



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 12, N.º 4,
pp. 193 - 264
Lisboa — 1970



Capa: *Fotografia
gentilmente
cedida pela
Siderurgia Nacional, S.A.R.L.*

índice

R. AMMON **193** LES OLIGO-ÉLÉMENTS
ET LEUR IMPORTANCE POUR LA VIE

R. AMMON **202** DES SUBSTANCES MIRACULEUSES:
LES ENZYMES

ALBERTO M. S. C. AMARAL **210** SOBRE A FACTORIZAÇÃO
 $\Sigma-\pi$ DAS FUNÇÕES DE ONDA
ELECTRÓNICAS PARA O ETILENO E O ALILO

Nota

LUÍSA M. D. ALMEIDA **216** CONTAMINAÇÃO PELO ^{90}Sr E pH DOS SOLOS
F. BARREIRA

PEDRO BRITO CORREIA **219** A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO
EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS

Actualidades

KURT JACOBSON **258** BIOLOGIA MOLECULAR E ACTIVIDADE ÓPTICA

Noticiário e Informações

259 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
260 REUNIÕES INTERNACIONAIS
263 PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

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

Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S \$6.00

SOBRE A FACTORIZAÇÃO $\Sigma-\pi$ DAS FUNÇÕES DE ONDA ELECTRÓNICAS PARA O ETILENO E O ALILO

AMARAL, Alberto M. S. C.

Rev. Port. Quím., **12**, 210 (1970) (em português)

Procede-se a cálculos com interacção de configurações para o etileno e o radical alilo, considerando-se simultaneamente os electrões π e os electrões Σ ; em seguida verifica-se até que ponto é possível obter uma boa representação das funções de onda de menor energia, recorrendo apenas às configurações com um cerne Σ constante.

nota

CONTAMINAÇÃO PELO ^{90}Sr E PH DOS SOLOS

ALMEIDA, Luísa M. D., BARREIRA F.

Rev. Port. Quím., **12**, 216 (1970) (em português)

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS - II

CORREIA, Pedro Brito

Rev. Port. Quím., **12**, 219 (1970) (em português)

Apresenta-se um estudo da dispersão de ultra-sons de frequência igual a 100 KHz e 2 MHz em misturas de gases poliatómicos: $\text{CH}_4\text{-H}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, $\text{CH}_3\text{Cl-He}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-He}$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4$. Na parte I, já publicada, descreveu-se o aparelho construído para estas medições. Apresenta-se agora um modelo para o potencial das forças actuantes entre moléculas poliatómicas que permite, com base na equação de Schrödinger, analisar colisões inelásticas, generalização dum modelo apresentado por De Boer para moléculas de hidrogénio. Calculam-se as probabilidades de transição dum estado de vibração para outro e estabelece-se uma expressão que relaciona a dispersão de ultra-sons em misturas de gases poliatómicos com as forças intermoleculares.

SOBRE A FACTORIZAÇÃO $\Sigma-\pi$ DAS FUNÇÕES DE ONDA ELECTRÓNICAS PARA O ETILENO E O ALILO (SUR LA FACTORIZATION $\Sigma-\pi$ DE FONCTIONS DE ONDE ELECTRONIQUES POUR L'ETHYLENE ET L'ALLYLE)

AMARAL, Alberto M. S. C.

Rev. Port. Quím., **12**, 210 (1970) (en portugais)

On calcule des interactions de configurations, pour l'éthylène et le radical allyle, en considérant simultanément les électrons $\pi \Sigma$; on vérifie jusqu'à quel point il est possible d'obtenir une bonne représentation des fonctions d'onde de plus faible énergie, en ne tenant compte que des configurations où le cerne Σ soit constant.

note

CONTAMINAÇÃO PELO ^{90}Sr E pH DOS SOLOS (CONTAMINATION DU AU ^{90}Sr ET pH DU SOL)

ALMEIDA, Luísa M. D., BARREIRA F.

Rev. Port. Quím., **12**, 216 (1970) (en portugais)

Rev. Port. Quím., **12**, (1970)

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS - II (LA RELAXATION DE L'ENERGIE DE VIBRATION EN MELANGES DE GAZ POLYATOMIQUES - II)

CORREIA, Pedro Brito

Rev. Port. Quím., **12**, 219 (1970) (en portugais)

On présente une étude sur la dispersion de l'ultrasons de fréquence 100 KHz à 2 MHz en des mélanges de gaz poliatomiques: $\text{CH}_4\text{-H}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, $\text{CH}_3\text{Cl-He}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-He}$ et $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_4$. Dans la section I on a décrit un appareil de mesure construit pour ces déterminations. On présente maintenant un modèle pour le potentiel des forces entre molécules poliatomiques, qui permet l'étude des collisions inélastiques par solution de l'équation de Schrödinger. Ce modèle est une généralisation d'un traitement de la molécule de l'hydrogène présenté par De Boer. Les probabilités de transition d'un état de vibration à un autre sont calculés. On présente aussi une théorie qui permet le calcul des courbes de dispersion de l'ultrason en mélanges de gaz polyatomiques en fonction des forces intermoléculaires.

abstracts

SOBRE A FACTORIZAÇÃO $\Sigma-\pi$ DAS FUNÇÕES DE ONDA ELECTRÓNICAS PARA O ETILENO E O ALILO (ON THE $\Sigma-\pi$ SEPARABILITY OF THE ELECTRONIC WAVE FUNCTIONS FOR THE ETHYLENE AND THE ALLYL)

AMARAL, Alberto M. S. C.

Rev. Port. Quím., **12**, 210 (1970) (in Portuguese)

The $\Sigma-\pi$ separability is investigated for the lower lying electronic states of ethylene and allyl radical; calculations with configuration interaction and including the Σ and the π electrons were performed on ethylene and allyl radical and the importance of the configurations with a variable Σ core relative to the configurations with a fixed π core is investigated.

note

CONTAMINAÇÃO PELO ^{90}Sr E pH DOS SOLOS (CONTAMINATION BY ^{90}Sr AND pH OF THE GROUND)

ALMEIDA, Luísa M. D., BARREIRA F.

Rev. Port. Quím., **12**, 216 (1970) (in Portuguese)

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS - II (THE RELAXATION OF THE VIBRATION ENERGY IN POLYATOMIC GAS MIXTURES - II)

CORREIA, Pedro Brito

Rev. Port. Quím., **12**, 219 (1970) (in Portuguese)

A study is presented about the dispersion of ultrasound with frequency equal to 100 KHz and 2 MHz in polyatomic gas mixtures: $\text{CH}_4\text{-H}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, $\text{CH}_3\text{Cl-He}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-He}$ and $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_4$. In part I the apparatus for these measurements was described. A model for the potential of the forces acting between polyatomic molecules is now presented, which permits the study of inelastic collisions by means of the Schrödinger equation. This model is a generalisation of a treatment made by De Boer on the hydrogen molecule. Transition probabilities are calculated from one vibration state to another and an expression is established, which relates the ultrasound dispersion in polyatomic gas mixtures with intermolecular forces.

