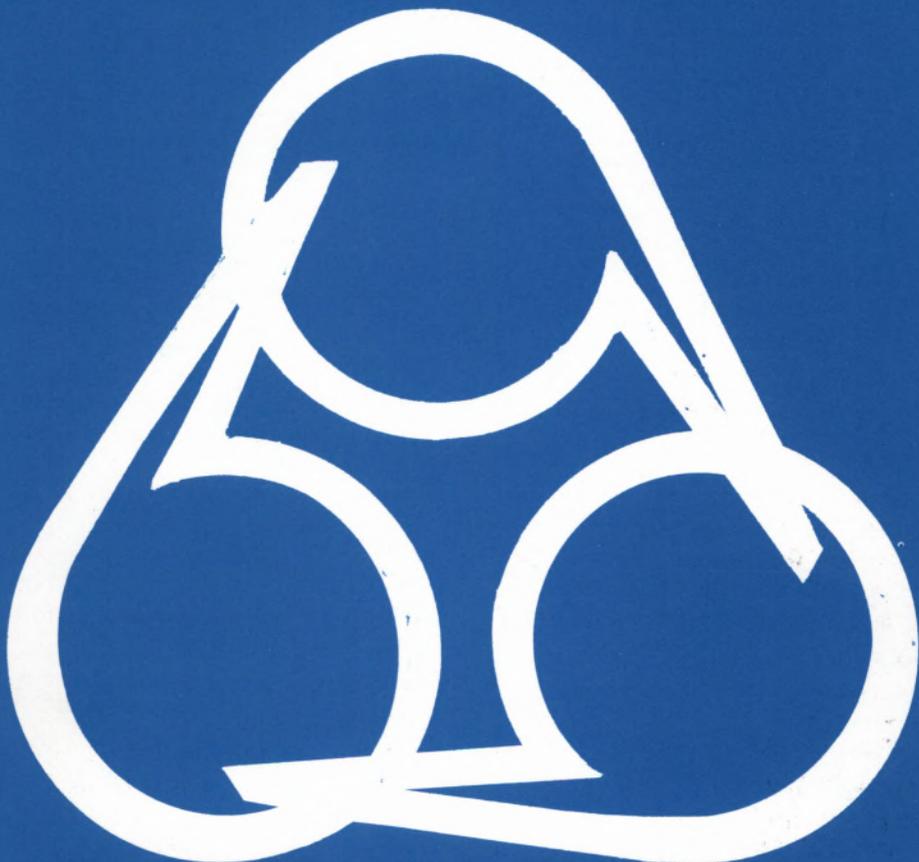


boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 34 (Série II) • Dezembro 1988



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **C. Nieto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 — **Luisa Maria Abrantes** e **Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro — **Luis Paulo Rebelo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Vitor Lobo**
 Vice-Presidente — **Inês Florêncio**
 Relator — **António Palavra**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Maria Alzira Ferreira**
 1.º Secretário — **Maria Teresa Barros**
 2.º Secretário — **João Rui Guedes de Carvalho**

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. Geraldés**
 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:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

Directores Adjuntos:

ANA SIMÕES (INIC)
 ANTÓNIO CALADO (FFL)
 LÍDIA ALBUQUERQUE (FCL)
 MANUEL GIL (EDP)

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 9 às 13 e das 14 às 17 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

Educação em Química

Elisa Maia (FCL)
 Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

Química e Indústria

António Gonçalves da Silva (SONADEL)
 João Moura Bordado (HOECHST)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)
 Joaquim Moura Ramos (IST)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química

Fernando Fernandes (FCL)
 Filomena Freitas (FCL)

História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

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

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade do seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

SUMÁRIO

• Editorial	2
• Informações, actualidade	3
• O uso de testes de diagnóstico e a identificação de dificuldades de aprendizagem do tema Energia e Reacções Químicas	9
• Química e Física no espaço vazio	11
• Segurança nos Laboratórios	17
• Ajuste computacional de dados experimentais	19
• Termodinâmica aplicada à Bioquímica	25
• Um curso prático de Cinética Química	31
• pH — significado e utilização	35
• Aplicação do método potenciométrico à determinação do ponto de equivalência, no doseamento iodométrico do ião cobre (II)	39
• Congressos e Conferências	45

EDITORIAL

Nós

O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química tem-nos como novo grupo directivo. Tarefa difícil a nossa, a de tentar dirigi-lo com a qualidade imprimida pelo Joaquim Moura Ramos e seus adjuntos... Mas tentaremos, está prometido!

Eles

Grandes dinamizadores do Boletim são eles, os directores das secções temáticas. Contribuem, em directo com o saber da sua própria palavra e, em indirecto, com a mobilização da de outrem, no âmbito do tema que dirigem.

Vós

A Química é muito mais do que nós e eles! É, sobretudo, vós. E, sem vós, o Boletim não é. De vós, esperamos a vossa voz.

O número três é um número mágico... tal como as três retortas da Sociedade Portuguesa de Química, se o quisermos...

Informações, actualidade *

PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 1988 Deisenhofer, Huber e Michel — os primeiros a resolver a estrutura de uma proteína de membrana

Hartmut Michel, Johann Deisenhofer e Robert Huber estudaram a estrutura de um complexo proteico com "o corpo imerso numa bicamada lipídica e cabeça e pernas em água". Trata-se da estrutura de uma proteína de membrana pertencente ao sistema fotossintético da bactéria púrpura, capaz de converter a energia de um fotão em energia química potencial, utilizável para a síntese de moléculas orgânicas.

O trabalho é importante, não só devido à tecnologia utilizada, mas também porque centros reactivos deste tipo constituem uma das mais fundamentais estruturas proteicas.



Da esquerda para a direita, Deisenhofer, Huber e Michel

A cristalização de uma proteína de membrana era já há algum tempo o sonho de muitos investigadores, mas foi Hartmut Michel, do Instituto Planck para Bioquímica de Munique, quem conseguiu, em 1981, um método que lhe permitiu produzir cristais do centro fotossintético da bactéria púrpura *Rhodospirillum rubrum*. Um ano antes, duas outras proteínas de membrana haviam sido cristalizadas pela primeira vez, mas problemas técnicos não tinham dado azo à determinação da distribuição dos átomos nos cristais.

Por outro lado, a simples obtenção de cristais é complicada porque a utilização de detergentes para dissolver a componente lipídica da membrana pode levar à desnaturação da proteína. Octilglucosido, como detergente, permitiu conseguir cristais de duas proteínas: a porina, uma proteína que forma poros na membrana celular e a bacteriorodopsina.

O verdadeiro avanço neste domínio consiste na obtenção de cristais de proteína de membrana suficientemente grandes para poderem ser estudados usando cristalografia de raios X. Michel foi o primeiro a consegui-lo, para o centro reactivo da bactéria. Logo depois, iniciou a sua colaboração com Robert Huber e Johann Deisenhofer.

Estes cientistas publicaram os primeiros artigos sobre o assunto em 1984 e 1985, mostrando que o centro de reacção tinha a conformação de um cilindro de 50 Å de altura e o complexo um diâmetro de 140 Å (1,2). Na membrana, a luz é absorvida por electrões das moléculas do pigmento que envolvem o complexo proteico central. A energia é transferida para o centro excitando a bacterioclorofila que, por sua vez, transfere um electrão para um aceitador. Fleming identificou este ano o aceitador no complexo da bacterisfeofitina (3). Este é responsável pela produção da energia utilizada pelo complexo na oxidação da água com libertação de dióxigénio, hidrogénio e electrões.

É de notar que, apesar do trabalho premiado com o prémio Nobel prometer a elucidação de estruturas de outras proteínas de membrana, isso ainda é apenas uma esperança. Nenhuma das estruturas dos complexos proteicos de membrana cristalizados anteriormente foi clarificada.

Os premiados trabalham, actualmente, em laboratórios diferentes, já que Michel se mudou para o Instituto Max Planck de Biofísica de Frankfurt e Deisenhofer para o Instituto Médico Howard Hughes de Dallas. Segundo Clarke, um pesadelo de qualquer editor é ter rejeitado um prémio Nobel; na realidade, a *Nature*, em 1984, recusou a publicação do artigo de Michel sobre a cristalização. A propósito, é de lembrar a rejeição do artigo de Hans Krebs sobre a descoberta do ciclo dos ácidos tricarbóxicos (ciclo de Krebs), que constitui um marco na história da Bioquímica e um erro, igualmente histórico, da referida rejeição.

(1) H. Michel, J. Deisenhofer e R. Huber, *J. Mol. Biol.*, 1984, **180**, 385.

(2) H. Michel, *Nature*, 1985, **318**, 618.

(3) G. Fleming *et al.*, *Nature*, 1988, **333**, 190.

Ana Ponces Freire

Adaptado de M. Clarke, *Nature*, 1988, **335**, 752

Prémio Nobel da Física 1988

O prémio Nobel da Física foi este ano atribuído a Leon Lederman, Melvin Schwartz e Jack Steinberger, todos americanos, pelo seu trabalho no que se pode considerar experiências fundamentais no domínio da "pré-história" do campo da Física das altas energias.

* Colaboram neste número Cristina Ventura, Filomena Freitas, Filomena Martins e Ruben Leitão.



Da esquerda para a direita, Lederman, Schwartz e Steinberger

A sua invenção, ocorrida no início dos anos 60, tem a ver com um modo de gerar um fluxo de neutrinos no laboratório e a subsequente descoberta do neutrino muão.

Adaptado de "Nature", 335, Out. 1988

Cientistas da IBM detêm as primeiras imagens individuais das moléculas de benzeno

A forma de anel para as moléculas de benzeno, conhecida há já algumas gerações e confirmada por experiências químicas e técnicas analíticas modernas, tais como a difracção de raios X, foi finalmente visualizada por cientistas do Centro de Investigação IBM em Almaden, Califórnia, que conseguiram obter as primeiras fotografias mostrando como os átomos se organizam na molécula de benzeno.

As fotografias são obtidas através do microscópio de efeito de túnel inventado pelos investigadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, detentores do prémio Nobel da Física em 1986 pelo seu trabalho neste campo. As imagens revelam a estrutura interna de cada molécula ligada à superfície do ródio metálico.

A importância da técnica utilizada reside, fundamentalmente, na possibilidade de permitir, ainda, a observação directa da estrutura de outros compostos orgânicos.

Adaptado de "RS232, INFORMÁTICA", 9, Out. 1988

Progressos na luta contra a SIDA

Estudos efectuados com coelhos infectados pelo vírus HIV-1 podem dar origem a uma nova forma de testar medicamentos e vacinas contra a SIDA.

Uma necessidade importante para o desenvolvimento de vacinas contra o vírus causador da SIDA, é a existência de um modelo animal facilmente disponível que permita avaliar as capacidades imunogénicas de tais medicamentos. Até ao presente, apenas os chimpanzés haviam sido infectados com sucesso, mas a escassez destes animais e o facto de, recentemente, terem sido incluídos no conjunto das espécies cuja existência se encontra ameaçada, origina severas restrições à sua utilização como modelo animal.

Experiências com ratos, cobaias, hamsters e outros roedores (incluindo o coelho) têm vindo a revelar-se infrutíferas, mas a utilização de uma nova técnica de inoculação tornou possível a indução de uma infecção persistente.

Adaptado de "Nature", 22 Set. 1988

NMR esclarece cancro

A espectroscopia de NMR poderá, em breve, ter um papel importante no diagnóstico médico.

Recentemente o Dr. Ian Smith e os seus colaboradores da Junta Nacional de Investigação de Ottawa, Canadá, aplicaram a espectroscopia de NMR a tumores sólidos extraídos de glândulas mamárias e cólon de seres humanos. Os resultados encontrados foram análogos aos obtidos, há alguns anos, por Mountford e colaboradores, na Universidade de Sidney, Austrália, em estudos realizados com ratos. Nesses estudos, verificou-se a existência de uma relação entre a velocidade de decaimento dos picos de CH_2 e CH_3 (originados, principalmente, pelo conteúdo em gorduras do tumor) e a existência ou não de metástases.

Já em 1986, Fossel, no hospital Israel Beth de Boston, aplicara a espectroscopia de NMR na análise de sangue, definindo um parâmetro cujo valor, relacionado com a largura dos picos de CH_2 e CH_3 , seria indicativo da existência ou não de tumor. Verificou-se, todavia, que aquele parâmetro conduzia a falsos resultados positivos, em casos tais como a existência de diabetes, de hiperlipidémia e de gravidez. No entanto, como os falsos resultados negativos são raros, Smith concluiu que os testes poderão ser úteis em pacientes de "alto risco" ou no acompanhamento da eficácia de um tratamento.

Segundo Smith e colaboradores, a espectroscopia de NMR é uma ferramenta potencial tanto na determinação da tendência para a formação de metástases como no diagnóstico do grau de malignidade.

Adaptado de "Chemistry in Britain", 755, Agosto 1988

A chave para a produção de oxigénio

A fotossíntese desde cedo por todos conhecida, tem ainda hoje um ponto obscuro: o mecanismo da produção de oxigénio. Para o seu esclarecimento poderão contribuir os resultados recentemente apresentados por T.H. Tran-Thi e S. Gaspard do C.N.R.S. (Chem. Phys. Letter, 148, 327, 1988).

A produção de oxigénio por parte das plantas faz intervir 4 iões de magnésio, e é destes que pouco se sabe. É desconhecido o grau de oxidação que os iões apresentam bem como a forma como se "ligam" neste processo. No entanto, é bem claro que actuam aos pares e que a presença de 2 graus de oxidação diferentes é indispensável para que ocorra a produção de oxigénio. Para a simulação deste fenómeno foram sintetizados compostos biomiméticos, cujas características estão bem definidas. À partida os compostos modelos contêm na sua estrutura 2 iões de magnésio idênticos mas, quando sujeitos a determinada perturbação — por ex.: uma reacção química ou electroquímica — apresentam 2 graus de oxidação diferentes. Os pares de iões "heterogéneos" que assim se formam são muito instáveis pois duram menos de 2 horas.

A inovação introduzida pelos investigadores franceses está em preparação de um modelo biocinético muito estável e na utilização de luz visível que induz graus de oxidação diferentes nos iões magnésio, constatando-se que o par de iões heterogéneo formado tem uma duração de alguns dias.

No desenvolvimento destes estudos reside a esperança de informações inéditas sobre a fotossíntese.

Adaptado de "La Recherche", 203, Out. 1988

Vanadato para substituir insulina

Estudos recentes, em ratos, permitiram verificar que a aplicação de vanádio parece ter os mesmos efeitos que a insulina quando aplicada a ratos normais (conduzindo a um estado de hipoglicémia) ou a ratos diabéticos (conduzindo a um estado normal, após tratamento).

A faceta excitante, para a medicina clínica, foi a dos ratos terem sido tratados com um simples sal (metavanadato de sódio) dissolvido na água que bebiam.

Um efeito lateral é que o VO_3^- , ao contrário da insulina, pode penetrar no cérebro e parece reduzir o apetite dos animais.

Se os testes de toxicidade não revelarem problemas, o tratamento oral com vanadato poderá ser tentado clinicamente. Segundo Shechter, do Instituto de Ciência Weizmann em Israel, embora possa estar longe, ainda, o controlo da diabetes por esta via, a utilização de vanadato, durante pequenos períodos, poderá ser importante no tratamento de diabéticos que desenvolvem resistência à insulina.

Estes estudos podem vir a revolucionar o controlo da diabetes na medida em que conduzirão à substituição da injeção de insulina, com todos os seus efeitos secundários, por um simples sal tomado oralmente.

Adaptado de "Chemistry in Britain", 754, Agosto 1988

Evolução — Capítulo II

Diz-se por vezes que, hoje em dia, os cientistas estão a aprender tanto acerca de tão pouca coisa que, eventualmente, chegarão a saber tudo sobre nada. Preocupados com a super especialização da Ciência alguns cientistas tentam agora encontrar uma teoria envolvente da evolução, algo que explique não só porque é que os camelos têm bossas e os pavões belas plumagens, mas como é que a Terra possui uma química e uma atmosfera únicas. James Lovelock, no seu livro «A Biography of our Living Earth», argumenta mesmo que a vida evolui não apenas adaptando-se ao meio ambiente — como Darwin defendia — mas refazendo o próprio ambiente de tal forma que será possível dizer que os seres vivos tomaram o controlo do planeta transformando uma esfera quimicamente inerte num organismo imenso e auto-suficiente.

Seria então necessário encarar a evolução em termos de ecologia, geologia e química, tal como os médicos encaram a respiração e a digestão: como mecanismos que mantêm um sistema vivo.

Este tipo de teorias tem sido contestado através de argumentos do tipo «como é possível que, por exemplo, o plancton e o urso polar se aperceberam, sequer, do seu efeito sobre o planeta e, além disso, coordenem as suas actividades à escala global?»

A resposta a este tipo de questões seria a de que um sistema global «inteligente» poderia surgir «automaticamente» da luta inconsciente pela sobrevivência e Lovelock provou-o teoricamente através de modelos de simulação computacional.

Apesar das críticas, este tipo de teorias tem vindo a conhecer crescente aceitação por parte da comunidade científica e, como fez notar Lewis Thomas, famoso médico e escritor, podem vir a tornar-se um ponto de viragem no pensamento humano.

Adaptado de "Newsweek", 7 Nov. 1988

O método da descoberta não resulta

Ensinar Ciência a crianças através de experiências em que elas possam interferir directamente começa agora a ser posto em causa. Recentemente o químico britânico David Jones, especialista na concepção de programas de educação em ciência para a televisão, afirmou que não são as experiências que resultam (porque aí as crianças são levadas a dar a resposta que o adulto espera e não a raciocinarem por si) mas as demonstrações. Os resultados de uma experiência podem ser consistentes com uma teoria pré-determinada, mas é raro provarem-na inequivocamente. As demonstrações, por seu turno, podem não provar nada mas mostram alguma coisa e podem prender mais a atenção da criança que a descoberta com «as mãos». As experiências, essas, virão mais tarde e a convicção desenvolver-se-á com o processo educativo.

Adaptado de "Chemistry in Britain", 755, Out. 1988

Dos Compactos aos Cristais Líquidos?

Aumentar a quantidade de informação armazenada, tem sido objecto de numerosos trabalhos nos últimos anos.

Investigadores alemães do Max Planck de Mayence, prepararam um novo material no qual as informações são inscritas de forma original. (M. Engel e colab., Abstracts XII IUPAC Symposium on Photochem., 1988, p. 214).

Trata-se de uma matéria plástica amorfa que contém uma ligeira percentagem de um composto dito "foto-iniciador". A radiação U.V. induz no material plástico uma mudança de estrutura "transformando-o" localmente num cristal líquido. As zonas irradiadas do material adquirem uma orientação e mobilidade particulares.

A leitura por laser das informações nele armazenadas é baseada na detecção da diferença de propriedades ópticas entre a matéria plástica e o cristal líquido.

Fica no entanto por confirmar a supremacia deste novo método em relação ao actualmente vulgarizado nos célebres discos compactos.

Adaptado de "La Recherche", 203, Out. 1988

Massas atómicas dos elementos 1987

O relatório bienal da comissão de massas atómicas e abundâncias isotópicas da IUPAC apresenta, relativamente aos valores de 1985, apenas uma alteração que diz respeito à massa atómica relativa do gálio que passou de 69.723 ± 0.004 para 69.723 ± 0.001 . Alguma atenção é também dedicada às novas determinações das abundâncias isotópicas do boro que apontam para uma variação efectiva nas amostras comerciais que pode ser considerada ainda dentro da incerteza nas massas atómicas padrão. Está em preparação uma tabela revista das composições isotópicas dos elementos que inclui dados sobre a composição isotópica de materiais não terrestres, assim como uma descrição dos progressos no estudo do fraccionamento isotópico natural que ocorre para alguns elementos. Esta comissão está também a levar a cabo uma revisão das tabelas de massas atómicas até 4 e 5 algarismos significativos.

Adaptado de "Chemistry International", 10, 5 (1988)

De entre as estrelas veio um sinal

É sabido que uma parte não desprezável da matéria das galáxias encontra-se entre as estrelas sob a forma molecular ou em grãos de poeiras. Recentemente foi sugerido que os grãos de poeiras deveriam conter como seus constituintes uma categoria de "grandes" moléculas — Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH). Um grupo de astrónomos franceses, G. Girard e colaboradores de acordo com o estudo das características espectrais das moléculas PAH a um c.d.o. de 3,3 micrometros, evidenciaram a contribuição destas moléculas na irradiação emitida pela nossa galáxia.

As PAH parecem estar presentes em todos os meios interestelares e poderão ser responsáveis por várias zonas de emissão I.V. conhecidas sob o nome de CIRRUS e identificadas pelo satélite IRAS.

Adaptado de "La Recherche", 203, Out. 1988

Poderá ter começado assim?

Graças a um estudo detalhado das cores das estrelas gigantes vermelhas, os investigadores argentinos do Observatório de Cordoba (Argentina) descobriram uma das massas de estrelas mais pobres em elementos pesados (mais pesados que o hélio) da nossa galáxia.

As massas globulares, "enxames" de várias centenas de milhares de estrelas, distribuem-se pelo interior de uma auréola quase esférica à volta do plano da galáxia.

Os astrónomos supõem que a sua formação remonta a 15 milhões de anos ou seja muito antes da história da galáxia. Para tanto um dos argumentos essenciais repousa na sua deficiência em elementos pesados: Formadas muito cedo, tiraram muito pouco ou mesmo nenhum benefício do enriquecimento da matéria cósmica.

A massa M30, agora redimensionada por aquele grupo de astrónomos, apresenta uma concentração em elementos pesados cem vezes inferior à atribuída ao "ambiente" solar e pela sua extrema deficiência em elementos químicos — além do hidrogénio e hélio — deverá ser um dos vestígios das primeiras etapas da formação da nossa galáxia.

Adaptado de "La Recherche", 203, Out. 1988

Afinal em que sentido se deu a transmissão?

Recentemente foram descobertos no Noroeste do estado do Alabama 78 esqueletos com uma idade entre 3000 e 5000 anos e em bom estado de conservação, dos quais 6 apresentam sinais evidentes de poliartrite erosiva, que pode ser característica, em ossos «modernos», de artrite reumática. Esta descoberta levou Rotschild et al. a especular sobre a hipótese desta doença ter sido originária do Novo Mundo, uma vez que não foram ainda encontrados no chamado Velho Mundo ossos tão antigos como lesões similares. A manter-se a verdade dos factos, pode afirmar-se que os indígenas africanos devem ter sofrido da doença muito antes das rotas comerciais entre o Velho e o Novo Mundo terem permitido que a doença fosse trazida para a Europa.

Adaptado de "Science", 241, 16 Set. 1988

Conferências EUCHEM

A EUCHEM (European Chemistry) foi criada em 1964 pelos Presidentes das Comissões Nacionais de Química dos países da Europa Ocidental com o objectivo de estabelecer uma série de Conferências de alto nível, semelhantes às "Gordon Conferences" americanas, tendo recebido o apoio do Conselho da Europa.

O programa EUCHEM prosperou em grande parte devido à personalidade entusiástica do seu primeiro presidente Sir Harold Thompson: entre 1964 e 1984 realizaram-se mais de 150 Conferências em 14 países europeus. Estas Conferências contribuíram para o desenvolvimento da Química na Europa, e para o fortalecimento de relações científicas entre os químicos europeus.

O programa interessa a todos os ramos da química (orgânica, inorgânica, química-física, bioquímica, química dos polímeros, electroquímica, etc.), mas tem-se dado especial relevo à novas áreas da química e àquelas em que a indústria necessita de um conhecimento científico mais aprofundado.

As Conferências EUCHEM são deliberadamente pequenas (cerca de 100 participantes). Para permitir uma liberdade de expressão completa não se publicam actas. As apresentações são informais e várias horas diárias são reservadas para discussão livre das hipóteses e resultados apresentados.

A organização das Conferências é simples e eficiente. O Comité EUCHEM reúne anualmente em Outubro ou Novembro para considerar as propostas e seleccionar as de maior interesse científico, evitando duplicações desnecessárias com outras conferências sobre temas análogos.

As propostas para organização de Conferências EUCHEM devem ser apresentadas ao Comité através do respectivo delegado nacional:

Prof. José Luís Figueiredo
Faculdade de Engenharia
4099 Porto Codex
Telefones: (02)-27437; 382808; 322670; 325678; 27505
Telex: 27323 FEUP P; Fax: (02)-319280

que se encontra à disposição dos colegas para prestar qualquer informação adicional sobre o programa.

Intercâmbio

Em 1953 dois professores, um holandês e um suíço, quiseram proporcionar aos seus colegas a possibilidade de tirar o melhor partido das suas férias trocando de casas. Constituiu-se, assim, o embrião de uma nova modalidade de intercâmbio que está hoje em dia estendida a 50 países e envolveu em 1988 mais de 4000 famílias.

