

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



Publicação Trimestral • N.º 32/33 (Série II) • Jun./Set. 1988

| | |
|---|-----------|
| Ensino individualizado em Química..... | 11 |
| O conceito de energia..... | 15 |
| Os diuréticos..... | 33 |
| Reacções de oxi-redução..... | 37 |

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUIMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **C. Nieto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 — **Luísa Maria Abrantes e Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro — **Luís 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 Luís 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. Gerales**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

Directores Adjuntos

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS
 PALMIRA DIAS
 BELARMINO A. SALVADO BARATA

Redacção e Administração

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

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

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Rita Delgado (IST)

Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

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

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

Elaboração de um Guia de Investigação Electroquímica em Portugal

Na prossecução dos objectivos consignados nos respectivos Estatutos a Sociedade Portuguesa de Electroquímica está empenhada na preparação de um guia sobre a investigação efectuada em Portugal no domínio da Electroquímica, testemunho da qualidade e da vivacidade da pesquisa científica nacional nesta área do conhecimento.

Para o efeito, pretende efectuar, através do questionário anexo, um levantamento a nível nacional dos recursos humanos envolvidos e dos projectos em curso que integrem uma componente apreciável (ainda que possa não ser a fundamental) de investigação em qualquer área científica inserida no domínio lato da Electroquímica.

O Guia em preparação permitirá uma apresentação sumária da investigação nacional em Electroquímica, e dos seus investigadores, atendendo ainda à sua inserção nas diversas áreas desta Ciência e a possíveis interacções com outras áreas científicas, aspectos estes não contemplados nos Encontros Científicos em que são fundamentalmente apresentados os últimos resultados, inéditos, obtidos em estudos específicos.

A actividade de cada investigador deverá ser integrada, de preferência e sempre que possível, na do grupo ou projecto a que pertence, pelo que se encoraja a resposta em grupo, em vez de individual, ao questionário anexo, de modo a evitarem-se repetições desnecessárias e a obter-se uma descrição integrada e melhor sistematizada da investigação nacional.

Dado que se pretende dar a máxima divulgação a esta publicação, dando-a a conhecer não só à comunidade científica nacional como à internacional, solicita-se que a resposta ao questionário seja dada em Português e em Inglês, de modo a permitir uma edição bilingue a distribuir não só no País mas também por numerosos laboratórios e centros de investigação em Electroquímica no estrangeiro.

Agradecendo antecipadamente toda a colaboração prestada, apresento os meus melhores cumprimentos.

O Presidente da Sociedade Portuguesa de Electroquímica

Armando J.L. Pombeiro

Relatório de um curso de Investigação Científica em Física

Na preparação dos objectos contemplados nos respectivos capítulos

a Sociedade Portuguesa de Física tem sido uma grande ajuda e
graças a investigações efectuadas em Portugal no domínio da Física
científica a qualidade e a variedade das pesquisas científicas e a
sua importância.

Para o efeito, pretende-se fazer, através de questionários, um levantamento

estatístico nacional dos centros de investigação e dos projectos em curso
que integram um programa científico (tanto que possa ser considerado
de investigação em qualquer área científica inscrita no âmbito do

Investigação

O Guia em que se pretende fazer um levantamento estatístico de projectos
nacionais em Física, e dos seus investigadores, atendendo, além a sub-
divisões das diversas áreas da Física, a possíveis inter-relações entre
áreas científicas, e a possibilidade de estabelecer, com base em
dados que são fundamentalmente apresentados de diferentes maneiras,

objectivos e métodos específicos.

A finalidade de cada investigação deverá ser indicada, de preferência,
e, sempre que possível, no âmbito de projecto a que pertence, e não ao
grupo de projectos em que se insere, em vez de individualmente, ao projecto em que se
insere, e a partir de repetições sucessivas e a partir de um único
investigador e melhor caracterizado de investigação nacional.

Dado que se pretende dar a máxima divulgação a esta publicação, tanto a
conhecimento nacional e comunitário científico nacional como a investigação
científica que é resposta ao questionário seja feita em português e em inglês.

De modo a permitir uma edição científica e estatística não se irá, também,
por métodos laboriosos e custos de investigação em Física, no
estabelecido.

Agradecemos antecipadamente toda a colaboração prestada, e esperamos
com estes melhores resultados.

O Presidente da Sociedade Portuguesa de Física

Armando J.L. Pombeiro



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

SEDE:
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA - 3000 COIMBRA
TEL. 2 56 39 - 2 28 26

Presidência
COMPLEXO I
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
AV. ROVISCO PAIS - 1096 LISBOA CODEX
TEL. 55 38 09 - 57 20 96

A INVESTIGAÇÃO ELECTROQUÍMICA em PORTUGAL, 1989

ELECTROCHEMICAL RESEARCH in PORTUGAL, 1989

Responda, por favor, em texto dactilografado, em Português e em Inglês, e envie, até à data limite de 30 de Setembro de 1988, para o Secretariado da Sociedade Portuguesa de Electroquímica:

Prof. C.A.S. Paliteiro
Departamento de Química, Universidade de Coimbra,
3000 COIMBRA - Telef. 22826

- 1. NOME/NAME:
- 2. DOMÍNIO da ELECTROQUÍMICA:

ELECTROCHEMICAL AREA:

- 3. INSTITUIÇÃO/INSTITUTION:

MORADA/FULL ADDRESS:

Tel.

(Indicativo/Area Code):

- 4. SECTOR de ACTIVIDADE/TYPE of ACTIVITY:

Estado (incluindo os centros de investigação do INIC)/Government (including the research centres of the INIC)

Ensino Superior/Universities

Instituição privada sem fins lucrativos/Non-profit private institution

Empresa/Company

Outro(especificar/Other (specify)



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

(cont.2)

5. TIPO de RESPOSTA/TYPE of ANSWER

Em grupo (preferível)/
For the group (preferably)

Enviada neste formulário/
Enclosed herein

Enviada separadamente pelo grupo/
Sent separately

Individual (só no caso de
nao poder ser dada pelo grupo)/
Individual (only if not given
for the group)

- . Se a resposta é dada em grupo, passe a 7./If the answer is give for the group, go to 7.
- . Se a resposta é individual, passe a 6./If the answer is given individually, go to 6.

6. INTEGRAÇÃO num GRUPO DE ELECTROQUÍMICA/INCLUSION in an ELECTROCHEMICAL GROUP

Sim/yes

Não/no

7. CONSTITUIÇÃO do GRUPO/GROUP COMPOSITION

RESPONSÁVEL(EIS)/RESPONSIBLE TEAM MEMBER(s):

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS:

- . Se a resposta é dada em grupo e é remetida separadamente, envie apenas a parte já preenchida/If the group answer is sent separately, please send now only the filled part.
- . Se a resposta é individual ou se é em grupo e enviada neste formulário, continue a responder/If the answer is an individual one or if it is for a group and is enclosed herein, continue to answer.

8. PROJECTO(S) DE INVESTIGAÇÃO em ELECTROQUÍMICA/PROJECT(S) on ELECTROCHEMICAL RESEARCH

8.1 - TÍTULO(S)/TITLE(S):

8.2 - CONSTITUIÇÃO da(s) EQUIPA(s) (se diferente da indicada em 7.) / TEAM COMPOSITION (if different from that given in 7.)

RESPONSÁVEL(EIS)/RESPONSIBLE TEAM MEMBER(S):

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS:

8.3 - DESCRIÇÃO DO(S) PROJECTOS(S)/DESCRIPTION OF THE PROJECT(S)

|Recorra a outra folha, se necessário/Add another sheet, if necessary|

8.3.1 - ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS

- MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS

8.3.2 - OBJECTIVOS (máx. 15 linhas)

- AIMS (max. 15 lines)

SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

(cont. 4)

8.3.3 - SUMÁRIO (máx. 30 linhas)

- SUMMARY (max. 30 lines)

8.3.4 - EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO (de custo superior a 200 contos ou considerado raro pelas suas características)

- RELEVANT EQUIPMENT (with cost above ca. £800 or with unusual specifications)

8.3.5 - PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS (máx. 5)/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS(max. 5)

9. INFORMAÇÃO ou COMENTÁRIOS ADICIONAIS que JULGUE de INTERESSE MENCIONAR/ADDITIONAL INFORMATION or COMMENTS.

ASSINATURA DA INTERNACIONAL NEWSLETTER ON CHEMICAL EDUCATION (VERSÃO EM PORTUGUÊS)

Nome

Escola

Morada

TOTAL PARCIAL

| | | | | | |
|-------------------------|----|---------|-------------------|--------------------------|-----------------|
| Um ano | a) | 300\$00 | n.º de exemplares | <input type="checkbox"/> | _____ \$ |
| Dois anos | a) | 550\$00 | n.º de exemplares | <input type="checkbox"/> | _____ \$ |
| Número atrasado (n.º 1) | | 150\$00 | n.º de exemplares | <input type="checkbox"/> | _____ \$ |
| TOTAL | | | | | _____ \$ |

Junto envio o cheque n.º do Banco
 correspondente à assinatura por ano(s) de exemplar(es)

Estou disponível para traduzir um artigo por ano

Data

Assinatura

ASSINATURA DA INTERNACIONAL NEWSLETTER ON CHEMICAL EDUCATION (VERSÃO EM PORTUGUÊS)

N.º 1

- Apresentação
- Reprodução de artigos
- Introdução
- Dmitri Mendeleev: Vida e Obra
- A Obra de Mendeleev no sistema periódico
- Monismo versus pluralismo
- Elemento e substância simples
- O método da descoberta
- Referências
- Os elementos Transuranianos
- Tabela Periódica Moderna
- Ensinando Química a nível terciário num sistema de aprendizagem segundo um processo não convencional
- Reestruturação de programas de Química Orgânica Laborial numa abordagem à escala micro 1,2
- Bibliografia
- Conferência Nacional da Divisão de Química Educacional do Real Instituto Australiano de Química
- Ciência para alunos deficientes
- Bibliografia
- Oficina de trabalho sobre equipamento produzido localmente e de baixos custos
- Equipamento escolar científico: uma resenha
- Comité da IUPAC para o ensino da Química
- Chemical Education in the Seventies
- Locally produced and Low-Cost equipment and experiments for Chemistry Teaching
- Chemistry Education

N.º 2

- Nota Introdutória
- Editorial
- Uma nota do Editor
- Congressos
- Ciência, Tecnologia, Sociedade — Sua Interação modelo de ensino
- Indústria e tecnologia na escola primária
- Objectivos específicos
- Referência
- Ensino de resultados industriais em escolas secundárias
- Introduzindo a indústria no ensino da Química
- Referências
- Filosofia e aproximação do Chemcom
- Referências
- Indústria Química e o curriculum da Química na «High School»
- Referências
- Problemas no laboratório
- Um curso Universitário de Química que engloba economia industrial e tecnologia

N.º 3

- Nota introdutória
- Editorial
- Desenvolvimento da Química no ensino secundário na Nova Zelândia
- Química no CENAMEC, o Centro Nacional da Venezuela para a melhoria do ensino das Ciências
- Temas e problemas de Química Educacional hoje
- Fundo da «Royal Society of Chemistry» para 1988
- Novas tendências da Química nas escolas secundárias australianas
- Introduzindo indústria e tecnologia no currículo de Ciência nas escolas secundárias: a abordagem SATIS
- Projecto de Química Educacional para a compreensão pública (CEPUP)
- Educação em Ciência e Tecnologia: Implicações curriculares para África
- A Química Clínica deve ser ensinada nas escolas
- Seminário «de trabalho» da Olimpíada Internacional de Química
- Centro para a História da Química proporciona oportunidades e recursos para a compreensão da Química, Engenharia Química e Indústria Química

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

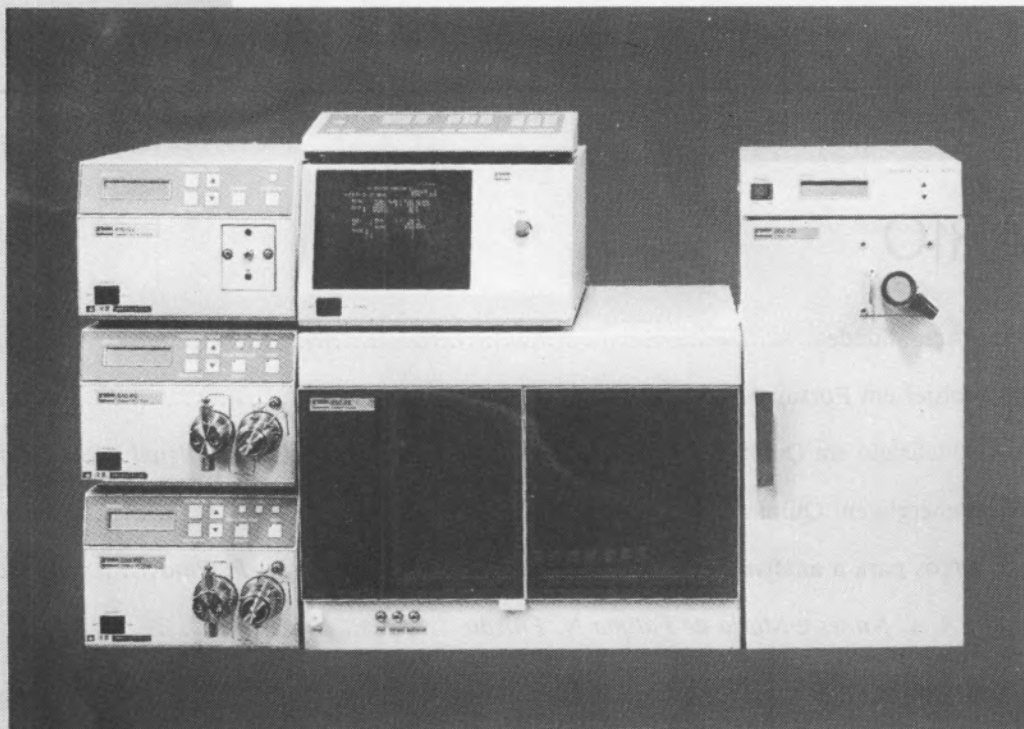
N.º 32/33 (II Série) • Jun./Set. 1988

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| • Informações, Actualidade | 3 |
| • De Stahl a Lavoisier em Portugal Setecentista, <i>A.M. Amorim da Costa</i> | 8 |
| • O ensino individualizado em Química Geral, <i>A. Correia Cardoso, M. da Graça Miguel e S.J. Formosinho</i> | 11 |
| • O conceito de energia em Química, <i>Victor M.S. Gil</i> | 15 |
| • Contributos soltos para a análise das estruturas de poder na Universidade, <i>F. Pina</i> | 32 |
| • Os diuréticos, <i>A.A. Nunes e Maria de Fátima N. Frazão</i> | 33 |
| • Reacções de oxidação-redução: uma perspectiva de evolução curricular, <i>Victor M.S. Gil</i> | 37 |
| • Sobre o uso da teoria das orbitais moleculares a um primeiro nível, <i>Victor M.S. Gil</i> | 40 |
| • Livros..... | 41 |

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.

Informações, actualidade *

Aos delegados do 4.º A e B

A Divisão de Educação da Sociedade Portuguesa de Química pretende editar periodicamente (2 números por ano) a versão em português da International Newsletter on Chemical Education, veículo de comunicação do Comité para o Ensino da Química da IUPAC.

Já foi editado o n.º 1 desta versão portuguesa dedicada ao trabalho de Mendeleev (ver Boletim n.º 25 de Setembro de 1986). Encontra-se pronto o n.º 2 dedicado a alguns aspectos relacionados com o ensino da indústria e tecnologia.

Atendendo ao valor desta publicação resolvemos contactar as diferentes escolas no sentido de sermos informados da oportunidade desta iniciativa.

A tradução tem sido feita «em espírito de boa vontade» para que esta publicação que nos parece ser importante difundir seja apresentada por um preço que não venha a sobrecarregar os orçamentos das escolas. Por esse motivo qualquer colaboração a nível de tradução é muito desejável.

Para fazer assinatura da publicação solicitamos que cada interessado (escola ou professor individualmente) preencha a ficha anexa e no-la devolva.

Se estiver disponível para tradução de inglês para português de um artigo por ano preencha o espaço correspondente na ficha de assinatura.

Mariana Pereira

Simpósio internacional sobre formação de professores de Química

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi convidada pelo Comité do Ensino da Química (CTC) da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a organizar um Simpósio Internacional em Setembro de 1988.

O simpósio versará o tema «Formação de professores de Química — desafios para um mundo em mudança», procurando-se ver quais as contribuições usadas em outras ciências — nomeadamente Biologia e Física. Dirige-se fundamentalmente a professores e investigadores envolvidos na formação de professores e a professores de Química e outras ciências. Decorrerá nos dias 31 de Agosto e 1 de Setembro nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

A UNESCO já manifestou interesse por esta realização.

O simpósio decorrerá imediatamente a seguir à reunião anual do CTC e do Comité do Ensino das Ciências, de forma a que seja possível beneficiar da deslocação a Lisboa de especialistas que integram estes Comitês. Além destes pretende-se que colaborem também outros especialistas nacionais e estrangeiros, não só de Química como de áreas científicas afins, num total de 180,

de forma a que se possa ter um debate alargado sobre este tema que tanto interessa os formadores de formadores.

Espera-se que deste simpósio resultem algumas recomendações que estimulem um trabalho posterior tendente à valorização profissional de professores.

Tratando-se, embora, de um projecto algo ambicioso, cremos que ele corresponde às obrigações do CTC e da SPQ pelo que solicitamos que lhe seja dada a maior divulgação.

Para mais informações contactar a SPQ.

Poluição das águas pode ser fonte de energia

Químicos do Royal Institution em Londres estão em vias de aperfeiçoar um novo processo para a produção de hidrogénio a baixo preço a partir de água poluída. No futuro, este novo processo permitiria que os industriais tratassem águas contendo hidrocarbonetos clorados, gerando ao mesmo tempo um combustível útil.

Ao longo de mais de uma década os químicos têm tentado usar luz para separar água em hidrogénio gasoso e outros componentes. O seu objectivo é a produção suficientemente económica de hidrogénio, de modo a que este se torne numa alternativa viável aos combustíveis fósseis. No entanto, até à data, a maioria das tentativas têm resultado numa praga de reacções paralelas que põe termo à produção ao fim de algumas horas.

Para que a luz consiga separar hidrogénio da água ou de outro composto orgânico, tem que ser «colhida» — nas plantas a clorofila desempenha esta função para que se possa dar a fotossíntese. Embora haja na luz solar energia suficiente para dissociar a água, como esta é transparente, a luz atravessa-a sem produzir qualquer efeito. Os químicos adicionam por isso substâncias chamadas sensibilizantes, que são geralmente dienos corados, com o objectivo de «colher» a luz. Estes absorvem alguma energia por meio de excitação electrónica, reagindo então com a água, ou outro composto orgânico, produzindo intermediários altamente reactivos.

Na situação ideal, antes de estes intermediários terem a hipótese de reagir entre si, seriam intersectados por um catalisador de platina presente em solução, e que geraria hidrogénio. Os intermediários e o hidrogénio, no entanto, reagem com o sensibilizante, consumindo-o. A luz pode, por outro lado, degradá-lo e como resultado o processo pára ao fim de algumas horas, a não ser que se restabeleça a concentração de fotosensi-

* Colaboram neste número Margarida Costa Gomes, Ana Celeste Lopes, Agílio Pádua, Jorge Prates, Judite Caíla Ramos, José Armando da Silva e João Sottomayor.

bilizante. O custo de restabelecer continuamente esta concentração faria com que o sistema fosse demasiado caro para ter aplicações comerciais.

Tony Harrimam e a sua equipa tentaram usar sensibilizantes baratos e que fossem facilmente renováveis. Em 1986, Harrimam desenvolveu um sistema usando benzofenona como sensibilizante, substância que sabia funcionar bem mas absorvia menos de 5% da energia contida na luz solar (*New Scientist*, 15 Jan. 1987). O sistema dissociou com sucesso etanol, em vez de água mas este, por sua vez, atacou a benzofenona.

Recentemente Harrimam descobriu um novo sistema utilizando um novo sensibilizante barato chamado oxotioxanteno, que absorve 12% da energia contida na luz solar (*J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 84, 287, 1988). O sistema consiste numa solução aquosa contendo em altas concentrações uma molécula doadora de electrões, por exemplo, uma amina. A luz excita o foto-sensibilizante que retira um electrão e um protão da amina, dissociando-a para formar hidrogénio.

A reacção global deveria regenerar o sensibilizante e consumir a amina, mas na prática o sensibilizante é eventualmente destruído por reacções paralelas. No entanto, como é barato pode ser facilmente substituído. Harrimam crê que este sistema fotoquímico possa utilizar outros compostos constituintes de desperdícios orgânicos como sulfatos, ureias, fenóis e hidrocarbonetos clorados, em vez da amina.

Adaptado de «*New Scientist*», 26 Abril 1988

Base de dados para síntese orgânica

As companhias farmacêuticas terão a possibilidade de estabelecer caminhos sintéticos para os seus produtos, de um modo mais eficiente e económico, utilizando uma base de dados comercial contendo reacções químicas. As companhias estão interessadas em sínteses assistidas por computador, pois o desenvolvimento de materiais biologicamente activos é extremamente dispendioso. Estabelecer uma estratégia de síntese para a obtenção de compostos de estrutura molecular complexa, a partir de matérias-primas disponíveis, pode envolver muitas transformações químicas, além de que a escolha da reacção correcta para levar a cabo cada um dos passos é vital para a eficiência e economia do processo. Até agora, o químico tinha que aliar um vasto conhecimento em reacções orgânicas com uma grande intuição em termos de síntese.

Alguns químicos orgânicos têm vindo a completar esta abordagem tradicional com métodos assistidos por computador, não só na escolha de uma dada reacção entre as muitas existentes, mas também na descoberta de novas estratégias de síntese. No estabelecimento de uma estratégia de síntese, os químicos pensam normalmente no produto final, caminhando para trás numa sequência de reacções até atingirem materiais suficientemente simples que possam servir como pontos de partida. Rapidamente se chega a uma «árvore sintética», mais ou menos ramificada, sendo muito difícil a escolha do caminho mais eficiente. A construção de sistemas periciais pode ajudar neste tipo de decisões.

Várias companhias farmacêuticas e outras indústrias químicas contribuíram já com conhecimentos e meios humanos e materiais para o desenvolvimento deste projecto.

Adaptado de «*New Scientist*», 28 Abril 1988

Bacon em microondas

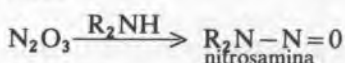
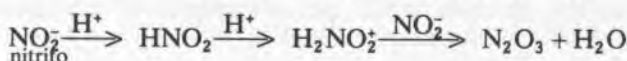
Com o aumento da utilização de fornos de microondas, o tradicional pequeno-almoço Inglês, de ovos e

bacon, pode tornar-se diferente do que é. Mas a boa notícia é que o bacon preparado por microondas pode ser melhor que o cozinhado de modo tradicional.

Químicos do «US National Center for Toxicological Research (NCTR)» em Jefferson, Arkansas, descobriram que o bacon submetido a microondas retém as suas mais agradáveis características e por outro lado não possui nitrosaminas que são causadoras potenciais do cancro e que se formam durante a fritura.

Segundo o Dr. Barbara Miller, o método usado para cozinhar carnes conservadas com nitritos, tais como o bacon, afecta a quantidade de nitrosaminas no produto cozinhado. Os nitritos são usados como conservantes e quando expostos directamente a altas temperaturas (tal como na fritura), são convertidos em nitrosaminas, sendo algumas delas cancerígenas.

Esta conversão ocorre à temperatura de 185° C:



Dr. Miller e seus colegas do NCTR realizaram uma experiência na qual mediram as quantidades de N-nitrosodimetilamina e N-nitrosopirrolidina (ambas cancerígenas) formadas em bacon frito e em bacon submetido a microondas. Os resultados obtidos mostram que existem elevadas quantidades destes 2 compostos no bacon frito, sobretudo nas partes de maior gordura residual do bacon.

Esta experiência permite pensar que, no bacon preparado em microondas não se atinge uma temperatura suficiente para provocar uma conversão significativa dos nitritos nas nitrosaminas prejudiciais.

Adaptado de «*Chemistry in Britain*», Dez 1987

E como da tempestade se fazem compostos de azoto

Segundo medições realizadas por E. Franzblau e C. Popp do Instituto de Tecnologia do Novo México, em Socorro, os relâmpagos produzem cerca de 50% de derivados de azoto, ou seja 5 vezes mais do que se pensava quando as experiências se baseavam em simulações laboratoriais.

Como é sabido o azoto é uma molécula que não reage facilmente, mas quando sujeita à energia dos relâmpagos pode reagir com oxigénio e formar óxido e dióxido de azoto. A chuva arrasta estes últimos da atmosfera produzindo ácido nítrico diluído, dando depois lugar à formação de nitratos no solo, com efeito fertilizante. Os cálculos agora realizados conduzem à formação de cerca de 10^{27} moléculas de azoto por cada relâmpago. O número de relâmpagos que ocorre no mundo em cada segundo é à volta de 100, por isso cerca de metade do azoto global atrás referido pode ser produzido pelos relâmpagos.

Toda esta problemática levanta questões quanto ao papel dos relâmpagos na formação da chuva ácida e das reacções químicas envolvidas no balanço natural da quantidade de ozono na estratosfera, dado que os óxidos de azoto participam em ambos os processos.

Adaptado de «*New Scientist*», 2 Jun 1988

Fios moleculares para computadores do futuro

Imagine-se um supercomputador moderno, reduzido às dimensões de um cubo de açúcar contendo milhares de

componentes electrónicos cada um com as dimensões de uma molécula. Químicos americanos já deram os primeiros passos no terreno da nanoelectrónica — uma nova área de estudos que promete ser o próximo passo na miniaturização de computadores.

Larry Miller e seus colegas da Universidade do Minnesota (EUA), sintetizaram moléculas com um comprimento preciso de 7,5 nm. Estas moléculas lineares podem servir como pequenos fios condutores, ligando componentes electrónicos moleculares em computadores futuros.

A electrónica molecular pretende utilizar moléculas orgânicas que habitualmente são isolantes de forma a obter bons condutores e semi-condutores. Polímeros condutores são mais económicos e leves que os metais. A característica mais importante é, no entanto, a versatilidade das propriedades eléctricas. Os químicos já fabricam plásticos que conduzem a electricidade com a mesma eficiência que o cobre.

As moléculas orgânicas também podem executar as funções lógicas dos circuitos electrónicos habituais. Assim, estes elementos (com dimensões de 100000 nm) podem vir a ser um salto na aproximação aos limites naturais da miniaturização.

Os limites são impostos pelas propriedades eléctricas dos materiais semi-condutores constituintes dos *chips* e da forma como estes estão fabricados. Actualmente, só é possível ir até o micrómetro. Se as moléculas funcionarem como elementos de um circuito então as ligações entre eles têm de ser muito pequenas. É aqui que se destaca o papel das sínteses dos *fios moleculares* de Miller e da sua equipa.

Os investigadores fizeram fios moleculares (*J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1988, p. 84*) de comprimento de 3,06, 5,28 e 7,50 nm que são condutores quando são quimicamente reduzidos. Uma das grandes surpresas foi a razoável solubilidade que estes compostos apresentam o que permite purificar o produto em questão até aos elevados padrões de qualidade exigidos pela indústria electrónica.

Adaptado de «New Scientist», 19 Maio 88

Microscópios ópticos mais próximos da molécula

Investigadores da Universidade de Cornell (EUA), desenvolveram um microscópio com a resolução de 30 nm — cerca de um milésimo da espessura de um cabelo. Quando perfeitamente desenvolvido o microscópio permitirá detectar moléculas em organismos vivos.

Este microscópio pode ser usado para estudar amostras biológicas, marcadas por fluorescência, na superfície das células vivas. Isto pode ajudar a obter informação sobre estruturas celulares. O aparelho permite ainda determinar o tamanho de moléculas grandes, como polímeros, inspeccionar componentes de microelectrónica que são demasiado pequenos para serem observados através de microscópios ópticos vulgares.

Outros tipos de microscópios têm resoluções superiores mas não podem ser utilizados na observação de organismos vivos continuamente. A microscopia de *flash de Raio-X* permite obter imagens de organismos vivos com uma resolução dez vezes superior, mas só uma imagem pode ser obtida por cada amostra já que os Raios-X destroem a amostra viva quase instantaneamente.

Este novo microscópio permite, por sua vez, uma observação por períodos longos sem destruição dos organismos vivos em estudo.

Adaptado de «New Scientist», 19 Maio 88

Novas experiências sobre Urano

A origem do campo magnético de Urano há muito que intriga os astrónomos. Cálculos recentes sugerem que o centro do planeta contém uma mistura de carbono, oxigénio e azoto comprimidos formando um sólido. Nas vizinhanças deste sólido haverá provavelmente uma camada viscosa de água, amoníaco e metano, onde precipitaria pequenos cristais de diamante.

Estes resultados recentes, obteve-os uma equipa de físicos e químicos do Lawrence Livermore National Laboratory, em Los Angeles (EUA). Estes cientistas construíram uma réplica artificial do planeta na qual tentaram reproduzir a composição e as condições de elevada pressão e temperatura que se suspeita existir no centro do planeta.

Urano deve ser constituído por água, amoníaco e metano, mas como o metano é insolúvel na água nas condições ambiente do nosso planeta, os investigadores usaram água, amoníaco e isopropanol.

Os investigadores colocaram uma amostra deste *planeta sintético* num recipiente apropriado e sujeitaram-no a ondas de choque. Mediram a condutividade eléctrica do material usando eléctrodos apropriados colocados no interior do recipiente contendo a amostra. Desta forma é possível obter-se uma estimativa da temperatura.