ATKINSONS

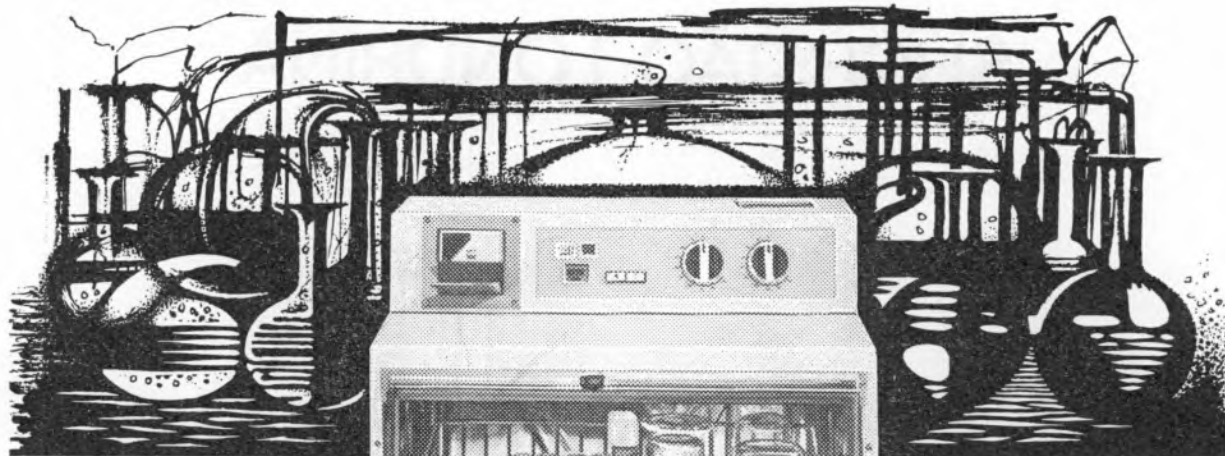
SUGESTÃO LONDRINA



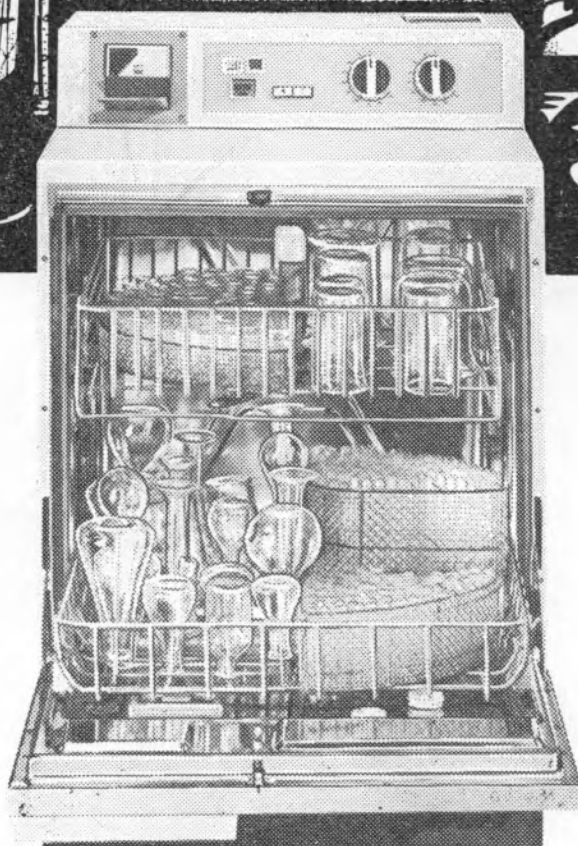
LINTAS 70-AK-06

Miele®

máquinas especialmente concebidas para
laboratórios · hospitais



MARCA 70



Distribuidor
Exclusivo

**CON
CESSUS**

G 19 LABOR Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Absoluta eficácia para quaisquer utensílios.

G 19 Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, neutraliza e seca 87 biberões de cada vez.

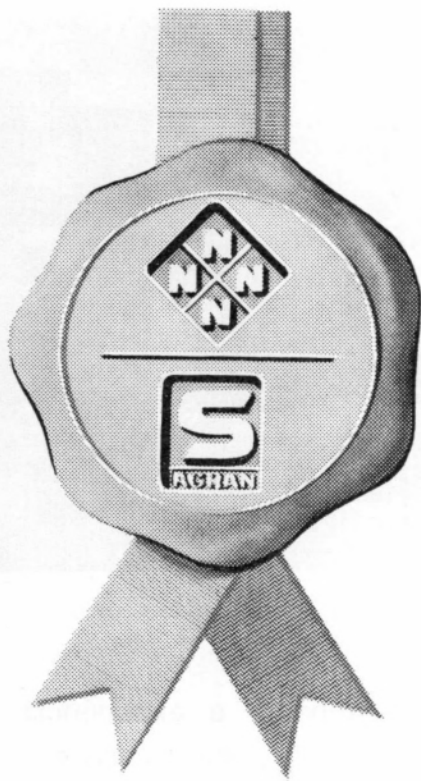
G 18 TD Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas e hospitais.

G 18 OP Máquina automática para lavagem de instrumentos cirúrgicos.

CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Tel. 65 24 06/7 — LISBOA 1

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



ADUBOS

NITROLUSAL
NITRATO DE CÁLCIO
NITRATRÊS
FOSFOLUSAL

PESTICIDAS

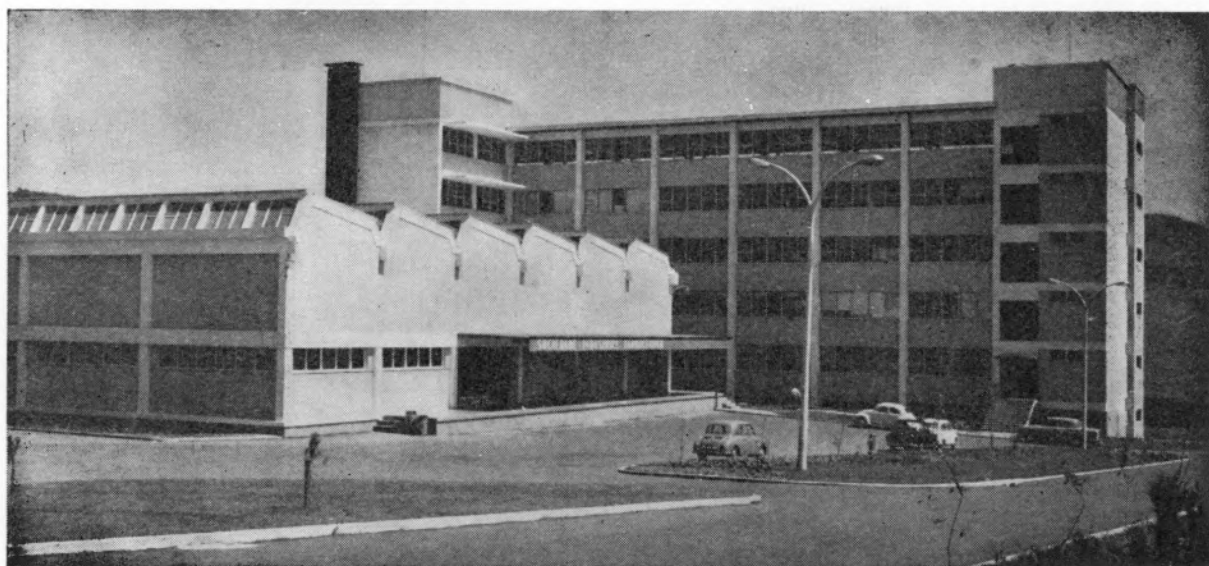
Uma gama completa
na qual se incluem os
ENXOFRE - S
ENXOFRE - SS



SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S.A.R.L.

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

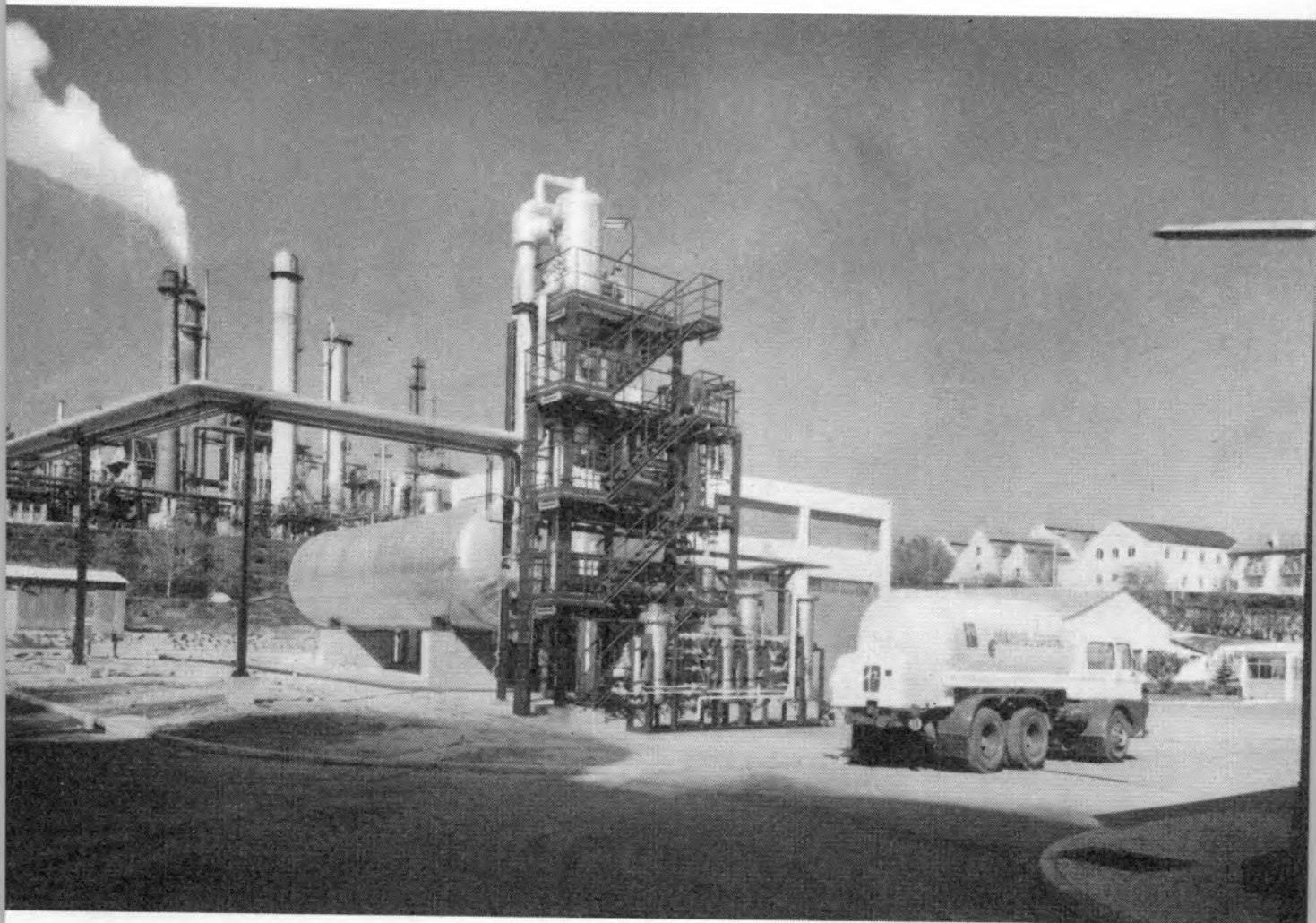
SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: MADEIRA
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Nova Instalação:
Produção de
Dióxido de Carbono Extra-puro*