Uma forma diferente de passar férias «em casa» e simultaneamente conhecer a vida quotidiana de um povo, descobrir um país, fazer novos amigos e aprender uma língua...

Para mais informações contactar: Intervac-Portugal, Rua Inácio de Sousa, 23, r/c dt.º, 1500 Lisboa, tel. 78 51 79.

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

A secção temática **COMPUTADORES EM QUÍMICA** está a organizar uma **BIBLIOTECA DE PROGRAMAS**.

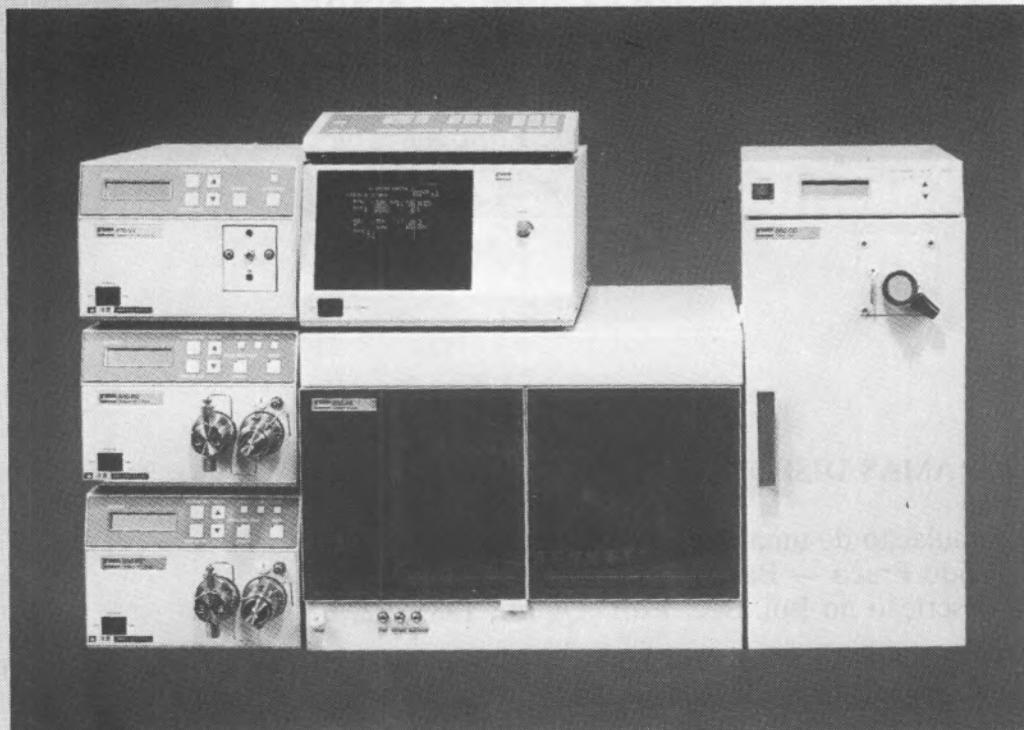
Os programas (em disquetes de 5.25") poderão ser adquiridos mediante o envio de um cheque de 500\$00 (para pagamento da disquete e portes de Correio) dirigido à Sociedade Portuguesa de Química.

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

- 1 — Simulação de uma Curva de Titulação
Ácido Fraco — Base Forte
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, 22, 67)
- 2 — Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução de uma Mistura Líquida Binária
(descrição neste número)
- 3 — Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a partir da Equação de Everett e Wynne-Jones
(descrição neste número)

JASCO®

O HPLC INTELIGENTE



O ÚNICO SISTEMA MODULAR DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICÁCIA QUE LHE PODE OFERECER:

- Bomba controlada a microprocessador, totalmente programável, com possibilidade de formação de sistemas de baixa e alta pressão, da adaptação a técnicas analíticas e preparativas.
- Grande variedade de detectores (UV-VIS, Fluorimétrico, Índice de Refracção, Electroquímico).
- Possibilidade de automatização total com controlador e injector automático.

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

R. Camões, 835 • 4000 PORTO
- 40 25 05 • Telex 22177 ELNOR P
R. Sarmento de Beires, 38-B • 1000 LISBOA
- 80 54 45 • Fax 80 59 48

ELNOR
EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.

O uso de testes diagnósticos e a identificação de dificuldades na aprendizagem do tema Energia e Reacções Químicas (8.º ano de escolaridade)

Isabel P. Martins^a
António F. Cachapuz^a

1. POSIÇÃO DO PROBLEMA

O objectivo deste estudo é alertar os professores de Química sobre a natureza de algumas dificuldades que os alunos do 8.º ano de escolaridade podem, eventualmente, apresentar no que respeita à aprendizagem do tema «Energia e Reacções Químicas», em particular sobre reacções de combustão, e suas implicações educacionais. Simultaneamente, o estudo visa facultar aos professores interessados em adoptar uma perspectiva construtiva do ensino da Química, meios de diagnóstico dessas mesmas dificuldades de aprendizagem, com possibilidade de serem facilmente utilizados na sala de aula. O trabalho que se apresenta faz parte da investigação que os autores vêm desenvolvendo na Universidade de Aveiro sobre o ensino-aprendizagem do tema «Energia e Reacções Químicas» [1] [2]. Os resultados agora apresentados foram obtidos através de um questionário administrado a 350 alunos do 8.º ano de escolaridade, distribuídos por 13 turmas (selecção aleatória) de escolas secundárias da região centro do País, após instrução do tema referido. A elaboração e administração do questionário obedeceram às normas usuais tendo em vista assegurar a sua validade. Em particular, foi inspeccionado previamente pelos professores dos alunos envolvidos, e foi precedido de um estudo piloto (N=60). As duas questões que aqui se apresentam, de resposta múltipla e formato verdadeira (V)/falsa (F), foram organizadas de modo a testar, nos alunos inquiridos, duas hipóteses de trabalho. Tais hipóteses de trabalho (H) fundamentam-se em dados obtidos a partir de entrevistas individuais feitas a alunos do 3.º ciclo do Ensino Básico, no contexto de trabalhos de investigação acima referidos:

H₁: A energia como reagente e/ou produto da reacção — Questão 1.

H₂: Conceito inadequado de reacção endo e exotérmica — Questão 2.

2. RESULTADOS

2.1. A energia como reagente e/ou produto da reacção

Q1 — *O José todos os dias de manhã, antes de ir para a escola toma o seu pequeno-almoço. Para isso aquece o leite no fogão a gás que tem em casa. Estamos perante uma reacção de combustão do gás que se encontra na botija.*

- 1 — Um dos reagentes envolvidos na reacção é a energia fornecida para iniciar a combustão do gás..... []
 2 — O vapor de água não é produto da reacção, porque se o fosse, ao formar-se apagar a chama..... []
 3 — Um dos produtos resultantes da reacção é a energia térmica (calor) que se sente á volta da chama.. []
 4 — Um dos produtos da reacção é o dióxido de carbono..... []

Os itens directamente relevantes para a hipótese de trabalho H₁, eram os itens 1 e 3. O item 2 foi incluído para testar em que medida o senso comum poderia contribuir para uma noção inadequada de sistema químico através da ideia de conservação de substância, um aspecto identificado por outros autores [3] [4] em reacções de combustão.

QUADRO 1
Respostas inadequadas a Q1 (em %)

Item	1	2	3	4
Respostas inadequadas (%)	65,7	32,9	76,3	43,0

Os resultados obtidos (Quadro 1) sugerem a existência de concepções inadequadas sobre a natureza do sistema e dos seus limites, com particular destaque para a ideia de energia como produto da reacção. Os alunos nesta situação não parecem ser capazes de integrar observações correntes num modelo coerente de reacção química. Razões possíveis para as dificuldades encontradas podem ter a ver com:

a) o uso de linguagem ambígua, por exemplo, «dar energia aos reagentes» (esta passaria, então, a pertencer ao sistema); uma alternativa que se afigura como vantajosa seria «energia necessária para iniciar a reacção».

b) a representação inadequada das equações químicas, nela incluindo o termo energético, como $A + B \rightarrow C + D + \text{energia}$ (particularmente frequente em manuais escolares de Biologia, e, também, em alguns de Química).

O resultado do item 2 (32,9% de respostas inadequadas) revela a existência de um conflito latente entre senso comum e conhecimento científico, situação provavelmente extensiva a outras reacções de combustão do programa de Química. Neste caso, e por falta de um modelo formal de reacção química, os alunos transferiram para a tarefa proposta o seu modelo de propriedades familiares da água.

— Indicar a validade das seguintes afirmações utilizando a chave: F — afirmação falsa; V — afirmação verdadeira.

^a Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa, Universidade de Aveiro.

2.2. Conceito inadequado de reacção endo e exotérmica

Q2 — Numa noite de muito frio, o Nuno acendeu com a ajuda de fósforos um fogueira para se aquecer.

— Indicar a validade das seguintes afirmações utilizando a chave: F — afirmação falsa; V — afirmação verdadeira.

1 — Trata-se de uma reacção exotérmica porque o exterior recebe a energia térmica libertada durante a combustão []

2 — Trata-se duma reacção em parte endotérmica e em parte exotérmica, porque teve de fornecer-se energia para acender a fogueira e em seguida esta energia foi libertada sob a forma de calor []

3 — Trata-se duma reacção endotérmica, porque para aceder a fogueira foi necessário fornecer energia do exterior (por exemplo: riscar o fósforo) []

4 — Trata-se duma reacção exotérmica, porque houve libertação de gases (fumos) resultantes da combustão da madeira..... []

QUADRO 2
Respostas inadequadas a Q2 (em %)

Item	1	2	3	4
Respostas inadequadas (%)	32,0	64,6	41,0	51,0

Os resultados obtidos (Quadro 2) parecem indicar que para um número substancial dos alunos inquiridos os conceitos de reacção endotérmica e exotérmica não envolvem a ideia de saldo energético. Embora a noção de saldo energético só seja prevista, explicitamente, ser introduzida a nível do 11.º ano de escolaridade, resultados recentes [5] sugerem que dificuldades encontradas a nível do 11.º ano tiveram a sua génese no 8.º ano de escolaridade.

Particularmente relevante é o caso do item 2: cerca de 65% dos alunos consideram que é a energia de activação que se vai libertar para o exterior. Deste modo, o modelo conceptual subjacente parece assentar na tentativa de conciliação entre as noções de conservação da energia e um modelo mecanicista de condutividade térmica (o que entra por um lado sai pelo outro). Um tal modelo assenta na ideia de «energia como entidade material» e é possível que, a exemplo de outros estudos [5], os alunos pensem que a chama derivada da combustão provenha directamente da chama do fósforo. Para melhor diferenciar os atributos do agente activador do sistema inicial, de aspectos fenomenológicos da energia resultante, sugere-se a realização de reacções com iniciação não envolvendo chama (caso do hidróxido de sódio e cloreto de amónio sólidos, pulverizados num almofariz, ou a combustão de um pedaço de papel com a ajuda de uma lente).

Os resultados sugerem ainda a dificuldade de alunos do 8.º ano em conceber a existência de reacções endotérmicas espontâneas (item 3). Em termos didácticos, e dado que os professores não «podem» abordar o critério de espontaneidade das reacções químicas, a nível do 8.º ano de escolaridade, uma sugestão para ajudar os alunos a irem construindo esse conceito é proporcionar a observação da diminuição de temperatura em

reacções em que esta é acentuada (por exemplo, nitrato de amónio ou cloreto de amónio e água).

Finalmente, dada a utilização de ideias de reacção exotérmica baseadas em atributos de ordem fenomenológica (item 4), parece ser aconselhável aos professores diversificarem sempre que possível as experiências realizadas de modo a controlarem tais atributos. Por exemplo, assegurarem-se que, aquando da realização experimental de reacções exotérmicas não envolvendo fumos nem chama (por exemplo, cal e água) os alunos mesmo assim as reconhecem como tal.

3. CONCLUSÕES

O estudo levado a cabo parece indicar a existência de dificuldades dos alunos do 8.º ano de escolaridade na compreensão do tema energia e reacções químicas. As duas questões usadas parecem ser sensíveis a essas dificuldades e, portanto, podem ser adaptadas como instrumento diagnóstico. De um modo geral, as dificuldades de compreensão resultam da competição entre modelos interpretativos dos alunos baseados na sua experiência imediata e modelos formais da Química. De acordo com uma perspectiva construtiva do ensino, o professor de Química deverá orientar o seu ensino no sentido das reconciliações possíveis entre ambos os modelos referidos (mudança conceptual). Tal tarefa não é fácil e o estudo apresentado pode, a esse nível, ser de alguma utilidade. Em particular devem ser destacadas três implicações educacionais.

A primeira diz respeito à necessidade de proporcionar aos alunos do 3.º ciclo do Ensino Básico uma noção ainda que simples de sistema químico. Propõe-se a apresentação de exemplos simples, num contexto químico, tal como aparecem em alguns manuais escolares (ver, por exemplo [6]). A segunda sugere que deve dedicar-se especial atenção à linguagem usada, verbal e/ou representacional, dada a interferência possível de significados do quotidiano com a explicação requerida para conceitos da Química. Por fim, importará reflectir sobre o sentido de algumas experiências (nomeadamente combustões) de uso frequente na sala de aula. É possível que ao invés de ajudar a construir o conceito pretendido pelo professor possam reforçar ou promover concepções inadequadas.

Referências

- [1] Cachapuz, A.F. and Martins, I.P. (1987). "High school students' ideas about energy of chemical reactions". In Novak, J. (Ed.) *Proceedings of the Second International Seminar "Misconceptions and Educational Strategies in Science and Mathematics"*, Vol III, Ithaca, N.Y.; Cornell University, 60-68.
- [2] Cachapuz, A.F. and Martins, I.P. (1988a). "Misconceptions in high school chemistry: how in a chemical reaction some reactants may be more important than others". Paper presented at *The 10th Biennial Conference on Chemical Education*, West Lafayette; Purdue University (Paper 129, p. 58-59).
- [3] Meheut, M., Saltiel, E. and Tiberghien, A. (1985). "Pupils' (11-12 year olds) conceptions of combustion". *Eur. J. Science Education*, 7(1), 83-93.
- [4] Andersson, B. (1986). "Pupils' explanations of some aspects of chemical reactions", *Science Education*, 70(5), 549-563.
- [5] Cachapuz, A.F. and Martins, I.P. (1988b). "Learning chemical thermodynamics at school: the use of non-interactive views to interpret energy changes". Paper presented at *The 10th Biennial Conference on Chemical Education*, West Lafayette; Purdue University (Paper 027, p. 12).
- [6] Cruz, M.N., Martins, I.P. e Martins, A. (1984). *A Descoberta da Física*, 9.º ano de escolaridade. Porto; Porto Editora, Lda.

Química e Física no espaço vazio ¹

Ake Hjalmarsen ²
Onsala Space Observatory,
S-439 00 Onsala, Suécia

Resumo

Investigação química de ponta faz-se também, hoje em dia, em observatórios de radio-astronomia, onde são descobertos e interpretados sinais fracos de compostos químicos existentes em longínquas nuvens de gás cósmico. Estas moléculas no espaço vazio não são, no entanto, meras curiosidades químicas. Elas têm revelado a existência de nuvens gigantes de gás interestelar, locais de formação presente e futura de estrelas. As moléculas são os sensores mais importantes das condições e processos físicos que ocorrem bem no interior destas imensas nuvens escuras de gás e poeira e o livre transporte de energia pelas linhas espectrais moleculares permite o arrefecimento nebular necessário à formação de núcleos densos e, em última análise, de estrelas.

O nosso lugar no Universo

O material bruto que constitui a matéria de hoje formou-se poucos minutos após o "Big Bang", i.e., após a criação do nosso Universo. Esse material "cristalizou" nos elementos mais leves — cerca de 75% em Hidrogénio e 25% em Hélio, por massa (Weinberg, 1987). A partir do "Big Bang" e durante milhões de anos, a matéria foi uniformemente espalhada por todo o Universo e gradualmente foram-se dando condensações na sopa de H, He e fótons (que actualmente podemos observar como a suave radiação cósmica térmica de fundo — 3K). Nestes pré-estádios de galáxias começaram a nascer estrelas brilhantes.

A galáxia que conhecemos melhor é a Via Láctea, na parte exterior da qual se situa a estrela mais próxima de nós — o Sol, rodeado dos seus planetas — que se move com uma velocidade de 250 km s^{-1} numa órbita aproximadamente circular a uma distância de 30 000 anos luz³ do centro Galáctico. O Sol demora 250×10^6 anos a perfazer uma rotação completa com a Via Láctea e já realizou cerca de 20 rotações desde que nasceu há mais de 5000 milhões de anos. A nossa Galáxia contém aproximadamente 10^{11} estrelas. A maior galáxia em espiral semelhante à nossa e que se encontra mais próxima, está situada na constelação de Andrómeda, a uma distância de 2 milhões de anos luz (Figura 1). No nosso Universo existem cerca de 10^{11} galáxias.

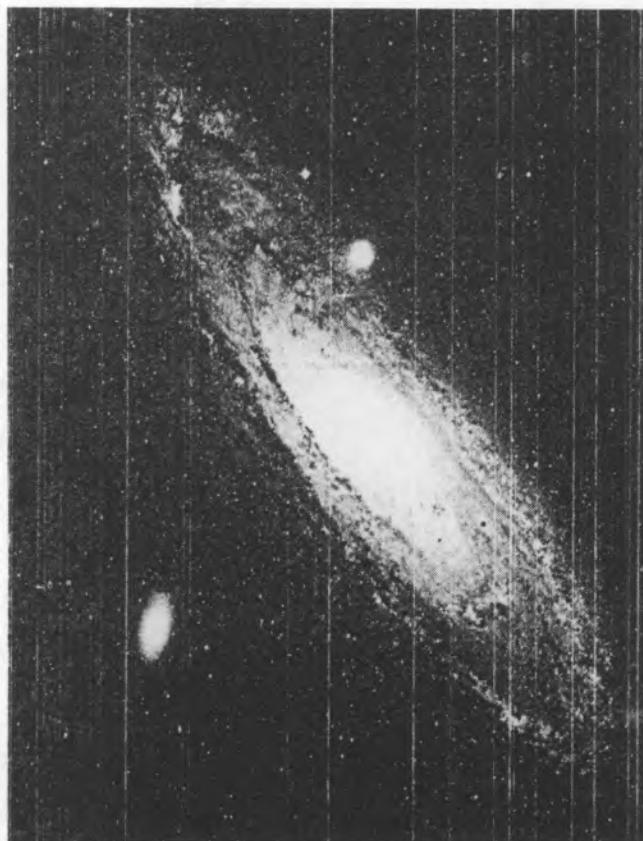
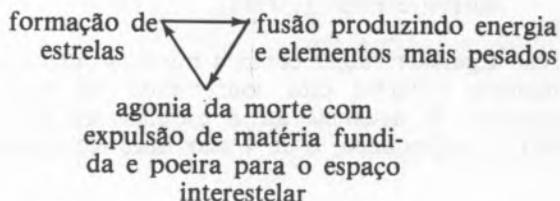


FIGURA 1
Galáxia de Andrómeda (M31)

Quando as primeiras estrelas começaram a brilhar nas galáxias, foram buscar a sua energia à fusão dos núcleos de hidrogénio primitivos — como nas bombas de hidrogénio — o que permitiu que hélio e elementos mais pesados (carbono, azoto, oxigénio...) se fossem formando. Surgia assim um grande mecanismo pelo qual estrelas nasciam, consumiam a sua energia e morriam, enquanto o Universo continuava a sua expansão regular. Este Grande Ciclo ainda hoje se processa:



³ Um ano luz é a distância que a luz percorre num ano à velocidade de $300\,000 \text{ km s}^{-1}$, i.e., cerca de 10^{13} km . A luz solar geradora de vida demora 8 minutos a alcançar a Terra, cuja distância ao Sol é $150 \times 10^6 \text{ km}$.

¹ Tradução de Filomena Martins

² Cientista visitante no grupo de Matemática Aplicada da Universidade do Porto.

Por este motivo, podemos-nos considerar todos Filhos das Estrelas. Os átomos da Terra já residiram em várias gerações de estrelas. O clima que sustenta a vida na Terra é devido aos processos de fusão no Sol. Mesmo a água dos nossos oceanos pode, em grande medida, ter sido aí depositada por cometas que tenham colidido com a Terra. Crê-se que os cometas sejam os restos primitivos da nebulosa protosolar — a nuvem mãe do nosso Sol — cuja água se formou em fase gasosa sob condições “interestelares” (cf. Figura 2) e posteriormente se condensou em superfícies de grãos de poeira aglomerando-se, em seguida, em direcção ao interior de núcleos cometários formados por blocos sujos de gelo (cf. artigo de Irvine e do número especial da “Nature” sobre o Cometa Halley).

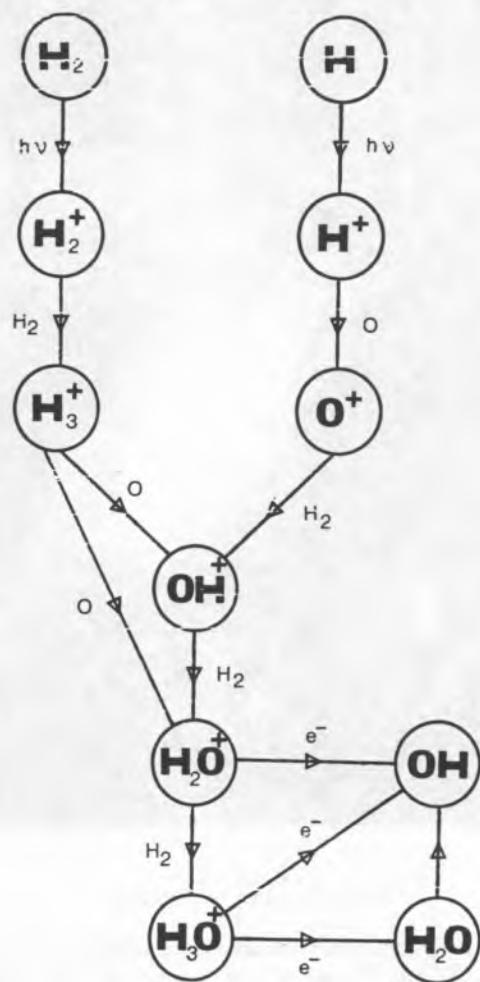


FIGURA 2

Exemplificando a formação eficiente de H_2O e OH através de reações ião-molécula. O H_2 e o H são ionizados por raios cósmicos e também por radiação UV de estrelas recém-nascidas

Espaço interestelar — Um bom vácuo

(Blitz, 1982; Hollenbach e Thronson, 1987; Hjalmarson e Friberg, 1988)

Numa galáxia vulgar como a nossa, a maior parte da matéria (>90%) está concentrada no interior das estrelas⁴. A distância até à estrela mais próxima de nós, o α -Centaur, é de 4 anos luz. No vasto espaço

vazio entre as estrelas encontra-se menos de 10% de matéria. Aí, a densidade média é de apenas um átomo de H por cm^3 ou 10^{-24} g por cm^3 . Cerca de 99% dessa matéria é H (e He) gasoso, e apenas 1% da massa existe na forma de partículas de poeira microscópicas. Na atmosfera terrestre a densidade é aproximadamente 10^{19} átomos de H por cm^3 , donde se conclui que o espaço interestelar é quase um vácuo perfeito.

O meio interestelar está, no entanto, longe de ser homogêneo. Há *nuvens de átomos* tão finas que contêm apenas átomos livres, mas há também *nuvens de moléculas* de elevada densidade onde os átomos reagiram quimicamente (melhor dizendo, “colidiram”) para formar moléculas. A densidade destas nuvens de moléculas está compreendida entre 100 e 10^7 H_2 por cm^3 que ocupam tão só 1% do volume. A sua massa típica é cerca de $10^5 M_\odot$ (uma massa solar = $M_\odot = 2 \times 10^{30}$ kg), o que significa que são os corpos mais pesados da galáxia (com excepção, talvez, de um buraco negro no centro da Galáxia). A temperatura nestas nuvens moleculares é, em média, mantida em valores muito baixos (-260 °C) através do eficiente arrefecimento pela radiação molecular.

Moléculas interestelares

Há 20 anos, conheciam-se apenas três compostos químicos simples que se formavam e sobreviviam no rarefeito gás interestelar, nomeadamente CN, CH e CH^+ , isto é, dois radicais reactivos e um ião molecular. A sua descoberta ocorreu por volta de 1940, a partir das observações da luz de estrelas longínquas a comprimentos de onda específicos identificados por espectroscopia laboratorial.