O objectivo desta experiência foi medir a condutividade eléctrica da mistura para ver se o modelo, ou os seus componentes, poderiam produzir um campo magnético forte como o de Urano. Cálculos anteriores indicavam que o campo magnético do planeta é gerado por correntes eléctricas que ocorrem a meio caminho entre a superfície e o seu centro, numa região onde a temperatura atinge os 5000K e a pressão 50GPa (500 000 atmosferas).

Nas condições da Terra o *Urano sintético* é um isolante razoável, mas com temperaturas e pressões mais elevadas, o número de partículas condutoras aumenta. As medidas por choque mostram que esta mistura pode ser responsável pelo campo magnético de Urano. Mas as medições efectuadas mostram também o que acontece às moléculas constituintes do planeta: a pressões acima de 20GPa, o metano começa a dissociar-se e diamantes muito pequenos precipitam. Mas junto do núcleo onde as pressões já são da ordem dos 60GPa, o oxigénio e o azoto originam água e amoníaco.

Estes elementos não se devem encontrar na forma habitual, mas como cristais.

Assim, a equipa concluiu que o centro de Urano deve conter, para além de algumas rochas já habituais (de silicatos, alumínio e magnésio), uma mistura de diamante e estas formas de oxigénio e azoto.

Adaptado de «New Scientist», 19 Maio 88

Qual a massa de um buraco negro?

Existem realmente buracos negros no Universo ou são eles simples modelos de imaginação e de evolução cósmica?

Um buraco negro é o estado final de matéria de uma estrela massiva, que após sucessivas expansões e contracções ficou reduzida a um volume extremamente pequeno, quando comparado com o volume de uma estrela de igual massa. A matéria apresenta então propriedades assombrosas como, por exemplo, o efeito gravítico: a atracção da gravidade é tão forte que nem os fotões escapam a esta força e são atraídos, tornando a matéria invisível. Daí o nome de buraco negro. Sendo estes corpos invisíveis a qualquer tipo de radiação, a sua detecção é difícil, recorrendo-se para isso

aos seus efeitos na velocidade de outros corpos que lhes são vizinhos. Deste modo, chegou-se à conclusão que há fortes evidências da existência de um buraco negro no centro da nossa Galáxia, de massa equivalente a um milhão de vezes a massa do Sol ($10^6 M_s$).

Recentemente, D. Richstone da Universidade de Michigan, declarou que tudo indica que na vizinha Andrómeda exista um buraco negro com $50 \times 10^6 M_s$ e na Galáxia M32 outro com $5 \times 10^6 M_s$. Por esta ordem de ideias, 3 Galáxias observadas 3 buracos negros possíveis, será que é regra geral um buraco negro por cada Galáxia?

Adaptado de «Science», 239, 866 (1988)

Campos magnéticos favorecem germinação

Os campos magnéticos podem ajudar as sementes a germinarem rapidamente e a produzirem plantas que se podem colher mais cedo, é o que afirma Fujio Shimazaki da Shimazaki Seed Company (Japão).

Este investigador expôs um conjunto de sementes de feijão e soja a um campo magnético 10000 vezes superior ao terrestre usando quer um magneto permanente quer um electroímã.

Comparando com as amostras normais os feijões levaram 40 dias até à colheita em vez de 52 dias, as sementes de soja por seu lado, levaram 9 em vez de 11 dias a germinar, estando prontas a colher em 70 dias, em vez de 82, desde a altura da plantação, e deram rendimentos da colheita em um terço superior ao das colheitas de sementes vulgares.

Adaptado de «New Scientist», 17 Dez 87

Efeitos de Chernobil. Algumas respostas possíveis

Investigadores suecos estão a utilizar minerais porosos, com estrutura tipo gaiola, para descontaminar alimentos e animais dos efeitos do cézio proveniente do desastre de Chernobil.

S. Forberg e o seu grupo do Instituto Real de Tecnologia estão a trabalhar com zeólitos, especialmente com a mordenite. Todos os zeólitos reagem rapidamente com o cézio.

No passado outono este grupo juntou a uma mordenite artificial muito pura óleo de parafina e deu esta mistura a três cabras e quatro cordeiros com alimentos que estavam contaminados com cézio proveniente do desastre de Chernobil. Todos os dias, durante várias semanas os cientistas recolheram a urina e as fezes, que foram analisadas por espectroscopia de raios gama. No caso das cabras foram dadas 10 gramas de mordenite por dia. Quatro dias depois a quantidade de cézio radioactivo eliminado por dia passou a ser o dobro quando comparado com o período anterior ao tratamento. O processo dá-se no intestino e parece poder interpretar-se por uma permuta iónica simples com o ião potássio; este ião ligado ao zeólito é substituído por um ião cézio radioactivo. Pensa-se mesmo que com 5 gramas de mordenite durante uma semana se retira cerca de 60% do cézio do organismo das cabras.

Numa outra experiência aqueles investigadores suecos ferveram 80 gramas de carne de rena contaminada com cézio em meio litro de água com 10 gramas de mordenite. Numa hora a radioactividade reduziu-se de 15000 para 1200 becquerels por quilo.

Em seres humanos os resultados não têm sido satisfatórios, provavelmente devido às diferenças dos aparelhos digestivos.

Cientistas britânicos testaram um tratamento para vacas contaminadas com azul da prússia e ferroferricianeto e obtiveram bons resultados.

Adaptado de «New Scientist», 2 Jun 88

O produto que cura a cárie?

Para muitas pessoas a cárie dentária não é o resultado de comer demasiados doces, mas sim um efeito secundário de um tratamento médico. A radiação ou quimioterapia para o tratamento do cancro podem destruir as glândulas salivares, além da existência de cerca de 250 drogas usadas em medicina que reduzem a produção de saliva. A saliva é uma defesa natural do organismo contra a cárie dentária, pois remove os ácidos e fornece cálcio e fósforo que remineralizam a estrutura dentária. A impossibilidade de salivar conduz à formação de cavidades nos dentes.

Dr. Erling Johansen, director da universidade de medicina dentária em Boston, Massachusetts, desenvolveu um produto para lavagem da boca, que ajuda fortemente a reparar os estragos feitos pela cárie dentária. Dr. Johansen considera que não é possível remineralizar os dentes apenas com fluor, pois é também necessário cálcio e fósforo que são os principais edifícios da estrutura dentária, uma vez que o componente dominante dos dentes é $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, no qual o grupo hidroxilo pode ser substituído por fluor.

O tratamento desenvolvido pelo Dr. Johansen começou com a aplicação de uma elevada concentração dum gel de fluor, seguida imediatamente de lavagem com a «saliva artificial» que contém seis vezes mais fosfato de cálcio que a saliva natural. Os pacientes foram também encorajados a mastigar pastilhas sem açúcar para estimular a produção de saliva. O tratamento foi aplicado em mais de 1500 pacientes em alto risco, metade dos quais tinha sido submetido a radiações e quimioterapia, tendo-se obtido muito bons resultados, sem que nenhum dos pacientes tratados tenha apresentado efeitos adversos.

Dr. Johansen acredita que o efeito fortificante deste tratamento permitirá aos dentistas reduzir o número de extracções necessárias, passando estes a exercer um trabalho mais profiláctico. A aplicação deste produto poderá assim ter como consequência uma mudança da odontologia mecânica para a odontologia química. O tratamento está já a ser comercializado e tem a aprovação da «US Food and Drug Administration».

Adaptado de «Chemistry in Britain», Maio 1988

Como nos defendemos do stress

O stress é algo com que o homem moderno já se habituou a viver. Em estados de inquietação, choques emocionais, conflitos, responsabilidades exigidas, vidas muito activas, as glândulas supra-renais segregam certas hormonas responsáveis pelos efeitos do stress, particularmente os glucocorticoides e as corticolaminas, como a adrenalina. O alto teor destes compostos no organismo pode acelerar certas doenças (cardio-vasculares, por exemplo) e mesmo afectar o sistema imunitário.

A equipa de D. Aunis, de Estrasburgo, descobriu que o próprio organismo tem um sistema de defesa ao teor elevado destas hormonas. Esta equipa identificou (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 85, 1712 (1988)) uma proteína, conhecida há mais de 20 anos como cromagranine A, que possui um poder regulador do stress. Esta proteína é a precursora de uma outra molécula, um peptídeo, capaz de controlar a segregação das catecolaminas.

Resta ainda identificar precisamente o peptídeo e estudar o mecanismo de inibição na produção das catecolaminas.

Adaptado de «*La Recherche*», 19, 628 (1988)

Quantas vidas tem um gato?

«Os gatos têm nove vidas» é um dito popular que dois veterinários resolveram estudar mais cientificamente. Qual a razão da extraordinária capacidade de sobrevivência dos gatos? Terá só a ver com a sua destreza física?

W. Whitney e C. Mehlhoff resolveram analisar 132 casos de quedas livres de gatos de alturas entre 9 e 144 metros, situando-se a média nos 25 ± 2 metros.

Os resultados foram os seguintes: excluindo os 17 gatos doentes que morreram por terem sido empurrados pelos donos que não podiam pagar o seu tratamento, cerca de 90% dos gatos (104) sobreviveram, enquanto que os restantes 11 morreram devido a ferimentos no tórax.

Analisando a percentagem de mortes em função da altura das quedas, para o homem adulto observa-se que se atingem 50% de mortalidade a 18 metros e perto de 100% para altura maiores de 27 metros. No caso dos gatos, a curva apresenta um máximo de mortalidade a 10% perto dos 20 metros de altura e tende a decrescer para alturas maiores.

O facto deve-se aos gatos atingirem a velocidade terminal de queda livre de 96 km/h ao fim de 30 metros e essa velocidade de impacto só ser letal para 10% dos gatos analisados. Em comparação, a velocidade terminal de um homem adulto é de 190 km/h.

A conclusão que se pode tirar deste estudo tão macabro é que as nove vidas dos gatos são um produto da evolução natural, «lembranças» dos tempos em que caçavam nas árvores, tão distantes dos de agora, em que caem de uma varanda num chão cimentado.

Adaptado de «*Nature*», 332, 586 (1988)

Como identificar um carcinogénico

O teste de Ames, conhecido como o ensaio da *Salmonella*, foi recentemente proposto como método de identificação de compostos carcinogénicos. O ensaio é simples e barato: resume-se a juntar um composto cuja actividade carcinogénica é desconhecida a uma amostra de agar contendo *Salmonella*, desenvolver colónias de bactérias e observar as mutações que possam aparecer. Estas mutações indicam uma possível propriedade carcinogénica, embora por vezes produtos com resultado positivo no ensaio não sejam carcinogénicos e produtos já conhecidos como carcinogénicos não acusem no teste. No entanto, é possível obter resultados em dias em vez de anos, como até agora. Exemplos são o clorofórmio (CHCl_3) e o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) que dão negativo no teste de Ames e são carcinogénicos e o iodofórmio (CHI_3) que dá positivo no teste e não é carcinogénico.

Adaptado de «*Nature*», 332, 782 (1988)

Produtos farmacêuticos e política

O governo das Filipinas pretende proibir no seu país a venda de produtos farmacêuticos já banidos nos países industrializados e promover a venda dos medicamentos mais vulgares a preços baixos.

Na verdade, estão em discussão em Manila projectos de lei respeitantes a estes dois assuntos — o primeiro no Parlamento e o segundo no Senado.

No final de Maio o senador filipino J. Estrada acusou os senadores americanos Alan Cranston e Richard Lugar de terem enviado a Corazon Aquino uma carta em que recomendavam a não promulgação da legislação em discussão em Manila ameaçando com um possível corte da ajuda económica dos Estados Unidos da América. Aqueles dois senadores fazem parte de um grupo de quatro que propôs um «Mini-Plano Marshall» de dez biliões de dólares para apoiar a economia filipina. A presidente Aquino disse não aceitar a ajuda económica dos Estados Unidos se houvesse condições impostas.

Esta polémica surge no seguimento da sugestão da Organização Mundial de Saúde para que os países em vias de desenvolvimento não gastem os seus limitados orçamentos de saúde em variedades farmacêuticas caras e desnecessárias.

O Departamento de Saúde de Manila, por seu lado, enviou ao Parlamento em Maio, uma lista de 265 medicamentos vendidos nas Filipinas que contém ingredientes que são proibidos ou restringidos na Europa e nos Estados Unidos.

Adaptado de «*New Scientist*», 2 Jun 88

Cursos de Formação de Técnicos Auxiliares de Laboratório

Subsidiado pelo Fundo Social Europeu.

Áreas: 1. Análises Químicas.

2. Análises Bioquímicas.

Disciplinas do curso: Química Geral e Introdução a Técnicas de Laboratório; Análise Química Qualitativa e Quantitativa; Métodos Instrumentais de Análise; Química Orgânica; Bioquímica Geral; Química Ambiental; Controle de Qualidade; Informática; Prática Laboratorial de Análises Químicas; Prática Laboratorial de Análises Bioquímicas.

Duração do curso: 16 semanas. Início em 01/09/1988.

Perfil dos candidatos:

Idade: até 25 anos.

Habilitações ao nível do 11.º ano (área de ciências — Matemática e Química ou Matemática e Biologia).

Para esclarecimento contactar: Professores Carlos Castro e Filomena Camões,

Faculdade de Ciências de Lisboa,

Departamento de Química, R. Ernesto de Vasconcelos, Edifício C1 - 5.º Piso — 1700 Lisboa — Tel. 758 31 41 - ext. 2181.

De Stahl a Lavoisier em Portugal Setecentista

A. M. Amorim da Costa ^a

1. O sistema stahliano em Portugal setecentista

1.1. — Devotado à análise química dos mixtos, com uma tecnologia altamente baseada no uso do fogo em graus diversos, o químico farmacêutico do século XVII e inícios do século XVIII acabou por se interrogar sobre a natureza do fogo e calor e dos elementos que obtinha na resolução dos mixtos com que trabalhava. Os produtos obtidos a partir de destilações sucessivas nem sempre se apresentavam homogêneos e muitos deles eram susceptíveis de serem decompostos. Impunha-se questionar a sua natureza. Seriam eles realmente corpos simples?

Com Van-Helmont, Descartes, Boyle, Gassendi e outros, os químicos põem-se, uma vez mais no decorrer da História da Ciência, a hipótese metafísica da unidade da matéria. A doutrina dos cinco corpos simples dos químicos do *Jardin du Roi*, como a doutrina dos três princípios da filosofia química de Paracelso, chave da iatroquímica então praticada, são reformuladas e assumem uma orientação e um conteúdo significativamente diferentes. A atenção dos químicos volta-se com maior interesse para a natureza do fogo e do ar e dos demais elementos, deixando-se arrastar, com naturalidade, para os problemas sobre a natureza da combustão e das forças que dão consistência aos compostos (1).

Becher (1635-1682) dá o passo mais decisivo nessa reformulação. As suas obras *Oedipus Chemicus* (1664) e *Physica Subterranea* (1669) (2-3) rapidamente se impõem como dois textos base sobre os elementos, os princípios e os processos químicos. Nelas, Becher rejeita a doutrina corrente relativa aos quatro elementos de Aristóteles, o fogo, a terra, a água e o ar, afirmando que o fogo não é, de modo algum, um verdadeiro elemento e considerando que os verdadeiros princípios elementares de todas as coisas são o ar, a água e a terra. Porém, destes três, mais que elementos constitutivos, o ar é antes um instrumento de mistura e, portanto, os elementos que são realmente base de todas as coisas materiais são a água e a terra. Da mistura da água com a terra, sob a acção do ar, resultam as estrelas, os animais, os vegetais e os minerais. A terra é a substância essencial na formação dos corpos subterráneos.

Considerando as diferentes propriedades dos metais e outros minerais, Becher foi levado a admitir três tipos de terra: uma que explicasse a substância dos mesmos; outra, a sua cor e combustibilidade; e uma terceira, a sua subtilidade, forma, odor e peso. Na Natureza existiriam pois, uma *terra vitrescibile*, uma *terra pinguis* e uma *terra fluida*.

Não obstante o inegável paralelismo, não há uma correspondência rigorosa, nem estricte, entre estes três

tipos de terra e os três princípios de Paracelso, o sal, o enxofre e o mercúrio. A filosofia dos princípios químicos de Becher afastava-se claramente da correspondente filosofia de Paracelso (ref. 4, pg. 461).

A *Física Subterranea* de Becher fascinou, particularmente, o químico alemão George Stahl (1660-1734) que a considerou um dos mais importantes textos químicos que jamais haviam sido escritos. Stahl analisou-a com cuidado, em pormenorizado estudo e re-editou-a, em 1703, numa edição que incluía um longo comentário de sua autoria sob o título *Specimen Beccherianum* (5). Stahl identificou a *terra pinguis* de Becher, uma terra gordurosa, oleosa e combustível, com o princípio sulfuroso de Paracelso, responsável pela combustibilidade dos corpos em cuja composição entre. E na sequência de uma certa tradição alquímica e química, chamou a essa terra **flogisto**: «ego Phlogiston appellari coepi; nempe primum ignescibile, inflammabile; directe atque eminenter ad calorem suscipiendum atque fovendum habile Principium» (ref. 5, pg. 39).

Para Stahl, esta terra pinguis chamada flogisto tornou-se a base dum novo sistema teórico e método de explicação de todos os fenómenos químicos, o sistema stahliano, que logo se constituiu em teoria química verdadeiramente compreensiva que dominaria quase todo o século XVIII, a que aderiram facilmente os químicos mais notáveis. Foi a celebrada Teoria do Flogisto contra a qual se viria a constituir, em árdua revolução de conceitos e princípios, o sistema de Lavoisier.

1.2 — A *Historologia Médica* de Rodrigues de Abreu, 1733, (6) é a defesa e introdução pronta do sistema stahliano em Portugal. Nela, o autor «depois de dar notícia de todos os systemas que tem havido na Medicina, conheceo, que o Systema Stahliano merecia preferencia entre os outros, porque conforme os seus Principios, nelle se pode dar melhor razão dos phenomenos da Natureza Humana, tanto no estado de saúde, como no tempo das enfermidades»; «por todos estes motivos tomou a resolução de explicar a Doutrina daquelle Author, e o faz na lingua Portugueza» (ref. 6, Aprovação de Francisco Teixeira Torres). No longo Prefácio que escreveu para esta obra, Martinho de Mendonça declara: «pelo Author conhecerá o Orbe literário que sem razão imaginam os Estrangeiros que os Portuguezes todos pelo que toca à Filosofia, nos conservamos na escura barbaridade de termos abstractos, a que não corresponde idea alguma real, quaes por meyo do tempo nos introduziraõ os árabes. Não são poucos os que neste Reyno buscaõ a melhor Fysica na curiosa observação dos efeitos naturaes, e na sagaz inda-

^a Departamento de Química — Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra.

gação das suas causas». E a terminar: «não somente he V. m. o primeiro que em Portugal segue o Systema Stahlian, mas também o primeiro que, dando à luz a sua Historologia Medica, com nobre impaciencia se afasta da Filosofia Escholastica, que neste Paiz he o forte da authoridade Peripatética» (ref. 6, Proêmio de Martinho de Mendonça).

Ponderando os requisitos necessários e precisos para um Médico Prático no exercício clínico, Rodrigues de Abreu debruça-se demoradamente sobre as doutrinas dos Gregos, Árabes, Indos, Chineses, Paracelso, Severino, Crollius, Van-Helmont, Tachenius, Sylvius, Willis, Descartes, Gassendi, Hoffman, Boerhaave, Andry, Bartholomeo Moor e Leibnitz para se fixar no sistema de Stahl que considera o mais verosímil de todos pelos «sólidos, experimentaes e racionaes fundamentos em que se estriba» (ref. 6, pg. 159). Quase idolatricamente, ele enumera todas as obras publicadas, ano a ano, por Stahl e refere uma longa lista de 57 escritores que seguiram a sua doutrina, uma doutrina que, segundo ele, assenta na observação e contemplação das três seguintes circunstâncias: (i) — a matéria do corpo humano e sua mixtão; (ii) — a vida ou conservação do corpo mixto; (iii) — o modo com que se conserva o mesmo corpo tanto pelos movimentos vitais ordinários como extraordinários (ref. 6, pg. 159).

Na consideração destas circunstâncias, Rodrigues de Abreu tem para si que o «Médico não he ministro do Macrocosmos, mas do Microcosmos» pelo que tem por inútil para o exercício da Medicina o procurar saber-se se a «matéria prima he um quid extenso ou hum conglobado de átomos summamente miúdos», como por inútil tem «aquellas célebres e subtis questoes da Forma», as controvérsias sobre se a privação deve ou não entrar no número dos Princípios Fysicos, as disputas sobre «as subtilzas da luz tanto torcida como quebrada», e muitas outras controvérsias de que se ocupava o ensino peripatético (ref. 6, pp. 164-165). Interessado tão somente nos «phenomenos que se offerecem no homem», o médico deve, sim, conhecer bem a Botânica, a Anatomia e, sobretudo, a Química (ref. 6, pp. 167-171).

Depois duma breve referência à Química dos Antigos e da Idade Média, fixa-se o autor no que chama a *Química Nova*, a química posterior a Paracelso, na sua tripla orientação: a Alchimia, a Chymica Fysica — Mecânica Racional e a Chymica Pharmacêutica (ref. 6, pg. 176). A medicina importa não só a prática química que se ocupa da «attenta observação de todos os fenómenos que *vere et directe* pertencem ao fim salubre», como também aquela que se debruça racionalmente sobre a natureza dos fenómenos observados. Uma e outra devem, todavia, total fidelidade à experiência: «faça-se primeiro a experiência, e depois se seguirá o juízo» (ref. 6, pag. 196).

Todos os corpos são «constituídos de *terra subtil*, mais ou menos disposta para a salsugem, de *óleo* ou Pinguedo e de *água*» (ref. 6, pg. 190). Estes mesmos três elementos são os constituintes dessa «pulcherrima fábrica» que é o Corpo Humano que uma vez devidamente aparelhada, com todas as suas partes devidamente dispostas na sua ordem, pode receber o *Agente Vital*, a Alma Racional ou Princípio Interno do movimento, que dela faz uma máquina «*sui generis*» dotada de uma especificidade tal que não há outra que se lhe iguale na Natureza: uma máquina capaz de se nutrir e crescer; uma máquina capaz de produzir por geração uma outra a si igual, propagando-se por este modo a sua espécie; uma máquina dotada de Entendimento,

Vontade, Appetite, eleição do bom e outras coisas semelhantes, capaz de determinar o seu próprio movimento por deliberações do seu alvedrio, ficando-lhe todas arbitrarias (ref. 6, pp. 201-270).

Todas as operações desta pulcherrima máquina se encaminham a um certo e determinado fim com que se consegue a saúde, o que todo obra o Princípio Activo pela proporção ou improporção de seus movimentos internos e externos.

Seduzido pelo animismo stahlian, Rodrigues de Abreu considera, tal como o mestre (ref. 4, pp. 463-469), de pouca utilidade para o fim clínico e químico, o estudo da matemática, da história ou da geografia, ciências que «embora possam servir de ornamento ao médico, nada fazem para conservar e restituir a saúde» (ref. 6, pg. 186). Na química experimental encontrará o investigador o verdadeiro e real conhecimento das coisas.

2. O sistema de Lavoisier em Portugal setecentista

2.1 — Quando, em 1772, o Marquês de Pombal procedeu à Reforma da Universidade de Coimbra, dotando-a de novos Estatutos, em França, Lavoisier dava os primeiros passos nos seus trabalhos que o levariam à reformulação profunda da química como ciência.

Nesta Reforma da Universidade Portuguesa, os Estatutos instituem a química como disciplina autónoma que integra o quarto ano do Curso Filosófico, com o objectivo de «indagar as propriedades particulares dos corpos: analysando os Princípios delles: Examinando os Elementos de que se compoem: e descobrindo os effeitos e propriedades relativas, que resultam da mistura e applicação íntima de huns aos outros» (7).

No plano teórico, o programa geral dessa disciplina é definido pelos mesmos Estatutos como devendo conter: (i) um resumo abreviado da história desta ciência, mostrando a origem que teve, os progressos que fez, as revoluções, sucessos e decadência que conheceu; o descrédito com que a cobriram os Alquimistas; e, finalmente, a sua restauração, nos últimos tempos, para bem das artes que dela dependem; (ii) uma ideia geral das propriedades relativas das substâncias que entram na composição dos corpos sob acção da *Affinidade* que leva umas substâncias a unirem-se intimamente entre si, ao mesmo tempo que repugnam a contrair união com outras; (iii) um exame das substâncias que constituem espécies particulares, começando pelas mais simples e passando delas às mais compostas, isto é, começando pelas substâncias salinas, em geral e em particular; mostrando as propriedades e afinidades dos ácidos com as terras absorventes, com a água e o flogístico; e explicando as particulares observações dos Alkalis fixos e voláteis; dos sais neutros; dos ácidos vitriolicos e nitrosos; das substâncias metálicas; e das substâncias oleosas em geral e em particular; tratando dos óleos minerais, vegetais e animais; das preparações e dos usos deles; (iv) exame das diferentes operações que se empregam na análise das substâncias animais, vegetais e minerais, como são as destilações, emulsões, dissoluções, etc...; (v) explicação da Tábua das afinidades como recapitulação artificiosa das verdades fundamentais desta Arte.

As *Lições Theoréticas* deveriam ser acompanhadas de *Lições Práticas*, no Laboratório, onde o Professor deveria mostrar aos seus Discipulos os Processos químicos conhecidos na Arte, tratando da Análise e Operações sobre os diferentes produtos dos três reinos da Natureza, sem que fizesse deles meros expectadores, obrigando-os sim a trabalhar nas mesmas Experiências,

para se formarem no gosto de observar a Natureza e contribuir para si mesmos ao adiantamento e progresso desta ciência, «a qual não se enriquece com sistemas vãos e especulações ociosas, mas com descobrimentos reais, que não se acham de outro modo senão observando e trabalhando» (8).

Expressamente para este fim, mandou o Marquês construir um Laboratório Chimico apropriado.

Instituída como disciplina autónoma no Curso da Faculdade de Filosofia, apontando, programaticamente, para «descobrimientos reais», sem «divagações por sistemas vãos e especulações ociosas», a Química em Portugal, no último quartel do século XVIII, segue a par e passo os progressos desta ciência além fronteiras, procurando também ela dar o seu contributo para a resposta às principais questões que então se punham no seu domínio. Servida por homens nela totalmente empenhados, com Domingos Vandelli (1730-1816), Manoel Joaquim Henriques de Paiva (1752-1829), Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) e Vicente Coelho da Silva Seabra Telles (1764-1804) na vanguarda, desenvolve-se, de início, fiel à teoria do Flogisto em que as *Institutiones Chemiae* de Spielmann (9), primeiro, e os *Fundamenta Chemiae* de Scopoli (10) depois, são os textos preferidos. Mas acompanha rapidamente o evoluir da química pneumática e do oxigénio da Escola de Lavoisier. Do ponto de vista prático, é uma química profundamente empenhada no estudo do comportamento dos gases, dos fenómenos de combustão e fermentação, da natureza do calor e da água, das afinidades relativas dos diversos elementos, da nomenclatura e classificação, etc. No Laboratório Chimico procedia-se sem cessar a preparações e investigações as mais diversas, relacionadas com todo esse tipo de questões (11-12).

2.2 — Em 1783, Manoel Henriques de Paiva que fora Demonstrador e Mestre no Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra até 1779, ano em que, a convite do Rei, foi viver para Lisboa como Médico da Corte, no exercício de Professor de Química Farmacêutica que aí leccionava, publicou «a primeira obra química que em nossa linguagem sahe à luz» — como se lê na Dedicatória ao Senhor Diogo Ignácio de Pina Manique nela inserta — os *Elementos de Chimica e Farmácia* (13).

Como o próprio autor refere no Prefácio, neste seu livro expõe ele um conjunto de preceitos, regras e experiências, que formam o corpo da doutrina de alguns dos mais célebres químicos de então, principalmente de Scopoli. É uma obra sem grande originalidade, de índole inteiramente flogística, desejosa de ser útil aos interesses da saúde e do comércio deste Reino e suas Conquistas (ref. 13, Dedicatória).

2.3 — Entretanto, em 1788, publicava Vicente Coelho de Seabra, depois deter publicado uma *Dissertação sobre a Fermentação em Geral e suas Espécies* (Coimbra, 1787) e uma *Dissertação sobre o Calor* (Coimbra, 1788), o primeiro volume de um Manual intitulado *Elementos de Chimica* (14) que viria a completar com a publicação, em 1790, de um segundo volume. Embora dedicado à Sociedade Literária do Rio de Janeiro (Brasil), e nunca tendo sido adoptado como Manual no Curso de Química ministrado na Universidade de Coimbra, este livro é, sem dúvida, a expressão mais fiel do estado da ciência química em Portugal ao terminar do século XVIII.

Nele se expõem e defendem as teorias de Lavoisier, apresentando, todavia, em mais que um ponto, notável originalidade no uso da nova química para interpretar

os fenómenos químicos então conhecidos e ainda não cabalmente explicados. O próprio Manual chama a si originalidade quer no arranjo que adopta na exposição dos diversos assuntos de que trata, quer em algumas explicações teóricas com que avança. A título de exemplo, mencione-se a análise que apresenta, ao falar das afinidades químicas, em que reconhece o carácter dinâmico do equilíbrio entre espécies em solução e a possibilidade desse mesmo equilíbrio ser deslocado numa ou noutra direcção por alteração da proporção dos reagentes presentes; ou ainda, o reconhecimento do conteúdo térmico dos sistemas químicos, com referência explícita a calores latentes ou calores específicos de compostos na sua relação com o calor específico das correspondentes componentes (12).

Levar-nos-ia longe o exame promenorizado desta obra de Vicente de Seabra que reputamos de pioneira no domínio da Revolução Química levada a efeito por Lavoisier e seus sequazes. Para além da sua originalidade, ela é prova da rápida disseminação e influência da nova química pneumática, a química a que haviam aderido decididamente e que cultivavam com paixão os químicos portugueses ao terminar do século.