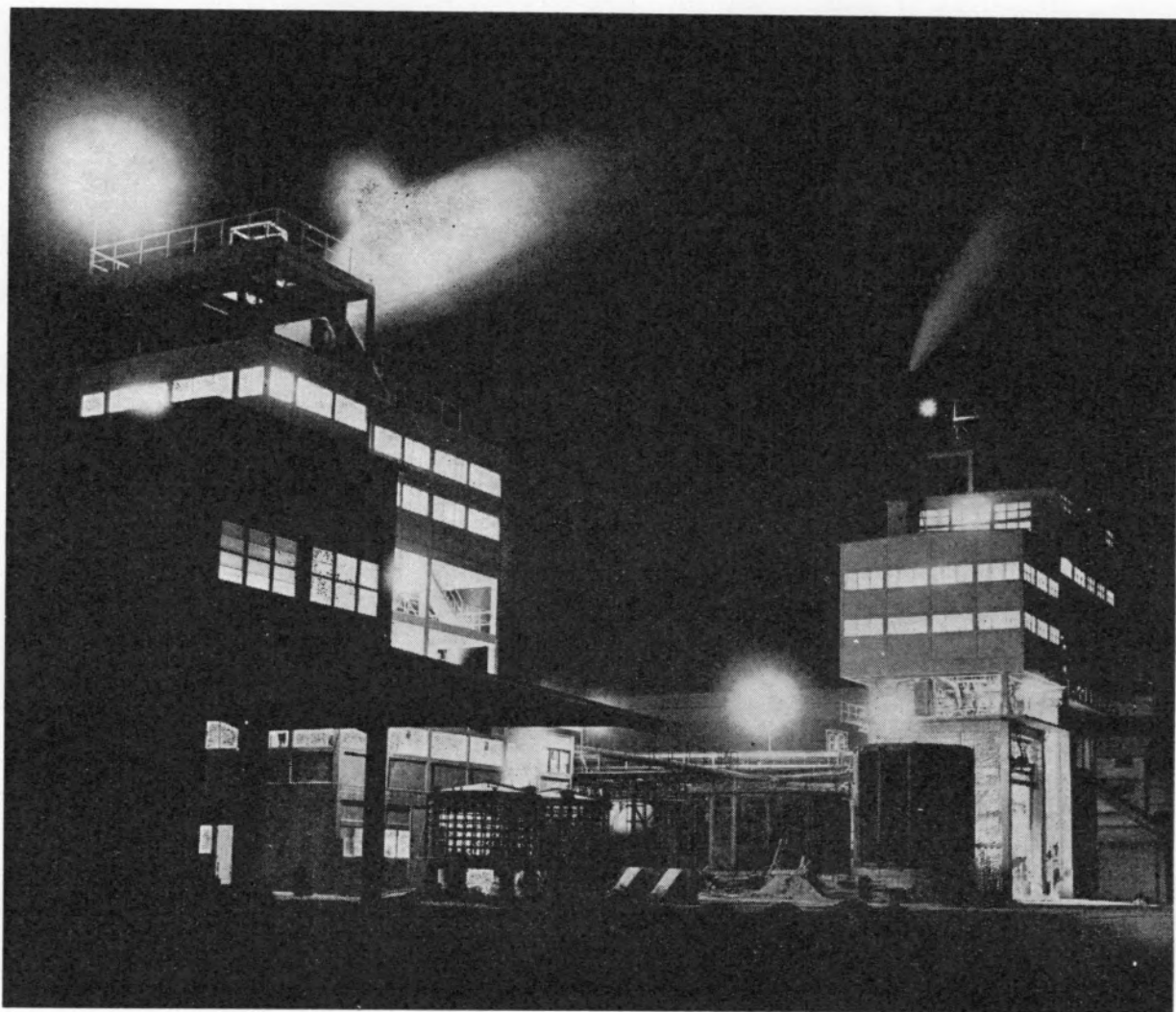
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para
a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

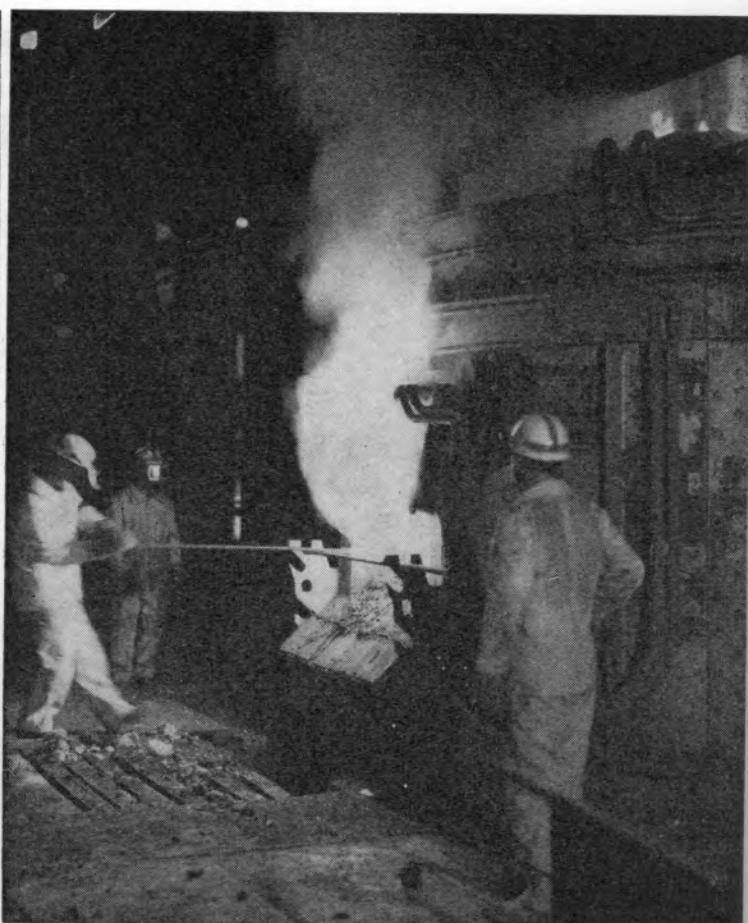
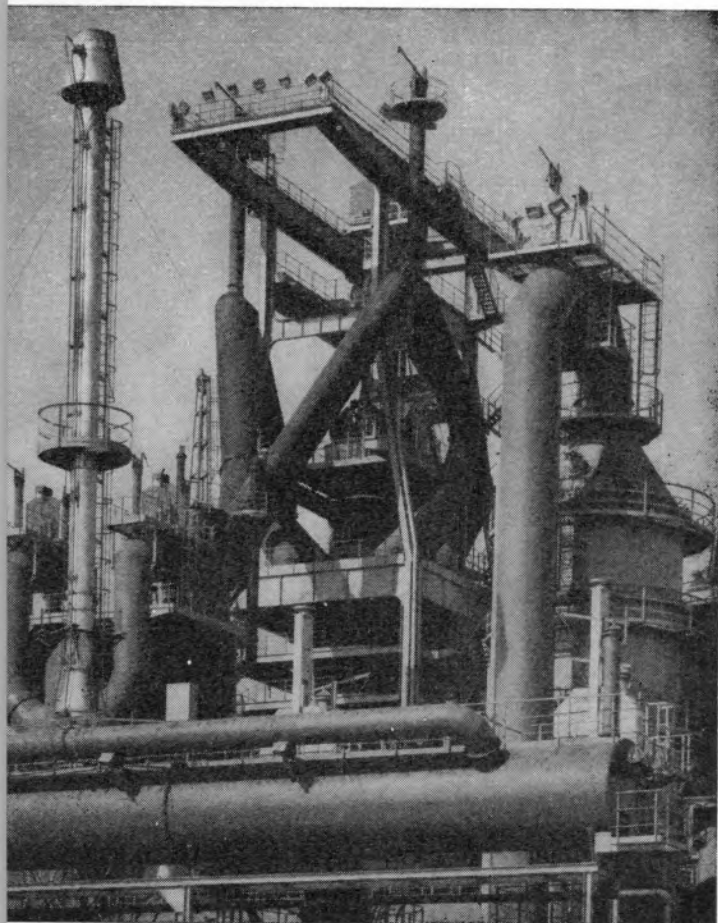
matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.