Através do desenvolvimento de receptores de rádio muito sensíveis — actualmente arrefecidos à temperatura do hélio líquido (-270 °C) para reduzir o ruído do receptor — detectou-se em 1963 o radical OH e, cinco anos mais tarde, a primeira molécula poliatómica, o NH_3 . Esta última descoberta não foi apenas encorajadora para os “astroquímicos”. Demonstrou directamente a existência de densas nuvens de gás — suficientemente densas e maciças para sustentarem o colapso gravitacional inerente à formação de estrelas. Até aí a nossa compreensão do processo de formação de estrelas carecia da observação da existência de um gás original assaz denso, muito embora James Jeans nos tenha dado há mais de 50 anos um critério matemático elegante para o colapso gravitacional.

No seguimento da detecção do NH_3 em 1968, a descoberta de novas moléculas interestelares ocorreu rapidamente: H_2O e H_2CO em 1969; CO, CN, HCN, HC_3N , CH_3OH e $HCOOH$ em 1970... Hoje cerca de 80 moléculas e 50 variantes isotópicas foram já identificadas através de observações de mais de 2000 linhas espectrais no intervalo de comprimentos de onda entre 43 cm e $77 \mu m$ (Tabela I). A molécula mais pesada até agora identificada é uma cadeia linear de átomos de carbono: $H-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv N$.

Identificação de linhas

Embora a maior parte das moléculas tenha sido descoberta em pesquisas direccionadas para comprimentos de onda previstos laboratorialmente, cerca de 20% das espécies da Tabela I foram identificadas “acidentalmente” ou através de inspecções espectrais (“varrimen-

⁴ “Despreza-se” aqui a, sobejamente debatida, possível massa aureolar da matéria escura e invisível, indicada pela rotação galáctica a grande distância.

tos espectrais”) para grandes domínios de comprimen-

Tabela I - MOLÉCULAS INTERESTELARES

Moléculas simples:

H ₂	CO	NH ₃	CS
HC ₂	SiO	SiH ₄ *	SiS
C ₂	HNO?	CH ₄ *	OCS
PN	SO ₂	H ₂ O	H ₂ S
NaCl*	AlCl*	KCl*	AlF*?

Nitrilos, derivados do acetileno e moléculas relacionadas:

HCN	HC≡C-CN	H ₃ C-C≡C-CN	H ₃ C-CH ₂ -CN
H ₃ CCN	H(C≡C) ₂ -CN	H ₃ C-C≡C-H	H ₂ C=CH-CN
CCCO	H(C≡C) ₃ -CN	H ₃ C-(C≡C)-H	HNC
CCCS	H(C≡C) ₄ -CN	H ₃ C-(C≡C) ₂ -H	HNCO
HC≡CH*	H(C≡C) ₅ -CN	H ₃ C-(C≡C) ₂ -CN	HNCS
H ₂ C=CH ₂ *		H ₂ CNC?	

Aldeídos, alcoóis, éteres, cetonas, amidas e moléculas relacionadas:

H ₂ C=O	H ₃ COH	HO-CH=O	H ₂ CNH
H ₂ C=S	H ₃ CCH ₂ OH	H ₃ C-O-CH=O	H ₃ CNH ₂
H ₃ C-CH=O	H ₃ CSH	H ₃ C-O-CH ₃	H ₂ NCN
NH ₂ -CH=O	H ₂ C=C=O		
HC ₂ CHO	(CH ₃) ₂ C=O?		

Iões:

CH ⁺	HCS ⁺	H ₂ D ⁺ ?	HCNH ⁺
HN ₂ ⁺	SO ⁺ ?	HOCO ⁺	HOC ⁺
H ₃ O ⁺ ?	HCO ⁺		

Moléculas cíclicas:

C ₃ H ₂	SiC ₂ *	c-C ₃ H
-------------------------------	--------------------	--------------------

Radicais:

CH	C ₂ H	CN	HCO
OH	ℓ-C ₃ H	C ₃ N	NO
	C ₄ H	NS	SO
	C ₅ H	C ₂ S	H ₂ CCN
	C ₆ H		

* Detectadas apenas em invólucros de estrelas

tos de onda. Nesta categoria encontram-se as espécies cíclicas recentemente descobertas — SiC₂, C₃H₂ e c-C₃H — bem como os radicais 1-C₃H, C₄H, C₅H, C₆H, C₃N, C₂S e CH₂CN que foram identificados a posteriori por espectroscopia laboratorial terrestre. Devemos notar que a *espectroscopia laboratorial no espaço* pode ser realizada nalguns casos com uma resolução espectral extremamente elevada, como acontece nalgumas nuvens escuras onde a largura da linha espectral é apenas limitada pelo lento movimento térmico a temperaturas abaixo de -260 °C.

Química complexa associada à Física da formação de nuvens e estrelas

(Hjalmarson e Friberg, 1988; Friberg e Hjalmarson, 1988)

Nas nuvens cósmicas diluídas, átomos, iões, moléculas e radicais podem sofrer reacções químicas que nalguns casos dão origem a compostos que sob condições terrestres teriam uma vida curta. Como exemplo, mostramos na Figura 2 o esquema de formação de H₂O e de OH por *reacções ião-molécula*.

O modelo teórico dos processos de formação e destruição que dão origem às moléculas interestelares tornou-se uma parte importante da astroquímica e é extensamente corroborado por medidas laboratoriais de velocidades de reacção relevantes. Uma simulação computacional incluindo 2000 reacções acopladas e 200 moléculas e, hoje em dia, um procedimento “trivial”. Todo este trabalho conduziu, de facto, a um melhor acordo — embora algumas vezes também a um desacordo crucial — entre abundâncias observadas e previstas. Quando o acordo é satisfatório para as espécies observadas o modelo pode também ser usado para *prever* a existência de outras moléculas abundantes que devem, por isso, ser procuradas.

Uma consequência importante deste modelo químico de trabalho é um conhecimento crescente acerca das condições físicas nas nuvens de moléculas. Devemos aqui realçar que as *evoluções física e química* de uma

nuvem não estão separadas mas, pelo contrário, estão ligadas de um modo *intrincado*. Quando, por exemplo, uma nuvem se contrai adquirindo uma maior densidade nalgumas regiões localizadas, verificam-se também alterações nas velocidades das reacções químicas devidas à mudança de densidade e temperatura. Por outro lado, as abundâncias moleculares controlarão a contracção da nuvem, através de arrefecimento radiativo, levando à formação de núcleos densos e estrelas. Do mesmo modo, o nível de ionização é crucial uma vez que determina a influência do campo magnético interestelar sobre a evolução da nuvem no sentido da formação de estrelas.

Ambientes diferentes — Alteração da química (Irvine et al., 1987)

Mostraremos para duas nuvens o modo como a composição química pode depender do meio (cf. Figuras 3 e 4). Vários detalhes e muitos exemplos podem ser encontrados nas referências já mencionadas.

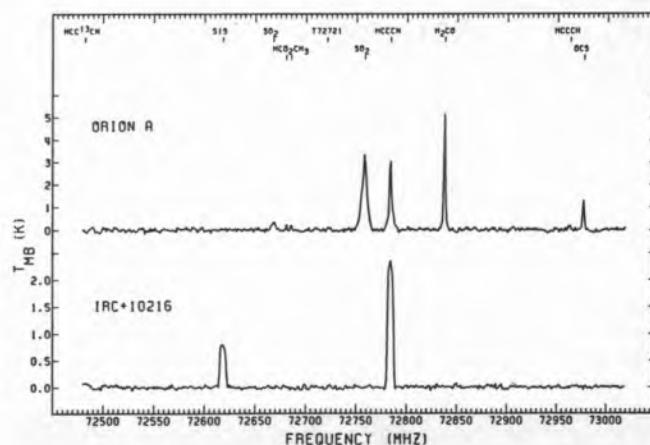


FIGURA 3

Espectros (intensidade de sinal em função da frequência) ilustrativos das diferentes químicas existentes na nuvem geradora de estrelas Orion A (rica em oxigénio) e no invólucro de perda de massa em torno da estrela envelhecida IRC+10216 (rica em carbono)

Algumas estrelas não estão tão nitidamente definidas como o nosso Sol, estando rodeadas de invólucros maciços de gás e poeira que delas fluem (o nosso Sol tem também, no entanto, um vento que é bastante pronunciado para nós, seus vizinhos). A nuvem que circunda a velha e moribunda estrela IRC+10216, *rica em carbono* — um dos objectos mais brilhantes no céu infravermelho devido ao seu quente invólucro de poeiras — é efectivamente dominada por compostos de carbono. Neste caso, *reacções químicas rápidas* entre átomos ocorrem na fésca (2500 °C) atmosfera estelar e “quase todo” o O e o N estão na forma de CO e HCN. O que resta é principalmente C e H que produzem CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₂, C₂H, C₃H, C₄H, C₅H, C₆H, HC₃N, HC₅N, HC₇N, HC₉N, HC₁₁N... Neste meio prevê-se que não existam espécies como H₂CO e CH₃OH que se encontram em grandes quantidades em nuvens interestelares frias.

Na nuvem de moléculas de Orion, por detrás da Orion gigante (Figura 5) o meio contém mais O e a temperatura é bastante mais baixa (-250 °C a -50 °C).

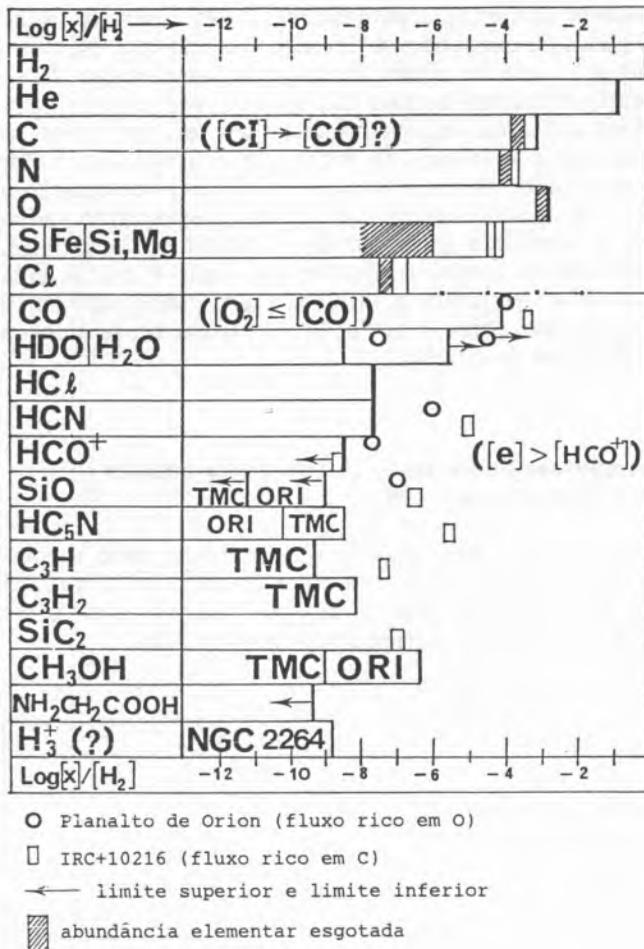


FIGURA 4

Abundância dos elementos e concentrações moleculares seleccionadas existentes em Orion A (nuvem ambiental quente bem como fluxo rico em O), em IRC+10216 (fluxo rico em C) e na fria nuvem escura TMC-1



FIGURA 5
Nebulosa de Orion

Aí a química é dominada por *reações ião molécula* (cf. Figura 2) e foram identificados, por exemplo, H_2O , H_2CO , CH_3OH , $(CH_3)_2O$ (éter dimetilico) $HCOOH$ (ácido fórmico — o ácido irritante de algumas formigas!) e $HCOOCH_3$ (formato de metilo). Os isómeros de éter dimetilico e formato de metilo, CH_3CH_2OH (etanol) e CH_3COOH (ácido acético) respectivamente, não foram, no entanto, ainda descobertos. Isto demonstra uma selectividade química que ainda não foi esclarecida de forma conveniente pelo modelo teórico.

Uma baixa abundância pode, contudo, não ser a razão pela qual certas moléculas escapam à detecção. O verdadeiro motivo tem a ver, frequentemente, com o facto de espécies complexas mais pesadas poderem emitir sinais a tantos comprimentos de onda diferentes que conduzem a um sinal muito fraco em cada linha espectral possível. O formato de metilo, com as suas 10 000 transições permitidas na região das ondas de rádio é, com efeito, um bom exemplo desta *diluição da força do sinal*, embora se tenha verificado que a sua concentração é suficientemente grande para poder ser detectado. A ausência de evidência não deve ser interpretada como evidência para a ausência de espécies tais como CH_3COOH ou, pela mesma razão, de NH_2CH_2COOH (ácido aminoacético). Apesar dos limites de intensidade poderem ser bastante baixos, os limites de abundância não o são (cf. Figura 4)!! Isto pode aplicar-se ainda melhor a compostos em anel que são bastante abundantes no nosso próprio ambiente. No gás interestelar (circumestelar) apenas se identificaram até agora SiC_2 , C_3H_2 e C_3H cíclico. Estes compostos em anel, de tamanho mínimo, constituem provavelmente tão só a ponta de um "iceberg" de moléculas cíclicas cósmicas, mais ou menos complexas (??), dado que C_3H_2 é, de facto, uma espécie muito abundante.

Enigmáticos (misteriosos?) grãos de poeira (Tielens e Allamandola, 1987)

O hidrogénio molecular desempenha um papel crucial na formação de compostos químicos mais complicados embora não se possa obter facilmente em fase gasosa dada a necessidade dos átomos de H serem adsorvidos à superfície dos grãos. A composição química das partículas de poeira não é muito bem conhecida sabendo-se, no entanto, que elas contêm elementos mais pesados como C, O, Si, Mg e F, uma vez que estes "metais" estão ausentes da fase gasosa e são produzidos sobretudo como condensados durante a fase de perda de massa (gás/fluxo de poeira) das estrelas moribundas.

Os grãos de poeira estão bem misturados com os gases nas nuvens cósmicas e fazem sobressair as mais próximas como zonas escuras no céu (aliás, como foi observado há 200 anos por Herschel), uma vez que absorvem quase completamente a luz de fundo das estrelas. Estas poeiras *protegem* com eficiência os interiores das nuvens da luz UV intensa das estrelas recentemente nascidas que, de outro modo, destruiria a maior parte das moléculas em formação.

Por outro lado, observações recentes no domínio do infravermelho e espectroscopia laboratorial sugerem que grãos de poeira *orgânica* podem também existir, sendo constituídos por grandes moléculas de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, PAH:s (cf. Allamandola et al., 1987 e Léger et al., 1987).

Sondando o interior das nuvens de moléculas

(Hjalmarson e Friberg, 1988; Friberg e Ajalmarson, 1988)

Apesar do H_2 ser de longe a molécula mais abundante, não nos esclarece directamente sobre a sua existência na escuridão poeirenta das maciças e frescas nuvens de moléculas. Sendo uma molécula simétrica não pode emitir radiação às baixas temperaturas das nuvens embora, quando excitada por choque a temperaturas mais altas, possa emitir linhas vibracionais que têm sido de facto observadas.

Há, no entanto, muitas outras moléculas que devido a uma distribuição de carga assimétrica servem como "antenas radiantes microscópicas". Quando uma molécula deste tipo altera o seu movimento rotacional (no sentido "clássico"), é emitida um absorvida energia sob a forma de fotões de "comprimentos de onda" específicos (no sentido "mecânico-quântico"). Estas moléculas vestigiais emitirão radiação detectável apenas quando suficientemente excitadas para estados de energia superiores através de colisões com H_2 cuja velocidade tem que ser maior que a probabilidade de emissão espontânea ("mecânica quântica") para a transição observada. A partir de um modelo de excitação molecular e transferência radiativa nas nuvens, podem traçar-se as distribuições de densidade, massa, temperatura e velocidade, i) com pormenor assinalável em nuvens de moléculas na Via Láctea e, ii) a uma escala maior, nas galáxias próximas. Este conhecimento é importante para a compreensão dos processos de formação de estrelas e nuvens e trás alguma informação sobre morfologia, cinemática e evolução de galáxias, quando em conjunção com um modelo teórico.

O traçado de mapas de interiores de nuvens tem fornecido não só informação sobre as condições iniciais necessárias à formação de estrelas como tem também — e bastante inesperadamente para os teóricos da formação de estrelas — tornado clara a existência de uma fase importante de perda de massa durante os primeiros tempos da evolução estelar. Observam-se frequentemente bandas espectrais azuis e deslocadas para o vermelho em transições do monóxido de carbono, indicando muitas vezes fluxos bi-polares (bi-direccionais). Talvez se devesse completar esta secção fazendo notar que nem a molécula vestigial mais abundante, o CO, contribui em mais de 0.1% para as massas de nuvem observadas (cf. mais uma vez a Figura 4).

A vida e o grande ciclo do nascimento, evolução e morte estelar

(Ponnamperuma, 1983; Kwok e Pottasch, 1987)

Uma estrela vulgar como o Sol é estável desde que possa libertar energia, o que ocorre durante cerca de 5×10^9 anos. Quando os elementos leves tiverem sido consumidos a estrela começa a sua agonia. Uma estrela pesada, com por exemplo, $30 M_{\odot}$, explodirá então dando origem a uma supernova. Em poucos dias tornar-se-á tão brilhante como todas as estrelas na galáxia juntas. Numa estrela pesada deste tipo a energia de fusão dura apenas 10^6 anos. Estrelas de menor massa, como o Sol, expelirão a sua matéria transformada dum modo mais calmo, desenvolvendo-se à sua volta nuvens em expansão de gás e poeiras que podem ser observadas através da sua radiação molecular e infravermelha — tal como no caso da IRC+10216.

Através das reacções de fusão nas estrelas e da expulsão de massa que decorre à medida que vão envelhecendo, a concentração de elementos mais pesados — "metais" — aumenta continuamente nas nuvens interestelares. Algures, nalgum momento deste gigantesco ciclo de gás, a concentração de metais foi suficiente.

elevada para acomodar o Sol com os seus companheiros, os planetas, alguns dos quais muito ricos em metais. Num deles, Tellus (Terra), um insignificante corpo pesado, apareceram as condições necessárias à vida.

Embora existam no espaço interestelar moléculas orgânicas tão diferentes seria presunção — e, pelo menos, em parte um erro — dizer-se que isto está relacionado com a origem da vida no nosso planeta. As astromoléculas existentes demonstram claramente, todavia, a magnífica capacidade do carbono para formar cadeias estáveis em ambientes não hostis — uma característica que foi, de certo, importante para a origem da vida. Poderá também acontecer que algumas moléculas críticas — necessárias como parceiros reaccionais ou catalisadores — tenham chegado à vida terrestre formando lagos de lama após terem sido sintetizadas em nuvens de gás interestelar ou em cometas.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a colegas espalhados por muitos países, em especial a Olof Rydbeck, meu professor no observatório espacial de Onsala e a Bill Irvine, meu amigo da Universidade de Massachusetts, pela colaboração e discussões estimulantes; ao Conselho Sueco de Investigação de Ciências Naturais (NFR), pelo forte apoio; à Fundação Portuguesa de Ciência, por financiar a minha estada recente no Porto e, por último, aos meus colegas em Coimbra, Gaia e Porto pelos seus sonhos inspiradores e amizade.

Referências

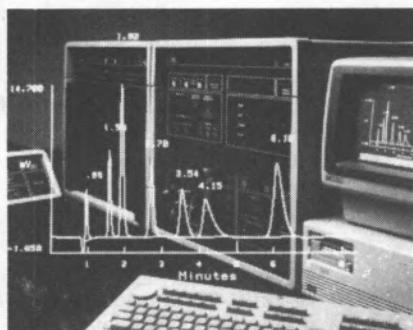
- S. Wienberg, "Os três primeiros minutos", Gradiva, 1987.
- Nature, 324, 6096 (1988) (número sobre o Cometa Halley).
- L. Blitz, "Gigant molecular cloud complexes in the Galaxy", Scientific American, Abril, 1982.
- Å. Hjalmarson, P. Friberg, "Radio and (sub)millimeter observations of the initial conditions for star formation in formation and evolution of low mass stars", eds. Dupree e Lago, Reidel, 1988 (Curso avançado da NATO, Viana do Castelo, Portugal, Outubro 1987).
- D.J. Holenbach, A. Thronson, Jr., (eds.), "Interstellar processes", Reidel, 1987.
- D.C. Black, M.S. Matthews (eds.) "Protostars and planets, II", p. 579, 1987.
- W.M. Irvine, P.F. Goldsmith, Å. Hjalmarson, em "Interstellar processes", p. 561.
- A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, em "Interstellar processes", p. 397.
- L.J. Allamandola, A.G.G.M., J.R. Baker, em "Interstellar processes", p. 561.
- A. Léger, L. d'Hendrecourt, N. Boccarda (eds.) "Polycyclic aromatic hydrocarbons and Astrophysics", Reidel, 1987.
- P. Friberg, Å. Hjalmarson, "Molecular clouds in the Milky Way" a ser publicado no Molecular Astrophysics, ed. T. Hartquist, Cambridge, University Press.
- C. Ponnamperuma (ed.) "Cosmochemistry and the origin of life", Reidel, 1983.
- S. Kwok, R.S. Pottasch (eds.) "Late stages of stellar evolution", Reidel, 1987.



DIAS DE SOUSA LDA

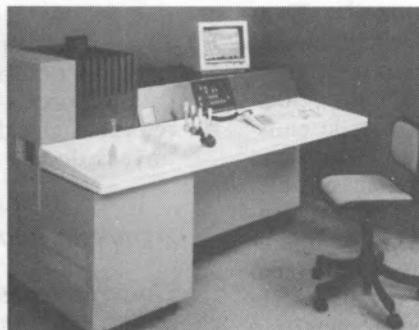
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



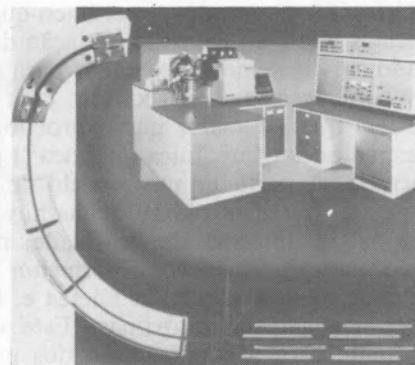
Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

**KRATOS
ANALYTICAL**

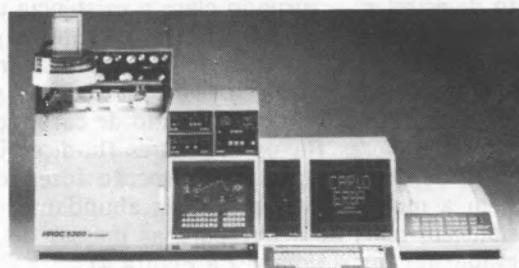
IS



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
TEL. (01) 259 23 16 - 259 24 09
TLX. 43926 DISO P

PRAÇA PEDRO NUNES, 94
4000 PORTO
TEL. (02) 93 14 99 - 93 38 09
TLX. 26250 NSC P

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto ^a

Clorofluorocarbonos

Os clorofluorocarbonos são líquidos incolores ou gases à temperatura ambiente, geralmente insolúveis em água mas solúveis em álcool e em éteres.

FREON	Nome químico	Estado físico	p.e. (°C)	p.f. (°C)	VLT (ppm)
Freon 11	triclorofluorometano	líquido	23,8	-111	1000
Freon 12	diclorodifluorometano	gás	-29,8	-158	1000
Freon 13	clorotri fluorometano	gás	81,4	—	—
Freon 21	diclorofluorometano	gás	8,9	-135	10
Freon 22	clorodifluorometano	gás	-40,8	-146	1000
Freon 113	triclorotrifluoroetano	líquido	47,6	-35	1000
Freon 114	diclorotetrafluoroetano	gás	3,6	-94	1000

Estes compostos foram introduzidos no mercado nos anos 40, para substituir o anidrido sulfuroso, o amoníaco, o tetracloreto de carbono e o clorofórmio como compostos "inertes" utilizados como refrigerantes, propulsores, agentes de expansão de espumas plásticas, solventes e agentes de extinção de incêndios. O Freon 113 é muito utilizado em limpeza a seco e na limpeza de componentes electrónicos. Alguns clorofluorocarbonos são também utilizados como anestésicos em medicina, em particular o halotano (2-bromo-2-cloro-1,1,1-trifluoroetano).

A produção destes halometanos utiliza ácido fluorídrico e tetracloreto de carbono, clorofórmio, tetracloroetileno e hidrocarbonetos clorados semelhantes, sendo os principais perigos envolvidos no processo os derivados das matérias-primas e não tanto dos produtos finais.