Referências:

- 1 — Helene Metzger, *Les Doctrines Chimiques en France du début du XVII.e à la fin du XVIII.e siècle*. Pt. I, Paris. Presses Universitaires de France. 1923, cp. VI, pp. 339-420.
- 2 — J. J. Becher, *Oedipus Chemicus Obscuriorum terminorum et principiorum misteria aperiens et resolvens*, 1664, in J. J. Manget *Bibliotheca Chemica Curiosa* (Geneva, Chouet et al., 1702).
- 3 — J. J. Becher, *Physica Subterranea*, 1669, Leipzig, Joh. Ludov. Gleditschium, 1703.
- 4 — A. G. Debus, *The Chemical Philosophy*, vol. II, New York, Science History Publications, 1977.
- 5 — G. E. Stahl, *Specimen Beccherianum* Apêndice de *Physica Subterranea* de Becher editada em Leipzig, Joh. Ludov. Gleditschium, 1703.
- 6 — Joseph Rodrigues de Abreu, *Historologia Médica, Fundada e Estabelecida nos Principios de George Ernesto Stahl*, Lisboa Occidental, Officina da Música, 1733.
- 7 — *Estatutos Pombalinos da Universidade*, Liv. III, Pt. III, Tit. III, cp. II, 6.
- 8 — *Estatutos Pombalinos da Universidade*, Liv. III, Pt. III, Tit. III, cp. IV, 1-13.
- 9 — Jacob Reinboldi Spielmann, *Institutiones Chemiae — Praelectionibus Academicis Adcommodatae*, Argentorati, Johannem Godofredum Brauerum, 1766.
- 10 — Joannis Antonius Scopoli, *Fundamenta Chemiae — Praelectionibus Publicis accomodata*, Praga, Apud Wolfgangum Gerlb, 1777.
- 11 — A. M. Amorim da Costa, (a) *Primórdios da Ciência Química em Portugal*, Lisboa, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, 1984; (b) Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829), *a Química ao Serviço da Comunidade* in História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal, Academia das Ciências, Lisboa, 1986, pp. 373-401; (c) *Domingos Vandelli (1730-1816) e A Cerâmica Portuguesa*, idem, pp. 354-371; (d) *A Universidade de Coimbra na Vanguarda da Química do Oxigénio*, idem, pp. 403-416.
- 12 — A. J. Andrade de Gouveia, (a) *Químico esclarecido luso-brasileiro: Vicente de Seabra (1764-1804)* in Memórias da Academia das Ciências de Lisboa, vol. XXI, 1976/77, pp. 7-35; (b) *Vicente de Seabra and the Chemical Revolution in Portugal* in *Ambix*, vol. 32, 1985, pp. 97-109.
- 13 — Manoel Joaquim Henriques de Paiva, *Elementos de Chimica e Farmácia*, Tom., I, Lisboa, Academia Real das Sciencias, 1783.
- 14 — Vicente Coelho da Silva Seabra Telles, (a) *Dissertação sobre a Fermentação em Geral e suas Espécies*, Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1787; (b) *Dissertação sobre o Calor*, Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1788; (c) *Elementos de Chimica*, Coimbra, Real Officina da Universidade, 1788 (Part I) e 1790 (Part II).

O Ensino Individualizado em Química Geral

— uma primeira avaliação

A. Correia Cardoso^a
M. da Graça Miguel^a
S. J. Formosinho^a

Nos últimos vinte e cinco anos, o ensino universitário tem sido procurado por todas as classes socioeconómicas. A diversidade da população estudantil resultante levantou o problema do ensino de estudantes com diferentes interesses, modos de aprendizagem e capacidades.

Um dos sistemas de ensino que tem sido utilizado para satisfazer as necessidades de tão diversificada população de estudantes no ensino superior é o **Sistema Individualizado de Ensino** (Personalized System of Instruction, PSI). Inspirado nas técnicas de ensino programado, baseadas na situação do **condicionamento operante** (Skinner, 1953), este sistema foi desenvolvido por Keller e colaboradores (1963). De forma simplificada, pode ser caracterizado pelos seguintes elementos: **aprendizagem individualizada, progressão individual ao ritmo próprio (selfpaced), mestria dos objectivos e imediata retroacção, isto é, interacção contínua estudante/professor.**

Após o aparecimento do sistemas PSI têm sido publicados numerosos trabalhos que mostram quanto este sistema pode ser utilizado em Química (Smith, 1976; Carmachiel, 1976; Peterson, 1977; Pode, 1977; Mellon, 1977; Hughes, Frank e Wilson, 1978; Basel, 1978; Silberman, 1978; Palladino, 1979; Morse e Clapp, 1980; Davies, 1981; Jackman, 1982; Shani e Singerman, 1982; Hincliffe, 1984; Freeman, 1984; Guthire, Jenkins e Quin, 1985; Davies, Storch e Strawer, 1987). Dos estudos referenciados, quer qualitativos, quer quantitativos, verifica-se que o sistema PSI é, pelo menos, tão bom quanto o sistema de ensino baseado na lição/discussão. Muitos destes autores concluem mesmo por um aumento na aprendizagem como resultado do ensino baseado na estratégia de Keller. Desde 1983 que temos vindo a investigar a aplicação desta estratégia a casos estudados de fotoquímica (A. Correia Cardoso, 1986; A. Correia Cardoso, H. Burrows e M. da Graça Miguel, 1987; A. Correia Cardoso, H. Burrows, 1987).

O Departamento de Química da Universidade de Coimbra oferece uma disciplina de Química Geral aos alunos do primeiro ano das licenciaturas em Química, Bioquímica, Química Industrial, Engenharia Física e Engenharia Química. Esta disciplina tem vindo a ser ensinada com base no sistema tradicional lição/discussão, incluindo aulas teóricas de 2×1,5 h por semana, em dois semestres (23-24 semanas), e ainda aulas de laboratório de 2×2 h por semana durante o segundo semestre. São fornecidos aos estudantes questões para desenvolverem em casa e depois discutidas com um assistente sob a supervisão do professor. Durante o curso, são ministrados aos alunos três testes e/ou um exame final. A média dos alunos que não passaram, no período de 1982-1985, foi da ordem dos 60%-55%. No ano lectivo de 1985/1986 foi desenvolvido para este

curso de Química Geral um sistema de ensino adaptado ao plano de Keller. Foram incluídos 70 estudantes assim distribuídos: 80% estudantes do primeiro ano (60% vindos por uma via optativa com Química e 20% por outras vias) e 20% repetentes do curso do ano lectivo anterior.

Como material suplementar de ensino utilizaram-se *guias de estudo, módulos de aprendizagem assistidos ou geridos por computador e videocassetes.* O uso de guias de estudo tem sido reconhecido como de grande utilidade em sistemas de ensino de «ritmo próprio» (Biran, 1975). Os módulos assistidos por computador e as videocassetes permitiram a assistência aos estudantes mais lentos dando resposta imediata aos erros cometidos e ajudando-os em vários aspectos da aprendizagem, nomeadamente no desenvolvimento da destreza cognitiva, no aumento de capacidades na resolução de problemas e na compreensão dos princípios do trabalho de laboratório.

A estrutura do curso

Ao iniciar o curso, o estudante recebe o conjunto das unidades com os conteúdos das diferentes matérias. Para cada unidade ele dispõe de uma guia de estudo que inclui: (i) *Objectivos de aprendizagem;* (ii) *orientação de estudo recomendada;* (iii) *actividades de estudo,* com a finalidade de manter o estudante activo, quer analisando e tratando dados, quer desenvolvendo actividades experimentais; (iv) *um conjunto de questões de estudo,* incluindo algumas resolvidas e outras de auto-avaliação.

Antes de seguir para a segunda unidade, na sequência proposta, o estudante deve mostrar a sua mestria na primeira unidade, através da realização de um teste de avaliação, sendo exigida a percentagem de 75% para passagem. O aluno é sujeito ao teste sobre cada unidade apenas quando ele próprio se julgar preparado. Se falhar, pode tentar um outro teste sobre a respectiva unidade, após mais algum tempo de estudo.

O facto do sistema PSI permitir ao estudante progredir à sua própria velocidade de aprendizagem pode criar ao professor alguns problemas. Para evitar que os estudantes mais lentos se apresentem a teste em tempo não oportuno, haveria necessidade de um grande número de testes para cada unidade. Alguns professores tentam resolver estes problema desenvolvendo testes formativos alternativos; outros, contudo, consideram esta hipótese não satisfatória, em virtude dos problemas inerentes à existência de um grande número de testes equivalentes para cada unidade. Cohen e outros

^a Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

(1973) propuseram a geração de testes de uso formativo por computador.

Não há infelizmente muitas publicações que descrevam o plano Keller aplicado ao ensino da Química no laboratório (Carmachiel, 1976; Peterson, 1977; Mellon, 1977). Embora existam algumas (Lewis, 1973; Vandembroucke, 1975; Hughes, Frank e Wilson, 1978) que referem aplicações do sistema em cursos que incluem trabalho de laboratório, não utilizam geralmente o sistema individualizado.

Neste projecto, as experiências são «em aberto» (open ended) e orientadas de modo a integrarem-se na estratégia desenvolvida.

Cada experiência envolve três estágios de actividades: *trabalho pré-laboratorial*, *trabalho laboratorial* e *trabalho pós-laboratorial*. O primeiro é desenvolvido com a integração de slides, videocassetes e módulos de aprendizagem assistidos por computador (simulação de experiências nas quais o estudante deve especificar todos os passos, incluindo o sistema químico a ser usado, os dados obtidos e o procedimento experimental a ser seguido de modo a existir uma sequência lógica entre os diferentes passos. Dado que o ensino do trabalho de laboratório deverá desenvolver a destreza cognitiva — no que respeita à resolução de problemas, compreensão de princípios estabelecidos — e a destreza psicomotora — na manipulação de aparelhos e medidas de precisão — é evidente que os «media» utilizados apenas podem assistir à primeira. A destreza psicométrica será desenvolvida no laboratório (segundo estágio) com a execução da experiência, mas já num ambiente em que o aluno dominando os conteúdos pode concentrar-se nas questões de natureza prática, mormente nas de maior dificuldade que porventura possam aparecer. A partir de discussões pós-laboratoriais o estudante pode aprender muito sobre a análise e interpretação dos dados.

Avaliação do material de aprendizagem

O curso foi progressivamente avaliado através de um processo de retroacção com os estudantes, em discussões informais, em sessões tutoriais, por resposta a questionários de atitudes e por resultados a testes escritos.

Neste estudo considerámos duas escalas de atitudes. Uma foi elaborada com base na escala de Likert (1932). Para cada item pede-se ao estudante para expressar a sua opinião, por escolha entre seis hipóteses variando de «totalmente concordantes» a «totalmente em desacordo» (5-1 e 1-5 consoante o carácter favorável (positivo) ou desfavorável (negativo) dos itens). A selecção do item mais discriminativo foi feita empiricamente por computação da correlação total. Considerou-se para r (coeficiente de correlação de Pearson) de cada item o valor 0,30 ou superior, dado que os itens com uma correlação entre 0 e 0,30 pouco contribuem para a medida das diferenças individuais de atitudes, reduzindo a confiança da escala total (Sax, 1974). A consistência interna foi determinada pelo processo referido por Cano e Brewer (1973) que sugerem, em vez do método da semi-divisão (split-half method), uma correlação inter-item e recomendam um valor de r igual ou superior a 0,80 como coeficiente alfa aceitável para uma dada escala.

A outra escala foi baseada na técnica de semântica diferencial (Osgood, 1971). Os conceitos a serem considerados são as unidades de ensino, sendo escolhidos 23 adjectivos bipolares adaptados por Kane (1969). Foram

consideradas cinco dimensões conceptuais: *satisfação* (enjoyment), *valor*, *dificuldade laboratorial*, *complexidade analítica* e *adjectivos bipolares de baixa comunidade*. Os dados foram submetidos a uma análise de factor rodados ortogonalmente, usando a rotação de Kaiser (Kaiser Varimax Rotation) (1958).

Discussão

A técnica de Likert foi utilizada para analisar uma escala de atitudes relativamente à estratégia de ensino utilizado (Tabela 1). O valor do coeficiente de correlação r total de todos os itens, excepto o número 9, foi superior a 0,30. O valor do coeficiente médio de correlação r inter-itens foi 0,33 e o coeficiente alfa, 0,91. Os resultados indicam que os estudantes aprenderam mais, trabalharam arduamente, gostaram do assunto e acharam-no interessante. Muitos foram favoráveis à aplicação do sistema PSI a outros cursos.

A análise do conteúdo das unidades foi feita recorrendo a uma escala baseada na técnica de semântica diferencial. As dimensões conceptuais e os adjectivos bipolares para cada dimensão são apresentados na Tabela 2.

Os conceitos analisados provieram de quatro unidades de trabalho (*termodinâmica — unidade 2; equilíbrio: reacções de ácido-base e reacções de oxidação-redução — unidade 3; cinética química — unidade 7 e espectroscopia molecular — unidade 11*) e uma amostragem de 48 estudantes, numa escala de 4×23 passos. Produziram-se quatro factores que foram rodados ortogonalmente.

Uma comparação dos perfis das diferentes unidades de trabalho, permitirá a identificação, para alguns adjectivos bipolares, de pesos de valor significativo. Unidade 2 e 3 na dimensão satisfação para os pares de adjectivos bipolares, estimulante-enfadonha e variada-monótona; unidade 7 e 11 na dimensão dificuldade laboratorial para os pares simples-complicada e fácil de execução-difícil de execução e unidades 2 e 7 e 11 nas dimensões complexidade da análise e adjectivos bipolares de baixa comunidade para os pares poucos cálculos-muitos cálculos e cálculos complicados-cálculos não complicados e curta-comprida.

Foram utilizados testes de avaliação para determinar o que foi e o que não foi aprendido. Cada teste continha 10 questões de escolha múltipla (Parte I), uma questão aberta, uma questão tipo problema (Parte II) e uma questão de desenvolvimento (Parte III).

Dos 70 estudantes, 56 atingiram a classificação mínima que lhes permitiu passar, ou uma classificação superior. Os estudantes tinham de passar num mínimo de oito unidades, num total de doze.

Foi possível, de um modo geral, prever com alguma antecedência a evolução e aprovação final no caso de alguns estudantes. A Linha Y na Figura 1 representa o número mínimo de unidades feitas e recomendadas.

Os estudantes nestas condições foram identificados e aconselhados com a regularidade de uma vez por semana. Por exemplo, o estudante S_4 interrompeu o curso e o estudante S_3 atingiu o mínimo exigido só depois de aconselhado e encorajado em Dezembro e Abril. Por outro lado, o estudante S_2 constitui um caso típico de estudante consciencioso e médio, enquanto S_1 foi o mais brilhante do grupo.

Os resultados do estudo dos coeficientes de correlação (correlação de Spearman), r_s , (Tabela 3), entre as classificações finais dos participantes no grupo experimental (G.E.), e as respectivas classificações finais, obtidas

no ano lectivo seguinte 1986/1987, nas disciplinas de Química das Soluções (Q.S.), Química Analítica (Q.A.) e Química Orgânica (Q.O.), do 2.º ano das licenciaturas de Química, Química Industrial, Bioquímica e Engenharia Química, mostram uma correlação bastante significativa entre as classificações obtidas, pelos mesmos alunos, em Química das Soluções e Química Analítica, dada a incidência que a disciplina de Química Geral tem nas matérias versadas nestas disciplinas.

Conclusões

A análise das atitudes dos estudantes face ao sistema adoptado, revelou as qualidades pedagógicas inerentes ao mesmo, designadamente à maior intervenção que é exigida aos estudantes e à redução das variações inter-individuais.

Os resultados positivos registados no plano do sucesso escolar (cerca de 80%), e os índices de correlação obtidos nas disciplinas de Q.S. e Q.A. constituem elementos favoráveis à continuação e ao alargamento do sistema.

Não pondo em causa a existência de outras concepções pedagógicas que permitem alcançar, com maior ou menor eficácia determinados objectivos, o sistema adoptado, pelo incentivo que dá aos estudantes no sentido de intervirem mais activamente no processo da sua aprendizagem, pela interacção contínua estudante/professor e pela utilização de materiais auxiliares de aprendizagem, susceptíveis de se adequarem a diversos estilos cognitivos, deve ser considerado uma estratégia pedagógica capaz de contribuir para a individualização do ensino e para que os estudantes assumam mais directamente as responsabilidades pela sua própria aprendizagem.

Tabela 1
Questionário

| Item N.º | |
|----------|--|
| 1 | O sistema de ensino utilizado envolve fundamentalmente memorização. |
| 2 | O sistema utilizado aumentou a responsabilidade pela minha aprendizagem. |
| 3 | Aprendi muito pouco pelo sistema utilizado. |
| 4 | Achei o sistema utilizado muito aborrecido. |
| 5 | O sistema utilizado foi eficaz para a minha aprendizagem. |
| 6 | O meu interesse pela Química aumentou devido ao sistema utilizado. |
| 7 | Recomendaria o curso, desde que ministrado pelo mesmo sistema, a um colega. |
| 8 | O sistema utilizado permite diferenças individuais. |
| 9 | O sistema utilizado não foi eficaz para a aprendizagem. |
| 10 | Não gostei de participar nesta experiência pedagógica. |
| 11 | O sistema deveria ser aplicado a outras disciplinas. |
| 12 | O curso foi impessoal. |
| 13 | Aconselharia outros colegas a não frequentar o curso. |
| 14 | Gostei de participar no curso. |
| 15 | Os objectivos do curso não foram claros. |
| 16 | O curso permitiu mais apoio do que geralmente recebo num grupo do mesmo tamanho. |
| 17 | Preferia frequentar o curso por outro sistema diferente do utilizado. |
| 18 | Se tivesse de recomeçar voltaria a escolher o sistema aplicado. |

Tabela 2
Dimensões conceptuais e adjectivos bipolares

1. Satisfação

Satisfatória-Não satisfatória
Agradável-Não agradável
Estimulante-Enfadonha
Variada-Monótona
Interessante-Não interessante

2. Valor

Informativa-Não informativa
Relevante-Irrelevante
Importante-Não importante
Útil-Não útil

3. Dificuldade laboratorial

Adequada à teoria-Não adequada à teoria
Simples-Complicada
Fácil de execução-Difícil de execução
Instruções claras-Instruções confusas
Directa-Teoria complexa
Escrita fácil-Escrita difícil

4. Complexidade analítica

Poucos cálculos-Muitos cálculos
Cálculos complicados-Cálculos não complicados
Tecnológica-Teórica

5. Adjectivos bipolares de baixa comunalidade

Curta-Comprida
Resultados precisos-Resultados aproximados
Teoria familiar-Teoria pouco familiar
Instrumentação adequada-Instrumentação não adequada
Experiência em aberto-Experiência fechada

Tabela 3

Comparação dos coeficientes de correlação entre as classificações dos participantes do G.E. e as obtidas em Q.S., Q.A. e Q.O.

| | Valor r_s tabelado* ($p=0,05$) | Valor r_s calculado |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Química das Soluções (N=30) | 0,31 | 0,46 |
| Química Analítica (N=28) | 0,32 | 0,40 |
| Química Orgânica (N=26) | 0,33 | 0,15 |

* Hays (1973).

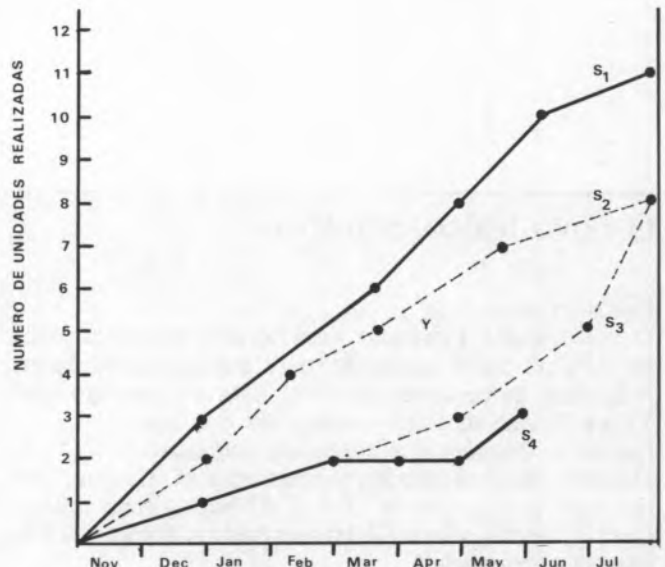


Fig. 1

Bibliografia

- Skinner, B.F. (1958) *Science*, **128**, 969.
Keller, F.S. (1968) *Journal of Applied Behaviour Analysis*, **1**, 78
Smith, H.A. (1976) *Journal of Chemical Education*, **53**, 510
Carmachiel, J.W. (1976) *Journal of Chemical Education*, **53**, 791
Mellon, E.K. (1977) *Journal of Chemical Education*, **54**, 115
Peterson, D.L. (1977) *Journal of Chemical Education*, **54**, 362
Pode, T.M. (1977) *Journal of Chemical Education*, **54**, 750

- Hughes, L.J., Frank, J.W. e Wilson, A.T. (1978) *Journal of Chemical Education*, **55**, 521
- Baasel, W.D. (1978) *Chemical Engineering Education*, **12**, 78
- Silberman, R. (1978) *Journal of Chemical Education*, **55**, 97
- Palladino, G.F. (1979) *Journal of Chemical Education*, **56**, 323
- Morse, E., e Clapp, L.B. (1980) *Journal of Chemical Education*, **57**, 61
- Davies, C.S. (1981) *Journal of Chemical Education*, **58**, 686
- Jackman, L.E. (1982) *Journal of Chemical Education*, **59**, 225
- Shani, A. e Singerman, A. (1982) *Journal of Chemical Education*, **59**, 223
- Hincliffe, P.R. (1982) *Journal of Chemical Education*, **59**, 589
- Freeman, W.A. (1984) *Journal of Chemical Education*, **61**, 617
- Guthrie, R.D., Jenkins, I.D., Quin, R.R.J. (1985) *Education in Chemistry*, **22**, 112
- Davies, L.P., Storch, D.M., Strawser, L.D. (1987) *Journal of Chemical Education*, **64**, 784
- Cardoso, A.C. (1986) Implementation of Self-Paced Learning in a Photochemistry Case Study, Unpublished Msc Thesis, University of York, U.K.
- Cardoso, A.C., Burrows, H., Miguel, M. Graça (1987) *EPA Newsletter*, **29**, March, 1987
- Cardoso, A.C., Burrows H. (1987) *Journal of Chemical Education*, **64**, 995
- Biran, L.A. (1972) *APLET Year Book of Education and Instrumental Technology*, Koogan Press
- Vandenbroucke Jr, A.C. (1975) *Journal of Chemical Education*, **52**, 516
- Cohen, P. e Cohen, L. *Education Technology* (1973), **18**, March
- Likert, R. (1932) *Arch Psychology*, **140**, 5
- Sax, G. (1974) Principles of Education Measurement and Evaluation Belmont, Calif: Wadsworth Publishers Company
- Crane, W.D., e Brewer, M.B. (1973) Principles of Research in Social Psychology. New York: McGraw-Hill
- Osgood, C.E. e outros (1967) The Measurement of Meaning, 2.^a edição, University of Illinois Press
- Kane, R.B. (1969) *Journal of Experimental Education*, **37**, 34
- Kaiser, H.F. (1958) *Psychometrika*, **23**, 187
- Hays, W. (1973) Statistics for the Social Sciences, Inc New York: Rinehart and Winston.

O novo léxico científico

Caros leitores

O vosso amigo Florêncio Vesúvio está mesmo a precisar de uma bolsa de estudo, para estagiar junto de um humorista de reconhecida valia. Está a ficar esgotado! Vejam lá que só tinha conseguido esta piada...

Cursor — Alguém que frequenta um curso.

Mas em compensação leu atentamente «O Cacto», Jornal dos estudantes da F.C.T.-U.N.L., (sem picos). Com a devida vénia ⁽¹⁾ transcrevemos algumas reflexões lá encontradas.

Lei de Sattinger — Funcionará melhor se ligares a ficha.

Lei de Lowery — Se encravar, força. Se partir, de qualquer forma estava a precisar de ser substituída.

Lei de Jenkinson — Não vai funcionar.

Axioma de Cahn — Quando tudo o mais falhar, lê as instruções.

Lei de H.L. Mencken — Os que podem, fazem. Os que não podem, ensinam.

Extensão de Martin — Os que não podem ensinar, administram.

Após este estímulo, o vosso amigo recuperou algumas forças e ainda conseguiu sair-se com estas:

Lei de Tertuliano — A medida de pH sairá mais correcta, se usares o eléctrodo de vidro.

Lei de Ubaldo Nestor — Se perceberes o artigo, vais conseguir explicá-lo melhor.

Lei dos expositores — Mostra-lhes doses reforçadas de gráficos, tabelas. Expõe de tal modo que eles não percebam o pouco que percebes. Verás que eles não se aperceberão daquilo que tu não percebes.

1.ª Lei do Professor — Se não souberes responder à pergunta do aluno, dá a entender que ele é estúpido, que a resposta é evidente, e que não lha dás, para não o humilhar.

2.ª Lei do Professor — Se lhes dás a mão pedem-te o braço. Se lhes mostrares os dentes não vão perder-te que lhes mordas.

3.ª Lei do Professor — Quando faltarem os argumentos, usa a autoridade.

1.ª Lei do Conferencista — Se não souberes responder, inventa um «barrete». Diz por exemplo que o electrão transfere a 80 Å de distância.

(1) a paga é em publicidade para o «Cacto».

O conceito de Energia em Química *

Victor M.S. Gil ^a

Usamos o vocábulo «energia» tão frequentemente e, por vezes, tão despreocupadamente no tocante aos seus vários sentidos, que necessitamos dum pouco de reflexão para darmos conta de que ele corresponde, afinal, a um dos conceitos científicos mais sofisticados criados pela mente humana.

Ele invade quase todos os domínios da Química (e, bem assim, outras Ciências) e é desta vasta e profunda imbricação que este estudo trata, numa forma breve e não exaustiva mas que se pretendeu sistemática *.

1. O CONCEITO DE ENERGIA

1.1. Na linguagem corrente

A palavra «energia» é usada na linguagem corrente tanto num sentido não-científico de comportamento humano — significando vigor, firmeza, capacidade de acção, desde cerca de 1600 — como também já num sentido científico, embora vago e abstracto, nas comunidades crescentemente mais despertas para os temas científicos e tecnológicos. Neste âmbito, ainda se relaciona com acção, em regra de efeitos úteis, designadamente trabalho («energia» vem do grego «en+ergon» que significa «do trabalho»). A noção é de preferência concretizada em formas explícitas de energia — eléctrica, solar, nuclear — e noutras formas particulares de energia em que se privilegia a referência aos correspondentes agentes físicos: energia a partir de combustíveis ou a partir de alimentos, energia associada a movimentos... As expressões «poupe energia» e «crise de energia» são neste âmbito que se inserem.

Julga-se poder adiantar que, designadamente no respeitante a energia aliada a movimento, que foi a primeira noção de energia em Física (introduzida por d'Alembert em 1785 e por Young em 1787) haverá uma generalizada identificação (confusão) das noções de energia e de força.

1.2. Na linguagem escolar

Uma análise dos programas e dos manuais escolares mais usados no ensino secundário em Portugal durante os últimos anos, permite caracterizar três níveis — ou melhor, três fases nem todas adequadamente articuladas entre si — em que se trata de energia.

A 1.^a fase ocorre no âmbito das Ciências da Natureza, designadamente no domínio da Biologia, ao acentuar-se que a actividade dos seres vivos requer energia. Em especial, os alimentos constituem fontes de energia indispensáveis ao crescimento e à subsistência dos animais, a luz é uma fonte de energia indispensável às plantas (na sua grande maioria). Com frequência se comparam os alimentos aos combustíveis (a gasolina, por exemplo) de cuja transformação química (combustão)

se obtém energia. Não raro, se faz aqui uma primeira menção a calor e a trabalho (aliado a movimento). Também se vem tornando prática crescente a referência a (para o aluno misteriosa) energia química «armazenada» quer nos alimentos quer nos combustíveis, quando não mesmo a alusão a energia armazenada nas «ligações químicas» (e em particular nas ligações do que para o aluno nesta fase pouco mais é do que uma sigla: ATP). Como veremos mais adiante, o mínimo que se pode dizer desta abordagem e nesta altura (7.^o e 8.^o anos de escolaridade) é o dum grande risco de equívoco.

Mais tarde, a Biologia menciona várias formas de energia — mormente luminosa (solar em particular), calorífica (térmica), eléctrica, química, mecânica, nuclear — e a possibilidade de conversão dumas noutras. A exploração da interconversão de diferentes formas de energia pode aqui surgir, acertadamente, como ilustração da capacidade de manipulação e controle do Ambiente pelo Homem, das quais o mundo tecnológico tanto depende.

Entretanto, enquanto a Biologia retoma (ou repete) o conteúdo das fases anteriores, a Física e a Química (8.^o e 9.^o anos) surgem a intervir na apresentação (desenvolvimento?) do conceito de energia: 2.^a fase. Enquanto a Química em particular reconhece a existência de transformações que libertam energia (exoenergéticas, exotérmicas) ou que consomem energia (endoeenergéticas, endotérmicas), com eventual referência à constância (conservação) da energia total, com alterações de velocidades moleculares** (e alterações de temperatura), a Física distingue dois tipos de energia: aliada a movimento, energia cinética; aliada a posição e a interacções, energia potencial, como energia armazenada ou em potência. Da energia potencial ilustra várias categorias: gravítica, química, eléctrica, magnética, elástica, nuclear. Além disso, reconhece a possibilidade de conversão entre energia cinética e potencial.

