando a versão implementada em FORTRAN, decorre em breves segundos. Obvia-

mente, o microcomputador 'doméstico' não consegue sequer aproximar-se desta *performance*, levando alguns minutos a efectuar os cálculos. Contudo, a qualidade dos resultados obtidos é idêntica.

Apresenta-se na tabela 1 e na figura 1 um exemplo simples de aplicação do programa SICTIP: titulação de EDTA com base forte (OH^-), com e sem Ca^{2+} em solução.

V.Ad. (ml)	pH(A)	pH(B)		
0.0	4.415	3.224	Vol. inicial : 20 ml	$T_{\text{H}}^{\text{H}} = 0.3M$
2.0	5.355	3.387		$T_{\text{M}}^{\text{H}} = 0.04M$ (apenas em (B))
4.0	5.722	3.582	(20 °C, $\gamma = 0.1$)	$T_{\text{L}}^{\text{H}} = 0.15M$
6.0	5.985	3.860		Conc. titulante (H^+) = -0.2M
8.0	6.218	4.609	$\beta_{1,0,1} = 1.738 \times 10^{10}$	
10.0	6.461	5.516	$\beta_{1,0,2} = 2.512 \times 10^{16}$	
12.0	6.761	5.919	$\beta_{1,0,3} = 1.148 \times 10^{18}$	
14.0	7.298	6.240	$\beta_{1,0,4} = 1.148 \times 10^{21}$	
16.0	9.100	6.586	$\beta_{1,0,5} = 3.631 \times 10^{22}$	
18.0	9.636	7.156	$\beta_{0,1,1} = 4.898 \times 10^{10}$	
20.0	9.936	9.242	$\beta_{1,1,1} = 7.413 \times 10^{12}$	

Tabela 1

Simulação da titulação com OH^- de (A) EDTA e (B) EDTA + Ca^{2+} (constante de equilíbrio segundo [5])

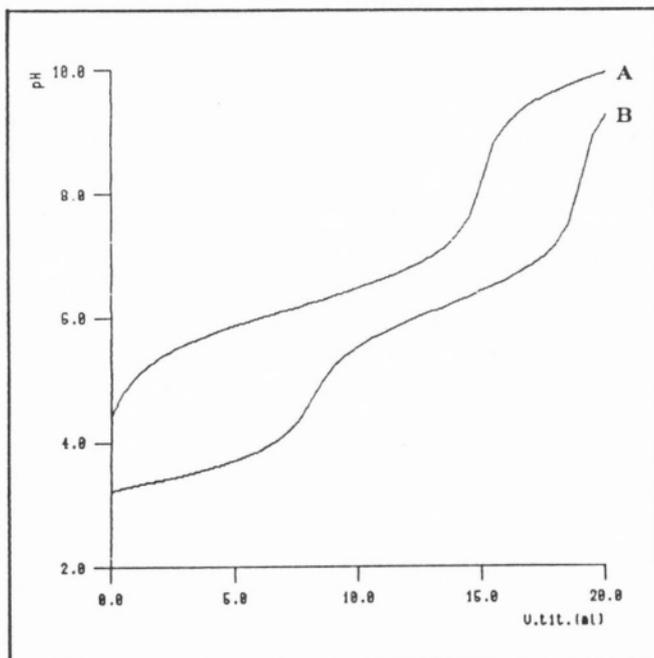


Figura 1

Representação gráfica dos resultados da tabela 1

5. Bibliografia

- (1) A. Sabatini, A. Vacca e P. Gans, *Talanta*, **21**, 53, 1974.
- (2) R. N. Sylva e M. R. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 465, 1979.
- (3) A. Sabatini e A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693, 1972.
- (4) "A introduction to Data Structures with Applications", J. P. Tremblay e P. Sorenson, 2.^a Edição, McGraw-Hill, 1984.
- (5) "Critical Stability Constants, vol. 1, Amino Acids", A. E. Martell e R. M. Smith, Plenum Press, NY, 1974.

6. Agradecimentos

Ao Dr. Eng. Luís Filipe Villas-Boas, pelas sugestões fornecidas e pelo apoio prestado ao longo da elaboração deste trabalho.