Efeitos tóxicos: A informação sobre a toxicidade de clorofluorocarbonos por inalação em seres humanos provém sobretudo do uso de aerossóis medicinais contendo estes propulsores e da exposição profissional a estes compostos. Entre os efeitos da inalação contam-se bronquite asmática e cardiotoxicidade. A inalação prolongada provoca tonturas, narcose e alucinações. O contacto da pele com os líquidos criogénicos pode causar queimaduras frias graves e irritação temporária. Os fluorocarbonos usados como solventes removem as gorduras e óleos naturais da pele, provocando secura, mas a absorção cutânea é reduzida. A toxicidade dos fluorocarbonos por ingestão é relativamente baixa. Estudos em animais indicam que os clorofluorocarbonos podem ter propriedades co-carcinogénicas. Testes em animais indicam que alguns deles possuem propriedades mutagénicas, em particular o clorodifluorometano (Freon 22), recentemente retirado do mercado por suspeita de provocar malformações fetais.

Reacções perigosas: Os clorofluorocarbonos são essencialmente inertes, não inflamáveis e resistentes à decomposição. Na presença de chamas ou de superfícies quentes, decompõem-se com libertação de fluoreto de hidrogénio, cloreto de hidrogénio e pequenas quantidades de fósforo e fluoreto de carbonilo. Tal como os solventes orgânicos clorados, os clorofluorocarbonos reagem violentamente com alumínio e metais alcalinos. Os alcanos totalmente halogenados contendo flúor e cloro são muito estáveis e acumulam-se na atmosfera sem decomposição significativa, difundindo-se na estratosfera onde os átomos de cloro reagem com ozono. A camada de ozono atmosférica protege a Terra da radiação ultravioleta e prevê-se que a redução dessa camada protectora provoque o aumento da incidência de cancro da pele e melanomas. As preocupações ambientais relativas à camada de ozono conduziram à realização da Conferência de Montreal em 1987 em que foi solicitado às nações industrializadas que reduzissem em 50% a produção total de clorofluorocarbonos totalmente halogenados (Freons 11, 12, 13 e 114).

Perigo de incêndio: Os clorofluorocarbonos não são inflamáveis, mas decompõem-se com produção de gases muito tóxicos, pelo que no combate a incêndios envolvendo estes produtos se deve usar máscaras respiratórias.

Eliminação de resíduos: Proteger os olhos, usar protecção facial, luvas de neopreno (de preferência com protecção térmica) e máscara respiratória. Não lançar os resíduos na atmosfera. No caso de derrames pequenos, selar em sacos à prova de vapor para destruição posterior. Os clorofluorocarbonos podem ser eliminados num incinerador químico equipado com sistema de lavagem dos gases ácidos produzidos na combustão.

Hexano

O hexano é um líquido incolor, p.e. 69° C, imiscível com a água.

É uma substância extremamente inflamável, libertando vapor tóxico que irrita o aparelho respiratório. Evitar inalar o vapor. VLT 100 ppm (360 mg m⁻³).

Efeitos tóxicos: O vapor irrita o aparelho respiratório e, em concentrações elevadas, pode ter efeitos narcóticos.

Perigo de incêndio: Ponto de fulgor: -23° C; limites de explosividade 1,2-7,5%; temperatura de autoignição: 260° C. Extintores: espuma, pó químico seco, neve carbónica ou líquido vaporizante.

^a Departamento de Tecnologia de Indústria Química (LNETI), Estrada das Palmeiras, 2745 Queluz.

Eliminação de resíduos: Eliminar todas as possíveis fontes de ignição. Manter as pessoas afastadas do local afectado. Usar protecção facial e luvas. Aplicar um agente dispersante não inflamável e misturar com água até obter uma emulsão. Deitar fora, diluindo com muita água corrente. Ventilar muito bem a zona afectada para evaporar o líquido restante e remover o vapor.

Iodeto de Metilo

O iodeto de metilo (iodometano) é um líquido incolor ou amarelo acastanhado de cheiro adocicado, p.e. 43° C, pouco solúvel em água.

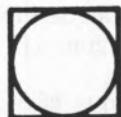
É uma substância tóxica em contacto com a pele, liberta vapor tóxico e provoca queimaduras. Evitar inalar o vapor e o contacto do líquido e do vapor com

os olhos e a pele. VLT (pele) 5 ppm (28 mg m⁻³).

Efeitos tóxicos: A inalação do vapor pode causar tonturas, confusão mental, espasmos musculares e delírio. O vapor e o líquido irritam os olhos e provocam distorção da visão. O líquido irrita a pele e pode causar bolhas. Deve presumir-se que o líquido é irritante e venenoso se ingerido.

Reacções perigosas: Reage violentamente com uma dispersão de sódio em tolueno.

Eliminação de resíduos: Manter as pessoas afastadas do local afectado. Usar máscara respiratória e luvas. Aplicar um agente dispersante e misturar com água até obter uma emulsão. Deitar fora, diluindo com muita água corrente. Alternativamente, adsorver em areia e transportar para local seguro ao ar livre para evaporação. Lavar muito bem a zona afectada com água e sabão ou um detergente.



SOPOEQUIP

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. (01) 259 44 62 - 259 46 15

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

Ajuste computacional de dados experimentais

Filomena F.M. Freitas ^a
 Fernando M.S.S. Fernandes ^a
 Lídia M.P.C. Albuquerque ^a

INTRODUÇÃO

O objectivo deste trabalho é a aplicação do ajuste linear de dados a dois casos concretos com vista à determinação de grandezas físico-químicas, exemplificando como se pode complementar uma experiência laboratorial com microcomputadores. Em trabalho experimental é necessário, frequentemente, extrair informação de um conjunto de dados que consta de valores de uma ou mais variáveis independentes (x) e dos correspondentes valores de uma variável dependente (y). Em geral, os referidos dados estão afectados de erro e , além disso, a relação funcional $y=f(x)$ é complicada ou até mesmo, por vezes, desconhecida. Torna-se, assim, necessário aproximar $f(x)$ por uma outra função $g(x)$ pertencente a uma determinada família de funções que seja de tratamento matemático simples e cuja escolha obedece a determinadas condições [1].

Como consequência desta aproximação, surgem erros, designados por resíduos (r_i), que poderão satisfazer uma tolerância pré-estabelecida, desde que se faça uma escolha adequada da função a usar na aproximação.

A determinação dos parâmetros de ajuste é normalmente feita recorrendo ao método dos mínimos quadrados, não só porque o tratamento matemático nela envolvido é simples como também este método possui uma base estatística rigorosa para um estudo adequado de propagação de erros.

De acordo com o método anterior, os valores óptimos dos parâmetros da função aproximadora são os que minimizam a soma pesada dos quadrados dos resíduos:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{r_i^2}{\sigma_i^2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y_{i(\text{exp.})} - y_{i(\text{calc.})})^2 \quad (1)$$

em que

σ_i^2 — variância da amostra para y_i
 $y_{i(\text{exp.})}$ — valor experimental de y_i
 $y_{i(\text{calc.})}$ — valor calculado de y_i
 N — número de pares de valores experimentais

EXEMPLO A — DETERMINAÇÃO COMPUTACIONAL DA TEMPERATURA CRÍTICA SUPERIOR DE SOLUÇÃO DE UMA MISTURA LÍQUIDA BINÁRIA

Fundamento teórico

Para um sistema líquido binário parcialmente miscível, a uma dada pressão e na vizinhança da temperatura crítica superior de solução (temperatura acima da qual os componentes são miscíveis em quaisquer proporções), a temperatura de miscibilidade completa (T) é uma função quadrática da composição total do sistema [2]:

$$T = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (A.1)$$

em que x é a fracção molar de um dos componentes. Esta função apresenta um máximo que corresponde à temperatura crítica superior de solução. Então:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\text{TCSS}} = 0 \Rightarrow x_{\text{TCSS}} = -\frac{a_1}{2 a_2} \quad (A.2)$$

e

$$\text{TCSS} = a_0 + a_1 x_{\text{TCSS}} + a_2 x_{\text{TCSS}}^2 \quad (A.3)$$

Assim, ajustando um conjunto de N pares experimentais (T_i, x_i) à equação (A.1), determinam-se os valores óptimos dos parâmetros a_0, a_1 e a_2 com os quais se obtém a TCSS.

Tratamento estatístico

No caso presente a função de ajuste é do tipo:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (A.4)$$

em que $y=T$ e $x=x$.

Pelo método dos mínimos quadrados, os parâmetros de ajuste são os que minimizam a soma pesada dos quadrados dos resíduos:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2)^2 \quad (A.5)$$

Para facilitar o tratamento matemático admite-se que todos os valores experimentais estão afectados da mesma incerteza, pelo que se considera $\sigma_i = \sigma$.

^a Faculdade de Ciências — CECUL, Calçada Bento da Rocha Cabral, n.º 14 — 1200 Lisboa.

Os parâmetros, acima referidos, correspondem às incógnitas do seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{cases} \frac{2}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2) (-1) = 0 \\ \frac{2}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2) (-x_i) = 0 \\ \frac{2}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2) (-x_i^2) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

que se obtém derivando a equação (A.5) em ordem a cada um dos parâmetros e igualando a zero os resultados obtidos. A resolução deste sistema, por via computacional, requer a implementação da respectiva representação matricial:

$$\begin{bmatrix} N & \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i^2 \\ \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i^2 & \sum_{i=1}^N x_i^3 \\ \sum_{i=1}^N x_i^2 & \sum_{i=1}^N x_i^3 & \sum_{i=1}^N x_i^4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N y_i \\ \sum_{i=1}^N y_i x_i \\ \sum_{i=1}^N y_i x_i^2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

\uparrow MCS \uparrow MIS \uparrow MTIS

em que

MCS — matriz dos coeficientes do sistema
 MIS — matriz das incógnitas do sistema
 MTIS — matriz dos termos independentes do sistema

Utilizando o método de Gauss-Jordan [2,3] na resolução numérica deste sistema, obtém-se a matriz das incógnitas (ou parâmetros) e a inversa da matriz dos coeficientes do sistema (MCS⁻¹), muito útil do ponto de vista estatístico pois permite determinar as variâncias dos parâmetros de ajuste.

A variância de cada parâmetro [2] é dada por:

$$\sigma_{a_j}^2 = \sigma^2 C'_{j+1, j+1} \quad (\text{A.8})$$

com $j=0, 1, \dots, n$, sendo

$\sigma_{a_j}^2$ — variância do parâmetro de ajuste a_j
 σ^2 — variância do ajuste
 $C'_{j+1, j+1}$ — elemento da diagonal da inversa da matriz MCS
 n — grau do polinómio de ajuste

Neste caso:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N [y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2)]^2 \quad (\text{A.9})$$

$y_{i(\text{calc.})}$

em que

$N-3$ — n.º de graus de liberdade, sendo 3 o número de parâmetros.

Os valores dos desvios padrão para x_{TCSS} e TCSS cal-

culam-se através das seguintes expressões:

$$\sigma_{x_{\text{TCSS}}} = x_{\text{TCSS}} \times \left(\frac{\sigma_{a_1}^2}{a_1^2} + \frac{\sigma_{a_2}^2}{a_2^2} - 2 \times \frac{\sigma_{a_1, a_2}^2}{a_1 \times a_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TCSS}} = & (\sigma_{a_0}^2 + \sigma_{a_1}^2 \times \frac{a_1^2}{4 a_2^2} + \sigma_{a_2}^2 \times \frac{a_1^4}{16 a_2^4} - \sigma_{a_0, a_1}^2 \times \frac{a_1}{a_2} + \\ & + \sigma_{a_0, a_2}^2 \times \frac{a_1^2}{2 a_2^2} - \sigma_{a_1, a_2}^2 \times \frac{a_1^3}{4 a_2^3})^{1/2} \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

em que σ_{a_i, a_j}^2 , covariância entre os parâmetros a_i e a_j , é dada pelo produto $\sigma^2 \times C'_{i, j}$, sendo $C'_{i, j}$ um dos elementos com $i \neq j$ da inversa da matriz MCS.

Algoritmo

INÍCIO

```
{ Introdução de dados }
Ler PE { n.º de pares experimentais }
Para i variando de 1 a PE repetir
  Ler X(i), Y(i) { Pares de valores experimentais —
                fração molar/temperatura }
GR — 2
SOMY — 0
{ Matriz das potências de x — MPX e
soma dos y — SOMY }
Para i variando de 1 a PE repetir
  PROD — 1
  Para k variando de 1 a 2 × GR repetir
    PROD — PROD × X(i)
    MPX(i,k) — PROD
    SOMY — SOMY + Y(i)
  { Matriz dos somatórios das potências de x —
  MSPX }
  Para k variando de 1 a 2 × GR repetir
    SOMA — 0
    Para i variando de 1 a PE repetir
      SOMA — SOMA + MPX(i,k)
    MSPX(k) — SOMA
  { Matriz dos coeficientes do sistema — MCS }
  { MI — Inversa da matriz MCS }
  NE — GR + 1 { N.º de Equações }
  Para i variando de 1 a NE repetir
    S — i - 1
    Para k variando de 1 a NE repetir
      MCS(i,k) — MSPX(S)
      S — S + 1
      Se i = k então
        MI(i,k) — 1
      Senão
        MI(i,k) — 0
  { Matriz dos termos independentes do sistema —
  MTIS }
  MTIS(1) — SOMY
  Para i variando de 1 a GR repetir
    S — i + 1
    Para k variando de 1 a PE repetir
      MTIS(S) — MTIS(S) + Y(k) × MPX(k,i)
  Chamar Subrotina GAUSSJORDAN
  { Matriz dos valores de y calculados — YCALC }
  SQD — 0 { Soma dos quadrados dos resíduos }
  Para i variando de 1 a PE repetir
    YCALC(i) — MIS(1) + MIS(2) × X(i) + MIS(3) ×
    × X(i)²
    SQD — SQD + Y(i) - YCALC(i)²
  VARAJ — SQD / (PE - 3) { Variância do ajuste }
  { Matriz das variâncias dos parâmetros — VARP }
```

Para i variando de 1 a NE repetir
 | VARP(i) ← VARAJ × MI(i,i)
 { Covariância entre os parâmetros }
 COV01 ← VARAJ × MI(1,2)
 COV02 ← VARAJ × MI(1,3)
 COV12 ← VARAJ × MI(2,3)
 { "Display" dos resultados }
 Escrever 'Parâmetros de ajuste'
 Para i variando de 1 a NP repetir
 | Escrever MIS(i), '±', $\sqrt{\text{VARP}(i)}$
 XTCSS ← -MIS(2)/(2 × MIS(3))
 TCSS ← MIS(1) + MIS(2) × XTCSS + MIS(3) × XTCSS²
 { Desvios padrão de XTCSS e de TCSS }
 DPX ← XTCSS × ($\frac{\text{VARP}(2)}{\text{MIS}(2)^2} + \frac{\text{VARP}(3)}{\text{MIS}(3)^2} - 2 \times$
 $\times \frac{\text{COV23}}{\text{MIS}(2) \times \text{MIS}(3)}$)^{1/2}
 DPT ← (VARP(1) + VARP(2) × $\frac{\text{MIS}(2)^2}{4 \text{MIS}(3)^2} +$
 $+ \text{VARP}(3) \times \frac{\text{MIS}(2)^4}{16 \text{MIS}(3)^4} - \text{COV01} \times \frac{\text{MIS}(2)}{\text{MIS}(3)} +$
 $+ \text{COV02} \times \frac{\text{MIS}(2)^2}{2 \text{MIS}(3)^2} - \text{COV12} \times \frac{\text{MIS}(2)^3}{4 \text{MIS}(3)^3}$)^{1/2}
 Escrever 'TCSS =', TCSS, '±', DPT
 Escrever 'x_{TCSS} =', XTCSS, '±', DPX
 Chamar Subrotina GRAFICO
 FIM DO ALGORITMO

Aplicação

Utilizando o programa correspondente ao algoritmo anterior e os dados experimentais da tabela I [2], em que se apresentam vários valores de fracção molar (x) de hexano e as respectivas temperaturas (T) de miscibilidade completa para o sistema anilina-hexano, à pressão de 1 atm, obtiveram-se os seguintes resultados:

PARÂMETROS DE AJUSTE

$$a_0 = 307 \pm 1$$

$$a_1 = 106 \pm 3$$

$$a_2 = 110 \pm 3$$

$$\text{TCSS} = 332,80 \text{ K} \pm 0,03 \text{ K}$$

$$x_{\text{TCSS}} = 0,481 \pm 0,001$$

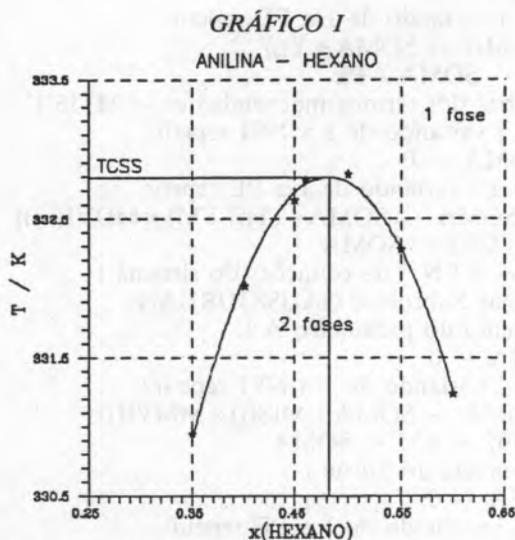


TABELA I

x	0,350	0,400	0,450	0,460	0,500	0,550	0,600
T/K	330,95	332,02	332,63	332,78	332,82	332,28	331,24

EXEMPLO B — DETERMINAÇÃO COMPUTACIONAL DE FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO A PARTIR DA EQUAÇÃO DE EVERETT E WYNNE-JONES

Fundamento teórico

A partir de um conjunto de medidas de velocidade específica (k) de uma reacção química, a diferentes temperaturas, é possível determinar as seguintes funções termodinâmicas de activação: variação de entalpia padrão de activação ($\Delta^{\circ}H^{\circ}$), variação de entropia padrão de activação ($\Delta^{\circ}S^{\circ}$) e variação da capacidade calorífica padrão de activação ($\Delta^{\circ}C_p^{\circ}$). Um dos processos de determinação das grandezas, acima referidas, consiste em ajustar os valores experimentais de $\ln k$ à equação de Everett e Wynne-Jones [4]:

$$\ln k = A + B/T + C \ln T \quad (\text{B.1})$$

em que T representa a temperatura do sistema químico em estudo e A, B, C os parâmetros de ajuste. Por aplicação de uma análise de regressão múltipla a esta equação, estimam-se os valores dos referidos parâmetros com os quais se determinam $\Delta^{\circ}H^{\circ}$, $\Delta^{\circ}S^{\circ}$ e $\Delta^{\circ}C_p^{\circ}$, de acordo com as seguintes expressões:

$$\Delta^{\circ}H^{\circ} = R [T(C-1) - B] \quad (\text{B.2})$$

$$\Delta^{\circ}S^{\circ} = R [\ln(h/\kappa_B) + A + C - 1 + (C-1)\ln T] \quad (\text{B.3})$$

$$\Delta^{\circ}C_p^{\circ} = R (C-1) \quad (\text{B.4})$$

em que

h — constante de Planck

κ_B — constante de Boltzmann

Tratamento estatístico

Os parâmetros óptimos de ajuste são os que minimizam a soma dos quadrados dos resíduos:

$$\chi^2(A, B, C) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - A - B X_{i1} - C X_{i2})^2 \quad (\text{B.5})$$

em que $y_i = \ln k_i$, $X_{i1} = 1/T_i$, $X_{i2} = \ln T_i$ e N o número de pares experimentais (k_i , T_i). Assim, admitindo que todos os valores experimentais, y_i , estão afectados da mesma incerteza, derivando este somatório em ordem a cada um dos parâmetros e, igualando a zero as respectivas derivadas, obtém-se o seguinte sistema linear de 3 equações:

$$\begin{cases} A \sum_{i=1}^N 1 + B \sum_{i=1}^N X_{i1} + C \sum_{i=1}^N X_{i2} = \sum_{i=1}^N y_i \\ A \sum_{i=1}^N X_{i1} + B \sum_{i=1}^N X_{i1}^2 + C \sum_{i=1}^N X_{i1} X_{i2} = \sum_{i=1}^N y_i X_{i1} \\ A \sum_{i=1}^N X_{i2} + B \sum_{i=1}^N X_{i1} X_{i2} + C \sum_{i=1}^N X_{i2}^2 = \sum_{i=1}^N y_i X_{i2} \end{cases} \quad (\text{B.6})$$


```

VARAJ ← SOMA / (PE-NVI-1)
{ Variâncias dos parâmetros B e C }
VARB ← VARAJ × MI(1,1)
VARC ← VARAJ × MI(2,2)
{ Covariância entre B e C }
COVBC ← VARAJ × MI(1,2)
{ Variância do parâmetro A }
VARA ← VARB × MMVI(1)2 + VARC × MMVI(2)2 +
      + 2 × COVBC × MMVI(1) × MMVI(2)
{ Covariância entre A e C }
COVAC ← -MMVI(2) × VARC - MMVI(1) × COVBC
{ "DISPLAY" dos parâmetros e respectivos desvios
padrão }
Escrever 'A=' , MIS(0), '±', √VARA
Escrever 'B=' , MIS(0), '±', √VARB
Escrever 'C=' , MIS(0), '±', √VARC
{ Cálculo das funções termodinâmicas de activação e
respectivos desvios padrão, "DISPLAY" dos resul-
tados }
CG ← 1.9868 { Constante dos gases }
CPB ← -ln(6.6255 × 10-27 / (1.3805 × 10-16))
      { ln(h/kB) }

```

Para i variando de 1 a PE repetir

```

HO ← CG × (TD × (MIS(2)-1) - MIS(1)) { Δ*H° }
SO ← CG × (CPB + MIS(2)-1 + (MIS(2)-1) × lnTD)
      { Δ*S° }
CO ← CG × (MIS(2)-1) { Δ*Cp° }
DPH ← CG × (TEMPR(i)2 × VARC + VARB - 2 ×
      × TEMPR(i) × COVBC)1/2 { Desv. Padrão
de Δ*H2° }
DPS ← CG × (VARA + (1 + ln(TEMPR(i)))2 ×
      × VARC + 2 × (1 + ln(TEMPR(i))) ×
      × COVAC)1/2 { Desv. padrão de Δ*S° }
DPC ← CG × √VARC { Desv. Padrão de Δ*Cp° }
Escrever TEMPR(i), HO, DPH, SO, DPS, CO, DPC

```

Chamar Subrotina GRAFICO

FIM DO ALGORITMO

Aplicação

Com os dados experimentais da Tabela II [6], em que se apresentam vários valores de velocidades específicas (*k*) e as respectivas temperaturas (*T*), à pressão de 1 atm, e, utilizando o programa relativo ao algoritmo anterior, obtiveram-se os seguintes resultados:

PARÂMETROS DE AJUSTE

$$\begin{aligned}
 A &= -23,91 \pm 129,21 \\
 B &= -9530 \pm 5820 \\
 C &= 7,95 \pm 19,25
 \end{aligned}$$

VARIAÇÕES PADRÃO DE ACTIVAÇÃO DE:

TEMPERATURA /K	ENTALPIA /cal mol ⁻¹	ENTROPIA /cal mol ⁻¹ K ⁻¹	CAP. CALORÍF. /cal mol ⁻¹ K ⁻¹
283,15	22844 ± 763	-2,946 ± 2,636	14 ± 38
288,15	22913 ± 582	-2,704 ± 2,000	14 ± 38
293,15	22982 ± 411	-2,466 ± 1,407	14 ± 38
303,15	23120 ± 219	-2,003 ± 0,723	14 ± 38
308,15	23189 ± 312	-1,777 ± 1,003	14 ± 38
313,15	23258 ± 468	-1,555 ± 1,499	14 ± 38
318,15	23327 ± 644	-1,336 ± 2,051	14 ± 38
323,15	23396 ± 827	-1,121 ± 2,618	14 ± 38

GRÁFICO II

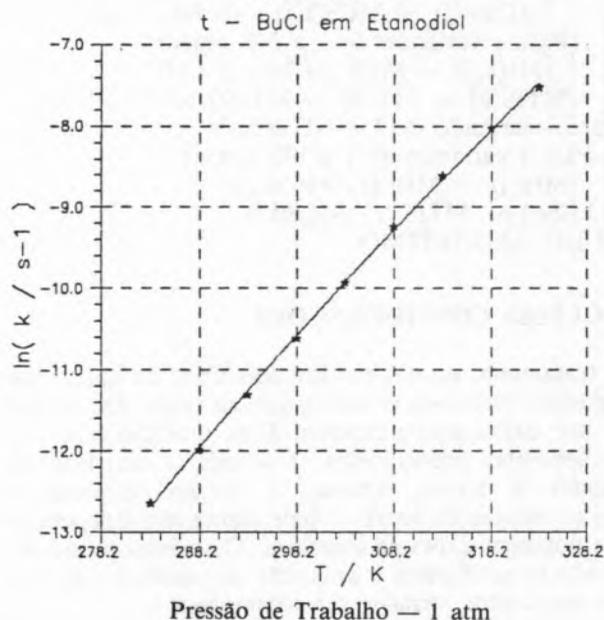


TABELA II

T / °C	* <i>k_m</i> × 10 ⁶ / s ⁻¹
10	3,245
15	6,250
20	12,36
25	24,61
30	48,71
35	97,61
40	182,4
45	323,3
50	543,8

* Velocidade específica média.