"SAPEC"

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL





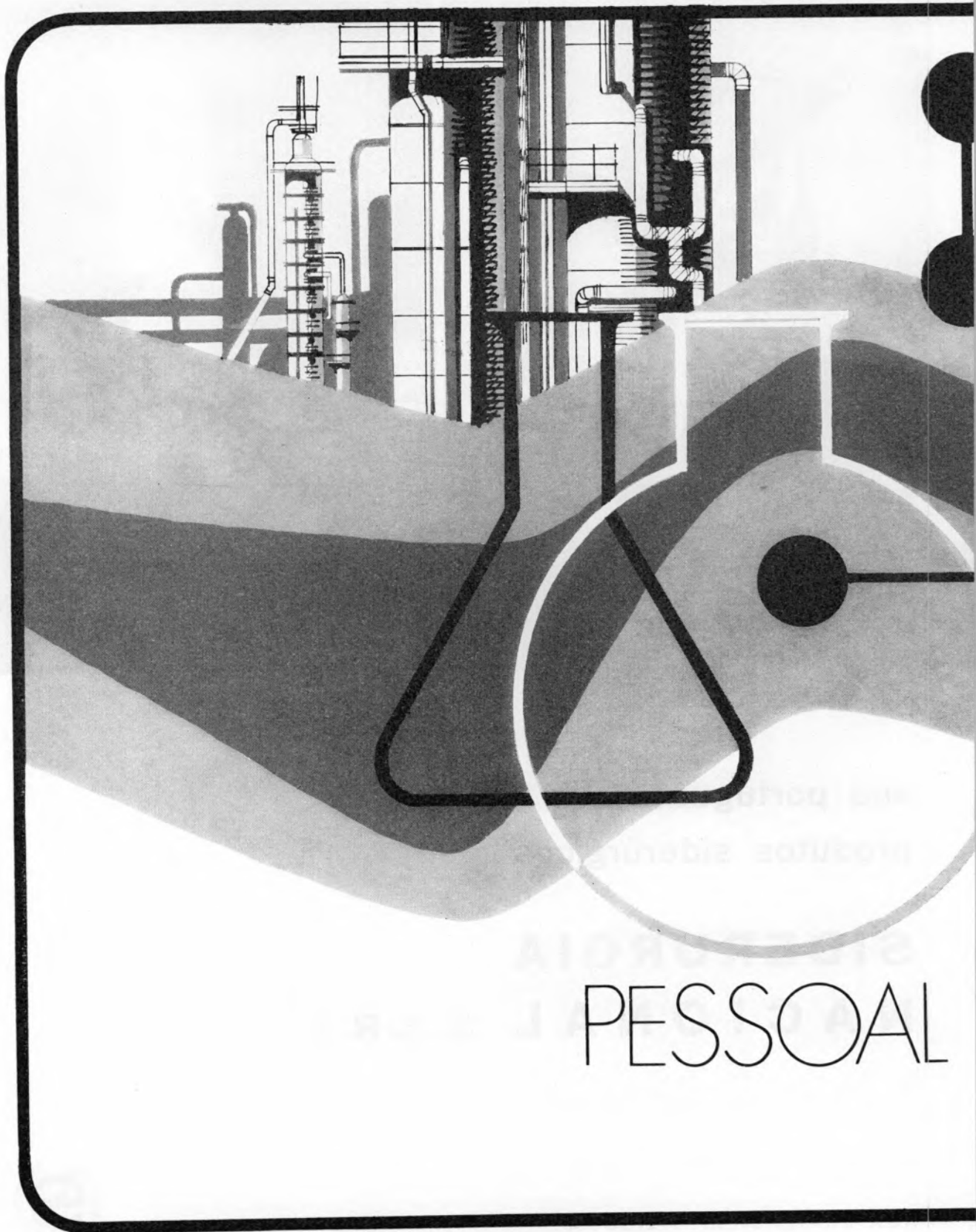
aço português
produtos siderúrgicos

SIDERURGIA
NACIONAL S. A. R. L.

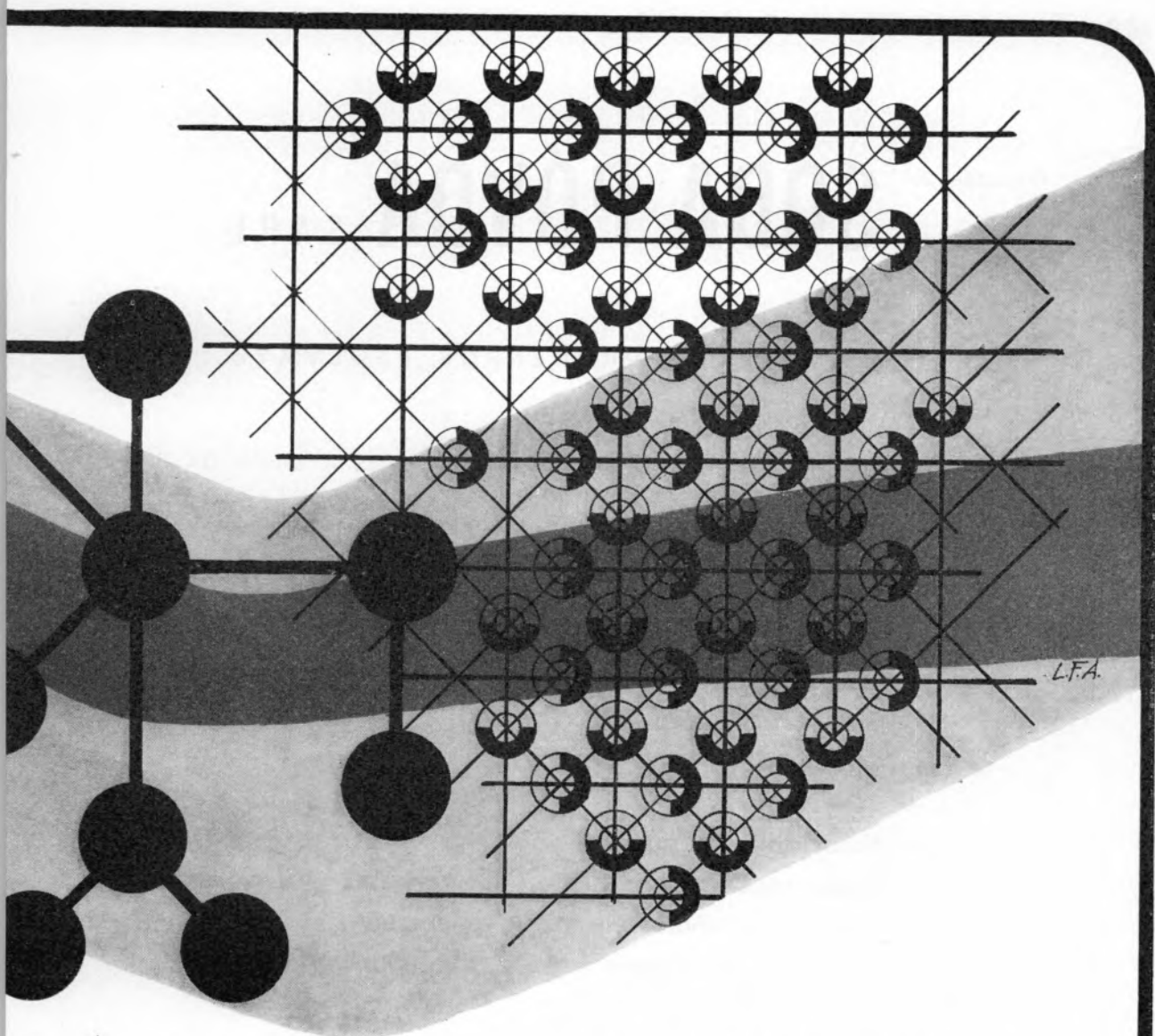
RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA

Rev. Port. Quím., 12, (1970)





PESSOAL



TÉCNICA EVOLUIDA
QUALIFICADO
SACOR

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

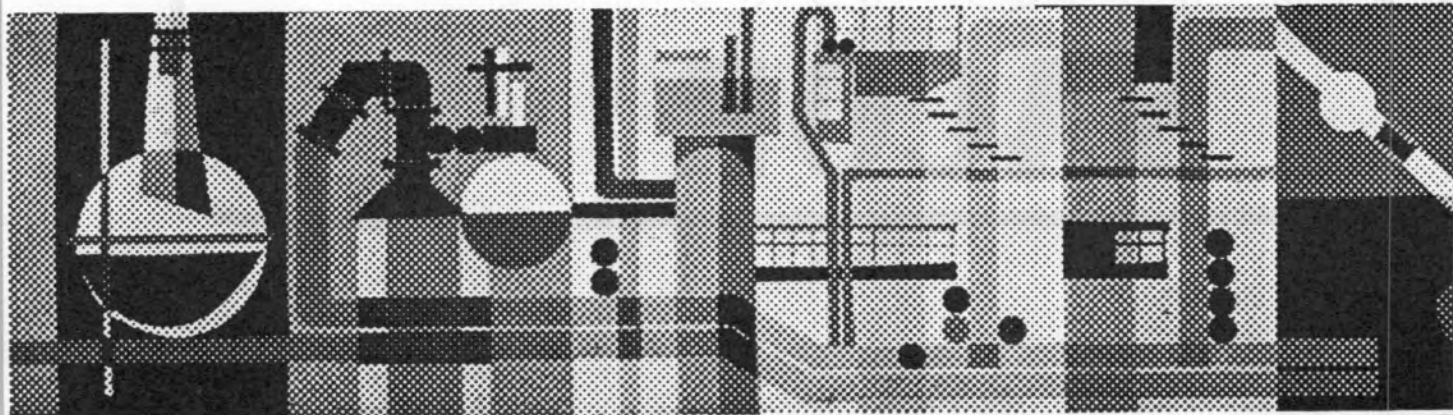
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