A Química e o mundo de amanhã*

Linus C. Pauling^a

Este artigo é baseado numa comunicação apresentada por Linus C. Pauling durante a Cerimónia de Recepção da Medalha Priestley, no Encontro de Primavera da American Chemical Society (ACS) em St. Louis. Mantendo-se ainda em actividade com 84 anos de idade, Pauling é director do Linus Pauling Institute of Science and Medicine, Palo Alto, Califórnia, onde continua a sua pesquisa científica. Linus Pauling introduziu a Mecânica Quântica na Química e contribuiu de forma notável para o avanço do conhecimento sobre a estrutura das moléculas e a natureza das ligações químicas, nomeadamente para os compostos complexos e macromoleculares. A medalha Priestley, que constitui o mais alto prémio da ACS, reconhece a sua contribuição nestas e noutras áreas, e é o mais recente duma longa lista de prémios que Pauling recebeu, e que inclui o Prémio Nobel da Química (recebido em 1954 pelo seu trabalho sobre ligações químicas) e o Prémio Nobel da Paz (recebido em 1962 pela sua defesa da paz mundial e do desarmamento).

Trinta anos atrás, dei uma conferência no Encontro Nacional da American Chemical Society com o título "A Química e o Mundo de Hoje". Proferi esta conferência na qualidade de novo presidente da ACS. Comecei então por perguntar "O que poderei dizer sob o título "A Química e o Mundo de Hoje"? A minha resposta a esta pergunta é que posso dizer qualquer coisa, discutir qualquer faceta da vida moderna, porque cada aspecto do mundo de hoje — incluindo política e relações internacionais — é afectado pela química."

Nesta minha conferência sublinhei que durante os anos da Segunda Guerra Mundial começámos a aplicar na prática a nossa reserva de novas descobertas fundamentais e que desde então se tornou claro que, ainda que todos os cientistas dêem a sua contribuição para o progresso científico, a vida moderna é de facto baseada na ciência fundamental, na pesquisa pura, e que a natureza do mundo de hoje tem sido determinada, e que a natureza do mundo de amanhã será determinada, pelo trabalho, e sobretudo pelas ideias, dum pequeno número de pessoas — os "impractical scientists"¹, principalmente professores universitários, que procuram ampliar o nosso corpo de conhecimentos em todos os sentidos, em vez de resolver alguns problemas práticos que obviamente carecem de solução. Disse na altura que não estava a minimizar a importância da investigação de desenvolvimento e da aplicação industrial de novas descobertas, mas estava sim a apontar que a direcção na qual o progresso ocorre é de facto determinada pelas descobertas fundamentais que são feitas e que, portanto, é o progresso da ciência pura que determina qual a natureza do mundo na geração seguinte.

Em 1945 as Comissões que prepararam o Relatório Bush propuseram a constituição de uma Fundação Nacional da Ciência (National Science Foundation, NSF), e que fundos federais que poderiam ascender a

250 milhões de dólares por ano em poucos anos, seriam apropriados para o financiamento da investigação científica fundamental. Mais de dois anos passaram sem que fossem tomadas medidas sobre esta proposta e eu pressionei o Congresso no sentido de constituir a NSF e de lhe atribuir os fundos apropriados. Também pressionei no sentido de contrabalançar este esforço federal através da constituição de um outro fundo para financiar a investigação fundamental, este proveniente das indústrias dos EUA, de modo que a investigação não fosse dominada pelo governo federal. A NSF surgiu pouco depois, mas não foi possível à American Chemical Society conseguir a organização pelas grandes corporações industriais dum fundo comparável ao do governo federal para financiar a investigação fundamental; a consequência foi que o governo federal é actualmente a força dominante no apoio à investigação fundamental.

Do mesmo modo que a natureza do mundo de 1945 tinha em grande parte sido determinada pelas descobertas feitas por químicos e outros cientistas, podemos ver claramente que as modificações que ocorreram na natureza do mundo nos últimos 35 anos foram também determinadas por descobertas científicas e sua aplicação aos problemas práticos. A natureza do mundo de amanhã dependerá do que nós fizermos — do que nós fizermos como químicos, e do que nós e os nossos concidadãos fizermos como seres humanos. Os dois factores que determinarão a natureza do mundo de amanhã são o conhecimento que possuímos e as decisões que tomarmos acerca do modo de utilizar esse conhecimento.