Algoritmo da Subrotina GaussJordan

INICIO

```

Para i variando de 1 a NE-1 repetir
  MAX ← ABS(MCS(i,i))
  L ← i
  Para k variando de i+1 a NE repetir
    MD ← ABS(MCS(k,i))
    Se MD > MAX então
      MAX ← MD
      L ← k
  Se MAX = 0 então
    Escrever 'Não se pode resolver'
    Parar
  Se i <> L então
    Para k variando de i a NE repetir
      MCS(i,k) ↔ MCS(L,k)
    Para k variando de 1 a NE repetir
      MI(i,k) ↔ MI(L,k)
      MTIS(i) ↔ MTIS(L)
    Para k variando de i+1 a NE repetir
      MU ← -MCS(k,i) / MCS(i,i)
      Para j variando de i a NE repetir
        MCS(k,j) ← MCS(k,j) + MCS(i,j) × MU
      Para j variando de 1 a NE repetir
        MI(k,j) ← MI(k,j) + MI(i,j) × MU
        MTIS(k) ← MTIS(k) + MTIS(i) × MU
  Para i variando de 2 a NE repetir
    Para k variando de i-1 a 1 passo -1 repetir
      MU ← -MCS(k,i) / MCS(i,i)

```

```

Para j variando de 1 a NE repetir
  |MCS(k,j) ← MCS(k,j) + MCS(i,j) × MU
Para j variando de 1 a NE repetir
  |MI(k,j) ← MI(k,j) + MI(i,j) × MU
  |MTIS(k) ← MTIS(k) + MTIS(i) × MU
Para i variando de 1 a NE repetir
  |Para j variando de 1 a NE repetir
  |  |MI(i,j) ← MI(i,j) / MCS(i,i)
  |  |MIS(i) ← MTIS(i) / MCS(i,i)
FIM DO ALGORITMO

```

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

No tratamento estatístico dos dois tipos de ajuste considerados, omitiu-se o factor que dá conta das incertezas nos dados experimentais. Essa omissão baseou-se nos seguintes pressupostos: *i* — toda a incerteza das medidas é devida, apenas, à variável dependente; *ii* — os valores da variável dependente são independentes e possuem a mesma incerteza. Caso estes pressupostos não se verifiquem a aplicação do método dos mínimos quadrados torna-se mais complexa.

Neste tratamento está, ainda, implícito que: *i* — a distribuição das incertezas é do tipo gaussiano, condição que está na base do método dos mínimos quadrados; *ii* — não existem erros sistemáticos, o que a acontecer originaria correlações entre as incertezas, vindo os resíduos alterados em relação à sua distribuição original. A aplicação do método dos mínimos quadrados no ajuste de dados experimentais a uma função tem vantagens em relação a outros métodos, tais como: *i* — conduzir a sistemas de equações lineares que são de fácil resolução; *ii* — permitir fazer tratamento de erros, pois o citado método possui uma base estatística rigorosa.

A utilização do método de Gauss-Jordan, na resolução do sistema de equações, justifica-se quando se pretende fazer um tratamento estatístico dos resultados experimentais, pois com este método obtém-se a inversa da

matriz dos coeficientes do sistema que, como se viu, é muito útil na determinação dos erros dos parâmetros de ajuste. No entanto, este método utiliza mais aritmética do que, por exemplo, o método de eliminação de Gauss, cuja utilização é preferível caso não se esteja interessado na inversa da matriz dos coeficientes do sistema.

Entre as várias fontes de erro que contribuem para que as soluções obtidas por via numérica difiram das reais, é de salientar os erros de arredondamento. Estes assumem, por vezes, um papel importante no ajuste de dados experimentais, quando se obtêm sistemas de equações mal condicionadas (sistemas em que pequenas variações nos valores dos coeficientes originam soluções bastante diferentes). Neste caso, é necessário uma análise numérica do problema. Assim, é importante que se tenha em atenção o risco que se corre quando se utilizam programas cujo conteúdo se desconhece.

NOTA: Os resultados apresentados foram obtidos com programas testados e corridos num microcomputador PC compatível.

A subrotina GRÁFICO cria um ficheiro de pontos experimentais e calculados com o qual se obtêm os gráficos recorrendo a um programa de traçado de gráficos, nomeadamente ao programa GRAPHER (Golden Software, Inc., 1986).

Referências

- [1] F.F.M. Freitas, "Ajuste de Dados Experimentais a uma Função", relatório apresentado no âmbito das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Faculdade de Ciências, Lisboa, 1988.
- [2] A.C. Norris, "Computational Chemistry — An Introduction to Numerical Methods", 1.ª ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 1988.
- [3] A. Constantinides, "Applied Numerical Methods with Personal Computers", 1.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
- [4] D.H. Everett e W.F.K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1390.
- [5] C.A.N. Viana, L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Rev. Port. Quím., 1980, 22, 117.
- [6] L.M.P.C. Albuquerque, Tese de Doutoramento, Lisboa, 1979.

O Boletim tem uma nova rubrica

OPINIÃO

Termodinâmica aplicada à Bioquímica

Edmundo Gomes de Azevedo ^a

1. Introdução

As ideias básicas da termodinâmica clássica foram estabelecidas em meados do século passado. Contudo, a sua aplicação aos fenómenos químicos fez-se só a partir de 1870 devido principalmente aos trabalhos de W. Gibbs, tornando-se a sua aplicação mais generalizada a partir da publicação em 1923 do livro de Lewis e Randall «Thermodynamics».

A palavra "Termodinâmica" está associada à transformação do calor em trabalho mecânico. Não é de estranhar por isso que tenha demorado algum tempo o estabelecimento das técnicas e métodos que permitiram a sua aplicação aos fenómenos químicos. Hoje em dia a termodinâmica é uma ciência fundamental que serve de suporte à química e à engenharia química modernas. A termodinâmica química tornou-se num ramo muito poderoso da termodinâmica geral e fornece resultados úteis para a indústria química, a qual tem um papel essencial na economia e no desenvolvimento social modernos.

O sucesso e a importância das aplicações da termodinâmica química fizeram com que a termodinâmica fosse também aplicada a outros ramos da ciência. As leis e relações fundamentais da termodinâmica são gerais e podem ser aplicadas na resolução de problemas de astronomia, geologia ou biologia. As relações termodinâmicas que se usam na determinação do diagrama de fases do material que se encontra no interior da terra a 200 km de profundidade são as mesmas que se usam para estabelecer a composição das nuvens de Júpiter — a termodinâmica é uma ciência multidisciplinar.

2. Relações com a Bioquímica e Biofísica

A termodinâmica envolve o estudo da utilização e conservação da energia pelo que está intimamente relacionada com os processos bioquímicos. A termodinâmica regula a aquisição de energia contida nos alimentos ingeridos pelos organismos vivos, assim como o seu armazenamento no organismo e a sua libertação na actividade metabólica. Os seres vivos transformam energia química em energia mecânica (como acontece na contracção dos músculos) e as relações termodinâmicas são fundamentais para a compreensão destas transformações. A energia envolvida na biosíntese das proteínas é igualmente ditada pelas leis da termodinâmica.

Uma célula viva não é mais que um reactor químico muito complexo onde podem ter lugar mais de 1000 reacções independentes, as quais podem ocorrer espon-

taneamente quando catalisadas pelos enzimas adequados. A cinética destas reacções bioquímicas está igualmente dependente de dados termodinâmicos. Porém, muitas outras reacções de grande importância, como sejam as biosínteses dos ácidos nucleicos e das proteínas, não ocorrem espontaneamente e devem acoplar-se a outras reacções espontâneas, as quais devem fornecer as energias de Gibbs necessárias para que se efectuem esses processos sintéticos.

Compreende-se assim a importância que a termodinâmica desempenha na compreensão dos processos bioquímicos, de modo análogo ao que se passa com, por exemplo, os processos químicos.

3. Processos químicos e processos bioquímicos

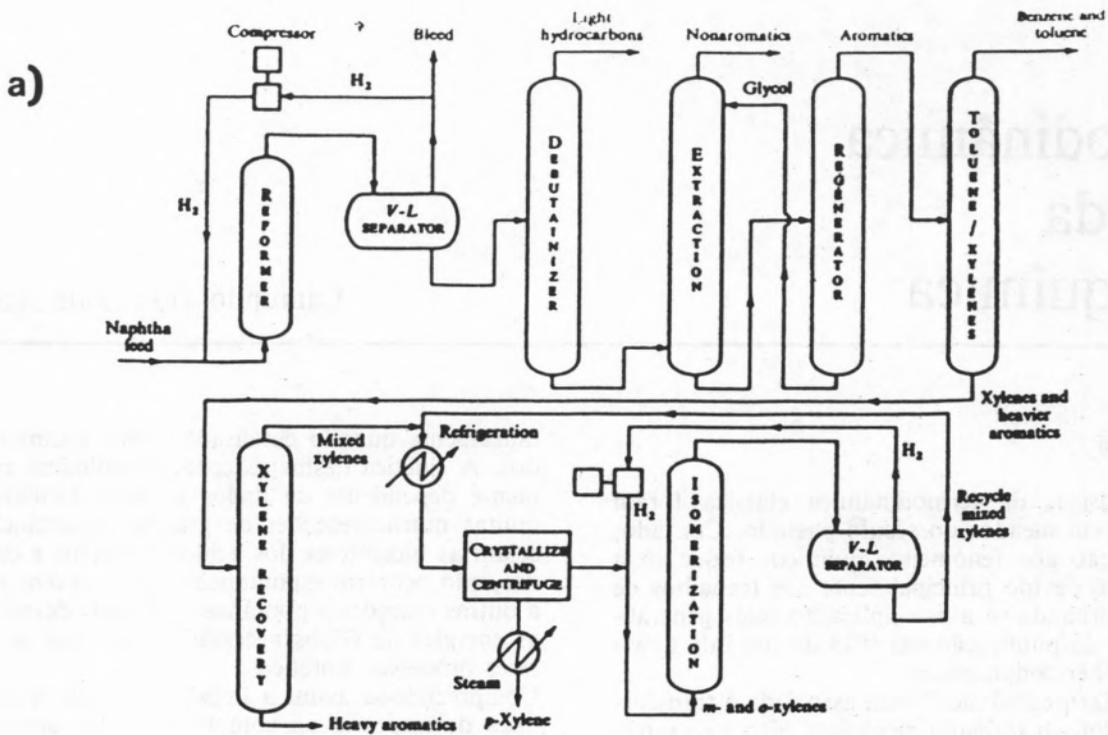
A termodinâmica química tem sido largamente utilizada no projecto e desenvolvimento de muitos processos químicos como, por exemplo, no fabrico de produtos derivados do petróleo.

A Fig. 1a exemplifica um desses processos de fabrico. Trata-se do esquema simplificado de um processo industrial para o fabrico de p-xileno a partir do petróleo. (O p-xileno é um produto químico muito importante pois é utilizado como intermediário na produção do ácido tereftálico e do tereftalato dimetilico, os quais são a matéria-prima utilizada no fabrico de fibras poliésteres como, por exemplo, o Dracon).

As unidades mais importantes apresentadas na Fig. 1a referem-se a operações unitárias, nomeadamente a destilação. As unidades designadas na Fig. 1a por "debutanizer", "regenerator", "toluene/xylenes" e "xylene recovery" são de facto colunas de destilação onde se separam os componentes de acordo com a sua volatilidade. Por exemplo, uma das unidades de extracção separa o benzeno e tolueno dos xilenos e aromáticos mais pesados. Além da destilação estão ainda representados na Fig. 1a outros processos de separação, como a separação líquido-vapor, a extracção líquido-líquido e a cristalização.

O projecto e o funcionamento de processos como o representado na Fig. 1a deve muito à termodinâmica química. Para esse fim a termodinâmica utiliza os dados termodinâmicos dos componentes puros (e suas misturas) envolvidos no processo, assim como muitos métodos de correlação e modelos termodinâmicos necessários para descrever o equilíbrio termodinâmico

^a Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa, Portugal.



b)

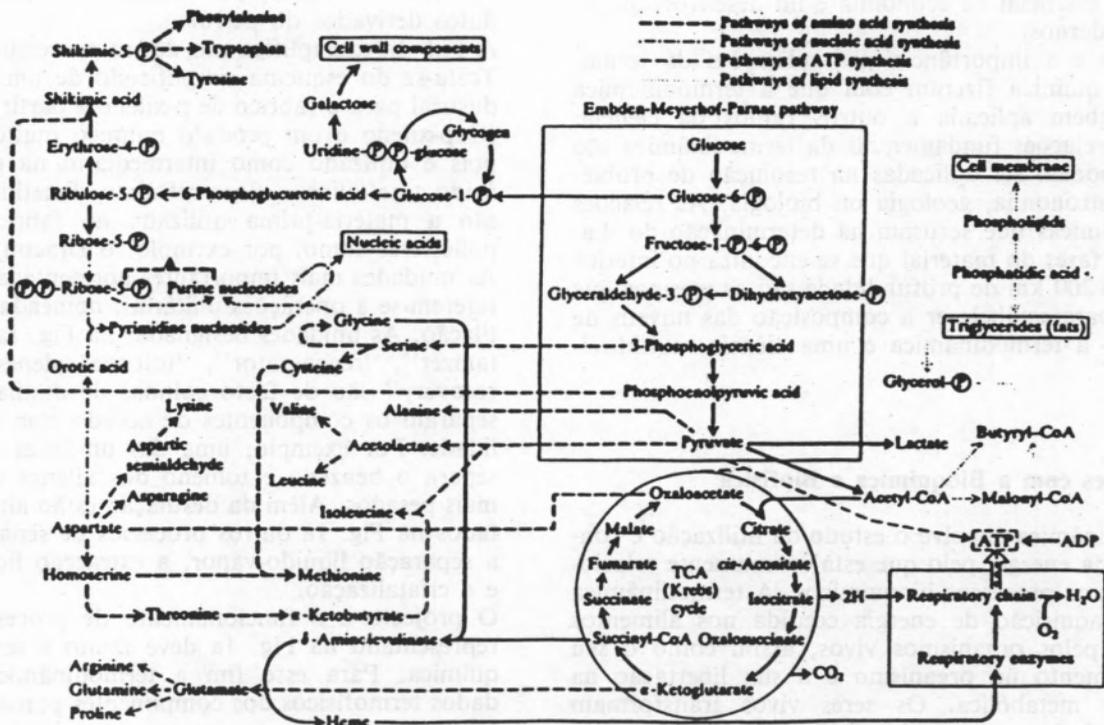


FIGURA 1

Exemplos de: a) Processo químico — produção do p-xileno [C.J. King, «Separation Processes», 1971, McGraw-Hill]
 b) Processo bioquímico — vias metabólicas na bactéria E. Coli [J.E. Bailey, D.F. Ollis, «Biochemical Engineering Fundamentals», 1986, McGraw-Hill]

das diversas fases presentes. Nos processos químicos tradicionais sabem-se as propriedades termofísicas dos fluidos (ou existem métodos de previsão alternativos) e são bem conhecidas as técnicas para a descrição quantitativa do equilíbrio entre as diversas fases.

A situação é bem diferente quando se estudam os processos bioquímicos em equilíbrio. A Fig. 1b mostra um diagrama simplificado dos elementos principais do metabolismo da bactéria *Escherichia coli*. (O metabolismo é o conjunto das reacções químicas que ocorrem numa célula).

As leis básicas e as relações termodinâmicas que são utilizadas para descrever os processos químicos (Fig. 1a) são as mesmas que as utilizadas na descrição dos processos bioquímicos (Fig. 1b). Contudo, nestes últimos, é bem mais limitada a existência de dados termodinâmicos referentes a compostos biológicos, sendo praticamente inexistentes os métodos de previsão e os modelos termodinâmicos aplicados às substâncias de interesse em bioquímica.

A Tabela 1 mostra as principais características que diferenciam os sistemas químicos dos sistemas bioquímicos. Contrariamente ao que acontece nos sistemas químicos os quais envolvem moléculas relativamente simples (esta simplicidade é, no entanto, relativa pois poderão estar envolvidas moléculas tais como a piridina — C_5H_5N — ou a quinolina — C_9H_7N — que até há bem pouco tempo eram exemplos de moléculas complexas...), os sistemas bioquímicos são caracterizados por uma grande complexidade molecular, sendo frequente encontrar moléculas de peso molecular muito elevado.

TABELA 1
Principais características dos sistemas químicos e dos sistemas bioquímicos

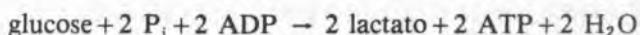
Sistemas químicos	Sistemas bioquímicos
moléculas "simples"	grande complexidade molecular
existência de dados termofísicos e métodos de previsão/correlação	poucos dados termofísicos
moléculas de P.M. baixo ou intermédio	moléculas de P.M. elevado (Ex.: Miosina — 500 000)
fases bem definidas	emulsões
energia "térmica" (Ex.: petróleo)	energia "química" (Ex.: ATP)

Contudo, os balanços de massa e energia e os princípios termodinâmicos que são utilizados frequentemente na análise dos processos químicos, aplicam-se igualmente aos sistemas bioquímicos. Uma célula pode ser considerada como um reactor químico ao qual se aplicam os usuais balanços de energia e regras da estequiometria.

4. Termodinâmica bioquímica

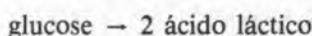
Um exemplo da aplicação de um resultado termodinâmico a um bioprocessos é dado pelo mecanismo de cisão duma molécula de glucose em duas moléculas de ácido láctico, um tipo de fermentação conhecido como glicólise. Este processo faz parte do mecanismo de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), o qual envolve dez reacções catalisadas por enzimas e que está representado na Fig. 1b. Na glicólise, a formação do lactato efectua-se através de um mecanismo em que participam o fosfato, assim como o di- e o trifosfato de adenosina

(ADP e ATP, respectivamente), de acordo com a reacção global.



Para esta reacção a variação da energia de Gibbs padrão é $\Delta G^{01} = -135.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (o estado padrão refere-se à reacção em que reagentes e produtos estão com uma concentração igual a 1 molar, a 25 °C e a pH = 7).

Por outro lado, para a reacção correspondente à fermentação anaeróbica em que uma molécula de glucose ($C_6H_{12}O_6$) origina duas moléculas de ácido láctico ($C_3H_6O_3$),



a variação da energia de Gibbs padrão é $\Delta G^{01} = -196.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Trata-se de uma reacção espontânea, uma vez que se efectua com uma diminuição da energia de Gibbs.

Comparando estas duas equações compreende-se que nas células uma grande parte da perda da energia de Gibbs, que ocorre quando a glucose origina o lactato, é conservada sob a forma de ATP. De facto, há um total de 61 kJ (ou 30.5 kJ por cada mole de ATP formado) que são conservados, o que corresponde a uma eficiência de cerca de 31% [$61/196.6 \times 100\% = 31\%$]. A termodinâmica permite explicar, assim, que a principal razão pela qual as células processam as moléculas de glucose (provenientes dos alimentos, por exemplo) é para formarem ATP a partir de ADP e do fosfato. O ATP assim formado conserva uma grande parte da energia contida na molécula original.

As moléculas de ATP funcionam por isso como "reservatórios" de energia química, podendo transferir essa energia através da doação dos seus grupos terminais fosfato de "alta energia". (Esta "alta energia" não se refere à energia da ligação covalente entre os átomos de fósforo e os átomos de oxigénio ou azoto, mas deve interpretar-se como sendo uma energia não localizada na ligação química, reflectindo o conteúdo energético relativo entre os reagentes e os produtos).

Logo que são formadas, as moléculas de ADP e de fosfato são estabilizadas por híbridos de ressonância. Tal não acontece com a molécula de ATP, cuja parte linear polifosfatada a pH = 7, tem quatro cargas negativas perto uma das outras que se repelem fortemente. Quando a ligação fosfato terminal é hidrolizada, liberta-se parte desta tensão electrostática.

O ATP é, assim, o meio através do qual as células armazenam temporariamente a energia obtida a partir dos alimentos (ou da luz solar), para utilização posterior tal como na síntese de biopolímeros, transporte de materiais através de membranas, ou na contracção de músculos. É esta conversão directa de energia química em trabalho mecânico, sem a utilização de intermediários, tais como a electricidade ou o vapor, que é característica única dos seres vivos.

5. Conclusões

São muito vastas as perspectivas de aplicação da termodinâmica aos sistemas biológicos.

Uma vez que os bioprocessos envolvem frequentemente as emulsões, isto é, fluidos parcialmente ordenados nos

quais dois líquidos imiscíveis constituem as fases dispersa e contínua, é necessário desenvolverem-se modelos termodinâmicos que permitam descrever os vários diagramas de fase que ocorrem nos sistemas que formam as emulsões. Existem actualmente alguns desses modelos, baseados em diferentes representações das emulsões, mas infelizmente envolvem um grande número de parâmetros (alguns de significado físico duvidoso) e, mesmo assim, apenas conseguem dar uma representação qualitativa ou semi-quantitativa dos diagramas de fases.

Uma outra área onde a termodinâmica pode dar informação importante é no estabelecimento da estrutura das proteínas. Usando sobretudo técnicas de simulação, é possível estudar qual a configuração geométrica mais provável da molécula de uma proteína. Este problema é de grande importância, pois a configuração assumida por uma proteína (isto é, aquela que minimiza a energia de Gibbs da molécula) determina quais as suas propriedades, havendo uma relação directa entre a estrutura de uma proteína e a sua função. A termodinâmica pode utilizar-se também na determinação das condições onde pode ocorrer o enrolamento das proteínas (recorrendo à estimativa da variação da energia de Gibbs).

De realçar também o contributo que a termodinâmica pode vir a dar em biotecnologia, em áreas tão diversas como, por exemplo, a produção de produtos químicos e farmacêuticos, a produção de alimentos, o tratamento de efluentes e a engenharia biomédica.

Para se passar da fase laboratorial para a fase de produção industrial tem que se dispor de uma grande variedade de propriedades termodinâmicas que, em muitos casos, ainda não existem, impedindo que se faça um projecto correcto tal como é exigido em engenharia. Para solucionar este problema é necessário que se estabeleça um banco de dados de propriedades termodinâmicas de compostos biológicos e suas misturas, tal como existe para os fluidos mais importantes para a indústria química. Estes dados termodinâmicos (ou métodos de estimativa adequados) são essenciais pois são largamente utilizados em simuladores de processo no projecto e optimização de unidades industriais.

Para o correcto estabelecimento de um banco de dados

de propriedades termodinâmicas de compostos biológicos e de soluções biológicas (principalmente aquosas), é preciso, em primeiro lugar, identificar quais as propriedades termodinâmicas de maior importância (dados de equilíbrio de fases, propriedades interfaciais e coloidais, coeficientes de difusão, viscosidades, densidade, entalpia, etc.).

Em seguida, essas medidas devem efectuar-se em compostos modelo (soluções aquosas de ribonuclease, hemoglobina, lisozima, cafeína, etc.), sendo compostos seleccionados de acordo com a facilidade da sua obtenção na pureza conveniente, a sua importância bioquímica, a natureza da sua estrutura molecular e, sobretudo, a ausência de problemas de caracterização e estabilidade.

Com a informação assim recolhida é necessário desenvolver métodos de correlação e identificar os modelos teóricos mais promissores para posterior aplicação às misturas de interesse para a biotecnologia. Dentro dos modelos de que a termodinâmica dispõe, são de destacar a termodinâmica contínua e a simulação por computador. Estas técnicas teóricas são potencialmente muito úteis no desenvolvimento de modelos de previsão do comportamento termodinâmico de sistemas fluidos biológicos, os quais são necessários para o projecto e optimização dos bioprocessos.

Uma outra (importante) área de aplicação da termodinâmica é na resolução de problemas de separação, nomeadamente na recuperação de produtos de fermentação utilizando solventes (líquidos ou supercríticos). A aplicação da extracção supercrítica é particularmente promissora na recuperação de compostos biológicos, uma vez que todo o processo de extracção pode ser efectuado a temperaturas próximas da ambiente com solventes não tóxicos (como o CO_2), sendo minimizados os resíduos de solvente devido à alta volatilidade dos solventes normalmente utilizados.

Pode concluir-se, que é de esperar que num futuro relativamente próximo haja um grande desenvolvimento da termodinâmica bioquímica, tanto do ponto de vista teórico como do experimental. São de esperar grandes avanços deste ramo da termodinâmica, sendo porém essencial que se desenvolva uma colaboração multidisciplinar e cooperativa.