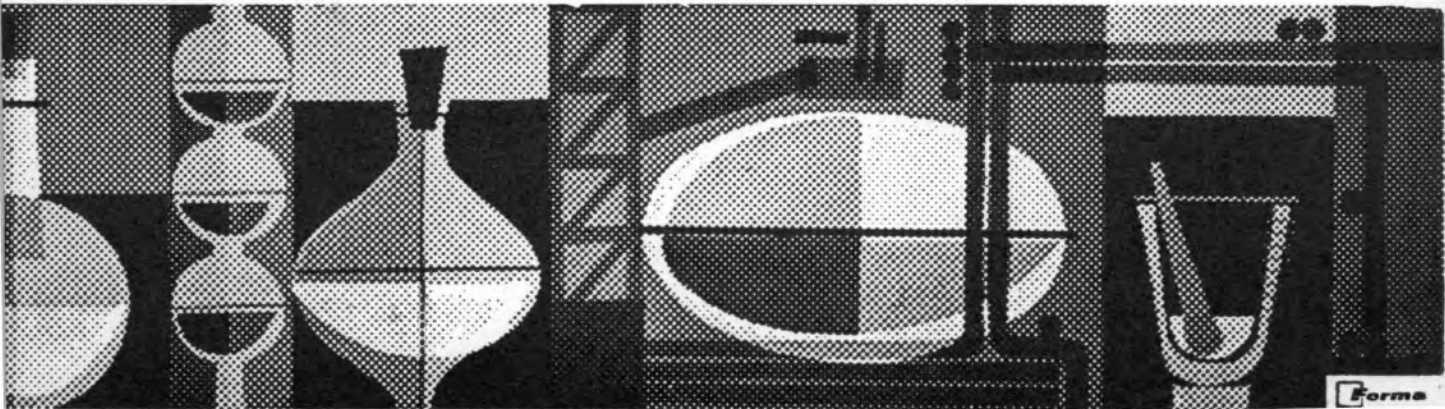
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

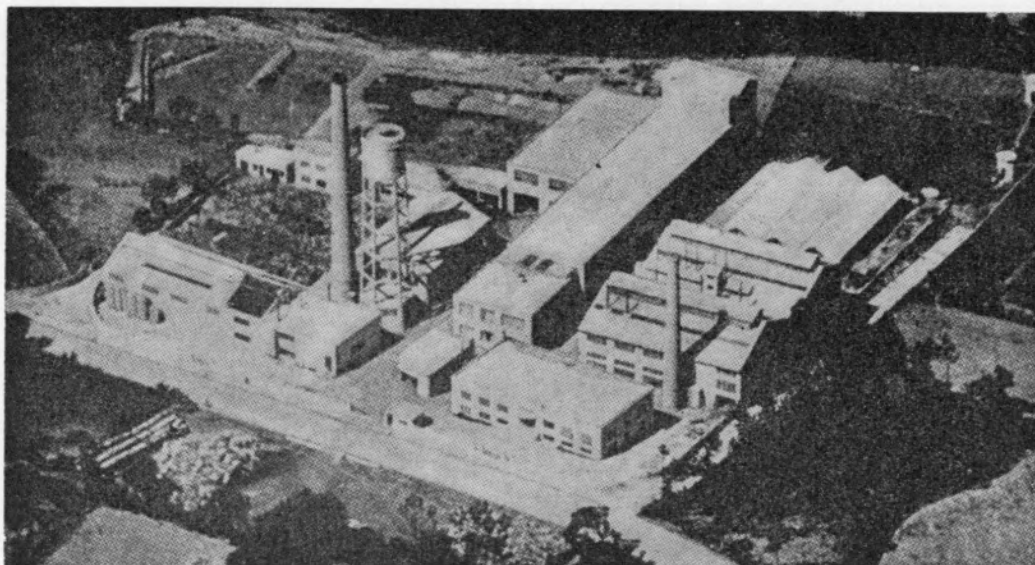
- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio,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

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

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







INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

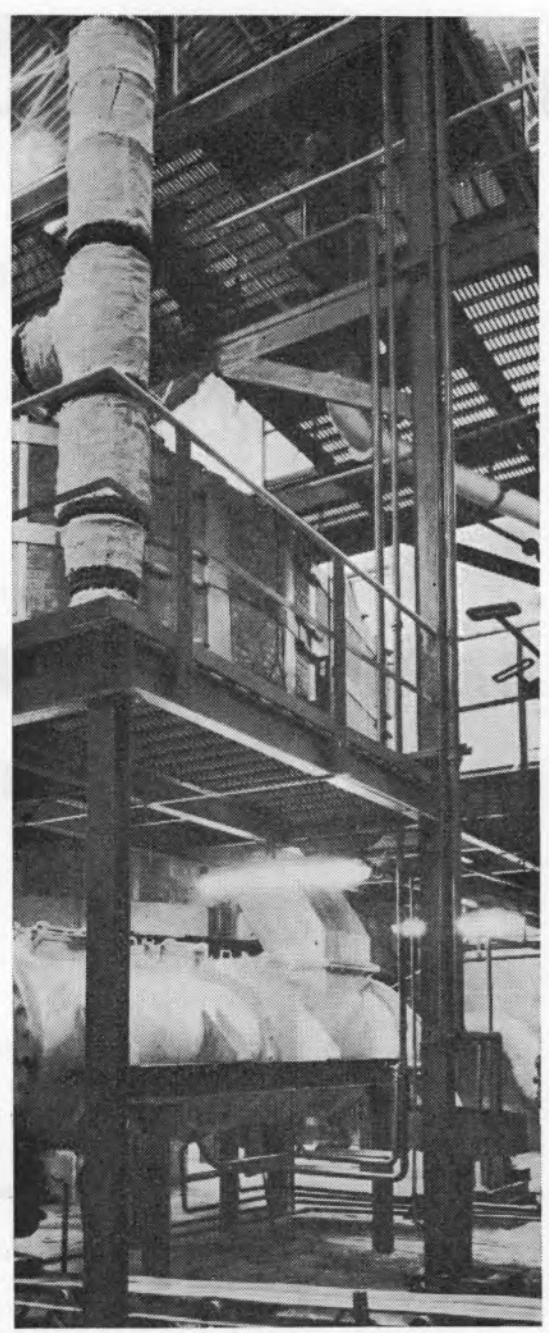
palbit

um sinónimo de alta qualidade

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

ácido clorídrico

- ★ no controle do pH das pastas de papel;
- ★ na regeneração das resinas usadas na purificação da água;
- ★ na limpeza química de incrustações de caldeiras, evaporadores, tubagens e outra aparelhagem;
- ★ nos processos de decapagem química, a frio, de metais;
- ★ na carbonização e tinturaria de fibras têxteis;
- ★ como agente hidrolisante, para a produção de dextrose, maltose e glucose a partir do amido;
- ★ no fabrico do fosfato precipitado nas indústrias das colas e gelatinas;
- ★ no ataque químico às rochas calcáreas, como auxiliar poderoso na exploração de pedreiras, furos de petróleo e gases naturais;
- ★ nas operações de lavagem de argilas e areias, nas indústrias de cerâmica e do vidro;
- ★ na activação do carvão e outros catalizadores;
- ★ na hidrólise da madeira para produção de açúcares e álcool etílico;
- ★ na preparação de caseína a partir de leite desnatado;
- ★ na fabricação de numerosos produtos químicos.



S.P.P.