Sinto-me particularmente feliz por ter a oportunidade de proferir esta conferência Priestley. É para mim uma grande satisfação saber que os três químicos que me nomearam para esta medalha disseram que eu tinha alguma semelhança com Priestley, porque quer os interesses de Priestley quer os meus próprios incluíram não só a ciência como também os princípios morais. Posso no entanto sublinhar que há uma diferença entre nós. No que me diz respeito, foi a ciência que surgiu em primeiro lugar; mais tarde, já há várias décadas formulei um princípio ético básico que, em minha opinião, resulta de uma linha de pensamento essencialmente científica. Priestley, pelo contrário, começou por ser um moralista.

Ainda que Priestley seja hoje lembrado principalmente como cientista, a sua vida foi de facto na sua maior parte dedicada à análise social, política, religiosa

¹ Entre aspas no texto original.

* «Chemistry and tomorrow's world», L. Pauling, chem. Eng. News, 62, 54 (1984). Tradução de J.P. Conde, com autorização do autor e da American Chemical Society (copyright 1984).

^a) Linus Pauling Institute of Science and Medicine, 440 Page Mill Road Palo Alto, Califórnia 94306.

e filosófica, à escrita e à educação. Ele sentiu que os problemas suscitados por estes domínios poderiam ser abordados de modo mais efectivo através da obtenção de conhecimentos adicionais sobre a natureza do mundo. Quando em 1758, com 25 anos de idade, se mudou para Nantwich (Inglaterra), onde era pastor duma congregação não-conformista, abriu uma escola. Da Encyclopaedia Britannica, nona edição, 1885, cito a seguinte passagem, "Sempre dando o melhor da sua inteligência a tudo o que empreendia, variava as suas lições elementares com instrução em filosofia natural, ilustrada por experiências, para as quais podia agora dispôr dos instrumentos necessários".

Os seus estudos tinham sido até esta altura inteiramente literários, filosóficos e teológicos. Neles, no entanto, patenteava as características fundamentais dum cientista — honestidade, racionalidade, liberdade relativamente a preconceitos e dogmas. Estas características parecem ter sido inatas nele, e foram alimentadas pela sua entrada numa academia não conformista com a idade de 19 anos. Com 17 anos de idade, era estritamente ortodoxo e "ansiava realizar as experiências que ele supunha serem necessárias para a conversão religiosa. A sua principal dificuldade era não conseguir arrender-se da transgressão de Adão, uma dificuldade que nunca conseguiu ultrapassar. O peso desta impossibilidade forçou a sua mente cândida a chegar à conclusão de que deveria haver um erro algures, e começou a duvidar se estaria tão comprometido na culpa de Adão como lhe tinha sido ensinado".

No seu trabalho científico, Priestley explorou uma nova técnica, que abriu um novo campo da química — a técnica do manuseamento de gases recolhendo-os pneumáticamente sobre água ou mercúrio num recipiente. Esta inovação pode ser comparada à introdução, já no século XX, da cristalografia de raios X na química estrutural, ou da cromatografia na química analítica. Utilizando esta técnica, Priestley descobriu dez novos gases e contribuiu significativamente para o desenvolvimento da química moderna. Um dos biógrafos de Priestley, Gibbs, perguntou: "Como foi que, neste campo difícil e obscuro (da existência e natureza de diferentes tipos de gases), ele foi capaz de fazer avanços que tinham escapado a tantos homens de ciência? O próprio Priestley justificava isto pelo seu hábito de investigar os cantos misteriosos e obscuros, e de seguir uma intuição sem ideias preconcebidas fosse qual fosse a conclusão final. Foi praticamente o único de entre os cientistas da sua época a ser suficientemente honesto para atribuir pelo menos parte do seu sucesso ao entusiasmo e a um profundo gosto pela aventura. Observar um pedaço de hortelã numa jarra de vidro virada de pernas para o ar sobre um recipiente de água ou um rato numa caneca de cerveja invertida, era sempre para ele um acontecimento com múltiplas consequências. Mantinha-se cuidadosamente à procura de qualquer indicação que pudesse levar a meios para aumentar a riqueza e felicidade da humanidade. Por detrás destas atitudes, estava a sua convicção de que o rápido progresso do conhecimento seria "o meio de, sob a vigilância de Deus, pôr fim a toda a autoridade usurpada e indesejável nos assuntos da religião, assim como nos da ciência".