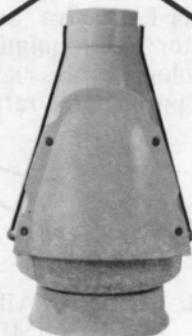
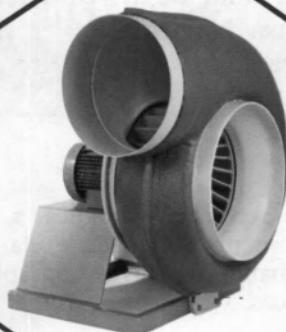
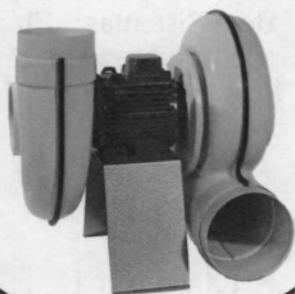
ventiladores centrifugos

PARA FLUIDOS CORROSIVOS

- Corpo e turbina em PVC/PPH
- Motor trifásico blindado IP 55
- Especialmente concebido para movimentação de fluidos com características corrosivas.

- Aplicação:

- indústria química
- indústria farmacêutica
- petroquímica
- laboratórios químicos
- etc.



com motor eléctrico **EFACEC**



EFACEC, Empresa Fabril de Máquinas Eléctricas, S.A.

Capital Social 1 500 000 contos

CRC Porto — n.º 13 298

Contribuinte n.º 500 091 480

C. A. E. 383 100

Divisão VENTILADORES

NORTE: Av. Eng.º Frederico Ulrich — Apartado 31 — Guardéiras — 4470 MAIA
Tel. 9482210 — Telex 25491 EFAMA P

SUL: R. Rodrigo da Fonseca, 76 - 3.º — 1200 LISBOA
Tels. 530161-563351 — Telex 12124 EFALIS P

«Electrometalurgia das Soluções Aquosas»

(Princípios Fundamentais)

(Os Processos Electrometalúrgicos interpretados segundo as suas bases electroquímicas.)

780 págs. 195 figs. 440 Refs.

Principais Capítulos — Prefácios em português e inglês — Factores que influenciam o consumo específico de energia. Elementos de electrocristalização. Elementos de Dinâmica dos Sistemas. Electroquímica dos Sulfuretos. Electrometalúrgica da Electrorefinação e da Electroextração do Cobre, do Ouro, da Prata, do Zinco e do Estanho.

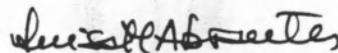
Autor: Isabel Maria Meleças Gago

Editor: Instituto Nacional de Investigação Científica

Distribuidor: Imprensa Nacional

5 - Rua dom Francisco Manuel de Melo — 1000 Lisboa

Fruto do seu muito saber e experiência didática, a autora, oferece-nos um inestimável trabalho, desenvolvendo com profundidade e clareza os conceitos fundamentais de Ciência Electroquímica, tornando-os «vivos» na aplicabilidade concreta aos sistemas e fenómenos electrometalúrgicos.



L.M. ABRANTES
PROF. ASSOCIADA F.C. Lx.

Saudamos com imensa gratidão o presente livro, obra que se afigura imprescindível para todos os que se dedicam e preocupam com a Metalurgia Extractiva. Suportados por excelente e cuidadoso tratamento fundamental, o reactor electroquímico ganha dimensão, a unidade electrometalúrgica corporiza-se, a Tecnologia processual torna-se clara e a realidade nacional é contemplada com sistemático pormenor e rara lucidez.



C.M. COELHO ABRANTES
ENG. QUÍMICO
DPC — QUIMIGAL, E.P.

Um Curso Prático de Cinética Química

1. Estudo condutimétrico e espectrofotométrico comparativo da reacção de metanólise do *t*-BuI *

Filomena E.L. Martins ^a
Raquel M.C. Gonçalves ^a

O primeiro objectivo geral do ensino da Cinética Química num curso universitário é o de habilitar os alunos à determinação de velocidades específicas de sistemas reaccionais concretos; o último, de os tornar aptos a propor mecanismos que descrevam eficazmente o comportamento cinético dos sistemas.

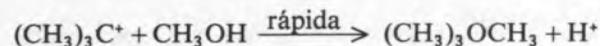
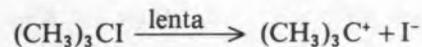
Aulas práticas, de conteúdo criteriosamente seleccionado, constituem o suporte para a concretização destes objectivos. Nesse sentido, parece-nos importante familiarizar os alunos com vários tipos de reacções, processando-se em diferentes meios e cujas evoluções cinéticas possam ser acompanhadas por diversas vias.

A obtenção de valores de velocidade específica para um sistema reaccional determinado, em igualdade de condições experimentais (concentração, temperatura, pressão, etc.), utilizando mais de um método e de uma técnica, permite, além da satisfação do primeiro objectivo geral, proceder a uma análise comparativa dos resultados e avaliar a relevância dos métodos e técnicas para o sistema particular em estudo.

Reacções escolhidas para este fim devem ter um mecanismo reaccional suficientemente bem esclarecido, os reagentes devem existir comercialmente, a preço módico com um grau de pureza elevado (ou serem facilmente purificáveis) e o apetrechamento laboratorial indispensável à obtenção dos resultados cinéticos deve ser de uso comum.

De acordo com os requisitos enunciados, apresenta-se uma proposta de aula prática que consiste no estudo condutimétrico e espectrofotométrico comparativo da reacção de metanólise do 2-iodo-2-metilpropano (iodeto de butilo terciário: *t*-BuI) (1).

Esta reacção, e de um modo geral qualquer reacção dos halogenetos de alquilo terciário em água e em solventes hidroxílicos de elevada constante dieléctrica, é exemplo típico de comportamento S_N1 e pode ser descrita por um mecanismo do tipo:



para o qual a velocidade é dada por:

$$v = -\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CI}]}{dt} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CI}] = k [\text{HI}]$$

A correspondente velocidade específica, *k*, pode ser determinada, com facilidade, a partir de medidas de concentração (ou de uma propriedade com ela relacionada) do reagente e/ou do produto.

A implementação desta proposta de aula pressupõe a definição de conteúdos programáticos, de objectivos específicos e de uma distribuição horária conveniente; implica, ainda, a apresentação de uma estratégia, sob a forma de um protocolo orientador para o aluno, e o levantamento dos recursos de material, equipamento e reagentes necessários. Estes aspectos, bem como a aplicação a um caso concreto, serão em seguida enumerados.

1. CONTEÚDOS PROGRAMÁTICOS

— Lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem.

— Métodos de intervalo de tempo constante para reacções irreversíveis de 1.^a ordem. (Método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne) (2).

— Mecanismo das reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário (1-3).

2. OBJECTIVOS ESPECÍFICOS

— Opera as técnicas condutimétrica e espectrofotométrica para fins cinéticos e de identificação.

— Calcula velocidades específicas da metanólise do *t*-BuI, utilizando a lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem e os métodos de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne. Usa análise de regressão linear.

— Avalia a relevância dos métodos e técnicas utilizados na determinação de velocidades específicas para a reacção em estudo.

3. DURAÇÃO PREVISTA

— Introdução teórica: 2 h.

Introdução e revisão de conceitos, métodos e técnicas envolvidas na determinação experimental e no cálculo da velocidade específica. Algumas considerações sobre o mecanismo das reacções de solvólise de halogenetos de alquilo terciário e sobre a aplicação das técnicas condutimétrica e espectrofotométrica à reacção em estudo (4,5).

— Execução experimental

Utilização da técnica condutimétrica: 4 h.

Utilização da técnica espectrofotométrica: 4 h.

— Discussão dos resultados: 2 h.

* Este artigo resume parte do relatório da prova de Aptidão Pedagógica de Filomena E.L. Martins, realizado em 88/3/18, na Faculdade de Ciências de Lisboa, ao abrigo do Estatuto da Carreira Docente Universitária.

^a CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.

4. PROTOCOLO ORIENTADOR

1. **Título:** ESTUDO CONDUTIMÉTRICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REACÇÃO DE METANÓLISE DO *t*-BuI

2. **Objectivos:** Determinação da velocidade específica da metanólise do *t*-BuI, por condutimetria e espectrofotometria e por aplicação directa da lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem e métodos de intervalo de tempo constante.

3. **Condições experimentais:** [*t*-BuI] = 0,01 mol dm⁻³; solvente = metanol; T = 40,0 °C.

4. **Realização experimental:**

Parte I — Condutimetria

Coloque o termóstato à temperatura requerida, assegurando que as oscilações de temperatura não sejam superiores a 0,05 °C. Encha um balão de 50 cm³ com o solvente e coloque-o a termostatar durante cerca de 15 minutos, juntamente com uma célula de condutividade, previamente coberta com folha de alumínio para se evitar o posterior contacto da solução reaccional com a luz. Adicione ao balão, rapidamente, a quantidade de *t*-BuI necessária para obter a solução na concentração desejada. Inicie a contagem do tempo a meio da adição. Agite vigorosamente e transfira a solução, assim preparada, para a célula de condutividade (evite o contacto com o ar). Rolhe bem a célula.

Aguarde que se estabeleça o equilíbrio térmico (alguns minutos) e inicie as leituras de condutância, em intervalos regulares de 30 s.

Verifique, periodicamente, a temperatura do banho. Siga a reacção até perto do patamar.

Após o termo do ensaio, lave a célula de condutividade, passando-a 3 ou 4 vezes por etanol e, finalmente, pelo solvente utilizado.

Repita o ensaio.

Parte II — Espectrofotometria

Regule o termóstato do espectrofotómetro para a temperatura requerida.

a) Identificação

Prepare soluções 0,01 mol dm⁻³ de *t*-BuI, KI, I₂ e KI e I₂ em metanol. Trace os espectros das soluções entre 200 e 600 nm. Para isso, transfira, rapidamente, cerca de 2 cm³ de cada uma das soluções para a célula de absorção. Tape a célula, cubra a tampa com parafilme e introduza-a no compartimento do espectrofotómetro. Use o solvente como branco.

Identifique o pico característico do *t*-BuI.

b) Reacção

Siga a reacção de metanólise do *t*-BuI por medidas de absorvância ao comprimento de onda a que corresponde o pico de máxima absorção deste composto, até que os valores se apresentem aproximadamente constantes.

Repita o ensaio depois de lavar a célula várias vezes com etanol, secá-la e passá-la pelo solvente a utilizar.

c) Curva de calibração

Verifique que o comprimento de onda do pico característico do *t*-BuI é praticamente independente da temperatura, na gama [0-40 °C].

Prepare 200 cm³ de uma solução 0,01 mol dm⁻³ de *t*-BuI em MeOH. Conserve-a em gelo. A partir dela, prepare, em balões de 50 cm³, várias soluções de

acordo com os seguintes factores de diluição: 1:4, 2:3, 1:1, 3:2, 4:1, e 1:10. Utilize metanol previamente arrefecido.

Determine as absorvâncias correspondentes a cada uma destas soluções ao comprimento de onda de identificação.

5. **Análise dos resultados:**

Parte I

1 — Represente graficamente a condutância, G_t , e $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ em função do tempo, t , G_t em função de $G_{t+\Delta t}$, depois de escolher um período de tempo constante, Δt , conveniente. Analise, criticamente, estes gráficos.

2 — Estime os valores da velocidade específica, k , e respectivos desvios padrão, σ_k , aplicando uma regressão linear simples aos pontos dos gráficos correspondentes aos dois métodos de intervalo de tempo constante. Compare os resultados obtidos.

Parte II

1 — Trace o gráfico de absorvância, A , em função de t e a curva de calibração de A em função da concentração, c . Analise o tipo de relação existente entre A e c e utilize análise de regressão linear múltipla para estimar os parâmetros ajustáveis à curva, se achar conveniente.

2 — Transforme os valores de A reaccionais em valores de c e represente graficamente $\ln c$ em função de t , se necessário.

3 — Com base na lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem, estime k e σ_k para os dois ensaios, aplicando regressão linear simples. Compare os valores obtidos.

Parte III

1 — Justifique a não exposição ao ar e à luz da solução reaccional.

2 — Apresente razões para a lavagem das células ser feita com etanol e não com água.

3 — Justifique por que a curva de calibração foi feita com as soluções a baixa temperatura.

4 — Identifique os vários picos observados nos espectros não reaccionais.

5 — Discuta, criticamente, os valores de k obtidos pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne, por um lado, e por condutimetria e espectrofotometria, por outro. Tome em consideração as características de cada método e as condições de aplicabilidade de cada técnica.

6. Bibliografia:

— K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", 3.^a ed., Harper and Row, New York, 1987.

— L. Albuquerque e R. Gonçalves, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.

— J. Robbins, "Ions in Solution", Clarendon Press, Oxford, 1972.

— D.A. Skoog and D.M. West, "Analytical Chemistry", Saunders Sunburst Series, 3.^a ed., Philadelphia, 1980.

— H.H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 1970.

— P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York, 1966.

5. RECURSOS

— Material

· células de condutividade

· células de absorção de sílica vítrea transparente

- . balões, pipetas e pompettes
- . parafilme e folha de alumínio
- Equipamento
 - . ponte de condutâncias
 - . espectrofotômetro de visível e ultra-violeta
 - . termóstato
 - . termômetro de décimas
 - . cronômetro
- Reagentes
 - . 2-iodo-2-metilpropano (*t*-BuI)
 - . metanol (% água <0,02)
 - . iodo
 - . iodeto de potássio

6. EXEMPLO

A solvólise do *t*-BuI em metanol, a 40 °C foi seguida por medidas de condutância. Nas Figuras 1 a 3 estão representadas as variações de G_t e $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ com t e G_t com $G_{t+\Delta t}$ ($\Delta t = 540$ s). Os espectros de visível e ultra-violeta, correspondentes às soluções de *t*-BuI, KI, I_2 e KI e I_2 em metanol, mostram-se na Figura 4, (a) a (d). A variação da absorvância com o tempo, a curva de calibração de A em função de c e o gráfico de $\ln c$ vs. t , para a metanólise do *t*-BuI, apresentam-se nas Figuras 5 a 7.

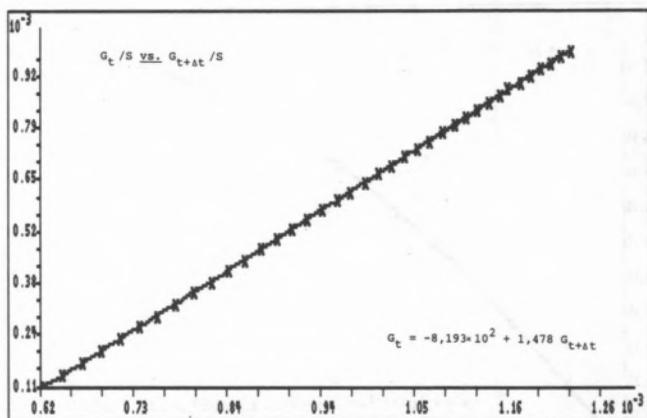


FIGURA 3
Variação de G_t com $G_{t+\Delta t}$ para metanólise do *t*-BuI, a 40 °C (Método de Kezdy-Swinbourne)

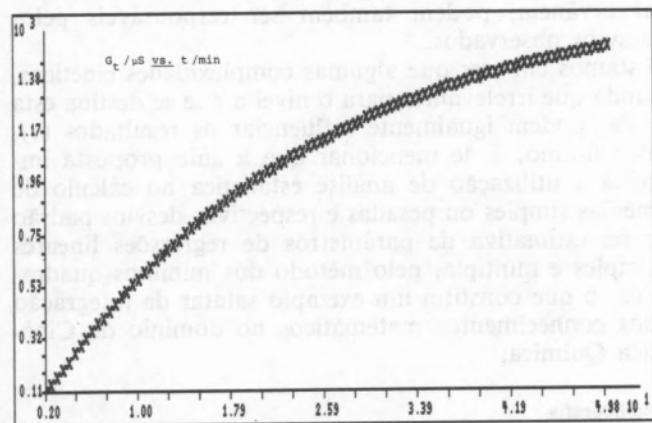


FIGURA 1
Variação de G_t com t para a metanólise do *t*-BuI, a 40 °C

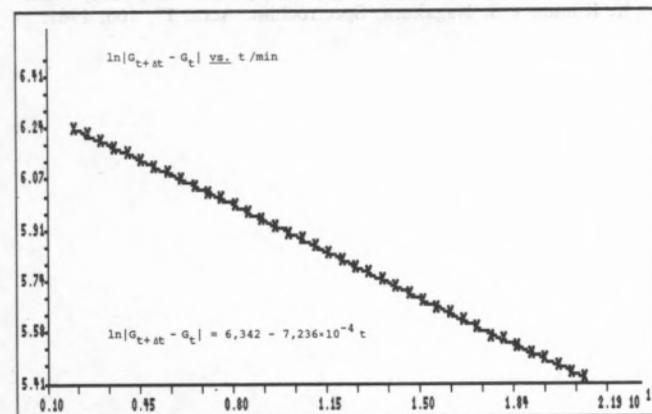


FIGURA 2
Variação de $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ com t para a metanólise do *t*-BuI, a 40 °C (Método de Guggenheim)

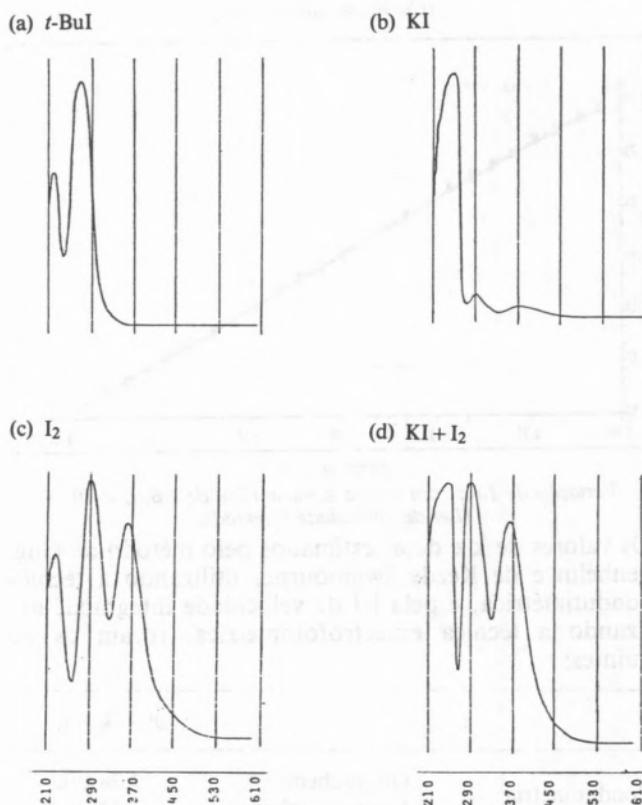


FIGURA 4
Espectros de absorção em metanol

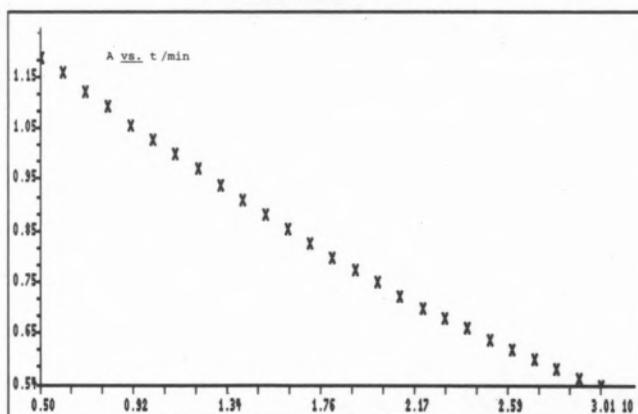


FIGURA 5
Variação de A com t para a metanólise de *t*-BuI, a 40 °C

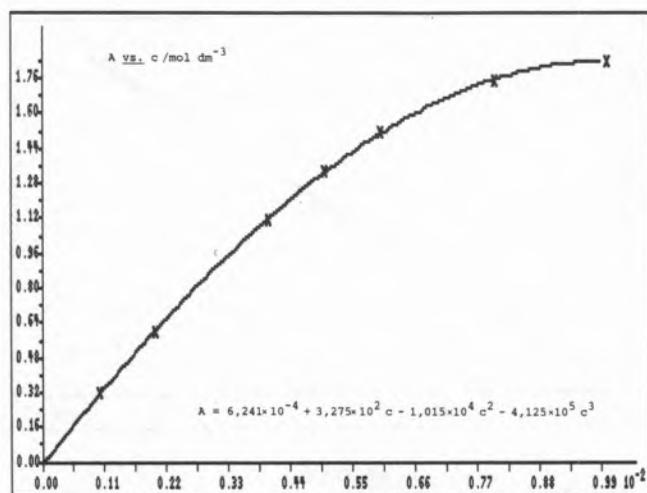


FIGURA 6
Variação de A com c para a metanólise de t -BuI, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Curva de calibração)

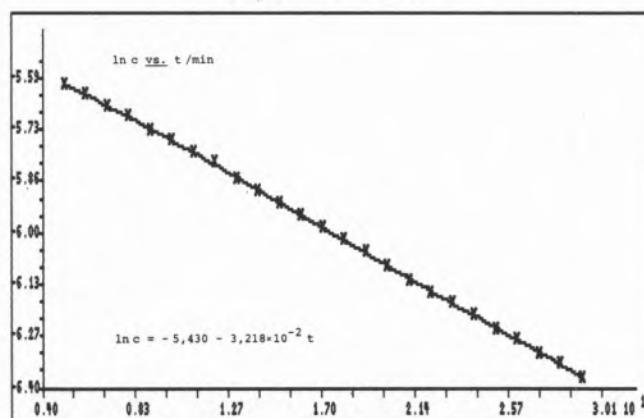


FIGURA 7
Variação de $\ln c$ com t para a metanólise de t -BuI, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Lei de velocidade integrada)

Os valores de k e de σ_k estimados pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne, utilizando a técnica condutimétrica, e pela lei de velocidade integrada, utilizando a técnica espectrofotométrica, foram os seguintes:

		$10^4 \times (k \pm \sigma_k) / \text{s}^{-1}$
Condutimetria	Guggenheim	$7,24 \pm 0,02$
	Kezdy-Swinbourne	$7,23 \pm 0,02$
Espectrofotometria		$5,36 \pm 0,02$

7. ALGUNS COMENTÁRIOS

O estudo prático proposto permite, de acordo com as hipóteses metodológicas implícitas, obter a mesma informação por vias independentes: a velocidade específica reaccional, quer seguindo a evolução do reagente, t -BuI, por espectrofotometria e por utilização da lei de velocidade integrada, após calibração se necessária, quer seguindo o comportamento do produto da reacção, HI, por condutimetria e por utilização de dois métodos de intervalo de tempo constante. Uma terceira via é ainda sugerível: a determinação de k recorrendo a medidas titulimétricas do ácido iodídrico formado. Discrepâncias nos valores de k obtidos pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne devem ser muito pequenas, uma vez que ambos se baseiam no mesmo conjunto de pressupostos; é apenas de referir que o segundo método é mais expedito e confere maior peso aos pontos experimentais obtidos na primeira parte da reacção. Por outro lado, diferenças com significado estatístico entre os valores de velocidade específica determinados por via condutimétrica e por via espectrofotométrica são admissíveis, uma vez que foi aceite sem confirmação, por exemplo, a linearidade condutância da solução — concentração de HI; além disso, outros factores tais como o controlo da temperatura, com frequência deficiente em termóstatos de circulação, e que afectariam, neste caso, os valores de absorvância, podem também ser responsáveis pelos desvios observados.

Estamos em crer que algumas complexidades cinéticas, ainda que irrelevantes para o nível a que se destina esta aula, podem igualmente influenciar os resultados (1). Por último, é de mencionar que a aula proposta implica a utilização de análise estatística no cálculo de médias simples ou pesadas e respectivos desvios padrão e na estimativa de parâmetros de regressões lineares simples e múltipla, pelo método dos mínimos quadrados, o que constitui um exemplo salutar da integração dos conhecimentos matemáticos no domínio da Cinética Química.

Bibliografia

1. F.E.L. Martins, relatório da prova de Aptidão Pedagógica, Lisboa, 1988.
2. L. Albuquerque e R. Gonçalves, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.
3. M.J. Blandamer, J.M.W. Scott e R.E. Robertson, Prog. Phys. Org. Chem., **15**, 149, 1985.
4. J. Biordi e E.A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 4291, 1962.
5. K. Kimura e S. Nagakura, Spectrochim. Acta, **17**, 166, 1961.

pH — significado e utilização

M.F. Camões^a
L.M. Abrantes^a

A actividade protónica em solução, a_{H^+} , parâmetro indicador da acidez do meio, assume reconhecido interesse em Química. A sua medida e controlo são prática essencial nos mais diversos processos e sistemas que afectam o quotidiano, nomeadamente na Fisiologia, Produção Industrial de bens, Protecção de materiais e Conservação de eco-sistemas.