Por conveniência, reúnem-se numa 3.^a fase os vários afloramentos posteriores e aplicações do conceito de energia em Física e Química. Desde as expressões para a energia cinética dum corpo e para a energia potencial gravítica ou eléctrica, à quantização da energia em átomos e moléculas, às trocas de energia em reacções químicas (e 1.^a Lei da Termodinâmica), à interpretação de

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

* Este trabalho baseia-se principalmente num seminário para professores do 12.^o ano de Química realizado pelo autor em 1986, nas cidades de Coimbra, Évora e Lisboa, e organizado pela Direcção-Geral do Ensino Secundário. Em algumas das secções do presente artigo de revisão, aproveita-se a oportunidade para alertar para certos aspectos do ensino e da aprendizagem de vários conceitos.

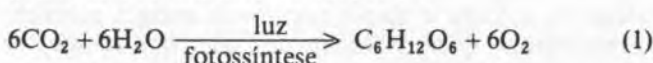
** Em rigor, energia cinética molecular.

entropia em termos de caoticidade energética a nível atómico-molecular (e 2.ª Lei da Termodinâmica), à diferença entre calor e trabalho, à caracterização de energia de activação em reacções químicas, à equivalência massa-energia.

2. O CONCEITO DE ENERGIA QUÍMICA

Concentremo-nos, agora, no conceito específico de energia química, tal como ele se desenrola no ensino secundário.

Como já se referiu, a expressão «energia química» surge ao aluno pela primeira vez no âmbito das ciências biológicas. Um exemplo central ocorre no estudo da fotossíntese com a chamada conversão de energia luminosa em energia química «armazenada nas ligações químicas dos hidratos de carbono»:



A expressão anterior colocada entre aspas aparece nesta fase (7.º, 8.º anos) claramente a mais. Não propriamente porque se antecipa à Química (este é certamente um tema genuinamente interdisciplinar), mas porque, pretendendo louvavelmente adiantar na compreensão por parte do aluno, o tenta de modo infeliz, gerador de incorrecção, se não ele mesmo revelador de equívoco.

Na verdade, expressões como «armazenar energia em ligações químicas» e «é necessária energia para se estabelecerem as novas ligações químicas nos hidratos de carbono» dão a entender que a formação duma ligação química é um fenómeno endoenergético. E os químicos sabem que é exoenergético! A mesma lógica parece presidir ao uso de expressões como «a quebra ou ruptura de ligações em substâncias altamente energéticas (glicidos, lípidos, prótidos), com formação de moléculas mais simples, liberta energia quer na forma de calor quer para as múltiplas funções vitais e, em particular, para a síntese de ATP»:

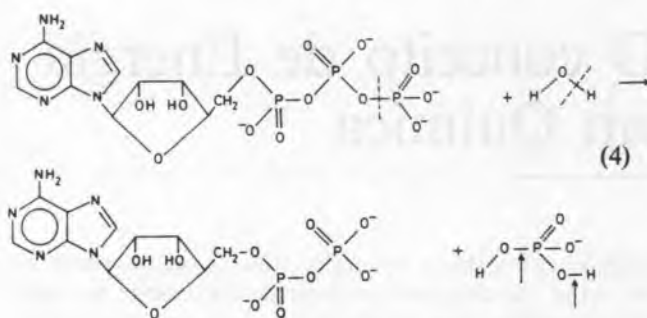


Em boa verdade, uma reacção como (1) é endoenergética (e ignoremos, por enquanto, quaisquer considerações de ordem cinética) na medida em que, globalmente, as ligações nos reagentes são mais fortes do que nos produtos. Evidentemente, a reacção inversa, reacção global central aos fenómenos de respiração celular, é exoenergética (é também exergónica, $\Delta G < 0$, pois não só $\Delta H < 0$ como $\Delta S > 0$), na justa medida em que se «ganha» mais energia na formação das ligações em H_2O (6 mol) e em CO_2 (6 mol) do que se «gasta» na ruptura das ligações em $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (1 mol) e em O_2 (6 mol). O mesmo sucede na combustão da gasolina, por vezes usada como exemplo paralelo. São semelhantes reacções de combustão que permitem definir os chamados «valores calóricos» dos alimentos, normalmente pela quantidade de calor, em kcal (grande Caloria, conforme é ainda uso dizer-se), libertado na combustão de 1 g do alimento: em média, 4 kcal/g = 4 Cal/g = 17 kJ/g para hidratos de carbono, 9 kcal/g = 9 Cal/g = 38 kJ/g para lípidos, 4 kcal/g = 4 Cal/g = 17 kJ/g para proteínas.

Do mesmo modo, não é a ruptura de uma ligação durante a hidrólise do ATP



que liberta energia (de facto, é a energia livre que interessa, como se recordará adiante), como se pode deixar perceber a alunos precocemente, mas o facto dessa hidrólise implicar a formação de novas ligações, globalmente mais fortes do que as que se rompem:



Mais adiante, considera-se uma outra possibilidade de equívoco que pode ser criada na mente do aluno sobre o ATP como armazém de energia.

Curiosamente, nas disciplinas de Química (ou de Ciências Físico-Químicas) pouco se fala de energia química. Opta-se por fazer aprender sucessivos aspectos concretos do conceito, em regra de forma correcta e oportuna (de maneira gradual, estabelecida tendo especialmente em atenção a realidade aluno), embora também com alguns riscos de equívoco.

Um dos primeiros aspectos a merecer consideração é o de temperatura e velocidade molecular média (em rigor, energia cinética molecular média). Mas, atenção, que o eventual uso de expressões como «agitação molecular» seja, desde logo, tomado como significando maior ou menor velocidade média molecular de uma substância (enquanto o conceito de energia cinética não está adquirido) e não no sentido da maior ou menor liberdade de movimentos moleculares que caracteriza um gás ou um líquido ou sólido. Doutra modo, corre-se o risco de deixar crer ao aluno que a temperatura dum gás é necessariamente superior à dum líquido (ou dum sólido).

Calor, como energia do movimento molecular transferida, através de colisões corpusculares, dum corpo para outro, encontra aqui um significado concreto.

Podem agora estudar-se transformações exotérmicas ou endotérmicas e interpretar os seus aspectos energéticos em termos das maiores ou menores (respectivamente) velocidades moleculares dos produtos em relação aos reagentes. Referindo que a energia aliada ao movimento das moléculas (átomos ou íões) não é a única forma de energia a considerar nas substâncias, é desde logo de reconhecer que estes aumentos ou diminuições de energia «cinética» molecular não implicam criação ou destruição de energia; apenas conversão entre várias formas de energia. A energia total não se cria nem se destrói, como é observação absolutamente geral no universo que conhecemos.

A consideração de reacções que requerem energia eléctrica (electrólises) ou que produzem corrente eléctrica (pilhas) permite ilustrar outras modalidades de conversão de uma formas de energia noutras, e introduzir as designações mais gerais de reacções exoenergéticas e endoenergéticas, com distinção entre o «sistema químico» em estudo e o respectivo «meio exterior» ou «meio envolvente».

A relação entre temperatura e agitação molecular permite igualmente interpretar o efeito de temperatura na velocidade de reacções químicas.

Também neste particular existe algum risco de equívoco junto do aluno. Nomeadamente, o tomar como endotérmicas as reacções que requerem calor para ser iniciadas (reacções de elevada energia de activação, ver adiante), e, além disso, que só considere como endotérmicas aquelas em que deliberadamente se aquece. Após este estágio, existirá maturidade suficiente para introduzir calor de reacção de forma quantitativa, e fazer descobrir, por tratamento casuístico, a regra da aditividade de calores de reacção (Lei de Hess) em conformidade com o possível estabelecimento de relações (combinações lineares) de equações químicas.

Entretanto, o desenvolvimento das noções de ligação química com introdução do conceito de energia de ligação permitirá, em casos simples, primeiro (reacções entre gases), relacionar o calor de reacção com as energias de ligação e, portanto, estrutura de reagentes e produtos.

A identificação de calor de reacção (a pressão constante) com ΔH , variação de entalpia, deve aguardar um segundo momento após o conceito de trabalho e trabalho aliado a variações de volume, em particular, e o conceito de energia interna dum sistema haverem sido dominados. É então possível interpretar a lei de Hess em termos da 1.ª Lei da Termodinâmica, com introdução da noção de função de estado.

3. ENERGIA EM QUÍMICA

Divide-se este capítulo em duas partes: uma, em que prevalecem os aspectos estruturais e as propriedades físicas da matéria; outra, em que mais directamente se estabelecem as pontes entre o conceito de energia e as transformações da matéria.

3.1. Energia e Estrutura

A. Energia Radiante

Como é sabido, o esclarecimento da estrutura das substâncias e algumas das suas propriedades físicas mais importantes apoia-se largamente na interacção das radiações electromagnéticas com a matéria. Por outro lado, a necessidade de encarar o comportamento da radiação numa forma dual semelhantemente se estende às partículas materiais da estrutura dos átomos e moléculas. Assim se podem considerar os trabalhos de Planck e de Einstein do princípio do século sobre a energia radiante como gigantes passos pioneiros no desvendamento da estrutura de átomos e moléculas e na interpretação das suas propriedades.

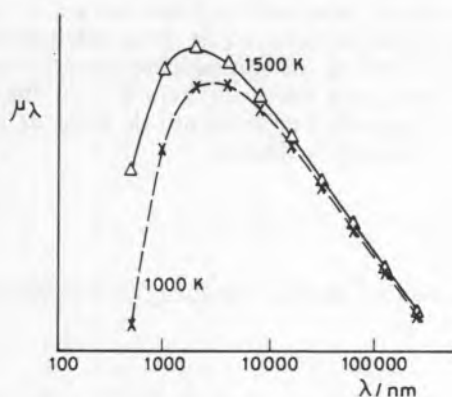


Fig. 1

Densidade de radiação emitida por corpo negro, em função do comprimento de onda, para duas temperaturas.

A Figura 1 mostra uma das formas de representar as características da luz emitida por corpos aquecidos (condições de corpo negro) para duas temperaturas (1). Em particular verifica-se ser constante o produto da temperatura absoluta, T , pelo comprimento de onda para a radiação de maior densidade, $\lambda_{(\text{máx. dens.})}$:

$$T \cdot \lambda_{(\text{máx. dens.})} = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ m K} \quad (5)$$

A reprodução destes dados experimentais ficou a dever-se ao génio de Planck (1900) e também à sua coragem ao admitir, em acto de puro desespero, a hipótese quântica para a energia radiante: esta é emitida (ou absorvida) em porções unitárias $h\nu = hc/\lambda$, sendo h uma constante e sendo cada unidade de energia radiante — quantum — proporcional à frequência da radiação. Só deste modo as expressões teóricas se ajustam à realidade, designadamente:

$$\mu_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (6)$$

sendo k a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Derivando (6) e igualando a zero, reproduz-se (5) com

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (7)$$

a depois designada «constante de Planck». O seu valor em unidades SI é muito pequeno; no entanto, é esta constante h que «mede» a descontinuidade (a diferença de valores consecutivos) da energia radiante emitida (ou absorvida); com $h=0$, todos os valores de energia radiante para determinada frequência seriam possíveis, não havendo quantização na emissão (ou na absorção). Com Einstein (1905), e para se compreender o efeito fotoeléctrico, reconhece-se que é a própria luz que está quantizada na energia: ela propaga-se como onda electromagnética de frequência ν , mas «transporta» energia como feixe de unidades ou «partículas» de energia — fotões — de valor unitário $h\nu$:

$$\epsilon_{\text{rad}} = \eta h\nu \quad (8)$$

sendo η o número de fotões. É de notar, curiosamente, que a hipótese de Einstein levou alguns anos a ser aceite, havendo mesmo sido tomada por um daqueles lapsos que até os génios podem ter! Só em 1923, com os trabalhos de Compton e Debye passaria a ser universalmente aceite. Eles demonstraram ser a energia adquirida por um electrão por acção da luz igual à diferença entre as frequências da radiação, antes e depois daquela interacção, multiplicada por h — efeito de Compton (Fig. 2).

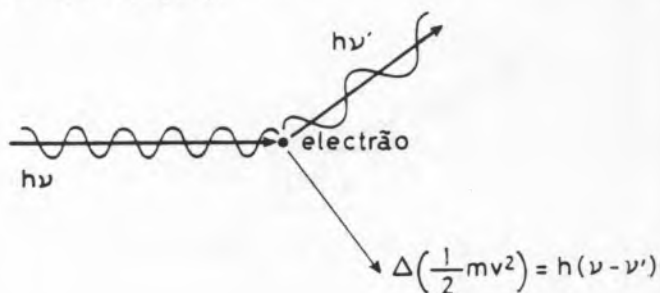


Fig. 2

Efeito de Compton.

B. Energia e Massa

A Einstein se devem também os conceitos relativos (função do estado de movimento) de espaço, tempo, massa. Em particular, a massa ($m = \text{força}/\text{aceleração}$ e não a quantidade de matéria) aumenta com a velocidade, sendo frequente considerá-la como uma forma de energia concentrada através da relação

$$E = m c^2 \quad (9)$$

A validade desta expressão viria a ser comprovada nos anos 30 com as transformações nucleares em que ocorrem variações de massa Δm (massa em repouso) reflectidas em variação de energia (em sentido restrito):

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (10)$$

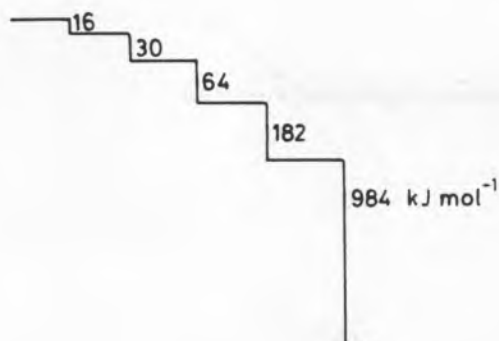
Veremos mais adiante que, melhor do que se considerarem transformações de massa em energia, é tomar massa (em sentido relativo) e energia total relacionada por (9). Isto é, são a *mesma coisa* e não coisas interconvertíveis (2).

C. Energia de Átomos

Deixando a energia associada à composição e estrutura dos núcleos atômicos (assunto mais do âmbito da Física), reconhecemos de novo descontinuidade e quantização agora para a energia do electrão no átomo mais simples, o átomo de hidrogénio, de acordo com a interpretação iluminada, e também corajosa, feita por Bohr do espectro emitido por átomos H excitados. Neste particular, constitui um primeiro exercício interessante a comparação feita pelo aluno das diferenças entre os valores sucessivos das energias das radiações emitidas em cada série (em kJ mol^{-1}):

| Ultravioleta (UV) | | Visível (V) | Infravermelho (IV) | | |
|-------------------|-------------------|-------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| (série de Lyman) | (série de Balmer) | | 1.ª série (Pascher) | 2.ª série (Brackett) | 3.ª série (Pfund) |
| 1276 | 292 | 110 | | | |
| 1260 | 276 | 94 | 16 | 46 | |
| 1230 | 246 | 64 | 30 | 30 | 16 |
| 1166 | 182 | | | | |
| 984 | | | | | |

e o reconhecimento de que a primeira diferença em cada série iguala o primeiro valor na série seguinte. Estas observações são então interpretadas em termos dum diagrama das energias possíveis para o átomo H em forma de escada com degraus de «altura» sucessivamente decrescente:



Com o valor da energia para o primeiro nível obtido da energia de ionização do átomo (risca-limite na série de Lyman) — 1312 kJ mol^{-1} — ficam as energias dos restantes níveis estabelecidas.

O porquê desses e só esses valores de energia para o electrão do átomo H (e, semelhantemente, para iões monoatômicos e monoeléctronicos) não se encontra, de maneira satisfatória, no modelo mecânico de Born; ele requer o reconhecimento, de maneira adequada, do electrão não só como partícula mássica e com carga eléctrica (e) mas também «como onda de De Broglie». A partículas de quantidade de movimento mv associa-se um comprimento de onda de De Broglie

$$\lambda = h/mv \quad (11)$$

De novo, a constante de Planck h intervém determinantemente: ausência de «comportamento ondulatório», $\lambda=0$, corresponderia a $h=0$, tal como a inexistência de quantização da energia radiante.

A equação (11) estabelece uma ponte entre as equações clássicas do movimento ondulatório e a equação central da mecânica quântica — equação de Schrödinger — a qual reproduz os valores de energia experimentalmente registados para o electrão * de H:

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

e proporciona uma visão correcta da ocupação do espaço à volta do núcleo pelo electrão.

É um exercício simples substituir (11) na equação clássica para ondas estacionárias numa dimensão

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (13)$$

onde ψ é a amplitude da vibração, e obter a equação de Schrödinger para uma dimensão:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (14)$$

onde E é a energia total da partícula e V a sua energia potencial. A extensão a 3 dimensões é imediata. Neste processo de «dedução» da equação de onda de Schrödinger, há que notar que ψ deixa de representar a amplitude duma vibração (mecânica ou electromagnética): ψ^2 (ou $\psi^* \psi$ em geral) passa a ser a função densidade de probabilidade para a partícula, na interpretação original de Born. Com esta interpretação, surgem naturalmente, condições matemáticas impostas a ψ e que balizam a resolução da equação de onda originando valores discretos para E (e, consequentemente, certas funções ψ). Para uma partícula livre ($V=0$) limitada a movimento segundo um segmento de recta de comprimento a , obtém-se facilmente

$$E = k^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

para a respectiva energia (cinética). A descontinuidade dos valores E ,

* É vulgar referirmo-nos a energia do electrão e , em particular, a energia potencial do electrão (e bem assim, energia potencial gravítica dum corpo) quando, em rigor, nos deveríamos referir a energia do sistema electrão + núcleo (e energia potencial gravítica do sistema corpo + Terra).

$$E_{k+1} - E_k = (2k+1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (16)$$

que voltaria a ser nula para $h=0$, é tanto mais notória quanto menores forem m ou a : a quantização da energia cinética dum partícula é importante no mundo microfísico e passa despercebida no mundo macrofísico. A interpretação de ψ feita por Born autoriza a referência a «ondas probabilísticas» para os electrões nos átomos em oposição a ondas materiais (ou trajectórias ondulatórias) e a ondas electromagnéticas. Notar-se-á que, enquanto a energia pode ser conhecida com exactidão (ou com uma pequena incerteza) por resolução da equação de onda, designadamente em átomos monoeléctronicos, a posição do electrão fica indeterminada: ela é caracterizada em termos de funções de densidade probabilística (orbitais) e não em termos de certeza. E isto não constitui uma limitação da teoria, mas é uma conclusão realista no mundo microfísico, em conformidade como Princípio da Incerteza de Heisenberg. As incertezas na posição (q) e na energia, ou, melhor, na quantidade de movimento (p) estão obrigatoriamente relacionadas de modo que se uma for pequena a outra é elevada:

$$\Delta q \cdot \Delta p \approx h \quad (17)$$

o mesmo se dizendo da energia dum estado e o seu tempo de vida

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \quad (18)$$

O produto das incertezas é pequeno para sistemas macroscópicos mas é decisivo ao nível atómico. É neste sentido que se pode aceitar a frase de H.R. Pagels (3): «o mundo não tem o determinismo dum relógio mas a contingência dum roleta».

De novo a constante h nos aparece. Com $h=0$, uma das incertezas seria zero qualquer que fosse a outra. *A constante de Planck está no centro da quantização da energia radiante, das «características ondulatórias» de partículas materiais, da descontinuidade de seus valores de energia, do grau de incerteza do nosso conhecimento do mundo microfísico. Podemos considerá-la um elo de ligação entre estes vários aspectos.*

D. Energia de Electrões em Átomos Polielectronicos

Em átomos com mais de um electrão, além do problema da energia dos vários estados, fundamental e excitados, depara-se-nos o da energia a atribuir a cada electrão, na medida em que seja válido considerar a energia de um electrão individual quando é certo que não podemos ignorar as energias de interacção entre eles.

As diferenças nos valores das energias das sucessivas ionizações e, melhor, as energias mínimas necessárias à remoção de um electrão com formação dum ião positivo, por efeito fotoeléctrico, são uma indicação clara de que, salvo para o átomo He, os electrões dos átomos não podem ser considerados todos com a mesma energia. Eles «distribuem-se» por níveis de energia bem definida característicos de cada átomo.

As energias mínimas para remoção electrónica, I , respeitam ao fenómeno

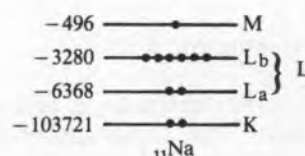


sendo

$$I = (E_{A^+} + E_{e^-}) - E_A = E_{A^+} - E_A \quad (20)$$

com $E_{e^-} = 0$. Em razoável aproximação, $-I$ é a energia do electrão e^- enquanto pertencente ao átomo A . Não é precisamente igual a esta energia, pois os $Z-1$ electrões de A^+ não têm justamente a mesma energia que têm no átomo A (a diferença corresponde designadamente à repulsão com o electrão removido em A^+ mas presente em A) *.

Assim se pode apurar, por exemplo (ver Tabela 1), que os 11 electrões de Na se distribuem como segue:



uma distribuição que se pode representar por K^2, L_a^2, L_b^6, M^1 em que a relação dos valores -6368 e -3280 os faz considerar níveis dum mesma «camada» L . A «capacidade» do nível L_b surge como tripla das de K e

| Z = | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-----|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | H | He | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | Na | Mg |
| | | | | | 801 | 1086 | 1402 | 1314 | 1681 | 2084 | 3280 | 5200 |
| | | | 520 | 899 | 1248 | 1601 | 1962 | 2748 | 3652 | 4677 | 6368 | 8860 |
| | 1312 | 2373 | 5596 | 11096 | 18525 | 27788 | 38883 | 51909 | 66909 | 83951 | 103721 | 12600 |

Tab. 1
Energias de remoção electrónica para os primeiros 12 átomos da Tabela Periódica

L_a . Uma comparação com o átomo H com uma orbital $1s$, uma orbital $2s$ e três orbitais $2p$, etc. em energia crescente sugere uma correspondência do nível L_b às orbitais $2p$, a par de K a $1s$, L_a a $2s$, M a $3s$, com uma diferença: L_b e L_a diferem em energia ao passo que as orbitais $2s$ e $2p$ no átomo H não. Transpondo, com esta modificação, as orbitais do átomo H para os átomos polielectronicos, tem-se a configuração electrónica de Na

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1 \quad (21)$$

com dois electrões no máximo por cada orbital (uma primeira abordagem pedagógica e experimental do Princípio de Pauli).

Se os electrões não experimentassem forças de repulsão entre si, a equação de Schrödinger conduziria, de facto, a orbitais idênticas às dum átomo monoeléctrico (com núcleo de carga $-Ze$); em particular, $2s$ e $2p$ corresponderiam à mesma energia. As repulsões interelectrónicas tornam impossível a resolução analítica da equação de onda. Mas, se elas forem consideradas, aproximadamente, em termos de média, então a equação é solúvel numericamente e permanece o conceito de orbital como função para um (ou dois) electrão (ões). Mais, estas orbitais são, na forma, semelhantes às de H: $1s, 2s, 2p, 3s$, etc. Designam-se por orbitais SCF (da expressão inglesa «self-consistent field», em relação com o método de cálculo seguido).

Assim, por exemplo, os 2 electrões do átomo de hélio são descritos por uma função $1s$ SCF (são atribuídos à

* Além disso, há, em regra, dois ou mais valores I próximos conforme o nível energético em que o ião A^+ surja formado (ver por exemplo, a Ref. 4).

orbital 1s, como se diz correntemente) — configuração electrónica $1s^2$ — enquanto os 10 electrões de Na^+ são descritos por orbitais 1s, 2s e 2p SCF — configuração electrónica $1s^2, 2p^2, 2p^6$.

A energia total dos 2 electrões em He não é, como um iniciado esperaria à primeira vista, a soma das energias individuais, considerada cada uma destas como a energia de cada electrão no campo atractivo do núcleo e no campo repulsivo médio do outro electrão.

Na verdade, em $E_1 + E_2$ estamos a considerar duas vezes a energia (única) relativa à repulsão entre o electrão 1 e o electrão 2: E_{12} (repulsão).

Logo,

$$E = E_1 + E_2 - E_{12} \text{ (repulsão)} \quad (22)$$

O mesmo se aplica, por extensão, a átomos com mais de 2 electrões. Esta é uma razão importante pela qual nem sempre a configuração mais estável se obtém preenchendo primeiro as orbitais de menor energia. Por exemplo, para o ferro ela é



e não



apesar de $E_{3d} < E_{4s}$, enquanto no ião Fe^{2+} se tem

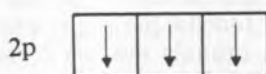


e não

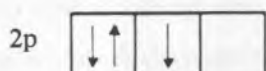


A energia calculada para os electrões dum átomo polieletrónico depende (salvo no caso de He na configuração mais estável) de se «prender» cada electrão a sua orbital (com certo spin) ou de se admitir, mais realisticamente já que os electrões são indiscerníveis, que a cada orbital possa ser atribuído um qualquer dos vários electrões (em qualquer estado de spin, apenas com a condição de os 2 electrões para cada orbital terem spins opostos).

A linguagem que se usa é a de «permuta dos electrões 1, 2, 3, ... entre orbitais» e àquela diferença de energia chama-se *energia de permuta* ou *energia de troca*; as orbitais SCF passam a designar-se por orbitais de Hartree-Fock. O acordo com a experiência, nomeadamente a antissimetria das funções de onda electrónicas a qual inclui o Princípio de Pauli, exige a consideração desta energia de troca, uma energia a que, no entanto, não correspondem forças clássicas. A energia de troca é negativa para um par de electrões com o mesmo spin e nula para electrões com spin oposto. Assim se interpreta o facto de que o estado



para o átomo N é mais estável do que, por exemplo,



um caso de verificação da regra de Hund.

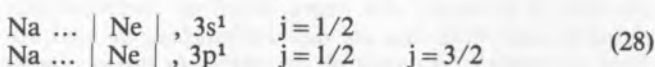
Como a energia de troca para dois electrões não deve ser contada duas vezes, de novo à soma das energias individuais deveremos subtrair a energia de troca:

$$E = \sum_i E_i - \sum_{i < j} E_{ij}(\text{repulsão}) - \sum_{i < j} E_{ij}(\text{troca}) \quad (27)$$

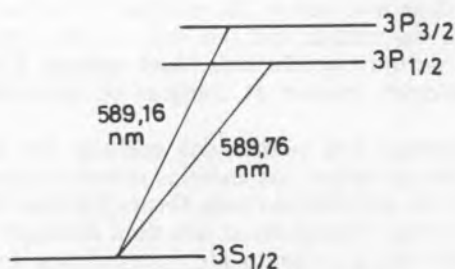
para obtermos um valor aceitável para a energia electrónica total.

Estes valor não é ainda exacto pois baseia-se no conceito (aproximado) de orbital como função que descreve o comportamento dum electrão no campo do núcleo e no *campo médio* dos restantes electrões. Mas o campo de repulsão electrónica não é um campo médio, antes um campo muito mais complexo aliado às situações instantâneas e fluctuantes dos electrões. À diferença entre estas interacções instantâneas e uma situação média chama-se *correlação electrostática* e a diferença energética designa-se por *energia de correlação*. Como é bem sabido, muito se pode compreender, porém, utilizando o conceito aproximado de orbital, ignorando a correlação de electrões.

O termo orbital anda aliado ao conceito de spin falando-se até, por exemplo, de orbitais-spin $1s_\alpha$ ou $1s_\beta$ para um electrão 1s de spin α ou um electrão 1s de spin β , respectivamente. A noção de spin, como correspondendo a um momento magnético intrínseco do electrão, nasceu em 1926 para interpretar as riscas múltiplas dos espectros de emissão dos átomos, designadamente as riscas duplas nos espectros de metais alcalinos. Para um caso monoelétronico como é o da configuração de valência do sódio, $3s^1$, ou da respectiva configuração excitada $3p^1$, a composição do momento angular de spin (caracterizado pelo número quântico $s = 1/2$) com o momento angular orbital (caracterizado pelo número quântico l) determina um momento angular total caracterizado pelo número quântico $j = |l \pm s|$; diferentes valores j reflectem diferentes energias para a interacção spin-orbital. No caso referido,



tendo-se dois níveis de energia próximos na configuração excitada — $3P_{1/2}$ e $3P_{3/2}$ — e apenas um para a configuração mais estável — $3S_{1/2}$. Daí as duas transições a cerca de 590 nm:

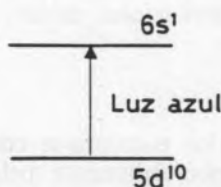


Na verdade, o número quântico j surge, de maneira mais fundamental, na mecânica quântica relativística de Dirac em 1928. Aqui, enquanto o número quântico n continua aliado ao tamanho e à energia da orbital, a forma e também a energia desta dependem de j : $j = |l \pm 1/2|$ para um átomo monoelétronico, com $l = 0, 1, \dots (n-1)$. Para H excitado a $n = 2$ têm-se três ní-

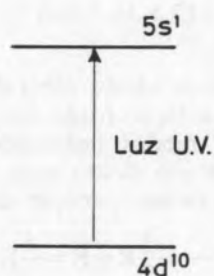
veis energéticos $2S_{1/2}$ ($m_j = \pm 1/2$); $2P_{1/2}$ ($m_j = \pm 1/2$); $2P_{3/2}$ ($m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$) — correspondendo os dois primeiros a formas esféricas (apesar de $2P_{1/2}$ respeitar a uma configuração $2p^1$)*. As diferenças energéticas são pequenas em H, mas tornam-se importantes em átomos de maior Z.