Fomos testemunhas dos rápidos progressos da ciência durante as últimas décadas. Neste momento, os compostos organometálicos, especialmente os dos metais de transição, são objecto de grande interesse da parte dos químicos e é provável que as descobertas que

estão a ser feitas neste domínio tenham um pronunciado efeito no mundo do futuro. Algumas décadas atrás uma nova ciência, a biologia molecular, desenvolveu-se como resultado do interesse dos químicos estruturais na natureza dos organismos vivos. As consequências deste desenvolvimento já se sentem actualmente; basta pensarmos no esforço que está a ser feito na engenharia genética e em campos afins.

O que é mais importante, em relação à ciência e ao mundo do futuro, é a existência de armas nucleares, baseadas nos processos de fissão e fusão nucleares que foram descobertos por físicos e químicos nucleares há cerca de meio século. A questão fundamental que actualmente se coloca é a de saber se o mundo terá ou não futuro — se haverá um amanhã. É em relação a esta pergunta que os químicos têm a sua obrigação primordial enquanto cidadãos.

Muitos de nós lembram-se dum exceptional químico-físico, George Kistiakowsky, que morreu há um ano e meio com 82 anos de idade. Tinha sido oficial no exército branco da Rússia com 21 anos e trabalhador manual nos Balcãs, tendo estudado depois química em Berlim antes de vir para os EUA. Trabalhei com ele na divisão de explosivos da Comissão de Investigação da Defesa Nacional, e em 1944 ele tornou-se chefe da divisão de explosivos em Los Alamos. De 1959 a 1961 foi conselheiro científico do Presidente Eisenhower. Durante os 12 últimos anos da sua vida dedicou-se ao trabalho em favor da paz mundial. O seu último artigo, publicado em 2 de Dezembro de 1982, no *Bulletin of the Atomic Scientist*, foi sobre a paz mundial. Nele descrevia o desenvolvimento das armas nucleares, e escrevia: "os Soviéticos, claro, mantiveram-se a par de nós a maior parte dos aspectos. E eis-nos actualmente possuidores de 50 000 ogivas nucleares: mais do que suficiente para produzir um holocausto que não só destruiria a civilização industrial mas que provavelmente teria efeitos ambientais generalizados sobre a Terra dos quais a recuperação não seria de modo nenhum garantida.

"Como alguém que tentou alterar esta tendência através de uma acção sobre as instâncias oficiais quer, do interior delas quer, durante os últimos doze anos, a partir do seu exterior, não posso deixar de vos aconselhar como minha opinião derradeira, que esqueçam essas instâncias.

"Não nos resta muito tempo antes da destruição do mundo.

"Preocupem-se antes em organizar um movimento de massas sem precedentes em favor da paz.

"A ameaça de aniquilação não tem precedentes".

Deste modo, como disse Kisty, temos de levar a cabo uma acção sem precedentes para salvar o mundo.

Nós, como químicos, podemos contribuir para desenvolver um mundo melhor. O nosso dever principal neste momento é trabalhar para educar os nossos concidadãos. Estamos face à ameaça sem precedentes de extinção da raça humana numa guerra nuclear, e devemos unir-nos para levar a cabo acções sem precedentes para impedir esta aniquilação e para atingir o objectivo da abolição da guerra. É nosso dever contribuir para que o mundo de amanhã exista.

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º 1000 LISBOA, ou telefone para 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00

Capa 4 (a duas cores)	35 000\$00
-----------------------------	------------



A **CONTA MULTI-SERVIÇOS** dá-lhe acesso a uma gama diversificada de benefícios criados especialmente pelo **BPA** para um segmento especial da sua clientela...

Se precisa de... resolver um problema financeiro, comprar uma habitação, obter uma informação de carácter legislativo ou estatístico, realizar pagamentos com cheques garantidos... a Conta Multi-Serviços responde de imediato a estas e a outras necessidades.

Ser CLIENTE MS
é dispor de um estatuto preferencial

Informe-se nos nossos Balcões

BANCO PORTUGUÊS DO ATLÂNTICO

BANCO PORTUGUÊS DO ATLÂNTICO

Sempre na primeira linha...



FIBRAS E POLÍMEROS DE POLIESTER
PORTALEGRE — PORTUGAL