Assim, a função dessa grandeza

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (1)$$

introduzida por Sørensen [1], com o objectivo de expressar mais comodamente a sua valoração, constitui matéria de ensino corrente.

Independentemente do rigor requerido na apresentação do tema — vulgar aproximação $c_{H^+} \approx a_{H^+}$ — consequência do grau ou nível de aprendizagem, o ensino tradicional não contempla aspectos relevantes para o domínio eficaz do conceito, cingindo-se à formulação expressa por (1) e à execução de alguns exercícios elementares.

Recorrendo a questões simples e directas pretende-se, neste trabalho, focar a necessidade de, além da introdução conceptual, realçar alguns pontos usualmente omissos na exposição da matéria.

1.ª Questão: Entre que valores varia o pH?

Normalmente, esta simples pergunta colhe um de dois tipos de resposta.

i) De 0 a 14:

Obviamente incorrecta, traduzindo reacção despreocupada e pronta, subconscientemente fundada no conhecimento básico do produto iónico da água ser $1,008 \times 10^{-14}$ ($T=298$ K) e consequente condição de neutralidade

$$pH = pOH = 7 \quad (2)$$

ii) De $-\infty, +\infty$

Imprecisa e, logicamente, privilegiando o formalismo matemático (CD de $f(x) = -\log x$) em detrimento da realidade química-física da solução.

A resposta correcta é:

Casuisticamente o pH varia entre os limites impostos pelos valores possíveis de a_{H^+} (c_{H^+}) que dependem de Temperatura

Solvente

Soluto (limite de solubilidade, dissociação e associação iónica)

A informação poderá ser transmitida aos alunos com o auxílio duma tabela exemplificativa, apresentando vários casos concretos, por exemplo

TABELA 1

	T/K	a_{H^+}	pH
Água	313	$2,00 \times 10^{-7}$	6,70
HC (aq) 2 mol kg ⁻¹	278	2,00	-0,31
NH ₄ Cl (aq) 0,1 mol dm ⁻³	278	$7,9 \times 10^{-6}$	5,1
NaOH (aq) 8,33 mol kg ⁻¹	278	$5,9 \times 10^{-16}$	15,22

acrescentando-se que, em solução aquosa a 298 K a gama usual de valores de pH varia entre -2 e 16 [2].

2.ª Questão: É indiferente calcular o pH em diferentes escalas de actividade (concentração)?

A pergunta pode ser colocada recorrendo à Tabela 1 onde aparecem concentrações molar e molal e, naturalmente a resposta será negativa. Mas levantar o problema obviará a passar despercebida uma situação que, futuramente, pode implicar comparações descabidas entre pH calculado de soluções eventualmente expressas em escalas de actividade diversas. Com efeito, assumindo uma solução binária, com concentração m mol kg⁻¹ solvente $> c$ mol dm⁻³ solução, as actividades relacionam-se através da densidade da solução, ρ , por

$$\rho a_m = a_c \quad (3)$$

como facilmente resulta da relação entre os coeficientes de actividade molal, γ e molar, Y [3]

$$\gamma = \frac{c/c^0}{\rho m/m^0} Y \quad (4)$$

com $c^0 = 1$ mol dm⁻³, $m^0 = 1$ mol kg⁻¹, e das conhecidas expressões

$$a_c = Y \frac{c}{c^0} \quad \text{ou} \quad a_m = \gamma \frac{m}{m^0} \quad (5)$$

(Analogamente, será válido $\rho m = c$).

Assim,

$$pH_m = pH_c + \log \rho, \quad (6)$$

demonstrando a diferença de pH calculados nas duas escalas.

Para soluções aquosas $\log \rho$ toma os valores da Tabela 2.

Em termos práticos a diferença atribuída a $\log \rho$ pode desprezar-se apenas até à temperatura de ≈ 25 °C, i.e.

^a CECUL, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

$pH_m = pH_c$, o que constitui uma informação de utilidade prática.

TABELA 2

T/°C	(Água)	log ϵ
0	0,99987	$-5,65 \times 10^{-5}$
5	0,99999	$-4,34 \times 10^{-6}$
10	0,99973	$-1,17 \times 10^{-4}$
20	0,99823	$-7,69 \times 10^{-4}$
25	0,99707	$-1,27 \times 10^{-3}$
30	0,99567	$-2,88 \times 10^{-3}$
40	0,9225	$-3,83 \times 10^{-3}$

Deve ainda observar-se que, por razões relativas à dependência do volume de p e T, se aconselha o uso sistemático da escala molal.

3.ª Questão: Que excitação termodinâmica tem o pH?

A pergunta terá pertinência apenas a nível do ensino superior.

Fácil é concluir que será *nula*, devido à impossibilidade de determinação das actividades individuais das espécies iónicas, neste caso, a_{H^+} .

Considerando, por simplicidade, um electrólito binário dissociado em n^+ e n^- catiões e aniões, o potencial químico μ da espécie catiónica é

$$\mu_+ = \left(\frac{\partial G}{\partial n^+} \right)_{T,p,n^-}, \quad (7)$$

onde G é a energia livre da solução. A condição de electroneutralidade da solução impede que possa variar n^+ sem ocorrer, simultaneamente, a variação de n^- . Assim, torna-se impraticável obter μ_+ e, conseqüentemente, a_+ .

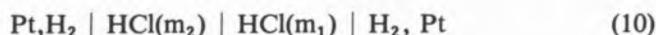
$$\mu = \mu_0 + RT \ln a, \quad (8)$$

surgindo a necessidade de introduzir o conceito de coeficiente médio de actividade iónica

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/p+q} \quad (9)$$

para um electrólito $A_p B_q$.

Note-se, no entanto, que as actividades iónicas individuais podem ser estimadas da f.e.m. de uma célula de concentração com transferência



$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(1)} + \epsilon}{a_{H^+(2)} + \epsilon} \quad (11)$$

recorrendo a um método iterativo de cálculo [4].

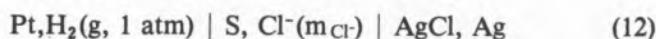
Este processo apresenta óbvias restrições, pelo que não é de prática aconselhável, obrigando ao recurso a uma *Definição Operacional* baseada numa *escala convencional de pH*.

A adopção duma escala adequada, para Soluções Aquosas, implica ter:

i) *Soluções Tampão de Referência, S, definindo uma Escala Padrão de Referência, pH(S)*.

Os pH(S) são escolhidos de modo a serem a melhor aproximação de $-\log a_{H^+}$ da solução.

Para o efeito recorre-se a medidas de f.e.m., E, para diversas concentrações de $Cl^-(m_{Cl^-})$ de células sem junção líquida,



$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{F} \log (a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \frac{m_{Cl^-}}{m^\circ}) \quad (13)$$

onde E° é o potencial padrão do electrodo de referência $Ag, AgCl$, garantindo que a força iónica $I \leq 0,1$. Após extrapolação para $m_{Cl^-} = 0$, e calculando γ_{Cl^-} via convenção de Bates-Guggenheim [5], determina-se com o menor erro possível, $pa_{H^+} = -\log a_{H^+}$ que se identifica com o pH da solução padrão, $pH(S)$.

ii) *Meio de relacionar o pH duma solução X, pH(X) com o pH(S)*.

Será obtido pela diferença dos valores de f.e.m., E, duma célula do tipo



ou electrodo de vidro

quando se usa uma solução S e X respectivamente. Virá, então

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_X - E_S}{2,303 RT} F + \frac{\epsilon_X - \epsilon_S}{2,303 RT} F \quad (15)$$

onde ϵ_X e ϵ_S são os potenciais de junção líquida.

Se X e S forem razoavelmente similares, o último termo é desprezável, definindo-se o pH da solução X, por

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_X - E_S}{2,303 RT} \quad (16)$$

A Tabela 3 apresenta as soluções de referência, S, consideradas pelo National Bureau of Standards, USA, que têm aceitação generalizada.

Recentemente foi desenvolvida uma célula de junção líquida capilar, Figura 1, que evita o inconveniente de duas medições, E_X e E_S [6].

TABELA 3

Solução Tampão	pH(S)		
	15 °C	25 °C	37 °C
KH Tartarato (sat. 25 °C)	—	3,557	3,548
KH2 Citrato (m=0,05)	3,802	3,776*	3,756
KH Ftalato (m=0,05)	3,999	4,008	4,028
KH2 PO4 (m=0,025)	6,900	6,865	6,841
Na2 HPO4 (m=0,025)*	6,900	6,865	6,841
KH2 PO4 (m=0,008695)	7,448	7,413	7,385
Na2 HPO4 (m=0,03043)*	7,448	7,413	7,385
Na2 B4O7 (m=0,01)	9,276	9,180	9,088
Na HCO3 (m=0,025)	10,118	10,012	9,910
Na2 CO3 (m=0,025)*	10,118	10,012	9,910

* 3,773 valor corrigido, resultado de investigação recente de M.F. Camões.

4.ª Questão: Como determinar o pH em solventes não aquosos ou mistos?

A situação ideal seria ter uma única escala de pH, permitindo a comparação directa em diferentes meios. A realidade mostra ser impraticável reter os padrões aquosos (Tabela 3) face a

— Problemas de junção líquida

— Actividade do protão depender do solvente, $\gamma_s = \gamma_{H_2O} / \gamma_t$, onde s designa o solvente e γ_t o coeficiente de actividade entre os dois estados padrão

— coeficiente de transferência de actividade [5].
De modo que,

$$\text{pH}_{\text{medido}} = \text{pH}_{\text{real}} + \epsilon_j - \log \gamma_t, \quad (17)$$

onde ϵ_j traduz a diferença entre os potenciais de junção para o solvente e água.

Assim, a única solução consiste em estabelecer *Escala Operacionais para cada caso Individual*, baseadas em padrões específicos conforme o solvente. Tal facto só permite a comparação de acidez no mesmo meio.

Deve fazer-se notar que se registam dificuldades experimentais intrínsecas à medição nos solventes não aquosos, nomeadamente resistência das soluções e elevados potenciais de junção.

5.^a Questão: Qual das duas seguintes soluções aquosas é mais ácida, (T = 25 °C)?

Solução I: HCl, 0,100 mol kg⁻¹

Solução II: HC₂H₃O₂, pH = 2,881

Surge, geralmente a tendência a *determinar o pH* da solução I:

Assumindo a dissociação e obtendo o coeficiente de actividade iónico médio, para a concentração indicada

$$\gamma_{\pm} = 0,798$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,798 \times 0,100$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = 1,098$$

ou a *calcular* a_{H^+} da solução II:

$$a_{\text{H}_2} = 10^{-2,881}$$

$$a_{\text{H}^+} = 1,315 \times 10^{-3}$$

e concluir, destes resultados, que a solução I é cerca de 60 vezes mais ácida que a II

$$\left(\frac{7,98 \times 10^{-2}}{1,315 \times 10^{-3}}\right) = 60,7 \text{ ou } 2,881 - 1,098 = 1,783;$$

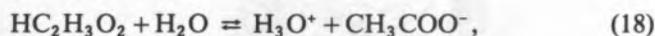
$$\text{antilog } 1,783 = 60,7$$

Note-se ainda que, no caso da aproximação com o uso de concentrações o resultado seria 70,4.

A inferência é *incorrecta* por considerar apenas a acidez livre do ácido acético que, como ácido fraco, não se encontra completamente dissociado.

Esta forma de avaliação deve ser evitada [8], por se estabelecerem relações falsas em situações de interesse prático, p. ex., no caso de interessar promover a neutralização de ambas as soluções.

Deverá calcular-se $m_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$, recorrendo à constante de dissociação [9] de



$$K_{298} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}} = \frac{\gamma_{\pm} n^2}{m-n} = 1,75 \times 10^{-5}, \quad (19)$$

onde m é a concentração inicial de ácido acético, $\gamma_{\text{ácido}} = 1$ (aproximação válida para solução diluída de espécie não carregada) e $n = n_{\text{H}^+} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$.

Como

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} n = 1,315 \times 10^{-3}, \quad (20)$$

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{(1,35 \times 10^{-3})^2}{m-n}. \quad (21)$$

Desprezando n (fraca dissociação para ácidos fracos), $m = 0,0988 \approx 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Para uma determinação mais rigorosa, pode utilizar-se um método iterativo (*), atingindo-se $n = 1,3536 \times 10^{-3}$ que, substituído em (21) conduz a $m = 0,100$.

Logo, as 2 soluções apresentam a mesma concentração formal correspondendo a igual *acidez total*. Assim, iguais volumes de qualquer delas necessitará da mesma quantidade de base forte para promover a neutralização.

Os diferentes valores iniciais para as soluções 0,1 mol kg⁻¹ HCl e 0,1 mol kg⁻¹ HC₂H₃O₂ revelam apenas uma diferente *acidez livre*. A solução ácido acético possui *acidez residual*.

6.^a Questão: Como determinar experimentalmente o pH?

Recorrendo ao processo potenciométrico convencional, anteriormente descrito e que se instituiu após desenvolvimento da célula (12) por Arned e Ehlers em 1932, ou ao processo operacional através da célula (14).

Existem outros processos de avaliar a actividade protónica [10], todos eles menos rigorosos, menos práticos, mais dispendiosos, mais demorados e de aplicação menos lata, carecendo igualmente de aproximações e convenções:

— Condutimetria, usada até 1932, baseada na determinação da condutância de soluções.

— Espectrometria, fundada na determinação do quociente entre concentrações de espécies moleculares e iónicas de constante de acidez conhecida. Com aplicação directa para pares Ácido-Base opacos, no caso de sistemas transparentes há que adicionar pequenas quantidades daqueles (designam-se então por Indicadores) de modo a não afectar significativamente o equilíbrio principal, obtendo-se o pH pela razão entre concentração de ião e molécula do indicador.

Conclusão

Através das perguntas formuladas e desenvolvimento atribuído às seguintes respostas, procurou-se fornecer material de reflexão e aprofundar o conhecimento sobre o conceito de pH.

Provavelmente, o texto induz outras questões cuja análise e interpretação pelos estudantes obrigará a envolvimento noutras áreas da ciência química, contribuindo para uma melhor e mais qualificada aprendizagem. Se tal acontecer, o objectivo que presidiu a este trabalho foi plenamente conseguido.

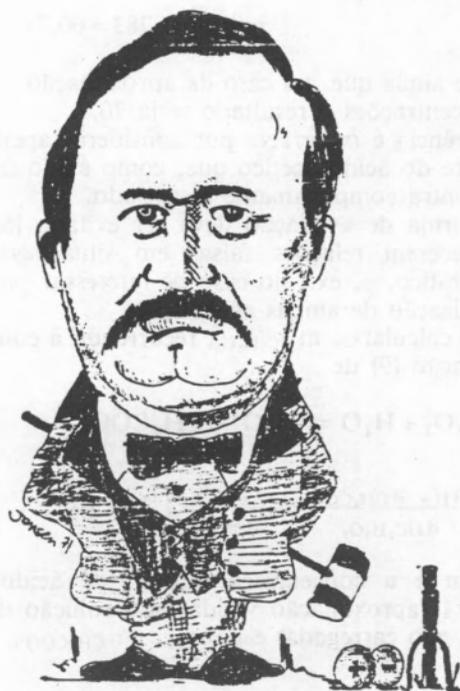
* arbitra-se n . Recorrendo à teoria de Debye-Hückel calcula-se γ_{\pm} que se substitui em (18) de modo a obter um novo n . Repete-se o processo até coincidência de resultados entre 2 valores consecutivos de cálculo.

Referências

- 1 — S.P.L. Sorensen, *Biochem. Z.*, **21**, (1909) 131.
- 2 — J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation", 2.^a ed., Ellis H. Ltd. (1986).
- 3 — M.F. Camões e L.M. Abrantes, "Método Gráfico para Correlação de Estados Padrão e de Actividade". Submetido para publicação à *Rev. Port. Quím.*
- 4 — G. Kortum, "Treatise on Electrochemistry", Elsevier Publ. Co. (1965).
- 5 — R.G. Bates, *CRC Critical Reviews of Analytical Chemistry*, **10**, (1981) 248.
- 6 — A.K. Covington, M.J. Rebelo, *Anal. Chim. Acta*, **200(1)** 245 (1987).
- 7 — P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 3rd ed., Oxford (1986).
- 8 — O.T. Zajicek, *J. Chem. Ed.*, **62(2)**, (1985), 58.
- 9 — I. Levine, "Physical Chemistry", McGraw-Hill, (1981).
- 10 — E.J. King, "Acid-Base Equilibria", em "The Int. Enc. of Phys. Chem. and Chem. Phys.", Vol. 4, Pergamon Press (1965).



John Dalton



Svante A. Arrhenius

Aplicação do método potenciométrico à determinação do ponto de equivalência no doseamento iodométrico do ião cobre (II)

Renato Gonçalves de Oliveira Lourenço^a

PLANO

— RESUMO

I — INTRODUÇÃO

1. Fundamento do método potenciométrico
2. Vantagens do método potenciométrico
3. Fundamentos
 - 3.1. da titulação potenciométrica do tiosulfato de sódio
 - 3.2. da titulação potenciométrica do ião cobre (II)

II — EXECUÇÃO

1. Material
2. Reagentes
3. Técnicas
 - 3.1. Determinação do título redox da solução de tiosulfato de sódio
 - 3.1.1. Preparação da amostra
 - 3.1.2. Titulação
 - 3.1.3. Tratamento de resultados
 - 3.1.4. Exemplo
 - 3.2. Determinação potenciométrica do ião cobre (II)
 - 3.2.1. Preparação da amostra
 - 3.2.2. Titulação
 - 3.2.3. Tratamento de resultados
 - 3.2.4. Exemplo

4. Conclusões

APÊNDICE A — Preparação de soluções

APÊNDICE B — “A instabilidade do P.E. e a sua relação com a concentração em iodetos e nitritos no titulado”

APÊNDICE C — Notas várias.

RESUMO

É apresentado um método passível de ser executado numa aula da disciplina de Química Analítica do 11.º ano de escolaridade. Tem um duplo objectivo: aplicação do método potenciométrico a um caso concreto e melhoria da técnica tradicional por eliminação do indicador.

I — INTRODUÇÃO

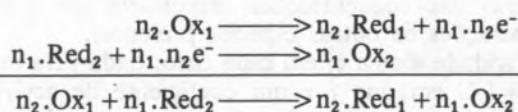
1. Fundamento do método potenciométrico

Uma titulação redox pode ser seguida por potenciometria medindo a variação da F.E.M. da semi-pilha formada pelo par redox conjugado presente no sistema,

com um eléctrodo de referência (por ex. o eléctrodo de calomelanos saturado) e um eléctrodo indicador inerte (por ex. o eléctrodo de platina).

A propriedade da solução que é medida é a razão [forma oxidada]/[forma reduzida], razão essa que varia ao longo da titulação.

Teoricamente, o potencial da semi-pilha em que intervém a solução a titular pode ser calculado, no caso de uma reacção genérica



na qual se titula uma solução de Red₂ com outra de Ox₁. Podemos considerar no geral três fases na variação da F.E.M. do sistema, descritas por três expressões diferentes:

No início da titulação possuímos no titulado a espécie Red₂ em grande concentração, podendo também existir uma pequena quantidade da forma Ox₂. O potencial do semi-elemento é dado pela equação:

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,0591}{n_2} \cdot \text{Log} [\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$$

(NOTA: Ox = forma oxidada e Red = forma reduzida)

À medida que se adiciona ao sistema a espécie Ox₁, o seu único efeito será aumentar a razão [Ox₂]/[Red₂], uma vez que reagirá com Red₂ presente em excesso, originando como produtos Ox₂ e Red₁. O potencial será pois definido pela mesma expressão, uma vez que não existe o par Ox₁/Red₁, porque Ox₁ é imediatamente consumido.

No P.E. temos presentes, por definição, quantidades equivalentes de Ox₁ e de Red₂; como consequência existem as quatro espécies e o potencial redox será dado pela soma dos potenciais individuais de cada um dos pares:

$$E_{\text{P.E.}} = E_1 + E_2 = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0,0591}{n_1 + n_2} \cdot \text{Log} \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$$

^a Ex-aluno da Escola Secundária da Rainha Dona Leonor; Actual aluno da Faculdade de Farmácia da Universidade Clássica de Lisboa, Av. D. Diogo da Cunha, n.º 20, 3.º C, Esq. Sul, Alvalade, 1700 Lisboa, Telef. 80 58 95.

Como, nesse ponto $[Ox_1]/[Red_2] = [Ox_2]/[Red_1]$, vem:

$$\frac{[Ox_1] \cdot [Ox_2]}{[Red_1] \cdot [Red_2]} = 1$$

portanto

$$E_{P.E.} = \frac{n_1 \cdot E_1^{\circ} + n_2 \cdot E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

Depois de ultrapassado o P.E. passam a existir no titulado grandes concentrações de Red_1 e Ox_2 a par com uma pequena quantidade de Ox_1 . A F.E.M. da semi-pilha depende pois da razão $[Ox_1]/[Red_1]$ do seguinte modo:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,0591}{n_1} \cdot \text{Log } [Ox_1]/[Red_1]$$

Isto de um ponto de vista puramente teórico; na realidade os resultados obtidos raramente são sobreponíveis aos valores calculados, uma vez que, correctamente, as expressões que definem o potencial de semi-pilha do sistema são referidas às actividades iónicas que, ao contrário das concentrações, dependem do tipo das concentrações de outras espécies presentes.

(A actividade iónica é, em cada caso, dada pela expressão $a = f \cdot C$ em que f é um coeficiente de actividade cujo valor oscila entre 0 e 1 e que em cada caso é característico da espécie iónica considerada, variando o seu valor com a concentração dessa espécie; para as soluções ideais $f = 1$).

2. Vantagens do método potenciométrico

O método potenciométrico apresenta, para além do elevado interesse didáctico como introdução e aplicação da técnica potenciométrica, o que constitui um dos objectivos deste trabalho, um grande mérito em relação ao processo titulimétrico tradicional, uma vez que suprime a incerteza do instante em que a amostra muda efectivamente de cor. Como consequência imediata deste facto, os resultados tornam-se independentes de uma série de factores como sejam, por exemplo, a acuidade visual do operador, as condições de iluminação, etc.

Outra causa de erro no caso particular da titulação iodométrica do ião cobre (II) é, segundo VOGEL, o facto de algum iodo elementar se encontrar parcialmente adsorvido à superfície do precipitado de iodeto de cobre (I), o que origina, no processo tradicional, erros da ordem dos 3% por defeito no doseamento. Isto é devido ao facto de esse iodo adsorvido não se encontrar à disposição do amido para formar o complexo corado característico, terminando o ensaio antes do esgotamento total do iodo oxidado. O método potenciométrico permite reduzir o valor deste erro uma vez que, e sendo o titulante adicionado em grande excesso, uma parte significativa desse iodo será desadsorvido, interferindo deste modo na determinação do P.E.

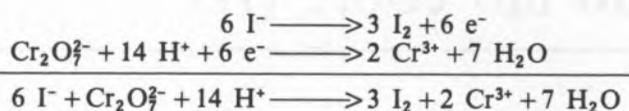
3. Fundamentos

3.1. da titulação potenciométrica do tiosulfato de sódio

O processo fundamenta-se no facto de ocorrer, em

meio ácido, uma oxidação quantitativa do ião iodeto a iodo elementar na presença de oxidantes enérgicos, como por exemplo o dicromato de potássio. Esta oxidação permite pois, por um processo indirecto, a fixação do título redox das soluções de tiosulfato de sódio a partir de soluções padrão de um oxidante primário como o é o diocromato de potássio.

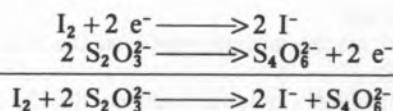
As transformações envolvidas no processo são as seguintes:



ou, na forma molecular:



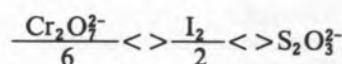
e:



ou seja:



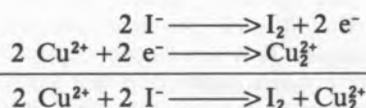
Da associação das equações anteriores resulta a equivalência em que se baseia o doseamento:



É necessário efectuar a reacção em atmosfera inerte (neste caso de CO_2) uma vez que o iodeto de hidrogénio (proveniente do excesso de iodeto e de ácido) sofre oxidação rápida pelo oxigénio atmosférico, o que originaria erros por excesso. A atmosfera inerte é criada juntando ao meio ácido um pouco de bicarbonato de sódio (ver II-3.1.1.).