Uma outra perspectiva de efeitos relativísticos na energia electrónica de átomos decorre das variações de massa do electrão com a sua velocidade⁽⁵⁾. Junto do núcleo os electrões, especialmente os electrões s (e, depois, os p), aceleram; a sua massa aumenta e como consequência disso, a sua distância média ao núcleo diminui**. A contracção verificada corresponde a maior estabilidade. Naturalmente, este efeito será mais notório para átomos de elevada carga nuclear. Assim se pode interpretar, por exemplo, o facto de o raio atómico do metal alcalino frâncio, ${}_{87}\text{Fr}$, ser inferior ao do cézio, ${}_{55}\text{Cs}$, contrariando o generalizado aumento de tamanho ao longo do grupo (o cézio é, assim, o maior de todos os átomos). De igual modo se pode interpretar a inversão nas energias de 1.^a ionização (remoção de electrões s) no grupo IB: $I_{\text{Cu}} \geq I_{\text{Ag}} < I_{\text{Au}}$.

A estabilização do electrão $6s^1$ (e a respectiva banda) em Au relativamente a $5d^{10}$ ajuda também a compreender o facto de o ouro ser amarelo — absorção de radiações azuis na excitação $5d \rightarrow 6s$



ao passo que a prata só absorve ultravioletas:



À mesma estabilização orbital $6s$ em Au se pode atribuir o facto de, em fase gasosa, a energia de dissociação de $\text{Au}_2(\text{g})$ ser superior à de $\text{Ag}_2(\text{g})$. Sendo Hg_2^{2+} isoelectrónico de Au_2 , não surpreende, pois, que aquele seja um ião estável em relação a Hg^+ .

E. Energia de Electrões em Moléculas

Os conceitos de orbital e de spin são transferíveis de átomos para moléculas, embora, em geral, com aproximações adicionais no respeitante às orbitais moleculares. Tal como nos átomos, a espectroscopia fotoelectrónica permite obter, com satisfatória aproximação, as energias para os vários electrões. Por exemplo, para a molécula N_2 , apura-se do respectivo espectro (Fig. 3) que os seus 14 electrões se distribuem por 5 níveis de energia: $-39,5$, $-3,60$, $-1,81$, $-1,64$ e $-1,50$ MJ mol⁻¹. Conforme a Figura mostra, 4 electrões são atribuídos às duas orbitais $1s$, uma de cada átomo, que permanecem praticamente idênticas às dum átomo N

isolado; os restantes 10 (electrões de valência) são atribuídos a 5 orbitais moleculares, uma ligante σ e uma antiligante σ essencialmente definidas a partir de orbitais $2s$, uma ligante σ , essencialmente definida a partir de orbitais $2p_x$ (eixo coincidente com eixo inter-nuclear), duas ligantes π , definidas com base nas orbitais $2p_y$ e $2p_z$.

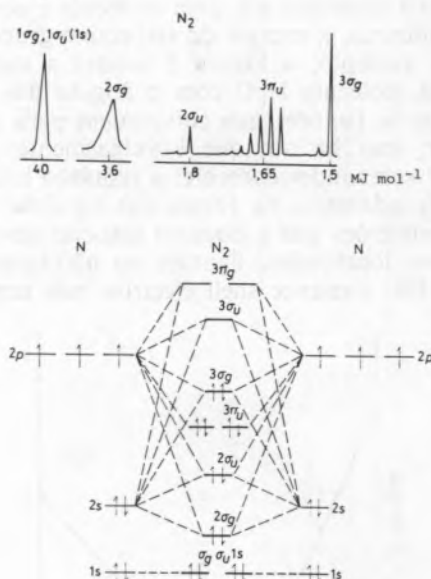


Fig. 3

Espectro fotoelectrónico de N_2 e diagrama de energias de orbitais moleculares⁽⁶⁾.

Na Figura 4 faz-se uma idêntica comparação para a molécula H_2O . Notar-se-á que as bandas espectrais simples respeitam a orbitais moleculares não-ligantes, ao passo que as bandas desdobradas resultam de remoção electrónica de orbitais ligantes: esta é acompanhada de alterações nos estados vibracionais da molécula e daí a multiplicidade de picos próximos.

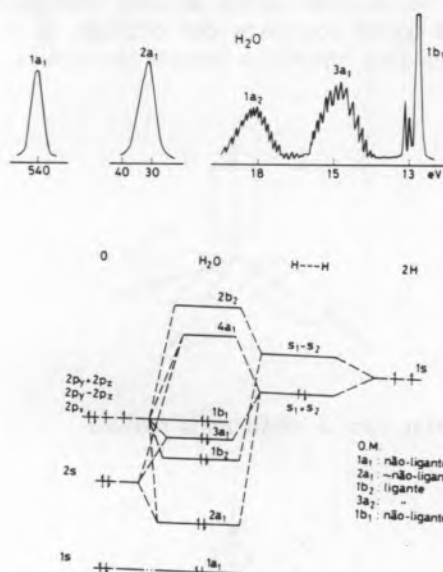


Fig. 4

Espectro fotoelectrónico de H_2O e diagrama de energias de orbitais moleculares⁽⁷⁾.

* Recorde-se que o conjunto das três orbitais $2p$ tem simetria esférica.

** Tome-se, por analogia, a expressão do raio das órbitas no modelo de Bohr: $r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m e^2$.

O facto da energia dos electrões 1s variar de elemento para elemento (conforme a carga nuclear) permite utilizar a espectroscopia fotoelectrónica para análise elemental (Técnica ESCA: «electron spectroscopy for chemical analysis»).

F. Energia Molecular e Geometria Molecular

A geometria assumida por uma molécula é aquela para a qual é mínima, a energia do respectivo grupo de átomos. Por exemplo, a Figura 5 mostra a variação da energia da molécula H_2O com o ângulo das ligações. São vários os factores que contribuem para a energia molecular, mas há um que é vulgarmente singularizado, por vezes indevidamente: a repulsão interelectrónica, designadamente na forma das repulsões entre os pares de electrões que é possível associar com orbitais moleculares localizadas, ligantes ou não-ligantes (modelo VSEPR: «valence shell electron pair repulsion»).

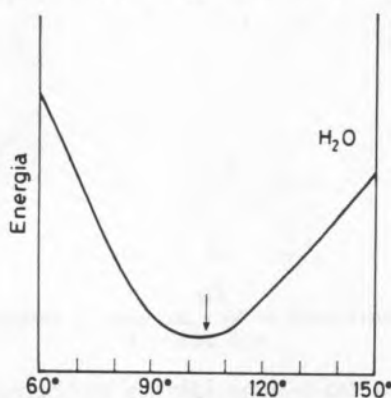


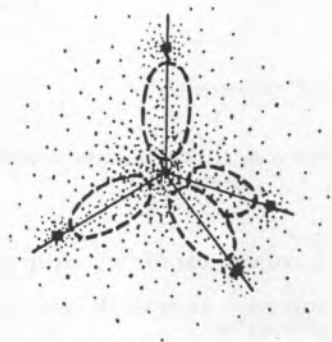
Fig. 5

Variação da energia duma molécula H_2O com o ângulo de ligação ($^\circ$).

É de notar que, enquanto o modelo original considera repulsões de Pauli aliadas à correlação de spin, os textos normalmente discutem as repulsões coulombianas de pares de electrões como se estes estivessem localizados em torno dos eixos das orbitais. É o caso de CH_4 , com uma hipotética nuvem electrónica



a contrastar com a visão mais realista



Apesar destas limitações que o tornam insuficiente como modelo explicativo, o modelo VESPR tem tido bastante êxito, o que se deve à sua capacidade de prever correctamente as geometrias moleculares, com poucas excepções. Há, porém, que não confundir prever correctamente com explicar.

Embora se tenha referido a energia molecular, não se discute agora a energia de ligação e a energia de rede, já que correspondem a valores de variação de energia para transformações, caindo, assim, na categoria «Energia e transformações da matéria» a analisar mais adiante.

G. Energia e Cinética Molecular

Já se recordou a relação qualitativa entre temperatura e energia cinética molecular, que é possível construir comparativamente cedo com alunos iniciados numa visão corpuscular e dinâmica da matéria.

Para gases ideais, obtendo-se a equação

$$PV = \frac{2}{3} \times \text{energia cinética translacional molar} \quad (29)$$

por via teórica e sendo

$$PV = RT \quad (30)$$

verificada experimentalmente para 1 mol, vem, para a energia cinética translacional molar,

$$E_{c.t.} = \frac{3}{2}RT \quad (31)$$

A expressão anterior encontra-se confirmada de múltiplas maneiras, nomeadamente pela comparação de velocidades de efusão e de difusão de gases e pelos valores das capacidades caloríficas de gases monoatômicos, a volume constante:

$$C_v = \frac{\Delta E_{c.t.}}{\Delta T} = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (32)$$

Para gases diatômicos ideais, além dos três modos independentes de translação (cada um contribuindo $R/2$ para C_v) há dois modos independentes de rotação. Atribuindo a cada um destes uma contribuição $R/2$ para C_v (princípio de equipartição da energia), vem

$$C_v = \frac{\Delta E_{c.t.} + \Delta E_{c.r.}}{\Delta T} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (33)$$

desde que se possam ignorar alterações na energia vibracional. Para uma molécula triatômica não linear, com três modos normais de rotação, será, semelhantemente

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (34)$$

A tabela mostra os valores C_v para vários gases, a várias temperaturas. Notar-se-á a crescente importância da contribuição ΔE_v da energia vibracional com a complexidade molecular e com a temperatura. No entanto verifica-se que nesses exemplos a contribuição de ΔE_v à temperatura ambiente é bastante inferior às de $\Delta E_{c.r.}$ e de $\Delta E_{c.t.}$ (não há equipartição da energia).

A expressão obtida por Planck para a energia média $\bar{\epsilon}_v$ (cinética mais potencial) dum oscilador linear, designadamente duma molécula diatômica, em função de T é

| | 298K | 400K | 800K | 1000K |
|------------------|------|------|------|-------|
| He | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| H ₂ | 20,5 | 20,9 | 21,3 | 21,9 |
| N ₂ | 20,8 | 20,9 | 23,1 | 24,4 |
| H ₂ O | 25,3 | 25,9 | 30,4 | 32,9 |
| CO ₂ | 28,8 | 33,0 | 43,1 | 46,0 |

Tab. 2
Capacidades caloríficas molares (a volume constante)
de gases para várias temperaturas: $C_v/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\bar{\epsilon}_v = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (35)$$

sendo ν a frequência de vibração característica do oscilador. Esta equação foi obtida admitindo que a energia vibracional está quantizada — $\epsilon_v = nh\nu$ para um oscilador linear, expressão depois substituída por $\epsilon_v = (n + 1/2)h\nu$ — e considerando uma distribuição de Boltzmann para N osciladores pelos sucessivos níveis de energia. Com ela, Planck reproduziu a distribuição de energia radiante dum corpo negro a que já nos referimos.

Notar-se-á que para H₂, por exemplo ($\nu = 1,3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$), enquanto a energia $E_{c.t.}$ aumenta de 12,5 Jmol⁻¹ para um aumento de 1° C e $E_{c.r.}$ aumenta de 8,3 Jmol⁻¹, $E_v = N_a \epsilon_v$ aumenta de 3×10^{-6} Jmol⁻¹ com T aumentando de 298K para 299K e aumenta de 5×10^{-3} Jmol⁻¹ com um incremento térmico de 498K para 499K.

A menor contribuição de E_v para C_v decorre de uma quantização mais forte da energia vibracional, isto é, uma maior diferença entre as energias de níveis sucessivos ($h\nu$) do que para os níveis rotacionais ou translacionais. Assim, variações térmicas numa zona de temperaturas baixas (em que o nível vibracional predominantemente ocupado é o primeiro) pouca alteração produzem na distribuição molecular pelos vários níveis vibracionais, ao passo que são já significativas as alterações de energia rotacional e translacional.

Uma outra diferença reside no facto de que a cada nível vibracional (numa molécula diatómica) corresponde um único estado, ao passo que o número de estados para cada nível rotacional ou translacional aumenta com a respectiva energia. Em consequência, a distribuição molecular por níveis vibracionais faz-se de acordo com uma lei de distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\exp(-E_o/kT)} = \exp[-(E_i - E_o)/kT] \quad (36)$$

enquanto as distribuições por níveis rotacionais e translacionais se fazem segundo uma lei de distribuição Maxwell, respectivamente

$$N_i \propto (2J_i + 1) \exp(-E_i/kT) \quad (36a)$$

(onde J_i é o número quântico rotacional) e

$$dN(v) \propto v^2 \exp(-mv^2/2kT) \cdot dv \quad (37)$$

(onde v é a velocidade molecular de translação). Para temperaturas muito elevadas, sendo $h\nu/kT \ll 1$, a equação (35) torna-se

$$\epsilon_v = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} \approx kT \quad (38)$$

e a contribuição vibracional para C_v respeita o princípio da equipartição da energia. Para um metal, a capacidade calorífica molar a temperatura suficientemente alta (dependendo de ν) é

$$C_v \approx 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (39)$$

de acordo com as observações de Dulong e Petit no primeiro quartel do séc. XIX. A expressão (39) decorre de (38), fazendo intervir o factor 3 para corresponder a vibrações em 3 dimensões e atendendo a que num cristal metálico só E_v contribui para C_v .

H. Energia e Condutibilidade

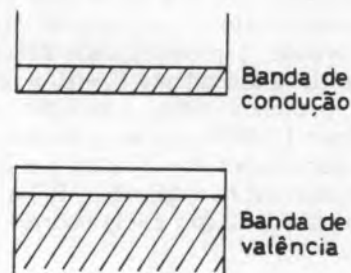
A condutibilidade térmica é directamente interpretada em termos de transporte de energia cinética molecular dum superfície mais quente para outra mais fria dum material:

$$\text{velocidade de transporte de energia por unidade de área} = -K \Delta T / \Delta d \quad (40)$$

sendo ΔT e Δd as diferenças de temperatura e a distância entre as superfícies consideradas, respectivamente, e K a condutibilidade térmica específica do material. Embora a condutibilidade eléctrica esteja directamente aliada ao transporte de carga eléctrica, a sua interpretação, designadamente em metais e semi-metais, também envolve o conceito de energia, no contexto da teoria das bandas.

Na verdade, a condutibilidade eléctrica é elevada quando há níveis energéticos vazios (banda de condução) próximos dos níveis ocupados (banda de valência). Nestas condições, a aplicação dum diferença de potencial eléctrico pode polarizar o movimento dos electrões com excitação da banda de valência à banda de condução.

Nos metais, as duas bandas sobrepõem-se parcialmente. No cobre, por exemplo, temos uma banda 3d, 4(s,p) de níveis contíguos, parte da qual está ocupada. No diamante, a banda 2(s,p) divide-se num conjunto de níveis ligantes contíguos totalmente preenchidos e num outro de níveis anti-ligantes, vazios, o primeiro dos quais difere em $\approx 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ do último nível ocupado. No caso do silício, com uma banda 3(s,p.), a separação correspondente passa a cerca de 100 kJ mol⁻¹. Esta diferença é suficientemente pequena para que, por acção luminosa ou térmica, alguns electrões passem à banda anti-ligante, ficando em condições de excitação semelhantes às dum metal; simultaneamente, os níveis que ficaram vazios na banda de valência, tornam-se acessíveis aos restantes electrões:



I. Energia e Teoria das Perturbações

A perturbação da função de onda electrónica dum metal (ou dum semimetal) causada pela aplicação dum

diferença de potencial equivale à excitação de electrões de níveis ocupados (banda de valência) para níveis vazios (banda de condução), excitação tanto mais fácil quanto menor for a diferença de energia entre uns e outros.

Uma forma geral de descrever a alteração dos sistemas devida a um agente perturbador consiste em exprimir a nova função de onda para o sistema perturbado, ψ' , em termos de uma mistura da função de onda fundamental para o sistema não perturbado, ψ_0 , com fracções de funções de onda para estados excitados do sistema não perturbado, ψ_n :

$$\psi' = \psi_0 + \sum_{n \neq 0} \lambda_n \psi_n \quad (41)$$

Os coeficientes de mistura λ_n são dados em termos dos integrais de interacção $H'_{on} = \int \psi_0^* \hat{H}' \psi_n d\tau$ (sendo \hat{H}' o hamiltoniano perturbador) e das energias E_0 e E_n correspondentes a ψ_0 e a ψ_n . Numa aproximação de 2.^a ordem,

$$\lambda_n = \frac{\int \psi_0^* \hat{H}' \psi_n d\tau}{E_0 - E_n} \quad (42)$$

Para idênticos valores do numerador em (42), λ_n cresce com a proximidade dos níveis E_0 e E_n . Paralelamente, ψ' distingue-se mais de ψ_0 num sistema de estados excitados mais acessíveis: a perturbação produzida por \hat{H}' é então maior.

J. Energia e Espectroscopia

Uma perturbação muito importante dum sistema é a que é produzida por interacção com radiações electromagnéticas, isto é, com campos eléctricos e magnéticos que variam periodicamente no tempo. Aqui, o resultado final da perturbação interpreta-se geralmente em termos de transição do sistema dum estado estacionário para outro.

A absorção de energia radiante traduz-se numa excitação ΔE do sistema. Esta absorção pode verificar-se na condição $h\nu = \Delta E$ (necessária mas não suficiente) ou, embora menos sensivelmente $h\nu > \Delta E$ como sucede no efeito Raman; neste último caso é difundida radiação com $h\nu' = h\nu - \Delta E$. A desexcitação dum sistema com emissão de radiações pode paralelamente ocorrer com $h\nu = -\Delta E$, ou $h\nu > -\Delta E$, num efeito Raman de sentido oposto ao anterior, em que a radiação difundida tem maior frequência que a radiação incidente.

A emissão espontânea de radiação por um sistema previamente excitado tem uma probabilidade proporcional a ΔE . A probabilidade da emissão pode, contudo, aumentar na presença de radiação $h\nu = \Delta E$. É esta estimulação da emissão que está no origem do efeito LASER («light amplification by stimulated emission of radiation»). Na verdade, a probabilidade de radiação produzir uma transição ascendente $E_1 \rightarrow E_2$ é igual à probabilidade de produzir uma transição descendente $E_2 \rightarrow E_1$. O efeito LASER supõe, portanto, uma prévia inversão das populações dos estados 1 e 2.

Verificada a condição $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$, a probabilidade dum transição 1→2 (ou 2→1) ocorrer é proporcional ao integral

$$\int \psi_1^* \hat{O} \psi_2 d\tau \quad (43)$$

onde o operador O corresponde ao mecanismo de interacção da radiação com o sistema em causa. Para uma transição electrónica, por exemplo, \hat{O} muda de sinal

com o sentido \times do campo eléctrico oscilatório da radiação; por isso as transições atómicas $1s \rightarrow 2s$ têm probabilidade nula, já que as orbitais $1s$ e $2s$ são ambas esfericamente simétricas e o integral acima é então nulo. Assim se compreende, também, que o espectro de emissão do hidrogénio excitado inclua as duas transições $2p \rightarrow 1s$ ($2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}$ e $2P_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$) mas não $2s \rightarrow 1s$ ($2S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$).

O mecanismo de interacção é de natureza eléctrica, implicando o campo eléctrico oscilatório da radiação, no caso de transições electrónicas, vibracionais ou rotacionais. Noutros tipos de espectroscopia, designadamente a ressonância magnética nuclear, a interacção é de natureza magnética: entre núcleos magnéticos (núcleos com spin) orientados num campo magnético externo e o campo magnético oscilatório da radiação.

Como é sabido, a separação entre níveis energéticos sucessivos decresce na sequência:

a) níveis electrónicos, b) níveis vibracionais, c) níveis rotacionais; níveis magnéticos de spin electrónico, d) níveis magnéticos de spin nuclear. Em consequência, as transições radiactivas respectivas implicam:

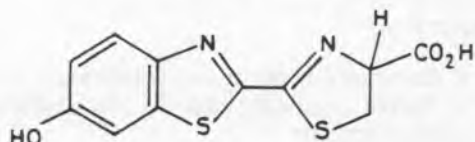
a) luz visível e ultravioleta; b) luz infravermelha; c) microondas; d) ondas de rádio.

Não se desenvolve mais, aqui, o vastíssimo tópico da espectroscopia.

K. Energia e Luminescência

É porém, mister fazer uma breve referência aos fenómenos de luminescência — fluorescência e fosforescência — pelos quais moléculas ou sistemas previamente excitados espontaneamente emitem luz. A excitação agora é feita por fotões — **fotoluminescência** — ou é o resultado de reacções químicas — **quimioluminescência**. Um exemplo da primeira é proporcionado pelas lâmpadas fluorescentes correntes: aqui, a luz ultravioleta emitida por átomo Hg (vapores de mercúrio) excitados por descarga eléctrica por seu turno excita o material branco (sais de Zn, Cd, Ca, Sb) que reveste o interior do tubo fazendo-o emitir luz visível).

Na quimioluminescência, uma reacção química produz substâncias em estados electrónicos excitados (em prejuízo dum aumento de energia cinética molecular). Particularmente interessantes são os fenómenos de bioluminescência de que a luz emitida pelos pirilampus para efeitos de acasalamento é um exemplo. Neste caso o composto luciferina



é oxidado na presença duma enzima, a luciferase, e de ATP; a oxi-luciferina obtida num estado excitado fluoresce (9).

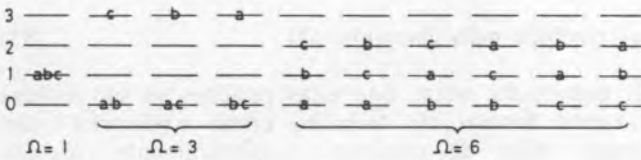
L. Energia e Probabilidade — Entropia

A espectroscopia atómica assenta na quantização da energia electrónica dos átomos e a espectroscopia molecular resulta da descontinuidade não só dos valores possíveis para a energia electrónica mas também dos valores permitidos para as energias vibracional e rotacional. A separação dos níveis sucessivos diminui nesta sequência. Quanto à energia cinética translacional de

átomos e moléculas, ela está também quantizada, embora as diferenças de energia entre níveis consecutivos sejam ainda menores. Na verdade, são tão pequenas que, para muitos efeitos, se pode considerar uma continuidade de valores. É, por exemplo, isso que normalmente se admite numa distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades moleculares dos gases. A quantização da energia translacional das moléculas dum gás é, porém, essencial à discussão da sua entropia.

De acordo com as equações (15,16) relativas à energia cinética duma partícula numa caixa unidimensional pode concluir-se que maior volume à disposição do gás implica aproximação dos níveis energéticos. Todos descem excepto o primeiro que corresponde a energia nula. O mesmo ocorre ao comparar-se um gás com outro de maior massa molecular.

Uma maior aproximação de níveis energéticos implica, para um «ensemble» de N moléculas, uma distribuição mais dispersa das moléculas por esses níveis: a população molecular de níveis translacionais de elevado número quântico aumenta ao aumentar o volume da amostra gasosa (com constância da energia perante invariância térmica, no caso dum gás ideal). Por seu turno, uma **maior dispersão energética molecular** (neste sentido se devem tomar expressões como «desordem molecular» e «caos molecular») pode ser realizada por um maior número de arranjos moleculares diferentes; correspondendo-lhe um **maior número de microestados** Ω . A título ilustrativo, para 3 moléculas com uma energia total de 3 unidades e com níveis de energia 0,1,2,3 unidades, têm-se as seguintes distribuições possíveis



A distribuição mais dispersa corresponde a maior número de microestados ($\Omega = 6$). É, por isso, a **mais provável**. Para um número mais realista de moléculas, por exemplo para o número de Avogadro delas, Ω atinge valores verdadeiramente astronómicos para a distribuição mais dispersa.

O efeito do volume em Ω é dado quantitativamente por

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N \quad (44)$$

ao passo que o efeito da massa molecular para gases ideais se traduz em

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3N/2} \quad (45)$$

Também maior temperatura correspondente a uma distribuição molecular mais dispersa, com

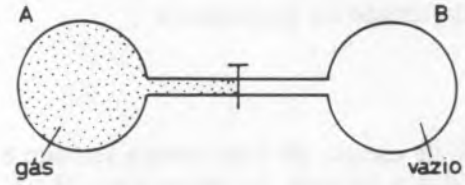
$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3N/2} \quad (46)$$

para um gás ideal.

Quando 1 mol de gás ideal experimenta uma expansão (isotérmica) de V_1 para $V_2 = 2V_1$, o número de microestados Ω aumenta por um factor

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 2^{6,022 \times 10^{23}} \quad (47)$$

O estado 2 é tão enormemente mais provável que o estado 1 que, considerado o gás inicialmente no balão A



e aberta a comunicação entre A e B, ele inevitavelmente se espalha a todo o espaço disponível. Pelo contrário, o fenómeno inverso é tão extremamente improvável que não ocorre espontaneamente: só por meio de uma bomba de vácuo que aspire o gás de B e o coloque em A.

Comparar os astronómicos números de microestados Ω faz-se frequentemente por meio da definição da grandeza S

$$S = k \ln \Omega \quad (48)$$

introduzida por Boltzmann em 1877 onde $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. S é a **entropia** do sistema em consideração.

Assim à expansão referida acima corresponde um aumento de entropia

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{V_2} - S_{V_1} = kN \ln V_2 / V_1 = R \ln V_2 / V_1 = 0,69R = \\ &= 0,69 \times 8,3 \text{ JK}^{-1} = \\ &= 5,7 \text{ JK}^{-1} \end{aligned} \quad (49)$$

Paralelamente, enquanto a entropia molar de $\text{H}_2\text{O}(l)$, a 298 K, é 70 JK^{-1} , a de $\text{H}_2\text{O}(g)$, a 298 K, é 189 JK^{-1} , reflectindo essencialmente o volume muito maior no segundo caso.

O efeito da massa molecular revela-se, por exemplo, nos valores das massas molares, a 298 K, para $\text{He}(g)$, $\text{Ne}(g)$, $\text{Ar}(g)$: 126 JK^{-1} , 146 JK^{-1} , 155 JK^{-1} , respectivamente.

A variação crescente de S com T , de acordo com (46) e (48) justifica a atribuição da origem de valores S para $T = 0\text{K}$. De facto (para um cristal puro e perfeito) haveria então apenas um microestado (todas as moléculas no primeiro estado energético translacional e, semelhantemente, para os níveis energéticos rotacionais e vibracionais), pelo que $S(T = 0\text{K}) = 0$. Esta conclusão é conhecida por **3.ª Lei da Termodinâmica**.

No caso de moléculas poliatómicas, há que considerar não apenas a dispersão molecular por níveis translacionais mas também por níveis rotacionais e vibracionais. Então, para massas moleculares semelhantes, o mesmo estado físico e a mesma temperatura, a entropia molar em regra aumenta com a complexidade estrutural da molécula. Por exemplo, consideram-se os valores de entropias molares padrão (298 K, 1atm) de $\text{Ar}(g)$, $\text{F}_2(g)$, $\text{CO}_2(g)$: 155 JK^{-1} , 203 JK^{-1} , 214 JK^{-1} , respectivamente.

3.2. Energia e Transformações da Matéria

A. Interconvenções e Transferências de Energia

Nas transformações da matéria, em regra umas formas de energia transformam-se noutras. Mas é uma observação universal que, qualquer que seja a transformação experimentada por um sistema isolado, a sua energia total E (e a sua massa total m) não varia. Num

sistema fechado, ΔE não é normalmente zero mas a energia total do «sistema + meio exterior» mantém-se invariável. Estas observações absolutamente gerais constituem a 1.ª **Lei da Termodinâmica**.

Através da relação da equivalência

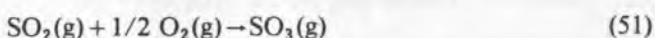
$$E = mc^2 \quad (50)$$

a variação de energia ΔE dum sistema fechado é acompanhada dum variação de massa $\Delta m = \Delta E/c^2$; semelhantemente, à variação $-\Delta E$ para o meio exterior corresponde uma variação da sua massa de $\Delta m = -\Delta E/c^2$. A massa total, tal como a energia total, mantém-se constante. Note-se que massa é aqui de novo tomada como força/aceleração e não como quantidade de matéria; na verdade, para um sistema fechado a quantidade de matéria não varia.

Em transformações nucleares, ocorre uma significativa conversão de energia potencial (nuclear) em energia cinética das partículas resultantes. Daí, por exemplo, as elevadas temperaturas produzidas pelas reacções de fissão nuclear em centrais nucleares e por reacções de fusão nuclear nas estrelas. O cálculo dessa energia convertida pode fazer-se pela relação $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ desde que se considerem as massas *em repouso* das partículas intervenientes no processo. É só nesse sentido (massa em repouso) que se pode falar de conversão de massa em energia, pois a massa real (dependente da velocidade) não varia: tal como a energia, a massa não pode ser criada nem destruída (2).

Em reacções químicas e em transformações físicas não-nucleares, a massa em repouso do sistema (fechado) praticamente não varia (Lei de Lavoisier). Os valores de energia em conversão são comparativamente muito menores do que nas transformações nucleares e melhor se interpretam em termos de energia potencial e cinética atómico-molecular. Nestes casos é a energia interna U do sistema que importa normalmente considerar e não a sua energia cinética ou potencial como um todo macroscópico.

Cedo se pode reconhecer com iniciados em Química que as transformações num sistema isolado (e, de facto, em qualquer sistema) em geral são acompanhadas de variações de temperatura, graças a interconversões de energia potencial e energia cinética molecular. Por exemplo, a dissolução de nitrato de amónio em água ocorre com diminuição de energia cinética molecular (nomeadamente das moléculas H_2O , em maior número que os iões NO_3^- e NH_4^+) e aumento de energia potencial (especialmente dos iões NO_2^- e NH_4^+ cujas interacções atractivas com as moléculas H_2O são mais fracas do que o balanço das forças entre iões no sólido NH_4NO_3). Já na dissolução de NaOH ocorre o oposto. Paralelamente, certas misturas de líquidos ocorrem com elevação térmica, por exemplo, clorofórmio + acetona) enquanto noutras o contrário se verifica (por exemplo, acetona + dissulfureto de carbono), reflectindo as diferenças nas forças intermoleculares ao passar-se dos líquidos puros à mistura. De igual modo, as moléculas SO_3 obtidas na reacção



ficam animadas de um acréscimo de energia cinética em relação às moléculas iniciais SO_2 e O_2 , o contrário se passando com NO obtido na reacção



em relação aos reagentes, consequência, em ambos os casos, das diferenças nas energias de ligação em produtos e reagentes.