FABRICAMOS

produtos de qualidade, obedecendo a especificações bem definidas



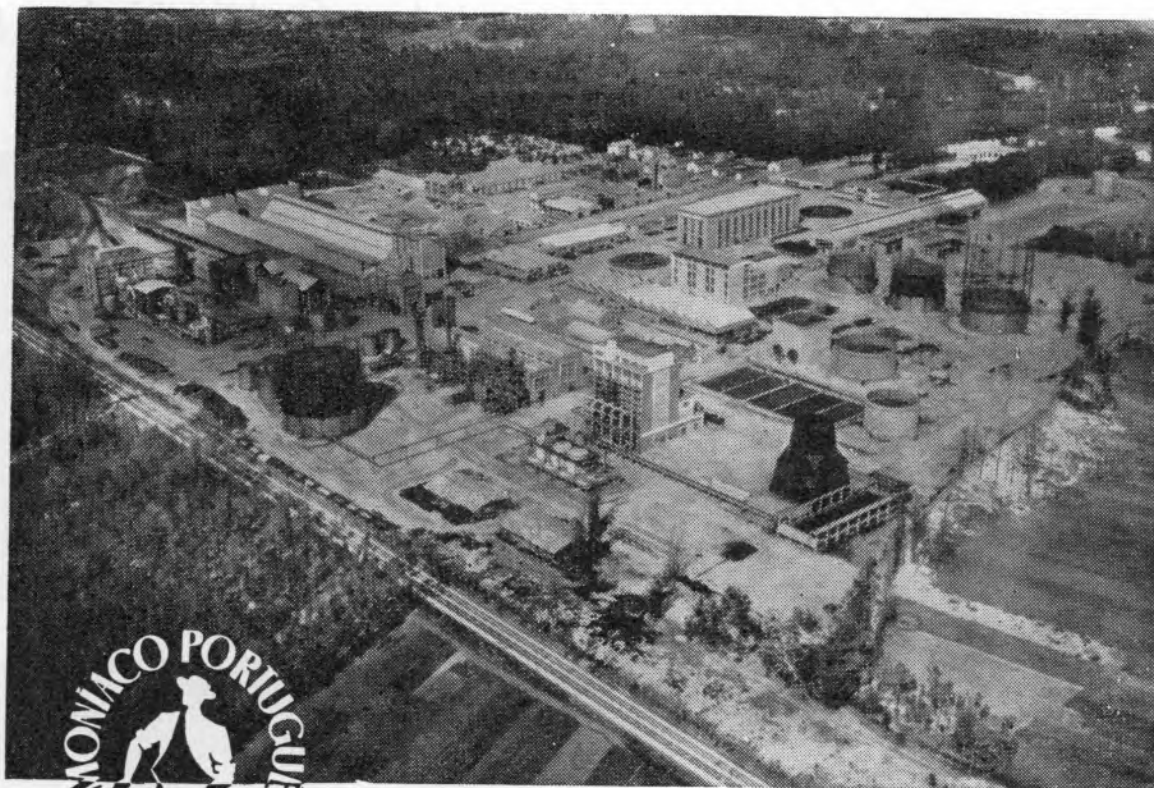
UTILIZAMOS

meios de entrega eficientes; embalagens apropriadas, satisfazendo ensaios de controle

OFERECEMOS

assistência técnica para a realização mais conveniente da entrega, armazenagem e utilização dos produtos

«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L.», em Estarreja

SULFATO DE AMÓNIO

O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.

BAUSCH & LOMB



espectrofotómetros

SPECTRONIC 70

Espectrofotómetro de grande estabilidade totalmente transistorizado. Gama de comprimento de onda 325-925 nm com mudança automática dos fototubos; grande precisão, banda constante de 8 nm.

Grande compartimento porta amostras levando células rectangulares ou circulares até 100 mm e tubos calibrados.



SPECTRONIC 100

Um espectrofotómetro de grande classe, equipado com conversor linear-logarítmico permitindo três sistemas de leitura linear por meio de dígitos electrónicos: transmissão, densidade óptica e concentração. Compartimento com micro-célula de fluxo contínuo com tempo de enchimento e esvaziamento regulável em função da viscosidade.



peça catálogos aos representantes

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A, L.^{DA}

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. P. P. C. A. 20254

LISBOA — RUA ANTERO DE QUINTAL, 17-1.º - TELEFS. 553366 E 535038

R. AMMON,

Universität des Saarlandes, Medizinische Fakultät,
Homburg (SAAR)
R. F. A.



LES OLIGO-ELEMENTS ET LEUR IMPORTANCE POUR LA VIE

Conférence prononcée le 3 Février 1970 à la Faculté des
Sciences de Lisbonne pour la Société Portugaise de Chimie
et Physique.

Par analyse d'un corps humain ou animal nous devons constater que 98 % des substances du corps sont constituées par du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du calcium et du phosphore. Si l'on en additionne les 6 éléments, potassium, soufre, chlore, sodium, magnésium et fer en ordre descendant, on obtient seulement 99,5 % de la masse totale du corps. Donc il reste toujours un déficit de 0,5 %. La composition chimique de ces 0,5 % de substances sera discutée.

Tableau I

Un homme adulte de 70 kg contient :

O (Oxygène)	44 kg	K (Potassium)	170 g
C (Carbone)	14 kg	S (Soufre)	140 g
H (Hydrogène)	7 kg	Cl (Chlore)	70 g
N (Azote)	2,1 kg	Na (Sodium)	70 g
Ca (Calcium)	1,0 kg	Mg (Magnésium)	30 g
P (Phosphore)	700 g	Fe (Fer)	6 g

D'abord les 12 éléments connus. Le tableau I nous donne une idée des proportions de ces éléments dans l'organisme. C'est ainsi qu'il y a une différence de 44 kg pour l'oxygène et de 6 g pour le fer. Ce sont ces éléments faisant la somme de 99,5 % de la masse du corps que l'on a désigné comme des éléments en grandes quantités. Je ne connais pas le synonyme pour préciser que ces éléments se trouvent en grandes quantités dans l'organisme. Mais une grande partie de ces éléments sera nommée par les chercheurs français comme des «éléments plastiques» — ce nom le dit.

La question sur le nombre et la nature des éléments qui représentent le reste de 0,5 % nous conduit directement à la définition de la notion des «oligo-éléments» (*Spurenelemente* en allemand et *minor elements* en anglais) en sachant que 0,5 % de la masse du corps comprennent 40 éléments environ. La quantité de chaque élément doit donc être extrêmement petite. C'est ainsi que le nom d'oligo-éléments pour ces éléments en quantités infinitésimales est très bien choisi. Ce nombre de 40 n'est pas définitif, parce qu'il est possible de l'augmenter à mesure qu'on améliore les méthodes analytiques. Je reviendrai sur ce problème plus tard.

Il n'est pas besoin de commenter l'importance des éléments plastiques respectivement des éléments en

Tableau II

Classification des oligo-éléments

bio-oligo-éléments quantités totales resp. valeurs appré- ciées	oligo-éléments d'importance problématique	oligo-éléments d'accompagnement, de civilisation, de obligatoires	
Fe, 6 g	As	Al	éléments radioactifs (naturels) ^{40}K - 20,4 mg - 120 n Ci gaz rares ^{14}C ----- 8 n Ci ^{226}Ra - 10 ⁻¹⁰ g - 0,1 n Ci U au lieu de millimicrocuries (10 ⁻⁹ C) sera employé l'ex- pression internationale: nano ⁹ curies = n Ci
Zn, 1,5-4,5 g	Cr	Br	
F, 3 g	Ni	Cs	
Cu, 150 mg	Se	gaz rares	
Mn, (40 mg)	Si (p. e. diatomées, plantes)	Hg	
I, 25 mg	V (ascidies et champignons)	Pb	
Co, (5 mg)	B (végétaux)	Rb	
Mo		Sr	

grandes quantités pour l'organisme mais on doit se demander si les oligo-éléments sont importants pour l'organisme.

Sans doute *tous* les oligo-éléments n'ont pas la même importance. Nous devons classer ces oligo-éléments en 3 groupes. Regardez, s'il vous plait, cette classification au tableau II.

1. Les bio-oligo-éléments, les éléments dont les fonctions sont bien connues.
2. Les oligo-éléments, dont les fonctions sont encore problématiques.
3. Les oligo-éléments, que l'on appelle des éléments d'accompagnements, des éléments de civilisation. Il se peut que ceux-ci ne soient que des impuretés fixées par les organismes, mais constamment présentes.

Tableau III

Un amphithéâtre de 500 mètres cubes contient:

Néon, Ne	8	l
Argon, A	4,5	l
Hélium, He	2	l
Krypton, Kr	0,5	l
Xénon, X	40	ml

Je veux vous démontrer l'exactitude de cette classification à l'aide de quelques exemples dans les trois groupes.

D'abord le dernier groupe. Il contient les gaz rares. Si nous pensons aux gaz rares, qui sont contenus dans l'air respiratoire et en tenant compte de leur inactivité chimique, il est clair que ces éléments se trouvent nécessairement dans notre corps en quantités infinitésimales et sans aucune importance.

Je voudrais vous donner une idée sur les quantités de gaz rares, qui sont contenus dans un amphithéâtre de 500 m³. Je répète: Ces gaz rares sont vraiment des oligo-éléments sans aucune importance physiologique (tableau III).

Une autre question se présente ici. Nous savons qu'une grande partie des éléments comme par exemple l'oxygène et le fer, caractérisés par les symboles O respectivement Fe, sont en réalité des mélanges d'isotopes, ayant les mêmes propriétés et le même nombre atomique mais des poids atomiques différents.

Dans le tableau IV vous voyez quelques éléments, qui se sont associés à leurs isotopes dans notre corps.