3.2. da titulação potenciométrica do ião cobre (II)

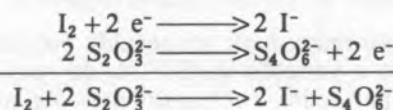
Em presença de um excesso de iões iodeto, os sais solúveis de cobre (II) são reduzidos, originando uma quantidade estequiométrica de iodo livre. Este iodo é, à semelhança do descrito para o processo anterior, titulado com uma solução titulada de tiosulfato de sódio. O método é descrito pelas seguintes equações:



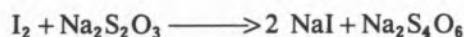
ou seja:



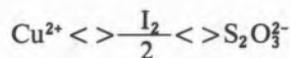
e:



ou:



O método permite agora determinar o título de normalidade redox da solução de sulfato de cobre (II) por via indirecta. Esse título pode ser calculado a partir da relação:



O iodo elementar formado é relativamente pouco solúvel em água (0,335 g/dm³ a 25° C). Por cálculo aproximado, a quantidade de iodo oxidado por 20,0 cm³ de uma solução 0,1 N de sulfato de cobre (II) é de 0,254 g/140 cm³ (1,81 g/dm³).

Conclui-se, portanto, ser impossível manter em solução essa quantidade de iodo.

No entanto, utilizando um grande excesso de iodeto de potássio, o problema pode ser ultrapassado, devido ao aumento de solubilidade do iodo nestas condições.

Este aspecto assume uma importância determinante nos resultados dos ensaios e será por essa mesma razão abordado com maior profundidade no Apêndice B.

II — EXECUÇÃO

1. Material

- Medidor de pH Metrohm (Metrohm 620 pH meter)
- Electrodo combinado ouro-platina Metrohm (ref. 6.0401.100)
- Agitador electromagnético
- Bureta de 50 cm³, suporte e pinça
- Balões Erlenmeyer de 250 cm³ (boca larga)

2. Reagentes

- Solução de sulfato de cobre (II) aprox. 0,1 N (redox)
- Solução padrão de dicromato de potássio 0,10 N (redox)
- Solução de tiosulfato de sódio aprox. 0,1 N (redox)
- Solução de iodeto de potássio a 20% (p/v)
- Solução de ácido sulfúrico aprox. 2 N (alcalimétrico)
- Bicarbonato de sódio sólido (puríssimo)
- Solução padrão para aferição do ponto E = +250 mV

3. Técnicas

3.1. Determinação potenciométrica do título redox da solução de tiosulfato de sódio

3.1.1. Preparação da amostra

Deitar no Erlenmeyer 20 cm³ de solução de iodeto de potássio a 20% (p/v), juntar 30 cm³ de ácido sulfúrico 2 N. Tapar com um vidro de relógio e adicionar 1 g de bicarbonato de sódio sólido. Aguardar que cesse a libertação gasosa e pipetar 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N. Adicionar 100 cm³ de água destilada e agitar a mistura com o agitador electromagnético.

3.1.2. Titulação

Calibrar o aparelho para o valor de potencial E = +250 mV com a solução indicada. Lavar o electrodo com água destilada e mergulhá-lo na mistura

sob agitação. Anotar o valor inicial do potencial da solução.

Adicionar então na bureta volumes de 2 ou 3 cm³ da solução de tiosulfato de sódio, anotando os novos valores da F.E.M. da célula.

Continuar a adição do mesmo modo até que o volume de titulante adicionado diste de 1 cm³ do volume correspondente ao P.E. esperado. A partir deste momento adicionar o titulante em porções de 0,2 cm³, registando as leituras do potenciômetro após cada adição.

Prosseguir as adições até que o P.E. seja ultrapassado de 1 cm³. A partir desse momento continuar a adição de 2 ou 3 cm³ de titulante até ser atingido um volume duplo do volume correspondente ao P.E. esperado.

3.1.3 Tratamento de resultados

Os resultados obtidos sob a forma de pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" são utilizados para traçar um gráfico da curva de titulação e o seu ponto de inflexão determinado quer por via gráfica (processo das tangentes), quer por via matemática (1.ª e 2.ª derivadas). Este ponto de inflexão tem por coordenadas o valor do potencial no P.E. e o valor do volume do titulante correspondente a esse ponto.

A expressão que relaciona o volume de titulante no P.E. com o título redox desse mesmo titulante (tiosulfato de sódio), é a seguinte:

$$Na_2S_2O_3 = 2/V$$

na qual V = volume de tiosulfato de sódio gasto para titular o iodo libertado por 20,0 cm³ de solução 0,10 N de dicromato de potássio.

3.1.4. Exemplo

V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)
0,0	350	16,2	310	18,0	165
2,0	350	16,4	310	20,0	155
4,0	350	16,6	300	22,0	150
6,0	345	16,8	300	24,0	140
8,0	340	17,0	285	26,0	140
10,0	340	17,2	190	28,0	140
12,0	330	17,4	180	30,0	135
14,0	325	17,6	170	40,0	130
16,0	315	17,8	170		

TABELA 1

Pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" para a titulação de 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N com tiosulfato de sódio, nas condições experimentais

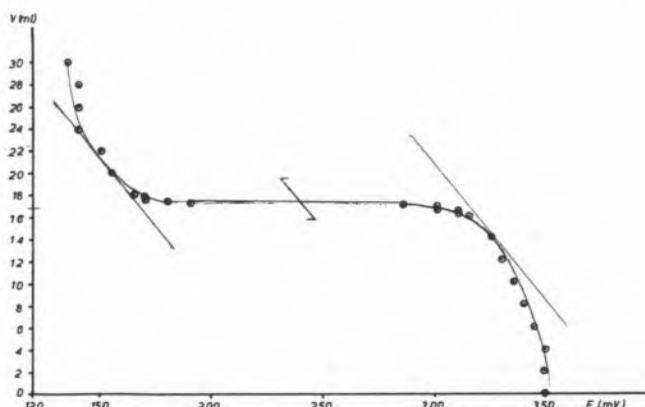


FIGURA 1

Curva de titulação de 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N com tiosulfato de sódio, nas condições experimentais

O ponto de equivalência foi calculado graficamente recorrendo ao processo das tangentes (método aproximado) e corresponde a um volume de 17,1 cm³ de solução titulante de tiosulfato de sódio. Este valor permite atribuir um título de 0,12 N à solução de tiosulfato.

3.2. Determinação potenciométrica do ião cobre (II)

3.2.1. Preparação da amostra

Pipetar para o Erlenmeyer 20,0 cm³ da solução de sulfato de cobre (II). Ligar o agitador e juntar 20 cm³ de solução de iodeto de potássio a 20% (p/v), seguidos de 100 cm³ de água destilada.

3.2.2. Titulação

Após calibrar o aparelho, mergulhar o eléctrodo na mistura em agitação e adicionar da bureta volumes da solução já titulada de tiosulfato de sódio (ver II-3.1.2.).

3.2.3. Tratamento de resultados

Os pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" obtidos são sujeitos ao mesmo tratamento dos valores obtidos em II-3.1.2. (ver II-3.1.3.).

A relação entre o volume de titulante gasto até ao P.E. e a concentração da solução de sulfato de cobre (II) titulada é a seguinte:

$$\text{CuSO}_4 = x \cdot V/20$$

na qual x = título da normalidade redox da solução de tiosulfato de sódio titulante (determinado em II-3.1.3.), e V = volume desse titulante.

A relação entre o volume V e a massa de sulfato de cobre (II) puro presente na amostra (expressa em massa de sal anidro) é:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{N} = 0,24968 \cdot x \text{ g de CuSO}_4$$

(x = título redox do tiosulfato utilizado).

3.2.4. Exemplo

TABELA 2

Pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" para a titulação de 20,0 cm³ de sulfato de cobre (II) com tiosulfato de sódio 0,12 N, nas condições experimentais

V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)
0,0	370	16,2	325	18,0	180
2,0	370	16,4	320	20,0	180
4,0	365	16,6	315	22,0	170
6,0	360	16,8	300	24,0	170
8,0	360	17,0	365	26,0	170
10,0	355	17,2	190	23,0	170
12,0	350	17,4	190	30,0	170
14,0	340	17,6	185		
16,0	330	17,8	185		

O ponto de equivalência foi determinado graficamente recorrendo ao processo das tangentes (método aproximado) e corresponde a um volume de 17,0 cm³ de solução titulante, o que permite definir para a solução de sulfato de cobre (II) um título de 0,102 N.

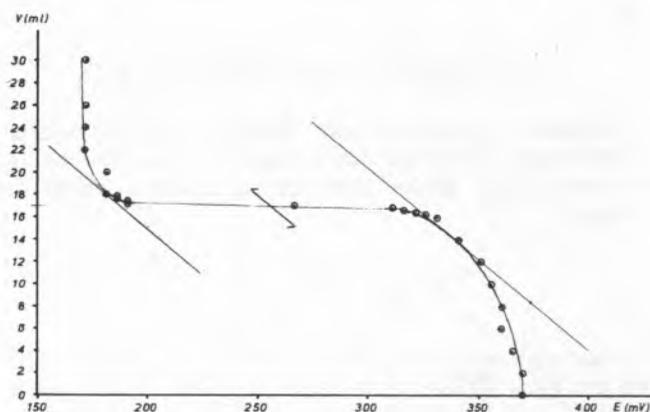


FIGURA 2

Curva de titulação de 20,0 cm³ de sulfato de cobre (II) com tiosulfato de sódio 0,12 N, nas condições experimentais

4. Conclusões

— O título da normalidade redox determinado para a solução de tiosulfato de sódio foi, quer pelo método tradicional, quer pelo método potenciométrico, de 0,12 N, razão pela qual se pode considerar ser a exactidão do método ensaiado satisfatória para o fim em vista. Para além do mais, o método potenciométrico utilizado na padronização da solução de tiosulfato de sódio mostrou-se reprodutível ao longo dos ensaios efectuados.

— O método de titulação potenciométrica do ião cobre (II) por iodometria foi comparado com duas outras formas de doseamento do referido ião e que foram o método iodométrico tradicional e um método gravimétrico no qual se doseia o ião cobre (II) sob a forma de tiocianato de cobre (I), segundo a técnica descrita por VOGEL. Os resultados são apresentados na Tabela 3:

TABELA 3

Comparação entre o método potenciométrico e os métodos iodométrico tradicional e gravimétrico

Método	Título Redox (CuSO ₄)	Massa de Cobre	Erro Relativo *
Potenciometria	0,102 N	6,4817 g/dm ³	+ 0,99%
Iodometria	0,099 N	6,2910 g/dm ³	- 1,98%
Gravimetria	0,101 N	6,4181 g/dm ³	0,0%

* O erro relativo é calculado em relação ao resultado gravimétrico, tomado para referência, por ter sido considerado o mais rigoroso

O método apresentou pois uma exactidão apreciável e, ao longo dos ensaios efectuados, revelou-se igualmente reprodutível. Dado o rigor com que actualmente se determina o P.E. de uma titulação potenciométrica é discutível tomar como mais rigoroso o resultado do ensaio gravimétrico. Com efeito, por mais insolúvel que seja o precipitado formado há sempre a possibilidade de perdas de matéria dissolvida nas águas-mães e nas águas de lavagem do precipitado. Considerando o ensaio potenciométrico como o mais rigoroso poderia concluir-se que o erro do ensaio volumétrico tradicional era ainda maior do que o apresentado na Tabela 3: isto é, esse erro seria de 2,94%, valor concordante com o apresentado por VOGEL (ver I-2.).

Visto isto, pensamos que o método potenciométrico de doseamento do ião cobre (II) por iodometria satisfaz os requisitos necessários para que seja considerado como uma melhoria sensível em relação ao método volumétrico tradicional. Temos ainda a reforçar esta opinião o facto de terem sido alcançados óptimos resultados do ponto de vista pedagógico nas aulas em que foi apresentado.

Como mera curiosidade podemos referir que obtivemos um grau de pureza de 101,84% para o sulfato de cobre (II) Merck, P.A., o que não é de todo estranho, visto tratar-se do sal penta hidratado.

Apêndice A — Preparação de soluções

— Solução de dicromato de potássio, 0,1 N (redox): dissolver em água destilada 4,9035 g do sal P.A. seco, em balão volumétrico de 1 dm³.

— Solução de sulfato de cobre (II), 0,1 N (redox): dissolver em balão volumétrico de 1 dm³, 24,969 g do sal penta hidratado P.A. e 1 cm³ de ácido acético glacial (d=1,15).

— Solução de tiosulfato de sódio aprox. 0,1 N (redox): dissolver em água destilada recentemente fervida e arrefecida ao abrigo do ar, 25 g do sal penta hidratado em balão volumétrico de 1 dm³; juntar 1 cm³ de clorofórmio como conservante e guardar em frasco de vidro escuro, ao abrigo da luz. Deve aguardar 4 a 5 dias antes de determinar o seu título.

— Solução de iodeto de potássio a 20% (p/v): pesar 20 g do sal puríssimo e dissolvê-lo em 100 cm³ de água destilada.

— Solução de ácido sulfúrico aprox. 2 N (alcalimétrico): diluir 50,5 cm³ (100 g) do ácido P.A. de 98%, d=1,84 a 1 dm³ com água destilada, em balão volumétrico.

— Solução padrão para aferição do ponto E=+250 mV: dissolver conjuntamente em 100 cm³ de água destilada, 3,2925 g de hexacianoferrato (II) de potássio e 3,6835 g de hexacianoferrato (III) de potássio (P.A.). Mantém-se indefinidamente.

Apêndice B — "A instabilidade no P.E. e sua relação com a concentração em iodeto e nitrito no titulado"

A obtenção de um P.E. estável revelou-se desde cedo neste trabalho em estreita relação com a concentração do meio titulado em iões iodeto. Assim, se essa concentração é suficiente, o iodo libertado pela reacção:



dissolve-se facilmente na solução contendo iodeto estabelecendo o equilíbrio.



que será deslocado no sentido inverso à medida que o iodo elementar da solução for sendo consumido na reacção com o tiosulfato:



No entanto, caso a concentração em ião iodeto não seja suficiente, poderão ocorrer dois fenómenos:

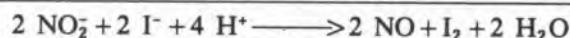
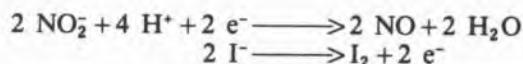
No caso de uma insuficiência ligeira em iodeto, ocorre de imediato a precipitação do iodo oxidado pouco

solúvel em água (0,335 g/dm³ a 25° C, ao passo que a quantidade oxidada corresponde a uma concentração de 1,81 g/dm³). Este facto acarreta duas consequências graves: por um lado, haverá certamente perdas de iodo por volatilização da sua solução aquosa saturada, uma vez que nestas condições a solução apresenta uma elevada tensão de vapor; por outro lado, o iodo precipitado terá tendência a dissolver-se com extrema lentidão na solução aquosa à medida que o iodo dissolvido for sendo reduzido no decorrer do ensaio, o que implica uma extrema instabilidade na obtenção do P.E.

A presença de um grande excesso de iodeto no titulado irá minimizar as perdas de iodo por volatilização, uma vez que a solução resultante possui menor tensão de vapor, e irá permitir a imediata disponibilidade do iodo elementar para a reacção com o tiosulfato de sódio.

A presença de vestígios de nitritos foi outro dos factores que se revelou desastroso na fixação do P.E. Concentrações ensaiadas de ião nitrito no titulado, da ordem de grandeza de 10⁻⁴ M, tornam já impossível a determinação rigorosa do P.E., provocando um lento mas contínuo aumento do valor do potencial (ou no caso do doseamento tradicional, um reaparecimento da cor azul do titulado). Segundo VOGEL, este fenómeno pode ser explicado da seguinte forma:

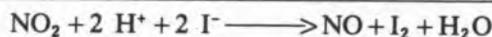
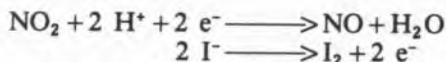
O ião nitrito é reduzido a monóxido de azoto pelo ião iodeto:



em seguida o monóxido de azoto formado é oxidado pelo oxigénio atmosférico, originando dióxido de azoto:



o dióxido de azoto formado e, por seu turno, reduzido pelo ião iodeto do meio formando novamente monóxido de azoto:



havendo a consequente formação de uma molécula de iodo livre por cada vez que cada molécula de dióxido de azoto completa o ciclo.

(Sobre a eliminação de nitritos ver Apêndice C).

Apêndice C — Notas várias

— O método potenciométrico só apresenta uma exactidão satisfatória para soluções de concentração da ordem de 10⁻¹ N (redox), razão pela qual a adição dos 100 cm³ de água referidos na técnica só deverá ser feita após a mistura dos reagentes (caso contrário a ordem da concentração do ião cobre (II) rondará 10⁻² N (redox) e a reacção não será completa).

— A presença ou ausência de luz no decorrer da adição do reagente à amostra, conforme sugerido por VOGEL, não se mostrou factor determinante nos resultados obtidos; o tempo que medeia entre essa adição e o início da titulação, sugerido pelo mesmo autor, não

mostrou igualmente qualquer influência no resultado final do ensaio. Por outro lado, a presença de adsorventes do iodo (rolhas de cortiça ou borracha, por exemplo) conforme sugerido por ALEXÉEV, tende a fornecer resultados baixos por perdas de iodo.

— O eléctrodo redox deve permanecer mergulhado em ácido clorídrico aprox. 3 M, pelo menos 48 h antes do início do ensaio. Este tratamento tem por finalidade a eliminação de impurezas e precipitados da superfície do eléctrodo (por ex. enxofre, iodeto de cobre (I), etc.) e também a hidratação da ponte salina inerente ao próprio eléctrodo, permitindo as necessárias trocas iónicas.

— Os nitritos podem ser eliminados do material por tratamento com uma mistura cromossulfúrica, e das soluções (caso por ex. do doseamento de um minério ou de uma liga no qual a amostra é sujeita a um ataque com ácido nítrico concentrado) por ebulição com

1 a 2 g de ureia, que reage em meio ácido da seguinte forma:



Bibliografia

- (1) Vogel, A.I., "Quantitative inorganic analysis", 2nd ed., London, Longmans, 1955.
- (2) Vogel, A.I., et al., "Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis", 4th. ed., London, Longman scientific & technical, 1987.
- (3) Almeida, N.V., "Determinação volumétrica do cobre por iodometria", norma policopiada em uso na E.S.R.D.L.
- (4) Alexéev, V., "Análise quantitativa", 3.ª ed., Lisboa, Lopes da Silva, 1983.
- (5) Willard, H., et al., "Análise instrumental", 2.ª ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1979.
- (6) Treadwell, F.P. and Hall, W.T., "Química analítica, tomo II, Análisis quantitativo", 1.ª ed., Barcelona, Manuel Marin, 1949.
- (7) Charlot, G. et Bezier, D., "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale", 1 ère ed., Paris, Masson et Cie., 1945.
- (8) Kolthoff, I.M., et al., "Quantitative chemical analysis", London, Collier MacMillan Ltd., 4th ed., 1969.

COLABORE
COM A
SOCIEDADE

NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares ^a

Janeiro de 1989

- 23-27 S. Carlos (Brasil) 3rd Brazilian Meeting on Organic Synthesis thesis
- 31-2/2 Brisbane (Austrália) 17th Australian Polymer Symposium

Abril de 1989

- 4-7 Hull (G-B) RSC Annual Chemical Congress
- 21-23 Erlangen (RFA) European Symposium on the Application of Computers in Chemical Engineering

Mai de 1989

- 29-1/6 Florença (Itália) 7th International Conference on "Prostaglandins and Related Compounds"

Junho de 1989

- 5-9 Karlsruhe (RFA) 2nd International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology
- 6-9 Birmingham (G-B) EUROCHEM'89 International Chemical and Process Engineering, Show and Conference
- 19-22 Oslo (Noruega) 6th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries
- 30-30 Tallinn (URSS) 11th International Conference in Phosphorus Chemistry

Julho de 1989

- 10-14 Amsterdam (Holanda) 8th International Zeolite Conference
- 18-20 Bruxelas (Bélgica) 5th International Symposium on the Effect of Tin Upon Malignant Cell Growth
- 23-28 Bruxelas (Bélgica) 6th International Conference on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead
- 25-27 Oxford (G-B) 11th International Symposium: Synthesis in Organic Chemistry
- 30-5/8 Cambridge (G-B) SAC 89 An International Conference on Analytical Chemistry

Agosto de 1989

- 2-7 Estocolmo (Suécia) 32nd International Congress of Pure and Applied Chemistry
- 20-25 Tonaka (Japão) 6th International Symposium on Novel Aromatic Compounds
- 20-25 Waterloo (Canadá) 10th International Conference on Chemical Education

- 28-1/9 Wiesbaden (RFA) 11th International Symposium on Microchemical Techniques

Setembro de 1989

- 3-8 Leicester (G-B) 9th European Symposium on Fluorine Chemistry
- 3-8 Belgrado (Jugoslávia) ISOC VI 6th European Symposium on Organic Chemistry

Outubro de 1989

- 2-6 Utreque (Holanda) 9th European Congress on Corrosion
- 3-6 Mulhouse (França) Congress International sur la Chimie Organique du Brome et ses Applications
- 9-14 Dusseldorf (RFA) INTERKAMA 89 11th International Congress with Exhibition for Instrumentation and Automation
- 11-17 Pequim (China) ACHEMASIA'89

Julho de 1990

- 1-1 Tubingen (RFA) International Conference on Synthetic Metals'90
- 8-14 Copenhague (Dinamarca) 5th European Congress fo Biotechnology
- 23-27 Helsinquia (Finlândia) 8th International Conference on Organic Synthesis

Agosto de 1990

- 1-1 Viena (Áustria) EUROANALYSIS VII 7th European Conference on Analytical Chemistry
- ? Yokohoma (Japão) XVth International Carbohydrate Symposium
- 5-11 Hamburgo (RFA) 7th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry

Fevereiro de 1991

- 10-15 Melbourne (Austrália) International Conference Polymer 91

Junho de 1991

- 16-21 Karlsruhe (RFA) World Congress IV on Chemical Engineering

Agosto de 1991

- 1-1 Bochum (RFA) 13th International Fluor-Symposium

^a Departamento de Tecnologia de Indústria Química (LNETI), Estrada das Palmeiras, 2745 Queluz.

ASSINE E DIVULGUE A

CTS

REVISTA DE
CIÊNCIA
TECNOLOGIA
E SOCIEDADE

REVISTA QUADRIMESTRAL

UMA PUBLICAÇÃO DA ACTD — ASSOCIAÇÃO DE CIÊNCIA
E TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO

BOLETIM DE ASSINATURA PARA 1988

RENOVAÇÃO

NOVO ASSINANTE

NOME _____

MORADA _____

LOCALIDADE _____ Cód. Postal _____

PROFISSÃO _____

LOCAL DE TRABALHO _____

ASSINATURA ANUAL (1988) — 3 NÚMEROS

SÓCIO DA ACTD 750\$00

CHEQUE N.º _____ BANCO _____ NÃO SÓCIO DA ACTD 1 000\$00

(À ORDEM DE: ASSOCIAÇÃO E TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO); MORADA: AV. PROF. GAMA PINTO, 2, 1699 LISBOA CODEX

DESEJO RECEBER OS ESTATUTOS DA ACTD E UMA FICHA DE INSCRIÇÃO

DESEJO RECEBER AS VOSSAS CONDIÇÕES DE PUBLICIDADE

JANEIRO/ABRIL 1988
N.º 4

ÍNDICE

EDITORIAL	3
ARTIGOS	
• Boticários, Químicos e Segredistas <i>J. Pedro Sousa Dias</i>	4
• A Sociologia das Organizações e a Inovação Tecnológica num Portugal em Mudança <i>José Baptista</i>	14
• A Produção em Sistemas Agrários e o seu Condicionismo Ecológico <i>M. Gomes Guerreiro</i>	20
• Aspectos Políticos da Cooperação Científica Internacional <i>Yvan de Hemptinne</i>	30
• Mobilidade Internacional dos Cientistas <i>Luis Veiga da Cunha</i>	38
NOTAS E DOCUMENTOS	
• Principais Sistemas Internacionais de Apoio à Mobilidade de Cientistas	48
• Obstáculos à Mobilidade dos Investigadores	52
• A Ciência e a Tecnologia nos Países do Terceiro Mundo	56
• Revistas de Ciência, Tecnologia e Sociedade	59
• Eu Tenho uma Célula	62
LIVROS	
• La Cooperazione Universitaria: Bilancio e Prospettive delle Esperienze Europa-Paesi in Via di Sviluppo	63
• A Dupla Hélice	65
CORRESPONDÊNCIA	68
CARTOONS	71

NOTAS

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 73 46 37 (Cristina Silva Macário)

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
-----------------------------	------------

Testes de diagnóstico em Energia e Reações Químicas	9
Química e Física no espaço vazio	11
Ajuste computacional de dados experimentais	19
Termodinâmica aplicada à Bioquímica	25
Um curso prático de Cinética Química	31
pH — significado e utilização	35
O método potenciométrico no doseamento do íon Cu (II)	39