Ocorrendo as transformações em sistemas fechados, as alterações de energia cinética molecular traduzem-se em desequilíbrio térmico com o meio exterior e, correspondentemente, em transferências de calor (energia cinética molecular) para ou do exterior. A quantidade de calor que seria necessário transferir para que a temperatura final do sistema (produtos) permanecesse igual à temperatura inicial (reagentes) define o *calor da transformação*, q .

Ao mesmo tempo, o sistema poderá experimentar transferência de energia com o exterior na forma de *trabalho*, w .

Se $w = 0$, ΔU e q identificam-se em grandeza; q (cedido pelo sistema) = $-\Delta U$, q (recebido pelo sistema) = ΔU . Caso contrário,

$$\Delta U = q(\text{recebido pelo sistema}) - w(\text{produzido pelo sistema}) \quad (53)$$

(e semelhantemente para outros sentidos de transferência q e w). Quando w se limita a trabalho aliado a variações de volume V do sistema na forma $P\Delta V$ (forma esta que supõe as chamadas condições de pressão constante: pressão exterior constante e igual às pressões inicial e final do sistema, P), então

$$q_p(\text{recebido pelo sistema}) = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad (54)$$

utilizando a definição da função entalpia $H = U + PV$. Com $\Delta V = 0$ (e outras formas w nulas), é

$$q_v(\text{recebido pelo sistema}) = \Delta U \quad (55)$$

É importante notar que estas relações só são válidas quando formas de trabalho como w (eléctrico) são nulas, além de exigirem, respectivamente, pressão constante (no sentido referido) ou volume constante. Assim, se poderá, por exemplo, compreender que a expansão isotérmica dum gás ideal seja endotérmica, apesar de $\Delta U = \Delta H = 0$. Na verdade, $\Delta U = 0$ porque a energia interna dum gás ideal só depende da temperatura e, no caso considerado, T é constante; $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 + 0 = 0$ porque, para um gás ideal, PV é constante desde que T não varie; por outro lado, para que $\Delta U = 0$ havendo trabalho produzido sobre o exterior terá de haver q (recebido pelo sistema). No caso em questão, temos $\Delta V > 0$ *sem que* P seja constante, já que a expansão supõe que a pressão final seja inferior à pressão inicial; portanto, nem temos q_v nem q_p . Antes de identificar q_v ou q_p com variações em funções de estado (U, H , respectivamente), é possível e desejável verificar casuisticamente que os valores q relativos a várias transformações se relacionam uns com os outros da mesma maneira como as equações químicas daquelas transformações se relacionam: se uma equação se exprime por uma soma algébrica doutras, o correspondente valor q será uma idêntica soma algébrica dos q 's relativos a estas. Esta generalização — lei de Hess — pode encontrar, depois, a sua justificação nas relações de q com ΔU ou ΔH e na definição de função de estado ou conservação da energia.

Identificamos q_v (recebido pelo sistema) = ΔU qualitativamente com as diferenças entre as energias de ligação (em sentido lato, para incluir ligações intermoleculares e energia reticular) de reagentes e produtos. Quantitativamente é

$$\Delta U = \Sigma(\text{energias de ligação nos reagentes}) - \Sigma(\text{energias de ligação nos produtos}) \quad (56)$$

o que se confirma pela lei de Hess e corresponde à visão de energia «consumida» na ruptura de ligações e de energia «libertada» na formação de novas ligações. Há aqui dois aspectos que passam facilmente despercebidos ao aluno. Um é que energia «consumida» quer dizer energia (cinético-molecular) transferida do exterior e que energia «libertada» significa energia (cinético-molecular) transferida para o exterior. O outro é que aquela «contabilidade energética» não significa que a reacção suponha a ruptura de todas as ligações dos reagentes ou que o mecanismo da reacção implique primeiro ruptura de ligações e, a seguir, formação de novas associações.

Na verdade a equação (56) é utilizada ao invés para obter energias de ligação a partir de valores experimentais ΔU ; e não só energias de ligação no sentido vulgar, mas também energias de rede ou energias de ligação intermoleculares.

Em geral, reagentes e produtos diferem no número global de ligações e no somatório das respectivas energias de ligação. Pode, porém, verificar-se (e demonstrar-se) que, sempre que as espécies em jogo tenham estruturas que respeitem a regra do octeto, a soma das ordens de ligação nos produtos é igual à dos reagentes (10). Por exemplo, em



por cada 1+3 ligações que se rompem nos reagentes formam-se $2 \times 3 = 6$ ligações nos produtos, com um saldo $\Delta U = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$, mas as ordens de ligação nos reagentes somam

$$3(\text{N}=\text{N}) + 3 \times 1(\text{H}-\text{H}) = 6 \quad (58)$$

e nos produtos também:

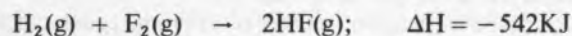
$$2 \times 3(\text{N}-\text{H}) = 6 \quad (59)$$

Esta *regra da conservação das ordens de ligação* pode ser usada, com proveito, na introdução de ligações múltiplas. Por exemplo, sabendo que as ligações para átomos H são simples, pode concluir-se de



que a ligação em O_2 vale por duas: ligação dupla (ordem de ligação 2).

Uma outra constatação geral, agora limitada a reacções em fase gasosa com moléculas com estrutura em conformidade com a regra do octeto, tem a ver com ΔH e a comparação entre diferenças de electronegatividade nos produtos e nos reagentes. Por exemplo, em



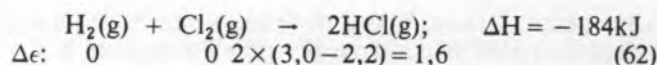
é

$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (4,0 - 2,2) = 3,6 \quad (61)$$

(Pauling)

e a elevada exotermicidade da reacção correlaciona-se com o aumento de $\Delta \epsilon$ ao passar de reagentes a produtos: substituição de ligações apolares por ligações fortemente polares.

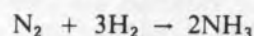
Para



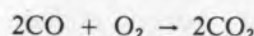
$|\Delta H|$ é já menor em conformidade com uma menor variação em $\Delta \epsilon$. O mesmo sucede ao passar de Cl_2 a Br_2 e a I_2 como reagentes (11).

Isto não deve surpreender, uma vez que a escala de electronegatividade de Pauling se baseia precisamente no reconhecimento de que uma ligação H-X é mais forte do que seria de esperar por comparação com a média (geométrica) das energias de ligação H-H e X-X e a diferença é tanto maior quanto maior for a electronegatividade de X (i.é. a polaridade de H-X).

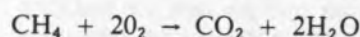
De igual modo se espera que



$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times 3 \times (3,0 - 2,2) = 4,8 \quad (63)$$

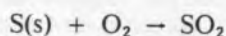


$$\Delta \epsilon: \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2 \quad 0 \quad 2 \times 2 \times (5,5 - 2,5) = 4,0 \quad (64)$$



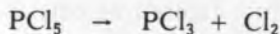
$$\Delta \epsilon: \quad 4 \times (2,5 - 2,2) = 1,2 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2 \quad 2 \times 2 \times (3,5 - 2,2) = 5,2 \quad (65)$$

ou mesmo



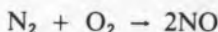
$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2 \quad (66)$$

sejam exotérmicas, como são, ao passo que



$$\Delta \epsilon: \quad 5 \times (3,5 - 2,1) = 7 \quad 3 \times (3,5 - 2,1) = 4,2 \quad 0 \quad (67)$$

deverá ser endotérmica, como é de facto, Note-se, porém, que



$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 3,0) = 1,0 \quad (68)$$

onde a estrutura de NO não obedece à regra do octeto, é endotérmica e não exotérmica como a discussão anterior levaria a prever. Acrescenta-se que a comparação quantitativa dos valores ΔH e $\Delta \epsilon$ só é legítima em reacções semelhantes como as de formação dos halogenetos de hidrogénio referidos em primeiro lugar.

Termina-se este capítulo com uma referência à energia total do Universo que é costume considerar um sistema isolado e, portanto, de energia constante. Para esta energia contribuem parcelas positivas, especialmente a energia equivalente à massa em repouso $E = mc^2$, e parcelas negativas designadamente uma contribuição dominante correspondente à atracção gravitacional entre galáxias. Existem especulações sobre se não permanecem por identificar parcelas positivas que permitissem o elegante e atraente, porque simples, resultado: energia total do Universo nula (3).

B. Dispersão e Degradação da Energia

A chamada crise da energia dos nossos dias não radica numa diminuição de energia, pois é considerada constante a energia total do Universo e, sobretudo, é positivo o balanço energético do planeta Terra. O que vai diminuindo no Universo é a capacidade de obter trabalho útil; a esta diminuição corresponde uma diminuição da chamada **energia livre**.

Uma pedra, ou uma massa de água, a uma altura h em relação ao solo pode produzir trabalho durante a sua queda, enquanto o fenómeno inverso obviamente exige trabalho do exterior. Uma vez no chão, a sua capacidade de produzir trabalho é menor: a sua energia potencial gravítica é menor* e a sua energia livre é menor. Um litro de gasolina pode produzir trabalho pela sua combustão, com produção de cerca de 3 kg de CO_2 e 1,4 kg de H_2O (além doutros gases em menor quantidade); uma vez estes gases disseminados na atmosfera, reduziu-se a possibilidade de obter trabalho. Os mesmos átomos estão agora associados de maneira diferente, formando moléculas de menor energia potencial química, mais estáveis; a energia livre diminuiu.

Espontaneamente (isto é, deixadas a si mesmas) as pedras caem (rapidamente) e não sobem, a gasolina transforma-se (rapidamente ou não, conforme a temperatura) em CO_2 e H_2O e não o inverso. Os sistemas pedra + Terra e gasolina + oxigénio evoluem para estados de menor energia potencial, de menor energia livre, até atingir máxima estabilidade, equilíbrio. Mas, em condições em que possam ser tratados como sistemas isolados, a sua energia total não varia: à diminuição de energia potencial corresponde um aumento igual de energia cinética. Na queda do grave (no vácuo) energia potencial gravítica vai dando lugar a uma crescente energia cinética do corpo; quando ele encontra uma superfície, esta energia cinética macroscópica anula-se dando lugar a um aumento da temperatura do corpo (e da superfície com que choca). Na verdade, é a energia cinética molecular (média) pluridireccional que aumenta à custa da energia cinética unidireccional de que as moléculas vinham coerentemente animadas durante a queda do corpo; figurativamente:



Na combustão do hidrocarboneto a diminuição de energia (electrostática) atómico-molecular é acompanhada de aumento da energia cinética atómico-molecular; em particular, a energia cinética translacional média das moléculas (aliás, em maior número nos produtos que nos reagentes, no caso da gasolina) aumenta e, logo, a temperatura aumenta também. Esquemáticamente:



Nos dois primeiros exemplos dados acima, a maior capacidade de produzir trabalho (em princípio, porque a real produção de trabalho supõe que os sistemas dei-

xam de ser isolados), a maior energia livre, corresponde a maior energia potencial. Então, a evolução, espontânea, para o equilíbrio é acompanhada de aumento de temperatura. Mas muitos são os sistemas cuja evolução para o equilíbrio ocorre, pelo contrário, através de fenómenos endotérmicos: energia cinética molecular parcialmente convertida em energia potencial. Por exemplo, como já recordado, o nitrato de amónio é bastante solúvel em água, com grande abaixamento térmico. Isto quer dizer que a capacidade teórica de produzir trabalho, aliada à energia livre, não está obrigatoriamente relacionada com a energia potencial, como o não estava já com a energia total; e que o estado de equilíbrio, de energia livre mínima, não é necessariamente um estado de energia potencial mínima.

Uma característica é, porém, comum a todos os casos: a entropia no estado final de qualquer sistema isolado é maior que no estado inicial (seria igual se este fosse já um estado de equilíbrio ou se a evolução se desse através de sucessivos estados de equilíbrio). Assim é com o aumento de T no caso da queda do grave, com o aumento de T e do número de moléculas de gases no caso da combustão da gasolina, e com o aumento do volume em que os iões NH_4^+ e NO_3^- se movem no caso da dissolução do nitrato de amónio, aumento este que compensa o efeito da diminuição de T na entropia. Então, o estado de equilíbrio dum sistema isolado é um estado de energia livre mínima e de entropia máxima. Estas observações sobre a entropia dum sistema isolado são absolutamente gerais e constituem a 2.ª Lei da Termodinâmica.

Esta conclusão geral não supreende se atendermos a que maior entropia significa maior dispersão atómico-molecular por níveis de energia e a esta corresponde maior probabilidade. De facto, as razões das probabilidades para o estado final e para o estado inicial em cada um dos exemplos tratados acima são tão grandes que é inevitável que, deixada a si mesma, a pedra caia e não suba, que a gasolina se transforme em CO_2 e H_2O e não o contrário, que o nitrato de amónio se dissolva espontaneamente na água. No primeiro caso é a força da gravidade a responsável pelo fenómeno, nos outros são os incessantes movimentos de átomos e moléculas.

O Universo enquanto considerado como sistema isolado, experimenta um aumento contínuo de entropia, a dispersão energética é sucessivamente maior apesar de a energia total se manter constante. Esta dispersão energética corresponde a menor energia livre e neste sentido se pode falar de *degradação da energia*.

Os sub-sistemas do Universo são normalmente abertos ou fechados e não isolados. Uma transformação dum sistema fechado não tem obrigatoriamente que ocorrer com aumento da respectiva entropia. Basta que o conjunto «sistema fechado + meio exterior» experimente um aumento de $S_{\text{total}} = S_s + S_e$. Assim, com $\Delta S_s < 0$ será $\Delta S_e > 0$ tal que $\Delta S_s + \Delta S_e > 0$.

Se o sistema fechado apenas receber ou ceder calor ao exterior, então ΔS_e só varia em consequência desse calor. Para uma transformação exotérmica, o calor transferido do sistema para o exterior aumenta a dispersão atómico-molecular no exterior; e isto tanto mais quanto menor for a dispersão energética inicial do meio exterior, logo, quanto menor for T_e . A relação é

$$\Delta S_e = \frac{q}{T_e} \text{ (cedido pelo sistema)} \quad (69)$$

* Em rigor é da energia potencial do sistema Terra + pedra que se deveria falar, mas continuaremos a usar aquela expressão.

(Entretanto para o próprio sistema é $\Delta S_s = -q_{rev}/T'_s$ com intervenção do calor que seria cedido se a transformação fosse reversível). Então qualquer processo espontâneo num sistema fechado, com V constante e apenas sujeito a trocas de calor com o exterior,

$$\Delta S_s + \Delta S_e > 0 \quad (70)$$

$$\Delta S_s + \frac{q}{T_e} \text{ (cedido pelo sistema)} > 0 \quad (71)$$

$$\Delta S_s - \frac{\Delta U_s}{T_e} > 0 \quad (72)$$

ou, considerando o exterior suficientemente vasto e/ou de elevada capacidade calorífica para que T_e se mantenha igual a T'_s , $T_e = T_s = T$,

$$\Delta S - \frac{\Delta U}{T} > 0 \quad (73)$$

onde se eliminaram os sufixos s.

A capacidade de o sistema produzir trabalho terá diminuído com a transformação referida e que levou o sistema a um estado de equilíbrio. A sua energia livre F terá diminuído:

$$\Delta F < 0 \quad (74)$$

As duas últimas desigualdades relacionam-se pela definição

$$F = U - TS \quad (75)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (76)$$

Para uma transformação a pressão constante, H toma o lugar de U e

$$G = H - TS \quad (77)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (76)$$

As funções F e G são as energias livres de Helmholtz e de Gibbs, respectivamente.

Tal como o valor dum calor de reacção se caracteriza normalmente através dum leitura da respectiva equação química em termos molares, também ΔS , ΔU , ΔH , ΔG , ΔF o são. Em particular, considerados reagentes e produtos a 25° C e à pressão de 1 atm, ou com concentração de 1 mol dm⁻³ no caso de soluções líquidas, ΔG° para



é

$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \quad (80)$$

Se nestas condições $\Delta G^\circ = 0$, teremos equilíbrio com $K_e = 1$ o que sugere uma relação logarítmica entre ΔG° e K_e . Na verdade,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (81)$$

com sinal «menos» a justificar que $K_e > 1$ se $\Delta G^\circ > 0$ (a

reacção ocorre de reagentes a produtos quando todos estão em concentração ou pressão unitária) e $K_e < 1$ se $\Delta G^\circ < 0$ (a reacção ocorre de produtos a reagentes, nas condições referidas).

Para quaisquer concentrações (ou pressões) não unitárias, ΔG difere de ΔG° na medida em que o «cociente da reacção»

$$\chi = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (82)$$

difira de 1. Assim,

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \chi \quad (83)$$

ou

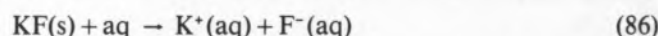
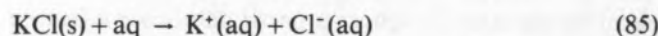
$$\Delta G = RT \ln \chi / K_e \quad (84)$$

com $\Delta G = 0$ para $\chi = K_e$ e $\Delta G = \Delta G^\circ$ com $\chi = 1$. Além disso, para $\Delta G < 0$ é $\chi < K_e$ e a reacção evolui no sentido directo; para $\Delta G > 0$, é $\chi > K_e$ e o contrário se verifica. Como

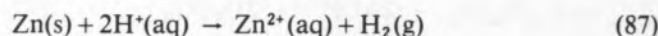
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

a extensão dum reacção depende do jogo de valores ΔH° , ΔS° , sendo maior quanto mais exotérmica ela for, i.e. ΔH° mais negativo, e quanto mais exentrópica for, i.e. quanto maior for ΔS° . Também ΔG é tanto mais negativo, i.e. a evolução no sentido directo até ao equilíbrio é tanto maior quanto mais negativo for ΔH e maior for ΔS . É neste sentido que se devem tomar frases um tanto ambíguas, como «os sistemas tendem para um estado de energia mínima e de entropia máxima»; «a extensão das reacções é determinada por um duplo critério: energia mínima e energia máxima».

O sinal de ΔH° depende de se as ligações são globalmente mais fortes nos produtos ou nos reagentes. Em alguns casos é possível prever o sinal de ΔH° . Foi o que vimos em certas reacções entre gases. Para reacções de dissolução há que ter em conta as entalpias de hidratação. Por exemplo, em



as ligações $F^- \dots H_2O$ em $F^-(aq)$ são mais fortes (devido essencialmente ao menor tamanho de F^-) do que $Cl^- \dots H_2O$, o que é suficiente para tornar a segunda reacção exotérmica enquanto a primeira é endotérmica, apesar de a energia de rede de KF ser maior do que a de KCl. São também os fenómenos de hidratação que, por vezes, alteram as previsões do sinal de ΔS° só apenas em termos do volume de produtos e reagentes. Por exemplo, em



é $\Delta S^\circ < 0$ apesar de se obter um gás, devido à redução da mobilidade das moléculas H_2O associadas a Zn^{2+} . Já se referiu que ΔG corresponde ao trabalho útil w,

que não $P\Delta V$, que é possível obter numa transformação a pressão constante. Acrescenta-se que é o trabalho útil teórico, isto é, o trabalho útil máximo que se obterá numa transformação reversível w_{rev} . Na verdade, de

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \\ &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \\ &= Q_p - P\Delta V - w + P\Delta V - T\Delta S = \\ &= Q_p - w - T\Delta S\end{aligned}\quad (88)$$

tem-se $\Delta G = -w$ apenas quando $q_p = -T\Delta S$, i.e., para uma transformação reversível:

$$\Delta G = -w_{rev}\quad (89)$$

No caso particular da reacção de transferência de electrões numa pilha electroquímica, é

$$w_{rev} = nF \cdot \Delta\epsilon\quad (90)$$

e a força electromotriz $\Delta\epsilon$ da pilha adquire a forma (Equação de Nernst)

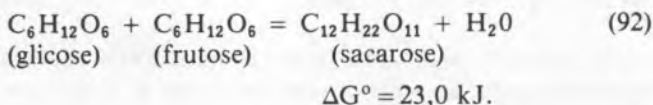
$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \chi\quad (91)$$

por utilização de (83).

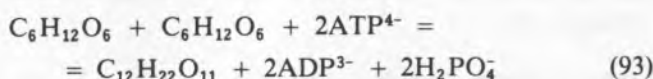
As reacções redox — electrólise — correspondem a $\Delta G > 0$ e exigem trabalho do exterior. Este, $w_{irrev.}$, é, em grandeza, superior ao trabalho máximo teórico da pilha correspondente à reacção espontânea inversa da electrólise $w_{rev} = -\Delta G$; a diferença aparece na forma de calor.

Deve-se salientar que, naquele caso, não tem lugar apenas o fenómeno electrólise ($\Delta G_1 > 0$) mas igualmente o fenómeno espontâneo ($\Delta G_2 < 0$) — porventura outra reacção química — que produz o trabalho eléctrico necessário à electrólise. O fenómeno conjunto ocorre espontaneamente; às duas reacções (provocada e provocadora) somadas corresponde um valor $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ necessariamente negativo.

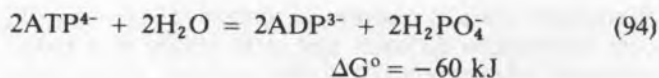
Uma situação semelhante ocorre no domínio de reacções de interesse biológico. Por exemplo, a síntese da sacarose na cana do açúcar a partir da glicose e frutose é uma reacção pouco extensa:



Porém, biologicamente a síntese é abundante graças a reacção da glicose e frutose com iões adenosinotri-fosfato (abreviado para ATP^{4-}), sendo o fenómeno total representado pela equação

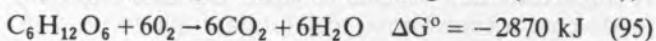


onde ADP^{3-} é o ião adenosinodifosfato. Esta reacção é já muito mais extensa do que (92) pois o seu valor ΔG° é -37 kJ. A reacção (93) pode supor-se a soma de (92) com



idêntica relação existindo entre os respectivos valores ΔG° . Pode-se então imaginar que a reacção (94) de hidrólise do ATP é fonte de trabalho útil, de valor máximo teórico $-\Delta G^\circ = 30$ kJ mol⁻¹ capaz de provocar a reacção de síntese da sacarose de pequeno grau de espontaneidade. É neste sentido que se diz que o ATP é um armazém de energia numa célula viva. O trabalho útil $-\Delta G^\circ$ decorrente da reacção (94) pode ser utilizado não só em biossíntese, como no exemplo acima, mas na forma de trabalho mecânico (movimentos musculares) e em transporte de fluidos no organismo.

Não se deve, contudo, colher a ideia de que a energia livre disponível em (94) é transferida, como se fosse calor, para permitir a reacção (92). Se assim fosse, seria preferível recorrer directamente, por exemplo, à reacção de combustão da glicose durante os fenómenos de respiração, reacção fortemente exergónica ($\Delta G^\circ \ll 0$),



O sistema ATP/ADP, além de ΔG° favorável, inter-vém, de facto, na reacção (93) (de igual modo, ADP é convertido em ATP durante a respiração). Isto é, a equação (93) não é simplesmente a equação para a simultaneidade de duas reacções (92) e (94) mas representa, na verdade, uma sequência de novas reacções. A ideia de ATP como armazém de energia é frequentemente aliada à possibilidade de «libertação» dessa energia por ruptura de ligações na molécula ATP^{4-} . Tal como já recordámos atrás a ruptura de ligações é um fenómeno endotérmico e a reacção (94) só é exotérmica (e exergónica) porque simultaneamente se formam novas ligações, globalmente mais fortes.

C. Energia de activação — Se a discussão anterior se centrou nas relações do conceito de energia com a extensão das reacções químicas, agora refere-se a chamada **energia de activação** como um conceito fundamental na cinética das reacções. Na verdade, não há uma mas várias energias de activação de valores algo diferentes, como o leitor pode encontrar, por exemplo, num artigo de revisão recente publicado neste boletim (12). O mesmo se diz de energia livre de activação. Mas, quer a energia de activação seja caracterizada por via empírica quer por via teórica, sempre tem subjacente a ideia de que uma molécula ou o conjunto de duas moléculas em colisão devem possuir energia acima do valor médio da energia molecular, em maior ou menor magnitude, para que se transformem noutras espécies. Sendo os outros factores idênticos, menor energia de activação significa maior proporção de moléculas em transformação por unidade de tempo e, portanto, maior velocidade de reacção.

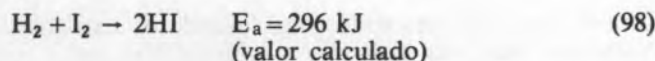
No caso particular da dissociação duma molécula diatómica X_2



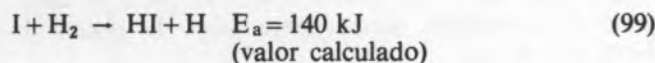
a energia de activação é simplesmente a energia da ligação em X_2 . Por exemplo, para



é $E_a = 136$ kJ. Para colisões bimoleculares, tem-se, por exemplo (13)

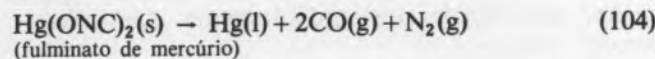
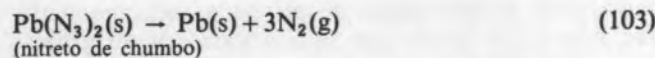
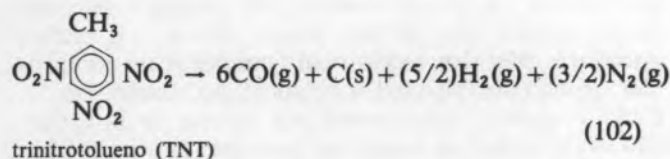
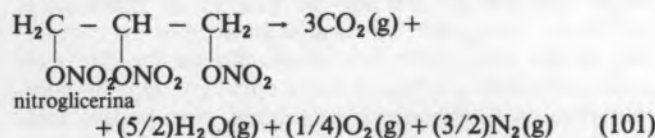
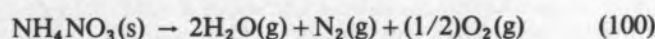


e



Comparando as energias de activação das reacções acopladas (97), (99) com a energia de activação de (98), compreende-se que o mecanismo preferido para a conversão de H_2 e I_2 em HI suponha (97) e (99) e não a colisão de H_2 com I_2 (98).

Uma observação relativamente geral é que reacções mais exotérmicas (ou mais exergónicas) têm uma energia de activação (ou uma energia livre de activação) menor; i.e. a maior estabilidade energética dos produtos em relação aos reagentes traduz-se num estado de transição (complexo activado) de características mais próximas dos produtos e, por isso, de energia relativamente baixa (regra de Hammond). É o que sucede com certos explosivos (11), por exemplo



com valores ΔH altamente negativos e valores ΔS altamente positivos ($\Delta G \ll 0$). A energia de activação é tão baixa nos dois últimos casos que basta uma ligeira variação térmica, uma pequena descarga eléctrica, ou um ligeiro choque mecânico para que a reacção se verifique explosivamente, com produção de elevadas quantidades de gases e de calor. Eles são frequentemente usados como detonadores de outros explosivos como o nitrato de amónio, a nitroglicerina e o TNT.

As relações das energias de activação com entalpias (ou energias livres) de reacção e com outros parâmetros designadamente comprimentos de ligação e constantes de força de ligação são objecto dum modelo teórico semi-quantitativo bem sucedido, desenvolvido por Formosinho e Varandas do Departamento de Química da Universidade de Coimbra (13-15).

AGRADECIMENTO

O autor agradece aos seus colegas Prof. S. Formosinho Simões e Prof. A.J.C. Varandas as sugestões dadas.

REFERÊNCIAS ESPECÍFICAS

1. R.D. Larsen, «The Planck Radiation Functions», *J. Chem. Educ.*, **62**, 199 (1985).
2. R.S. Trepton, «Conservation of Mass: Fact or Fiction», *J. Chem. Educ.*, **63**, 103 (1986).

3. H.R. Pagels, «O código cósmico» Ed. Gradiva, Lisboa (1986).
4. S. Suzer, «Multiplets in Atmos and Ions Displayed by Photoelectron Spectroscopy», *J. Chem. Educ.*, **59**, 814 (1982).
5. D.R. McKelvey, «Relativistic Effects on Chemical Properties», *J. Chem. Educ.*, **60**, 112 (1983).
6. Por exemplo, J.N. Murrell, S.F.A. Kettle e J.M. Tedder, «The Chemical Bond», Ed. J. Wiley & Sons, 1978.
7. Por exemplo, A.D. Baker e D. Betteridge, «Photoelectron Spectroscopy», em *International Series in Analytical Chemistry*, vol. 53, Ed. Pergamon Press, 1972.
8. W.E. Palke e B. Kirtman, «Valence Shell Electron Pair Interactions in H_2O and H_2S . A Test of the Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5717 (1978).
9. F. McCapra, «Chemiluminescence», *Essays in Chemistry*, vol. 3, p. 101 Ed. J.N. Bradley, R.G. Gillard e R.F. Hudson, Academic Press (1972).
10. V.M.S. Gil, S.J. Formosinho e A.C. Cardoso, «Bond Orders and Multiple Bonding», *Educ. in Chem.*, **25**, 11 (1988).
11. R.J. Tykodi, «Thermodynamics and Reactions in the Dry Way», *J. Chem. Educ.*, **63**, 107 (1986).
12. L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, «Energia de Activação? Qual?», *Bul. Soc. Port. Quím.*, **29**, 17 (1987).
13. S.J. Formosinho, «Fundamentos de Cinética Química», Ed. Fund. C. Gulbenkian, 1983.
14. S.J. Formosinho, «Molecular Structure and Chemical Reactivity. The Role of the Activation Energy», *Rev. Port. Quím.*, **27**, 427 (1985).
15. S.J. Formosinho e A.J.C. Varandas, «Energy Barriers and Molecular Structure. I, II», *Educ. In Chem.*, submetido a publicação.