Vous remarquez que l'hydrogène, élément plastique, respectivement un élément en grandes quantités dont un homme contient 7 kg, contient l'isotope ²H,

Tableau IV

Le taux des isotopes dans l'organisme humain

Un homme de 70 kg contient	isotopes	taux %	dans l'organisme humain	remarques
H: 7 kg	² H	0,014	980 mg	
C: 14 kg	¹³ C	1,1	154 g	
N: 2,1 kg	¹⁵ N	0,38	7,98 g	
O: 44 kg	¹⁸ O	0,2	88 g	aussi ¹⁷ O
	²⁵ Mg	11,5	3,45 g	
Mg: 30 g	²⁶ Mg	11,1	3,33 g	
	⁴⁰ K	0,012	20,4 mg	émetteur β
K: 170 g	⁴¹ K	6,55	11,1 g	
Fe: 6 g	⁵⁴ Fe	5,84	350 mg	aussi ⁵⁷ Fe et ⁵⁸ Fe

le deutérium. Un homme contient donc 980 mg de deutérium. Cet élément comme les autres isotopes des éléments plastiques représentent des impuretés obligatoires qui sont métabolisées parce qu'elles ont des propriétés chimiques équivalentes et se différencient seulement par leurs propriétés physiques.

Vous voyez dans ce tableau encore d'autres chiffres pour le carbone, l'azote, etc. Un cas intéressant est celui du potassium. Il est bien connu que chaque solution d'un sel potassique impressionne un compteur Geiger, que le potassium contient un isotope radioactif, dont le taux est de 0,012 % d'où il résulte que la teneur de l'isotope radioactif ⁴⁰K est de 20,4 mg dans l'organisme humain par rapport à la quantité totale de K de 170 g.

Donc le corps humain manifeste comme vous voyez, une radioactivité naturelle minime, qui correspond à la valeur de 120 n Ci. En plus notre organisme contient encore environ 8 n Ci de ¹⁴C et de quantités infinitésimales d'uranium et 0,1 n Ci de Radium.

Vous voyez, que l'on peut déterminer dans notre corps à l'aide de méthodes très sensibles des éléments en quantités extrêmement petites.

Cette radioactivité naturelle menace l'organisme par les oligo-éléments radioactifs désavantageux, qui se sont répandus dans le monde à cause des essais de bombes atomiques. C'est pourquoi on peut les mettre en évidence d'après la durée de leur vie moyenne dans la mer, dans la terre et dans les plantes, dans les animaux et aussi dans l'homme.

Le tableau V résume des recherches faites en République Fédérale Allemande. On a trouvé au voisinage de la ville de Göttingen dans 1 kg de foin les substances exprimées en mμ C (voir tableau II → mμ C = n Ci).

Vous voyez, les quantités elles-mêmes sont extrêmement petites, mais plusieurs de ces éléments ont une demi-vie assez élevée et ainsi elles nécessitent un long temps pour leur disparition. Ce sont des oligo-éléments radioactifs indésirables.

Voici donc un premier groupe d'oligo-éléments indésirables. Ce n'est pas le seul. Dans la vie citadine nous sommes de plus en plus en contact avec des éléments qui nous influencent progressivement. Par exemple le plomb des tuyaux de conduite.

Déjà à Rome pendant l'époque impériale on a vu nettement que malgré des progrès techniques l'application des canaux en plomb était très dangereuse à cause de l'eau empoisonnée par le plomb, ce que l'on ne savait pas naturellement à cette époque. C'étaient surtout des erreurs d'hygiène dans ce genre et non des causes politiques qui ont abouti au dépeuplement de Rome.

Aujourd'hui on emploie de plus en plus le tétraéthyle de plomb comme carburant pour les automobiles. Par suite l'atmosphère des grandes villes et

Tableau V

Substances radioactives en millimicrocuries (10⁻⁹C) par kg de foin sec, RFA, 1959 (citée d'après L. Genevois, Paris, 1964).

isotope	élément	période	ans, jours, an	émetteur	β, γ	taux
¹³⁷ Cs	Césium 137	30	ans,	—	β, γ	0,4
⁹⁰ Sr	Strontium 90	—	28 ans,	—	β	0,5
⁸⁹ Sr	Strontium 89	—	53 jours,	—	β, γ	1,6
¹⁰⁶ Ru	Ruthénium 106	—	1 an	—	β, γ	3
⁹⁵ Nb	Niobium 85	—	35 jours,	—	β, γ	13
¹⁴⁴ Ce	Cérium 144	—	285 jours,	—	β, γ	15
¹⁴⁷ Pm	Prométhéum 147	—	2,6 ans,	—	β	10
⁹⁵ Zr	Zirconium 95	—	63 jours,	—	β, γ	7

des autoroutes sont fortement enrichies en plomb. Ce plomb est respiré par les hommes et les animaux et il est résorbé par les plantes qui servent à notre alimentation.

D'autres exemples sont le mercure qui est utilisé pour les obturations dentaires. Ce mercure est un oligo-élément dangereux, qui se trouve normalement en quantités minimales dans l'organisme mais il provoque souvent des symptômes pathologiques par l'usage répandu.

Au contraire l'aluminium employé pour les batteries de cuisine est un élément, qui est très répandu à la nature et nous le résorbons toujours en traces sans l'accumuler dans un tissu quelconque. Cet élément est éliminé et n'a donc aucune importance biologique et toxicité.

Vraisemblablement la silice est une véritable élément d'accompagnement parce qu'il apparaît à la 2ème place dans le placement sur la fréquence des éléments de notre terre.

Nous résorbons toujours de très petites quantités de silice par les aliments ou par l'eau et nous les éliminons dans l'urine et dans les matières fécales et on peut toujours trouver des quantités minimales dans les tissus. La question concernant l'importance de la silice pour l'homme et les animaux n'a pas trouvé de réponse satisfaisante.

Mais la silice sera un oligo-élément indésirable lorsqu'elle est respirée en grandes quantités. Les poussières silicieuses causent dans les mines la silicose très dangereuse dans les poumons.

Je ne veux pas oublier l'importance de la silice pour les diatomées. La cellule est entièrement enfermée dans une boîte en silice. Pour ces organismes la silice a une signification comme un élément plastique et on croit que quelques plantes comme le riz ou l'orge ont besoin de silice pour fleurir et fructifier.

Maintenant je veux parler des bio-oligo-éléments.

La classification donnée au tableau II présente le fer entre parenthèse parce que cet élément est déjà décrit à propos des éléments plastiques. Il y a des chercheurs qui considèrent le fer comme élément plastique comme moi-même, d'autres qui considèrent cet élément comme oligo-élément. Le fer se trouve entre les deux grands groupes. C'est vrai.

Un véritable bio-oligo-élément est le zinc. Beaucoup de faits essentiels témoignent de son importance. C'est ainsi que le ferment très important appelé

l'anhydrase carbonique contient le zinc comme élément constituant. Nous savons aussi, que l'insuline contient 0,3 à 0,5 % de Zn. C'est pourquoi les îlots de Langerhans du pancréas qui produisent l'insuline contiennent 10 fois plus de Zn que le tissu pancréatique environnant. Nous savons aussi que le tissu testiculaire, le tissu prostatique ou le liquide spermatique contiennent des quantités de Zn relativement élevées. Vraisemblablement le zinc joue un rôle dans la vision, parce qu'une couche cellulaire spécifique dans les yeux est riche en Zn.

Pour mettre en évidence l'importance du Zn un biochimiste allemand, Mr. WEITZEL à Tübingen, a fait l'expérience suivante.

Si l'on injecte à un lapin du dithizone qui se combine au Zn pour former un complexe défini, on obtient un organisme dépourvu de Zn. Après un tel traitement par la dithizone il se produit des dérangements métaboliques graves qui rappellent le diabète humain.

En plus chez les animaux sans Zn il y a des clivages de la choroïde qui aboutissent à la perte de la vue.

Nous absorbons de 3-20 mg de Zn par jour dans notre alimentation normale. Le Zn est un véritable bio-oligo-élément.

On a pu suivre le chemin de cet élément dans l'organisme animal à l'aide du Zn marqué, le ^{65}Zn . Le Zn qui est résorbé facilement par le canal gastro-intestinal arrive dans le pancréas par voie sanguine et à partir du pancréas au cholestyque à l'intestin pour être éliminé dans les matières fécales.

D'autres oligo-éléments sont éliminés dans l'urine par voie rénale. Aujourd'hui on peut suivre d'une manière élégante les voies d'élimination à l'aide d'éléments marqués.