Passatempo

Problema n.º 3

Costuma ler as letras pequenas dos rótulos que se encontram em sua casa? Onde poderá encontrar os seguintes produtos químicos?

- 1 — Hipoclorito de sódio
- 2 — Glutamato monossódico
- 3 — Ácido cítrico
- 4 — Sulfato de magnésio
- 5 — Monofluorofosfato de sódio
- 6 — Hidrogenotartarato de potássio
- 7 — N,N-dietyl-m-toluamida
- 8 — Butóxido de piperonilo
- 9 — Cânfora, mentol, extractos de turpentina, timol
- 10 — Ácido acetil salicílico
- 11 — Alantoína

Enviem as vossas respostas para o Boletim. Entre os vencedores será sorteada a aguarela que se reproduz na contracapa deste número.

Soluções do passatempo n.º 2

Ácido, amilo, anião, ânodo, asbesto, átomo, azoto, balança, balão, base, boro, bromo, Bunsen, cal, cítrico, clorídrico, coloide, condensar, dose, elemento, éter, fenol, ferro, fogo, fósforo, gás, gel, gelo, grafite, ião, iodo, ionizar, ítrio, lima, metal, mole, neon, odor, óleo, ouro, óxido, ozono, prata, precipitado, rádio, reacção, rénio, Rutherford, sal, selénio, soda, sódio, sulfúrico, teor, tório, xenon, zinco e (muito a propósito de química) fascínio.

O vencedor foi Adelino J.S. Lisboa de Vila do Conde.

Contributos soltos para a análise das Estruturas de Poder na Universidade

Quando iniciei a minha actividade científica, quinze anos atrás no IST, existiam 2 Catedráticos de Química com Doutoramento. Por essa altura chegaram do Estrangeiro, um punhado de doutorados, que aproveitando as condições favoráveis na altura criadas, nomeadamente no Complexo Interdisciplinar, conseguiram, em meia dúzia de anos, impôr-se à velha geração de Catedráticos. Neste momento são eles que detêm as estruturas do Poder. Será que aprenderam com os erros dos seus antecessores? Um pouco sim, mal de nós, e um pouco não, como vamos tentar provar.

Em meados da década de setenta o número de doutorados era mesmo assim exíguo, e a nova geração não tinha ainda agarrado as rédeas do Poder. Para o conseguir a actual geração de Catedráticos teve de gerir dois movimentos contraditórios. Por um lado apoiou-se nos Jovens Doutores que se iam forjando, com o auxílio dos quais tomou o poder. Actualmente, tenta destacar-se dessa massa, a fim de consolidar a sua posição. É sobre este último fenómeno, que este escrito se detém.

Alguns anos atrás ser Professor Auxiliar era pertencer automaticamente às esferas dirigentes. Significava ter a liberdade de construir a sua própria investigação, o seu próprio grupo. Em suma ser um par do Reino. À medida que a inflação de doutores tomou conta da Universidade, os outros Professores trataram de depreciar o estatuto e função dos Auxiliares. É vulgar ver classificar os Professores em Auxiliares e Associados + Catedráticos, reservando para os últimos o estatuto de Professores verdadeiros. Não é preciso ser futurologista para prever que daqui a alguns anos, os Catedráticos se destaquem dos Associados, quando o peso do número dos Auxiliares obrigar a existirem mais e mais Associados.

Os Professores Associados + Catedráticos, estão a meu ver a gastar demasiadas energias nas questões de poder e possivelmente menos na investigação séria e desinteressada. A Universidade não deve ser um conjunto de Príncipes (os Catedráticos), Senhores feudais dos Reinos, Grupos de Investigação e Grupos de Disciplinas. Um catedrático nem sempre é um Professor com mais provas dadas. Infelizmente alguns deles ainda têm menos curriculum (falo de curriculum sério), do que alguns dos seus pares Associados e mesmo Auxiliares. Um Catedrático é um Professor que teve boas aberturas na estrutura do Poder. Com isto quero dizer que ser Professor Catedrático ou outra coisa qualquer, inclusive Doutor não dá necessariamente garantia de ser melhor pedagogo, investigador, orientador, trabalhador... útil, independentemente do facto de até o ser. Ser ou não ser Catedrático depende do espaço tempo...

O exemplo da Itália onde existem dois tipos de Professores, Catedráticos e Associados é paradigmático. Logo que o Governo proporcionou condições para os Associados gerirem o respectivo bolo da investigação o salto qualitativo surgiu. É por isso que não devemos querer voltar às antigas estruturas de poder, do final da década de 60. Os Catedráticos actuais querem consolidar a sua posição, o que é legítimo e fonte de progresso. «Mas não como um eucalipto que cresce sugando tudo à volta, reduzindo a concorrência por meios administrativos» — não dando acesso a espaços, verbas, poder de gestão, depreciando os Jovens

Doutores — mas crescendo com, levando os seus colaboradores cada vez mais alto e subindo com eles.

Talvez introduzisse aqui o conceito de «solidariedade simbiótica». Será uma solidariedade em que o solidário mais forte também ganha, para além do prazer de fazer o bem!...

O perigo da atitude contrária é a curto prazo, cristalizar a investigação, nestes Catedráticos e não permitir aos novos pretendentes um lugar ao Sol.

Que o leitor atento não veja neste escrito um obscura intenção de querer «igualitarizar» tudo e todos. Há lugar para cada elo da hierarquia. Só que com o pretexto de, anos atrás, se haver depreciado as hierarquias, estamos a caminhar para o poder absoluto dos vértices da pirâmide. E isso não é bom para ninguém, nem mesmo para os vértices.

É preciso renovar, dar espaço aos Jovens Doutorados. Se um responsável por um grupo de investigação, usa mão-de-obra de Assistentes, terá de se responsabilizar pelo novo doutorado, que forjou, dando-lhe espaço de manobra, se não conseguir «correr com ele» do lugar onde se doutorou. A outra alternativa é usar mão-de-obra de bolsiros, sem vínculo à Universidade...

Desde que um Doutoramento dê provas de maturidade científica e isso pode ser analisado através do curriculum, a sua Faculdade tem obrigação de lhe dar «um canto onde cair morto». Os Catedráticos têm de competir com os Associados e Auxiliares. Não podem arrear da corrida, os seus pares, deixando-os sem sapatos para correr, ou completamente nús, porque a segurança do estádio não permite desses abusos... E muitos Auxiliares não têm receio nem complexos na competição, se não for possível a colaboração construtiva.

Cada Professor, responsável por grupos de investigação deveria criar as condições para que os seus colaboradores o contestassem. É o segredo de se manter vivo, tenso, com a necessidade de provar a cada momento que não é por acaso que se é o «leader» do grupo. Caso contrário é inevitável o acomodamento. E nada melhor para embalar a chegada desse dia, que o exercício do Poder.

Há que aprender com os Catedráticos que estão vivos, activos e produtivos, a deixar sementes, a fazer escola, a dar prestígio à Universidade.

F. Pina

Os diuréticos

António Amaro Nunes ^a
 Maria de Fátima Norberto Frazão ^b

Introdução

Os diuréticos são úteis no tratamento de uma série de doenças associadas com retenção anormal de sal e água, nos compartimentos extracelulares, edema, e que pode estar relacionado com insuficiência cardíaca e cirrose. Em geral um diurético é um agente que leva a uma excreção aumentada de ião sódio e consequentemente, de água.

Para entender os mecanismos da acção diurética, é fundamental compreender a estrutura do rim e como e onde actuam os diuréticos. O rim forma urina e, enquanto a forma também regula a concentração da maioria dos iões no líquido extracelular. Consegue isso através da remoção dos materiais do plasma sanguíneo que estão presentes em excesso, enquanto conserva aquelas substâncias que estão presentes em quantidades normais ou subnormais.

Os rins contêm aproximadamente dois milhões de nefrónios, estruturas que são responsáveis pela formação da urina a partir do sangue. Como cada um deles opera quase exactamente da mesma maneira que os outros, podemos caracterizar a maioria das funções do rim como um todo através da explicação da função de um único nefrónio, cuja estrutura está representada na figura 1.

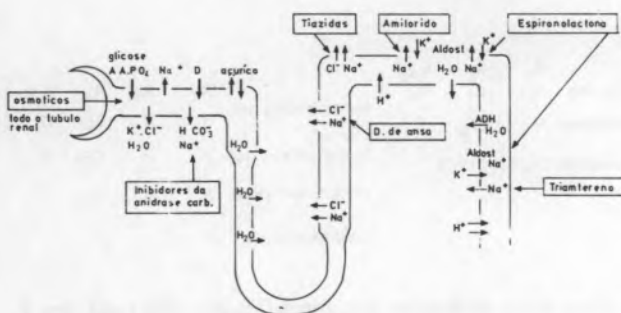


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE TUBULAR RENAL D-DIURÉTICOS

O nefrónio é composto de duas partes principais: o glomérulo, que filtra a água e os solutos do sangue, e os túbulos, que reabsorvem a partir do filtrado aquelas substâncias que são necessárias para o corpo, enquanto permite que as substâncias não necessárias passem para a pelve renal.

No homem normal, em cada dia, os glomérulos renais produzem aproximadamente 180 l de filtrado, sendo reabsorvidos cerca de 97% deste filtrado ao longo do nefrónio, e o restante é urina.

Quanto à filtração, esta só ocorre para substâncias com peso molecular inferior a 67 000, visto que as de peso superior não passam através dos capilares do glomérulo. Não electrólitos como a ureia, creatinina, aminoácidos, ácido úrico e glucose, passam para o túbulo proximal, juntamente com iões. Essencialmente 100% de glucose, pequenas proteínas e aminoácidos são reabsorvidos aqui bem como 60-70% de H_2O , Na^+ , K^+ , e Cl^- . O filtrado glomerular que não é reabsorvido no túbulo proximal passa para a ansa de Henle (figura 2).

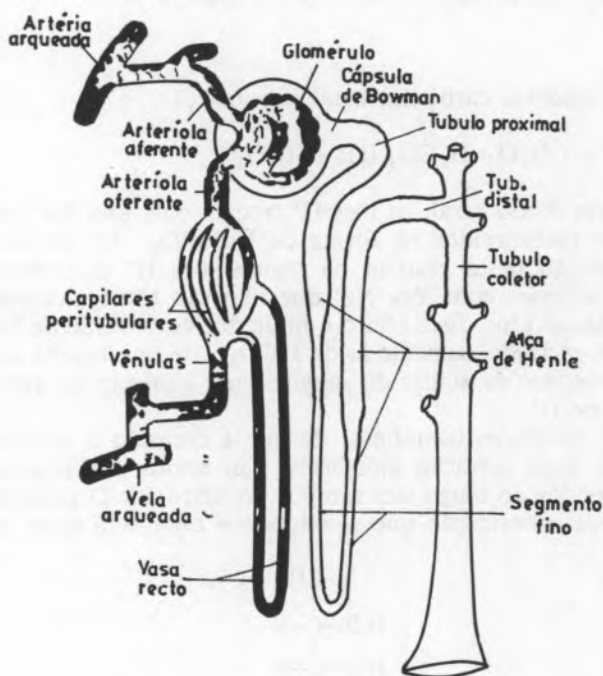


FIGURA 2 - NÉFRON FUNCIONAL

A parte descendente da ansa de Henle é permeável tanto à água como ao $NaCl$ de modo que o fluido dentro do túbulo perde água e adquire «sal» à medida que se aproxima da porção em U. Na porção ascendente, o sódio é reabsorvido activamente do filtrado mas a água não, devido à impermeabilidade do epitélio tubular, o que faz com que a ansa de Henle actue de modo a formar um grande volume de fluido diluído. A absorção activa continua ainda no túbulo distal.

Resumindo, os dois mecanismos que regulam a excreção urinária de sódio e água são a filtração glomerular e a reabsorção tubular. Da reabsorção total de sódio

^a Fac. Farmácia de Lisboa.

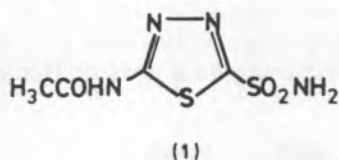
^b Fac. Ciências de Lisboa.

no nefrónio, cerca de 65% tem lugar no túbulo proximal, 25% na ansa de Henle, 8-9% no túbulo distal e o restante 1-2% no tubo colector.

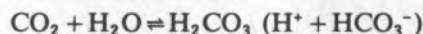
O tipo de excreção de electrólitos provocado por diuréticos está relacionado com as características funcionais de porções específicas do túbulo. Parece haver fundamentalmente quatro sítios tubulares principais, importantes na acção dos diuréticos, que serão de seguida descritos, juntamente com os fármacos que aí actuam (vide figura 2).

SÍTIO I — Túbulo Proximal

Poderia parecer útil produzir diuréticos cujo principal local de acção fosse o túbulo proximal, em virtude da grande capacidade de absorção deste local. No entanto, os agentes que actuam neste local são ou de acção limitada, exemplo a acetazolamida (1), inibidor da anidrase carbónica, ou inconvenientes pela necessidade de admissão intravenosa, exemplo os diuréticos osmóticos como o manitol.

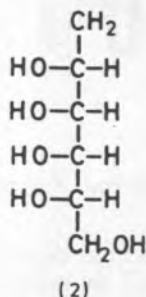


A anidrase carbónica catalisa a reacção:



Dum modo geral, os iões H^+ trocam com iões Na^+ que são reabsorvidos na forma de NaHCO_3 . Ao dar-se a inibição desta reacção há menos iões H^+ disponíveis para troca com iões Na^+ que não são tão fortemente reabsorvidos. Este efeito é limitado, em virtude de haver excreção aumentada de HCO_3^- , de que resulta um acréscimo da acidez do sangue e um aumento do aporte de H^+ .

Os diuréticos osmóticos, de que é exemplo o manitol (2), após filtração glomerular são muito pouco reabsorvidos ao longo dos túbulos do nefrónio. O gradiente de concentração que se estabelece opõe-se a saída de

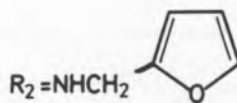
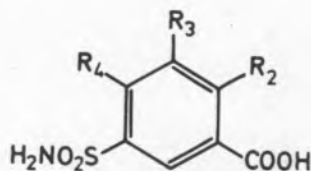


água e electrólitos do túbulo para o meio intersticial e leva à eliminação obrigatória de água. O manitol deve ser administrado por via intravenosa em virtude da sua administração oral provocar diarreia osmótica.

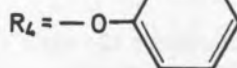
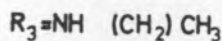
SÍTIO II — Ramo Ascendente da Ansa de Henle

Os diuréticos que actuam neste local, chamados diuréticos da ansa, incluem a furosemida (3) e a bumetanida (4), ambos derivados do benzoato de sulfamoilo. A furosemida inibe o transporte activo de cloreto e consequentemente a reabsorção de cloreto de sódio neste lo-

cal do nefrónio. Esta acção também tem como consequência uma menor reabsorção e maior excreção de ião potássio.



(3)

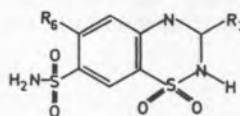


(4)

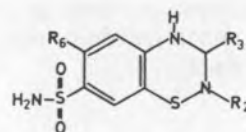
SÍTIO III — Porção Inicial do Tubo Distal

A pesquisa sistemática de sulfonamidas aromáticas capazes de inibir a anidrase carbónica levou à descoberta, na década de 50, da clorotiazida o primeiro diurético do grupo das tiazidas, que actuam neste local. Neste grupo contam-se alguns dos diuréticos mais largamente utilizados.

Os diuréticos derivados da 1,2,4-benzotiadiazina-1,1-dióxido (tiazidas) (5) e da 3,4-dihidro-1,2,4-benzotiadiazina-1,1-dióxido (hidrotiazidas) (6) apresentam um cloro ou um grupo trifluorometilo na posição 6 e um grupo sulfamoilo na posição 7. De entre centenas de compostos deste tipo que foram sintetizados apenas uma dúzia encontrou aplicação terapêutica.



(5)



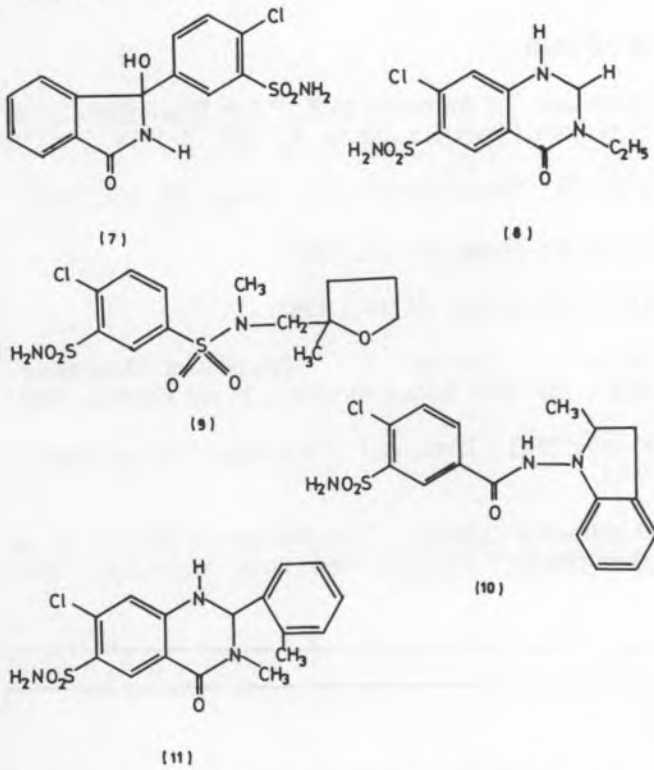
(6)

| | R_2 | R_3 | R_6 | $t_{1/2}$ |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|-----------|
| clorotiazida | H | H | Cl | 12 |
| flumetiazida | H | H | CF_3 | 12 |
| benzotiazida | $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{O}$ | H | Cl | 17 |
| hidroclorotiazida | H | H | Cl | 12 |
| hidroflumetiazida | H | H | CF_3 | 17 |
| triclormetiazida | H | CHCl_2 | Cl | |
| ciclopentiazida | H | | Cl | |

Os derivados obtêm-se por modificação das posições 2, 3 e 6. A remoção do halogéneo ou trifluorometilo em 7 origina compostos inactivos. Os derivados hidrogenados nas posições 3 e 4 apresentam uma actividade cerca de 10 vezes maior (clorotiazida/flumetiazida). A introdução de grupos alquilo halogenados ou tioéteres na posição 3 aumenta a actividade (clorotiazida/benzotiazida, hidroclorotiazida/triclormetiazida). A substituição por grupos metilo ou grupos metilo halogenados nas posições 2 e 3, respectivamente, também aumenta a potência (hidroclorotiazida, meticloctiazida e politiazida). A substituição do anel benzénico por um anel de piridina diminui a actividade.

A substituição do núcleo da tiadiazina por outros sistemas heterocíclicos levou nalguns casos à obtenção de compostos com as mesmas propriedades diuréticas. As-

sim se obtiveram ftalimidas (7), quinazolinonas (8), benzenossulfamidas (9) e clorobenzamidas (10) diuréticas. Por vezes emergiram propriedades distintas, como no caso da metazolona (11) capaz de manter a sua potência na insuficiência renal, ou no da indapamida (10), usada como antihipertensor numa dose muito inferior à necessária para provocar um efeito diurético apreciável.



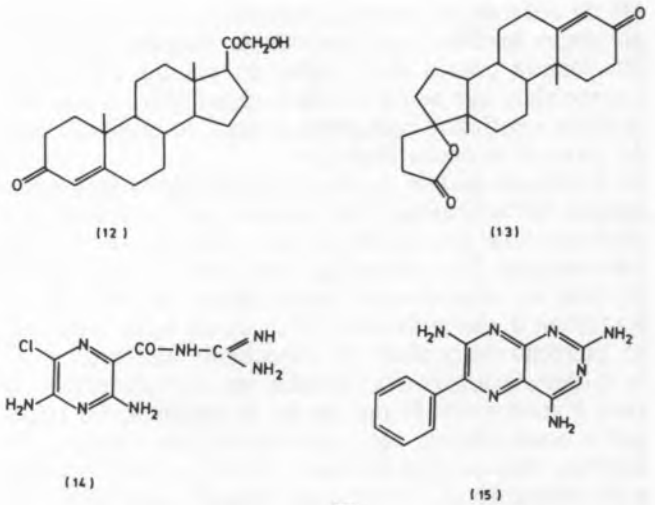
As tiazidas e hidrotiazidas são pouco solúveis em água. A existência de um hidrogénio ácido na posição 2 permite a preparação de soluções dos seus sais de sódio para injeção intravenosa.

Mais frequentemente são administradas por via oral. Todas actuam de modo semelhante. A maior diferença entre os medicamentos deste grupo reside na maior ou menor intensidade e duração da acção, que depende do seu tempo de semi-vida biológico ($t_{1/2}$). As diferenças de $t_{1/2}$ poder-se-ão explicar em parte por diferenças na absorção. Um medicamento absorvido mais lentamente irá aparentar um maior $t_{1/2}$. Também a maior lipofilia das mais substituídas leva a que se liguem mais aos tecidos, e a que a concentração plasmática e a velocidade de eliminação pelo rim diminuam.

A acção das tiazidas exerce-se sobretudo na porção inicial do túbulo distal. Inibem a anidrase carbónica no túbulo proximal, mas esta não é a acção principal. Têm-se posto diversas hipóteses (inibição da bomba de sódio, inibição da energética celular), porém não se chegou ainda a uma explicação bioquímica satisfatória para o seu mecanismo de acção.

SÍTIO IV — Porção final do túbulo contornado distal e porção inicial do tubo colector

Nestes sítios actuam os chamados poupadores de potássio que pertencem a duas classes: antagonistas específicos da aldosterona (12), as espironolactonas (13), e diuréticos independentes desta hormona como por exemplo o amilorido (14) e o triantereno (15). A espironolactona (13) é uma lactona esteróide com uma estrutura próxima da aldosterona (14) e na qual há diver-



sos substituintes. A aldosterona é uma hormona mineralo-corticóide, é responsável pelo ajustamento final do teor em sódio da urina. Ela activa a reabsorção do sódio para o sangue e a excreção de potássio ao nível do túbulo distal e tubo colector. A espironolactona inibe competitivamente a acção da aldosterona ao nível do túbulo contornado distal, e assim, após administração da espironolactona, este efeito inverte-se excretando-se Na^+ e Cl^- .

Os outros diuréticos poupadores de potássio são o amilorido (14) e o triantereno (15). Apesar de não serem estruturalmente relacionados com a espironolactona (13), têm no entanto propriedades farmacológicas semelhantes. Os dois compostos em causa têm um anel de pirazina comum e ambos provocam uma excreção de cloreto de sódio.

Indicações e efeitos adversos

Os diuréticos usam-se em situações em que há retenção de líquidos. Ocupam um lugar importante na terapêutica da insuficiência cardíaca congestiva, do edema pulmonar, da ascite hepática e da hipertensão.

Na insuficiência cardíaca o coração não é capaz de bombear sangue em quantidade suficiente para satisfazer as necessidades normais dos tecidos. O rim não consegue distinguir entre uma queda real do volume plasmático, como a que pode ocorrer devido a hemorragia, e esta queda do volume circulante eficaz causada pela depressão da função cardíaca. Assim vai responder a esta situação provocando uma retenção de sal e água. O objectivo da terapêutica será estabilizar o doente com a dose mínima do diurético menos potente necessário para controlar a retenção anormal de líquidos. A terapêutica pode ir desde a administração intermitente de uma tiazida, até aos diuréticos da ansa e às associações de diuréticos.

No edema pulmonar há uma acumulação de líquido no pulmão. Usam-se os diuréticos da ansa pela sua acção vasodilatadora venosa e diurética.

A ascite hepática é caracterizada por uma acumulação de líquido na cavidade peritoneal. Aqui o objectivo da terapêutica é promover uma diurese lenta e continuada, minimizando o desperdício de potássio no rim. Usa-se por exemplo a espironolactona, por vezes associada à furosemida.

Os diuréticos são dos agentes mais utilizados no tratamento inicial da hipertensão. Nos casos mais simples é de preferir o uso das tiazidas de acção prolongada aos diuréticos da ansa. Exercem uma acção imediata atra-

vés da redução do volume plasmático. A médio e longo prazo mantêm uma resistência vascular reduzida, relacionada com a diminuição do volume de líquido extracelular, que não é devida à acção sobre o rim. Este efeito verifica-se com doses abaixo do mínimo capaz de produzir a acção diurética.

Os diuréticos podem causar uma série de efeitos metabólicos desfavoráveis. Em excesso podem provocar a eliminação de demasiado sódio e a queda do volume intravascular (hipovolémia). Esta, por sua vez activa sistemas de compensação aumentando os níveis de aldosterona o que provoca a retenção de água, aumento da excreção de potássio e consequente alcalose.

A diurese induzida por tiazidas ou por diuréticos da ansa é acompanhada por perda de potássio. Os riscos que a acompanham são graves para alguns grupos de doentes. Nos doentes de maior risco é necessário seguir a concentração de potássio no sangue e corrigi-la.

O uso continuado da maior parte dos diuréticos provoca frequentemente retenção de ácido-úrico. A retenção de uratos está relacionada com a diminuição do volume de líquido extracelular e normalmente é assintomática.

As tiazidas e os diuréticos da ansa podem alterar o metabolismo lipídico. Verificam-se por vezes subidas significativas de triglicéridos e da LDL-colesterol (low density lipoprotein) que é um factor de risco para a doença coronária. Estas alterações poderão reverter para os valores iniciais após algum tempo.

Apesar destes e doutros riscos que possam existir, os diuréticos são largamente utilizados em clínica há mais de 25 anos e têm demonstrado ser medicamentos com bons índices de segurança.

Bibliografia

Buxeraud, J.; Antonini, M.T.; "Les Diuretiques"; Les Actualités Pharmaceutiques, n.º 207, 2/1984.

Freis, E.; Papademetriou, V.; Drugs, 20, 469, 1985.

Lant, A.; Drugs, 29, 57, 1985.

Lant, A.; Drugs, 29, 182, 1985.

Garrett, J.; Osswald, W.; "Terapêutica Medicamentosa e sua Base Farmacológica", Porto Editora, 1983.

Katzug, B.G.; Trem, A.J.; "Pharmacology: a review"; 1985.

Goodman e Gilman; "The Pharmacological Basis of Therapeutics"; 6th ed., New York, Macmillan, 1980.



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

Reacções de oxidação-redução: uma perspectiva de evolução curricular *

Vitor M.S. Gil ^a

Neste trabalho, socorremo-nos de alguns diagramas para caracterizar os vários níveis sequenciais em que o tema em epígrafe se pode desenvolver e detemo-nos em certos pontos para uma breve discussão.

Antes do conceito de oxidação-redução surgir ao aluno minimamente caracterizado já este terá, normalmente, sido exposto a fenómenos directamente relacionados com o assunto. É isso que se resume no diagrama intitulado «A montante». Começa-se por recordar que palavras como «oxidar-se» se usam na linguagem corrente embora com o sentido científico ainda pouco preciso de «enferrujar». O mesmo, contudo, não sucede com palavras como «reduzir-se» que não têm comumente qualquer conteúdo físico-químico. Reconhecendo-se mesmo fora da escola que uns metais se oxidam mais que outros, e especialmente em ambientes húmidos, é porventura já no âmbito escolar que o papel do ar (oxigénio) e da água, em simultâneo, começa a ser adequadamente apreciado.

Electrólise e algumas experiências espectaculares constituem exemplos de fenómenos de oxidação-redução ainda não reconhecidos como tal nestas primeiras fases. O mesmo se diz de combustões e de reacções entre ácidos e metais.

A forma reflexiva do termo «oxidar-se» e a prevalência do termo «oxidação» sobre «redução» na linguagem corrente reflectem uma atenção centrada no metal que é o que se vê ser objecto de transformação. De igual modo, o termo «combustível» prevalece, indevidamente, sobre o de «comburente», quiçá sugerindo, erroneamente, que numa combustão o papel activo é o do combustível (o comburente «deixa arder»).

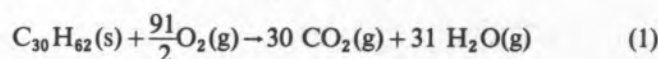
As caixas delimitadas a tracejado nos primeiros diagramas são-no para registar os riscos aliados às referências a energia química nesta altura, como analisado noutra local (1), e a discutível caracterização ácido-base dos óxidos produzidos em combustões para além dum mínimo justificado nesta fase.

A experiência discutível que se liga com a composição do ar é a da combustão da vela esquematizada na Figura 1. A vela apaga-se, diz-se, quando o oxigénio é praticamente todo consumido, o que é evidentemente correcto, e a água sobe no copo invertido para «ocupar o lugar do oxigénio» ou, de modo mais cuidado, devido à diminuição da pressão no interior do copo por consumo de oxigénio, o que não é pacífico. Com



Fig. 1
Uma experiência discutível.

efeito, a combustão da vela produz gases que substituem o oxigénio: CO_2 e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Singularizando um dos hidrocarbonetos saturados (de C_{20} a C_{35}) que constituem a vela, tem-se por exemplo



pelo que a pressão interior no copo deveria aumentar. E ainda mais pelo aquecimento; na verdade, observa-se a subida da água sobretudo logo que a vela se apaga. A real diminuição de pressão (para uma temperatura final igual à inicial) decorre especialmente da rareficação do ar à volta da chama antes de se inverter o copo sobre ela. Que assim é pode confirmar-se com repetição da experiência como indicado na Figura 2; a vela é

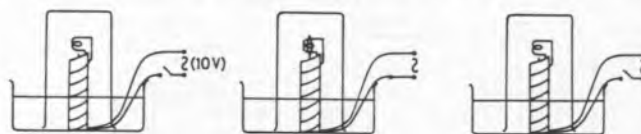


Fig. 2
Modificação da experiência da Fig. 1.

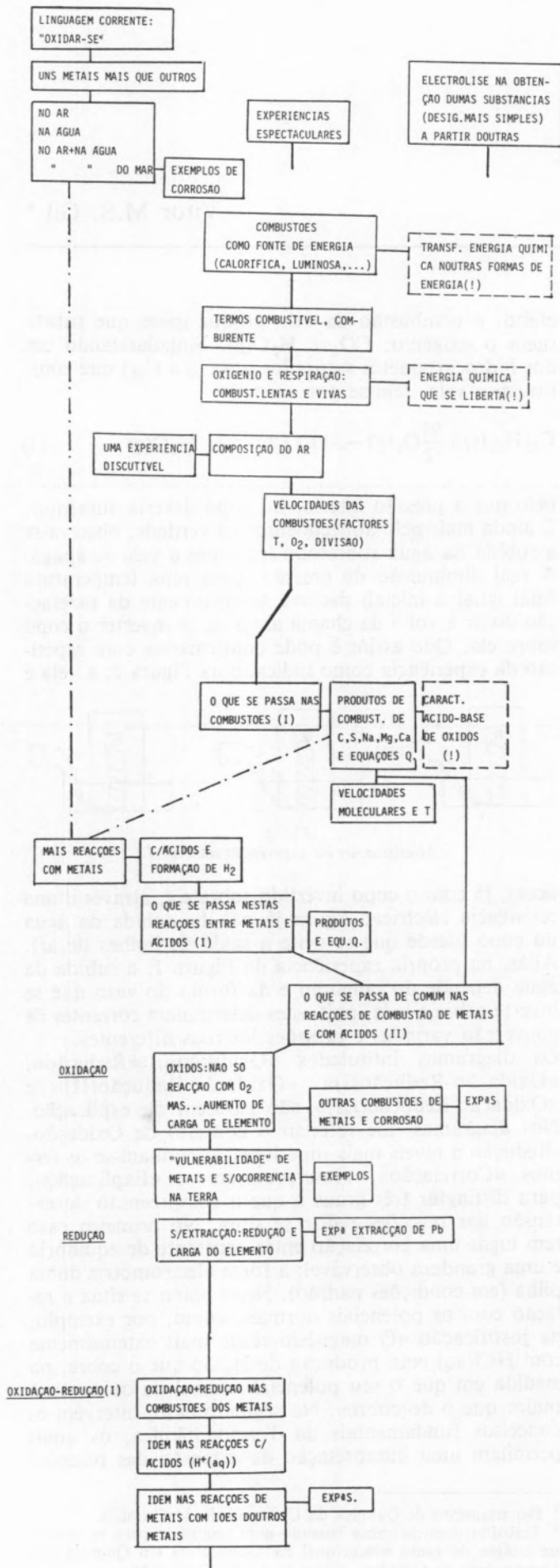
acesa, já com o copo invertido sobre ela, através duma resistência eléctrica. Agora já não há subida da água no copo (desde que se evite a saída de bolhas de ar). Aliás, na própria experiência da Figura 1, a subida da água depende do tamanho e da forma do vaso que se inverte sobre a vela, pois estes determinam correntes de convecção variadas e pressões internas diferentes.

Os diagramas intitulados «Oxidação», «Redução», «Oxidação-Redução(I)», «Oxidação-Redução(II)» e «Oxidação-Redução(III)» não carecem de explicação. Nos diagramas que referem o conceito de Oxidação-Redução a níveis mais superiores, sublinham-se os termos «Correlação», «Interpretação» e «Explicação», para distinguir três graus a que a compreensão da extensão das reacções redox se situa. No primeiro caso tem lugar uma correlação entre constante de equilíbrio e uma grandeza observável: a força electromotriz duma pilha (em condições padrão). Neste plano se situa a relação com os potenciais normais, como, por exemplo, na justificação «O magnésio reage mais extensamente com $\text{HCl}(\text{aq})$ com produção de H_2 do que o cobre, na medida em que o seu potencial normal de oxidação é maior que o do cobre». No segundo caso, intervêm os conceitos fundamentais da Termodinâmica, os quais permitem uma interpretação da extensão das reacções

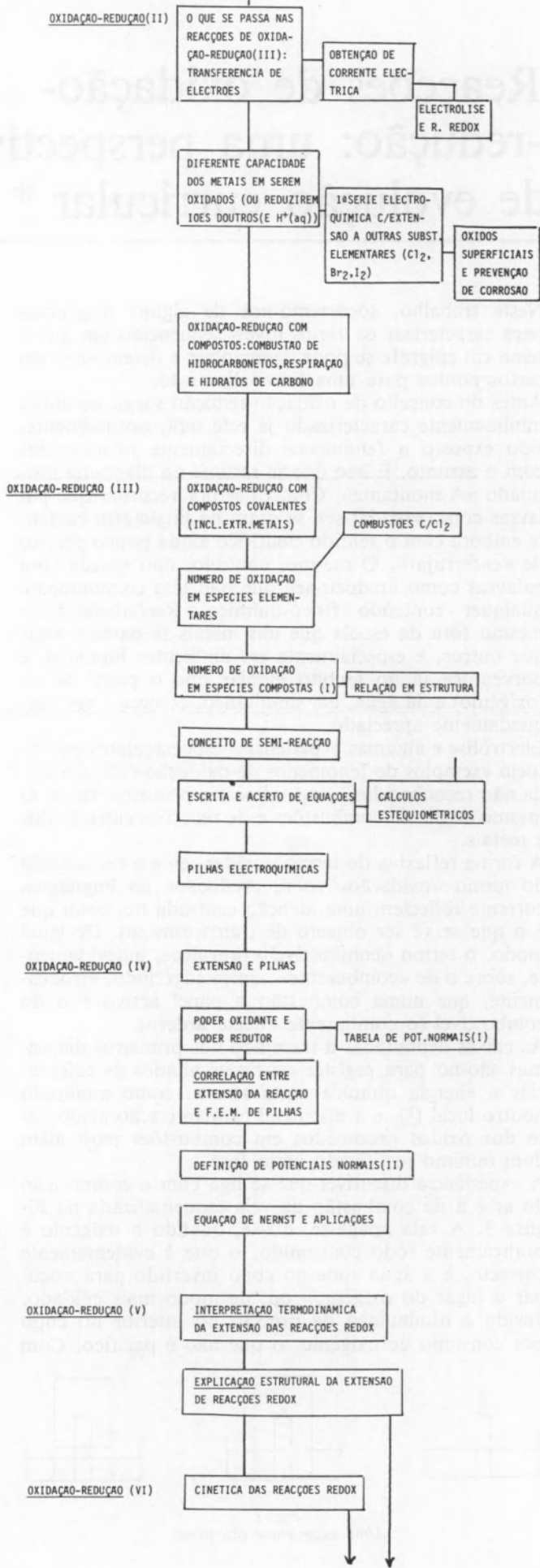
^a Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

* Trabalho essencialmente baseado num seminário para os núcleos de estágio do ramo educacional da Licenciatura em Química pela Universidade de Coimbra, realizado em Abril de 1988.

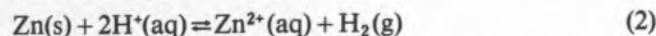
A MONTANTE



(continuação do diagrama)



em termos de entropia e energia (ou energia livre), em eventual relação com as f.e.m. de pilhas. É o que sucede, por exemplo, com a justificação da elevada extensão da reacção



com $\Delta G^\circ \ll 0$ (e $\Delta \epsilon^\circ > 0$ para a f.e.m. da pilha normal correspondente); isto apesar de $\Delta S^\circ > 0$ (efeito da diminuição de entropia do solvente por hidratação de Zn^{2+}) já que $\Delta H^\circ \ll 0$ (reacção bastante exotérmica). No terceiro caso, procuram-se, em termos de estrutura atómico-molecular, as razões para a maior ou menor extensão de reacções redox. É isso que se faz, embora numa abordagem parcial, ao justificar a extensa reacção do sódio com a água em termos da configuração electrónica do átomo Na. E, também, por exemplo, ao justificar os valores de ΔS° e ΔH° para a reacção (2) em termos especialmente da energia electrónica das espécies reagentes e produtos.

Detemo-nos agora sobre alguns aspectos particulares designadamente de terminologia e convenções. O primeiro respeita aos termos «ânodo» e «cátodo». Numa célula electrolítica, ânodo é o eléctrodo positivo, «para onde vão os iões negativos (aniões)», onde tem lugar a semi-reacção de oxidação. O cátodo é o eléctrodo negativo, «para onde vão os iões positivos (catiões)», onde tem lugar a redução. Ao pretendermos utilizar estes termos numa célula electroquímica e ao associarmos ânodo com oxidação e cátodo com redução, tem-se ânodo como eléctrodo negativo e cátodo como positivo. Isto é susceptível de criar confusão no aluno, pelo que parece preferível reservar aqueles termos para células electrolíticas e usar eléctrodos positivos e negativos em pilhas.

Outro tópico é o de semi-reacção, um conceito que facilmente adquire, por menos atenção, estatuto de fenómeno autónomo. É o que acontece quando a uma semi-reacção como por exemplo



se associa uma constante de equilíbrio

$$K_e = \frac{|\text{Fe}^{2+}|_e}{|\text{Fe}|_e} \quad (4)$$

relacionada com $\epsilon^\circ(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+})$:

$$\epsilon^\circ = \frac{0.059}{2} \log \frac{|\text{Fe}^{2+}|_e}{|\text{Fe}|_e} \quad (5)$$

Na verdade, se com (3) se pretender representar o equilíbrio estabelecido ao mergulhar uma barra de ferro em água, ou numa solução com Fe^{2+} , então chega-se ao absurdo de $|\text{Fe}^{2+}|_e$ nesse equilíbrio depender, através de (5), do padrão utilizado para definir ϵ° ; mas não depender da concentração inicial de Fe^{2+} na solução, o que também é absurdo. Se, por outro lado, (3) representar um semi-reacção num fenómeno de oxidação-redução, então $|\text{Fe}^{2+}|_e$ depende não só da concentração inicial como da outra semi-reacção, o que claramente não decorre duma leitura literal de (5). Em conclusão, as expressões (4) e (5), utilizadas como passos intermédios em certos cálculos e com resultados finais correctos, não podem ser lidas e usadas como equações autónomas.

Outro tópico que merece alguma insistência é o dos sinais e terminologia relativa a potenciais normais. Segundo as recomendações da IUPAC, que têm levado um certo tempo a adoptar de modo universal, a uma semi-reacção de redução, por exemplo,



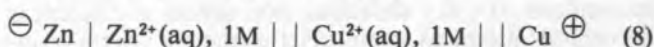
corresponde um **potencial normal de redução** (de Cu^{2+}

a. Cu) que mede a capacidade de Cu^{2+} ser reduzido a Cu (por H_2 e em condições normais) e, logo, o poder oxidante do Cu^{2+} (nessas condições). A semi-reacção de oxidação

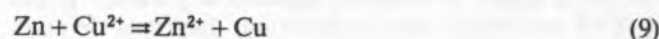


corresponde um **potencial normal de oxidação** (de Cu a Cu^{2+}), simétrico do anterior e que mede a capacidade de Cu ser oxidado a Cu^{2+} (por $\text{H}^+(\text{aq})$ em condições normais) e, logo, o poder redutor de Cu (nessas condições). Ao primeiro (e só a esse) pode chamar-se também **potencial normal de eléctrodo**, pois o seu sinal coincide com o do respectivo eléctrodo na pilha normal com H_2/H^+ . Deverão ser evitadas expressões como «potencial normal de oxidação-redução» e «potencial redox» por serem ambíguas. Também se não deverá fazer corresponder um potencial normal de oxidação a uma semi-reacção de redução e identificá-lo com o poder de oxidar (H_2 a H^+), reduzindo-se, como faz um manual traduzido muito utilizado nas nossas escolas; em vez de potencial normal de oxidação deverá ser potencial normal de redução.

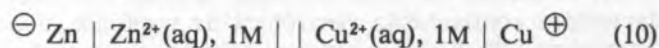
Finalmente, quanto aos diagramas de pilhas e sinais de f.e.m. convém reconhecer que enquanto uns manuais consideram no diagrama da pilha o eléctrodo negativo sempre à esquerda, por exemplo,



com $\Delta \epsilon^\circ = \epsilon^\circ_- - \epsilon^\circ_+ >$ sempre positivo (ϵ° do eléctrodo), outros, em conformidade com as recomendações da IUPAC, admitem $\Delta \epsilon \leq 0$ conforme a equação for escrita, tal como ΔG muda de sinal com a inversão da equação química. Por exemplo, para



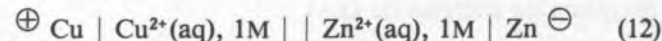
é $K_e > 1$, $\Delta G^\circ < 0$ e



com $\Delta \epsilon^\circ = -\Delta G^\circ/nF > 0$. Para



é $K_e < 1$, $\Delta G^\circ > 0$ e



com $\Delta \epsilon^\circ = -\Delta G^\circ/nF < 0$. Notar-se-á que nos diagramas de pilha, à esquerda figura a semi-pilha a que corresponde a equação escrita como oxidação: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ no primeiro caso e $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ no segundo.

A terminar, regista-se que a abordagem aqui desenvolvida é, na essência, a que neste tema informa as publicações do Projecto «Química Para Ti» do Departamento de Química da Universidade de Coimbra e os outros manuais em que o autor tem colaborado.

(1) V.M.S. Gil, «O conceito de energia em Química», *Bol. Soc. Port. Quím.*, neste número.

Sobre o uso da teoria das orbitais moleculares a um primeiro nível

Victor M. S. Gil ^a

A compreensão da ligação química numa molécula diatómica apoia-se, essencialmente, no reconhecimento das forças electrostáticas atractivas entre electrões e núcleos, capazes de equilibrar as forças repulsivas entre os núcleos. Conforme as suas posições, um electrão pode ter um efeito ligante ou um efeito antiligante (sendo, também, desde logo concebível a existência de electrões não-ligantes). A intensidade da ligação depende, portanto, do balanço entre electrões ligantes e antiligantes.

Associada ao Princípio de Pauli, a teoria das orbitais moleculares (O.M.) definidas por somas e diferenças de orbitais atómicas a um nível elementar, permite interpretar a ligação em H_2^+ , a ligação mais forte em H_2 e a inexistência de moléculas « He_2 » estáveis, em termos da O.M. ligante $s_1 + s_2$ e da O.M. antiligante $s_1 - s_2$.

A extensão da teoria O.M. a outras moléculas diatómicas e especialmente a moléculas de maior atomicidade encontra alguns problemas, quando se pretende usá-la a nível qualitativo. Se for dado um diagrama de energias para as O.M. obtido numa análise quantitativa ou semi-quantitativa, a distribuição dos electrões por O.M. de energia crescente em regra representa correctamente a configuração electrónica da molécula, e o apuramento da diferença entre os números de electrões ligantes e antiligantes não oferece dificuldade. Pode, assim, estabelecer-se facilmente a ordem (ou ordens) de ligação. Mas é questionável se alguma vantagem nesse procedimento compensa o inconveniente da apresentação, mais ou menos gratuita numa primeira fase (excepto, porventura, em casos como N_2, O_2, F_2), dum diagrama de energias de O.M.

No caso de moléculas de hidrocarbonetos, é possível aplicar com correcção um modelo simplificado que começa por consistir simplesmente em contar o número total de orbitais atómicas (O.A.) de valência, daí concluir sobre o número total (par, nestes casos) de O.M. (de valência) por analogia com H_2 e, do mesmo modo, dividir este número em dois iguais: um para O.M. ligantes e outro para O.M. antiligantes. Como, nestes casos, o conjunto das O.M. ligantes se situa abaixo, em energia, do conjunto de O.M. antiligantes, a contagem do número total de electrões de valência (igual, em hidrocarbonetos, ao número de O.A. de valência) e sua distribuição por O.M. ligantes logo permite decidir que todos os electrões são ligantes. Tem-se, assim, a soma das ordens de todas as ligações e, por equivalência e reconhecimento de que as ligações para átomos H são simples, as ordens de ligação individuais.

Este modelo também é aplicável às moléculas diatómicas N_2, CO, O_2, F_2, Cl_2 , embora, agora, uma das O.M. antiligantes se situe com energia inferior à de algumas O.M. ligantes. A razão por que é aplicável é que o nú-

mero de electrões é suficiente para preencher todas as O.M. ligantes e pelo menos uma O.M. antiligante. Então a contagem do número total de electrões ligantes e antiligantes dá a ordem de ligação (mas não conduz ao estado tripleto fundamental de O_2). É, no entanto, importante evitar que o aluno conclua, erradamente, que sempre o conjunto de O.M. ligantes se situa abaixo, em energia, do conjunto de O.M. antiligantes.

Se o número de electrões for inferior ao de N_2 , em N_2^+ por exemplo, então o modelo não serve: ele conduziria a uma ligação mais forte em N_2^+ do que em N_2 o que não se verifica, já que o electrão a menos em N_2^+ é um electrão ligante e não antiligante. Também não é válido para moléculas (além daquela) em que a regra do octeto não é verificada. Em PCl_5 , por exemplo, ter-se-á uma ordem de ligação 8 e não 10 como se verifica.

Quanto a moléculas com O.M. não-ligantes por razões de simetria, por exemplo, HF, H_2O, NH_3 (além de $HCl, H_2S, PH_3, CO_2, SO_2, SO_2$, e os iões $NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$, etc.) o modelo conduz aos resultados correctos (mesmo quando considera as O.M. em H_2O metade ligantes e metade antiligantes), mas tem o inconveniente de deixar em dúvida o número de O.M. não-ligantes. Não parece, pois, aqui um modelo muito aconselhável, sendo certamente preferível «deduzir» a estrutura destas moléculas da da molécula isoelectrónica CH_4 , «jogando» com a distribuição dos prótons nucleares.

Com os vários exemplos assim estudados é fácil reconhecer uma regularidade neles: regularidade do octeto. Contrariamente ao que certos modismos parecem fazer crer, esta regularidade pode ser usada como instrumento predictivo importante no estudo doutras moléculas. O que é diferente de defender que se deva começar com uma regra e daí deduzir a estrutura de qualquer molécula.

Agradecimento: O autor está agradecido a conversas muito úteis havidas sobre o assunto com a Dr.^a Lidia Albuquerque, da Escola Secundária José Estêvão de Aveiro.

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

Livros

Sistema epistémicos e Ciências — Do Noviciado da Cotovia à Faculdade de Ciências de Lisboa

(Ana Luísa Janeira, Imprensa Nacional-Casa da Moeda, Estudos Gerais, Série Universitária, Lisboa 1987).

Localizada no alto do Monte Olivete, «sítio de belos prospectos, lavado dos ventos e sadio», a Casa da Primeira Provação dos Apóstolos da Cotovia, conhecida por «o Noviciado da Cotovia», foi, de 1603 a 1759, o local destinado pelos Jesuítas, em Portugal, para a aprendizagem dos bons exemplos e despertos para o estudo de toda a palavra cristã. Formar um homem disciplinado para quem a ciência é uma arma que milita sob a bandeira da virtude, era a norma por que se pautava essa aprendizagem.

Dois anos após a expulsão do país dos «Regulares da Companhia chamada de Jesus», foi fundado em Lisboa, em 1761, o **Collegio Real dos Nobres, da Corte e da Cidade de Lisboa** apostado na «boa regular instrução da Mocidade» de que sempre é «tão dependente o Bem Espiritual e Temporal dos Estados». Com o seu estabelecimento, apostava o Monarca de Portugal no serviço das Ciências para organizar um país e para estruturar um exército, como instrumento eficaz contra a desordem e o ócio, e propiciador de atitudes que requerem método e bons hábitos de trabalho.

Mais tarde, Lisboa seria agraciada com a **Escola Politécnica** para Aplicação no Exército e na Marinha, criada em Janeiro de 1837, à revelia da vontade expressa da Universidade de Coimbra e, por isso mesmo, inicialmente entregue à tutela do Ministério da Guerra. E já no nosso século, em 1911, surgiria a **Faculdade de Ciências de Lisboa**, em actualização de princípios e orientações gerais prescritos pelo republicanismo.

De 1603 aos nossos dias, estes quatro Estabelecimentos de ensino que no seio de Lisboa se desenvolveram são apenas quatro casos de muitos outros que no mesmo seio tiveram vida e lhe deram honra e grandeza. Correspondendo, todavia, todos os quatro a períodos regulados por grande insatisfação, dada a dissonância entre a realidade existente e o ideal projectado, com relevo para os ideais no saber, a análise da lei que presidiu à sua instauração e o reconhecimento das possíveis relações e regras que levaram à organização de seus espaços, propicia questionar a lógica interna da inteligibilidade científica que esteve na sua origem. E esta é uma das mais lídimas tarefas da História e Filosofia das Ciências, calcorreando caminhos em que muito frequentemente se deparam situações epistemológicas complexas e até opostas.

Inquestionáveis são a sagacidade, o interesse e o mérito com que essa tarefa é cumprida neste livro de Ana Luí-

sa Janeira em que a forma de inteligibilidade assumida e veiculada, no percurso de séculos, entre o Noviciado da Cotovia e a Faculdade de Ciências de Lisboa, juntamente com o microcosmo social e o ideal de homem e cidadão propostos, são cuidadosamente escalpelizados.

A.M.A.C.

«Electrometalurgia das Soluções Aquosas»

(Princípios Fundamentais)

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

780 pág. 195 figs. 440 Refs.

Principais Capítulos — Prefácios em português e inglês — Factores que influenciam o consumo específico de energia. Elementos de Electrocrystalização. Elementos de Dinâmica dos Sistemas. Electroquímica dos Sulfuretos. Electrometalurgia da Electrorefinação e da Electroextracção 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

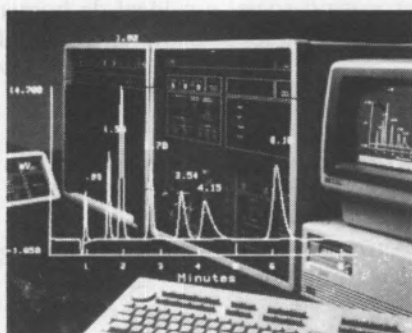
5 - R. Dom Francisco Manuel de Melo
1000 Lisboa.



DIAS DE SOUSA LDA

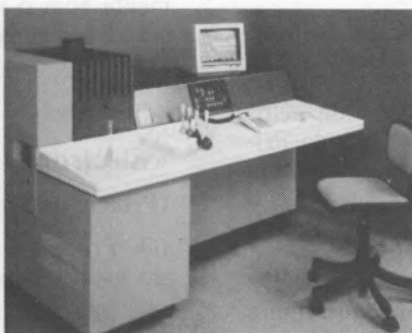
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

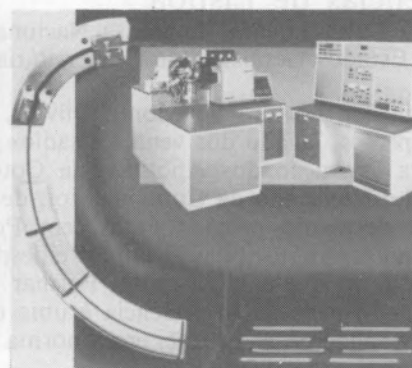
DIONEX



Espectrometria de Emissão



**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa


**KRATOS
ANALYTICAL**

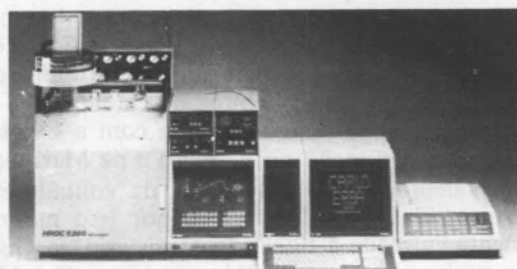
16



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

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 _____ COD. POSTAL _____

PROFISSÃO _____

LOCAL DE TRABALHO _____

ASSINATURA ANUAL (1988) — 3 NÚMEROS

SÓCIO DA ACTD 750\$00

NÃO SÓCIO DA ACTD 1 000\$00

CHEQUE N.º _____ BANCO _____

(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

OFERTA ESPECIAL PARA NOVOS ASSINANTES:

OS PRIMEIROS 300 NOVOS ASSINANTES RECEBERÃO
GRÁTIS OS DOIS PRIMEIROS NÚMEROS DA CTS
PUBLICADOS EM 1987. SE QUIZEREM RECEBER TAMBÉM O
3.º NÚMERO DE 1987 BASTA ASSINALAR E ADICIONAR
300\$00 AO VALOR DA ASSINATURA PARA 1988.

CTS — ÍNDICE DOS NÚMEROS PUBLICADOS EM 1987

N.º 1 (JANEIRO-ABRIL)

EDITORIAL

ARTIGOS

- Ciência sem fronteiras, fronteiras sem ciência
J. J. Salomon
- Ciência Tecnologia e Sociedade — uma perspectiva europeia, Arie Rip
- Inovação, Tecnologia e Mudança
Fernando Gonçalves e João Caraça
- Novas Tecnologias da Informação e Direito
M. Eduarda Gonçalves
- O caldeirão industrial, Jorge Calado

NOTAS E DOCUMENTOS

- A Ciência é para todos
- Necessidades em C&T para o desenvolvimento económico
- JNICT — Ciência, Tecnologia e Sociedade
- Unidades de ensino e investigação em Ciência, Tecnologia e Sociedade
- JNICT — Inovação tecnológica e desenvolvimento regional
- 6.ª Conferência Parlamentar e Científica do Conselho da Europa
- Declaração de Veneza — A Ciência e os limites do conhecimento
- Política de investigação científica e tecnológica das Comunidades Europeias

LIVROS

- Ideas of Science
- International Science and the role of ICSU:
a contemporary agenda

CORRESPONDÊNCIA
BANDA DESENHADA

N.º 2 (MAIO-AGOSTO)

EDITORIAL

ARTIGOS

- Ciência e Opinião Pública Portuguesa
A. R. Dias, M. Eduarda Gonçalves, J. Vidal de Oliveira, J. J. Moura Ramos
- Os «Comics» e a Ciência
A. Dias de Deus
- Ciência — Tecnologia — Sociedade: Um novo contexto para o ensino da Ciência no Secundário
P. D. Hurd
- As Condições da Inovação Técnica e os Países em Desenvolvimento
J. J. Salomon
- Anastácio da Cunha — Matemático em Portugal de Setecentos
José F. Rodrigues
- A Investigação Fundamental na Política Científica em Portugal
J. Vasconcelos Costa

NOTAS E DOCUMENTOS

- A Compreensão da Ciência pelo Público —
Um Relatório da Royal Society de Londres
- A Ciência da Comunicação
- Coesão Económica e Social no Acto Único Europeu
- Projecto de Sensibilização da Juventude para a Ciência e Tecnologia
- Jornadas Nacionais de Investigação Científica e Tecnológica

LIVROS

- Technological Literacy
- O Edifício da Faculdade de Ciências —
Quatro Séculos de Retratos Institucionais
- Les Enjeux du Changement Technologique

CORRESPONDÊNCIA
BANDA DESENHADA

N.º 3 (SETEMBRO-DEZEMBRO)

EDITORIAL

ARTIGOS

- Resultados Preliminares da Avaliação Bibliométrica de Alguns Centros do INIC
J. M. G. Caraça, A. Romão Dias, G. Lopes da Silva e A. V. Xavier
- A Investigação Universitária Revisitada
Fernando Gonçalves, Luísa Henriques e J. M. G. Caraça
- As Singularidades de Sir Peter Medawar [1915-1987]
Jorge C. G. Calado
- Modernidade, Para Quem?
Federico Mayor Zaragoza
- Mudança Tecnológica, Organização do Trabalho e Relações Laborais
Ilona Kovács
- Incidências Sociais da Introdução de Processos de Automação na Indústria: Abordagem a Estudos de Casos na Europa
António Brandão Moniz

NOTAS E DOCUMENTOS

- Unesco, O Que É e O Que Faz
- A Lei do Mecenato Cultural
- Projecto de Sensibilização da Juventude para a Ciência e Tecnologia

LIVROS

- Science and Technology Indicators for Development
- The Science Critic
- Rifkin e a "Entropia
Uma Nova Visão do Mundo"

BANDA DESENHADA

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



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

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

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

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

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

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

Capa 3 (a duas cores)

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

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

O LUGAR DESVANECEU-SE, LONGE, PARA ALÉM DO PRINCÍPIO DE INCERTEZA DE HEISENBERG, ABRIU-SE UMA PORTA NA CRIPTA ESCONDIDA. POR ENTRE A CHUVA DE BOSÕES E FERMÍONS, OS VIAGANTES CAIRAM. MUITOS FORAM DISPERSOS PELO VENTO, OU PELAS RADIAÇÕES. PORÉM, ALGUNS CONSEGUIRAM PASSAR E Atingir o ALVO.