Ensuite je veux parler du fluor, qui est accumulé dans les os au cours de notre vie, sous la forme de fluorapatite, un sel double du phosphate calcique et du fluorure calcique de formule suivante: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. L'hydroxylapatite de formule $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ représente la première phase. Le fait, que la dentine contient aussi du fluor, est lié certainement au problème de la carie dentaire. La fréquence de la carie est augmentée nettement dans les parties du monde où l'eau potable est pauvre en fluor. Inversement la fréquence de la carie est diminuée dans les parties du monde où l'eau

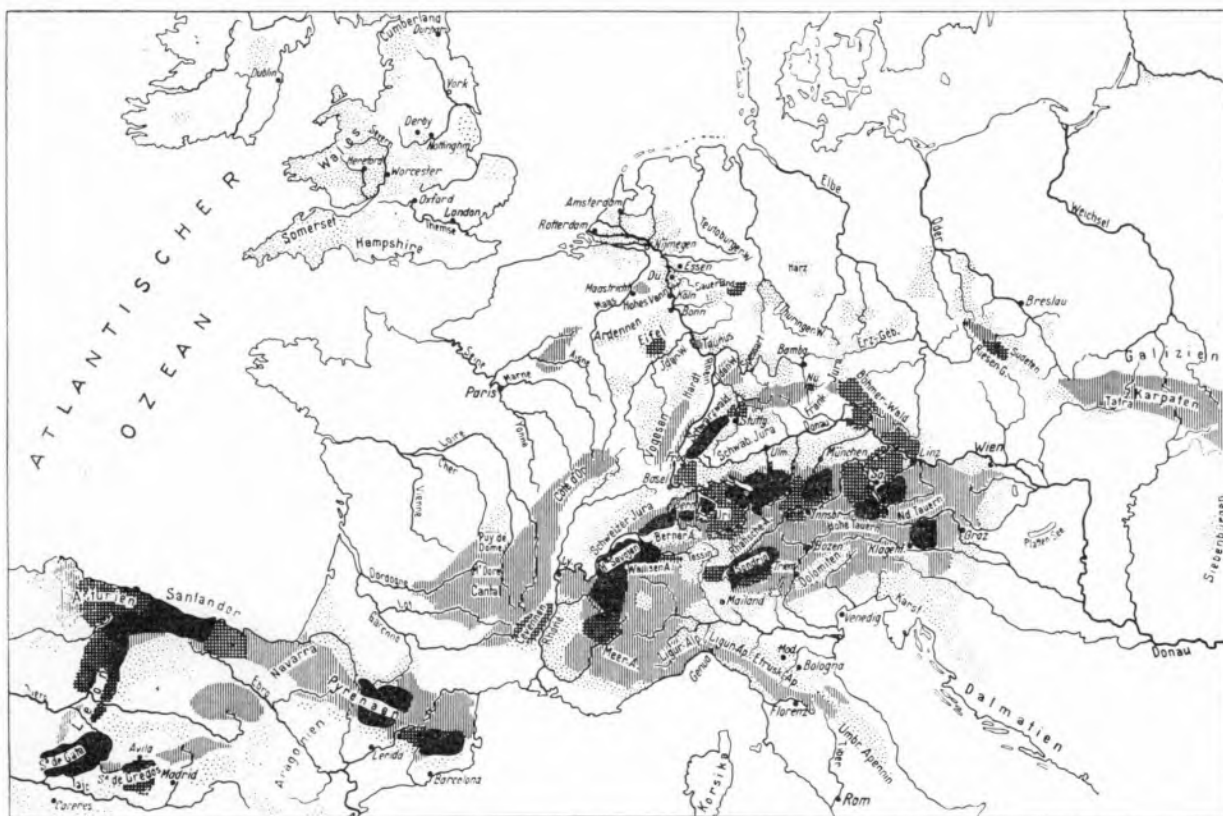


Fig. 1—Les foyers européens de goître par manque de iode (d'après A. Labhart, Berlin 1957).

potable contient assez de F. Je ne peux pas insister ici sur les grands problèmes de la carie mais je crois que nous devons ajouter à l'eau potable du F dans une forme appropriée.

Ce taux du F de l'eau potable ne doit pas dépasser la valeur de 1 mg/l. Parfois la concentration trop grande du F dans l'eau potable détermine des dérangements métaboliques, la fluorose, le F peut être un oligo-élément indésirable.

Un autre halogène, l'iode, est un élément constituant de l'hormone thyroïdienne, la thyroglobuline. L'iode que nous recevons par l'air, par l'eau potable et par les aliments est fixé dans la glande thyroïde où il est incorporé à la molécule d'hormone. Il est bien connu que le manque d'iode aboutit au goître endémique.

Dans la fig. 1 je voudrais vous montrer les foyers de goître en Europe. Ce sont surtout les régions montagneuses. Nous voyons une ligne directe à partir des Pyrénées par les Alpes jusqu'aux Carpathes.

Par l'addition d'iode aux aliments, surtout au sel on a pu supprimer cette privation d'iode. En Suisse en particulier on a fait avec grand succès une telle prophylaxie en ajoutant au sel gemme de petites quantités d'iodure potassique. C'est ainsi que l'on atteint un supplément de 100 gammas d'iode par jour en appliquant 10g de sel de cuisine. L'iode est aussi un bon exemple d'un bio-oligo-élément.

Dans les foyers de goître les animaux en souffrent aussi, comme vous voyez sur la fig. 2. On peut reconnaître nettement les goîtres chez le veau nouveau-né, chez le cochon et chez le mouton. Le dessin indique aussi, qu'une déprivation d'iode cause chute des cheveux.

Enfin le cuivre. Il est connu depuis longtemps, qu'il se développe une anémie grave chez les jeunes rats blancs, nourris seulement de lait après le sevrage. Cette anémie n'est pas curable par le fer. Un autre facteur est nécessaire, que l'on a identifié au cuivre.

Fig. 2 — Carence en iode chez les animaux de ferme.
 Animaux mort-nés, montrant un goitre déjà bien développé.
 En haut: veau mort-né; absence de pelage.
 Au milieu: porc Berkshire, montrant myxodème,
 absence de pelage.
 En bas: agneau mort-né, avec goitre prononcé,
 laine très rare.
 D'après Goitre in animal, publication du Iodine
 Educational Bureau, Londres. (cité d'après L. Genevois,
 Paris 1964). ▶

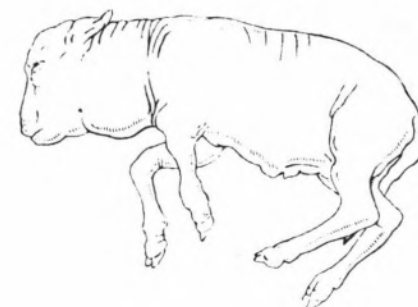
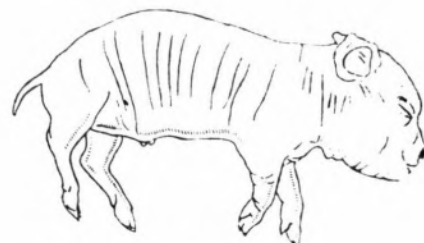
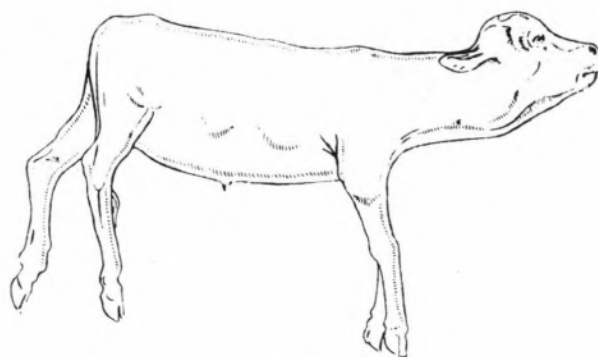


Fig. 3 — Carence en cuivre chez l'orge.
 A gauche: orge sur solution nutritive contenant
 400, 10, 2 et 0 μg de Cu.
 A droite: orge sur un sol naturel carencé en
 cuivre le pot de gauche a reçu 6 mg de Cu
 (d'après L. Genevois, Paris 1964). ▼



Si l'on nourrit des rats jeunes de lait supplémenté de fer et de cuivre il n'y a pas d'anémie. Par conséquent des traces de Cu sont absolument nécessaires pour la biosynthèse du pigment rouge du sang. La maladie de Wilson, bien connue comme chez les hommes, représente aussi un dérangement du métabolisme du cuivre. Les hommes atteints de maladie de Wilson n'ont pas la capacité de former dans leur sang la protéine spécifique qui lie du Cu. Il en résulte l'enrichissement en cuivre du cerveau et du foie, ce qui caractérise cette maladie. Mon collègue à Lisbonne, Mr. Gomes da Costa, a beaucoup étudié cette maladie grave et il a aussi amélioré son traitement.

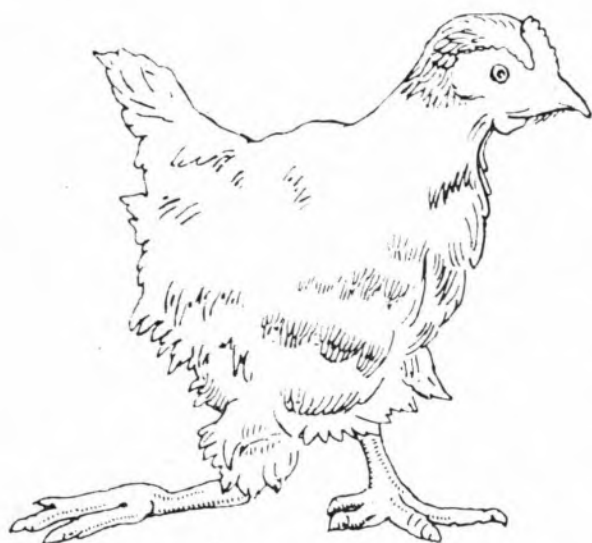


Fig. 4 — Carence en manganèse chez le poulet. Pérose, ou détachement du tendon.
D'après Carences alimentaires du bétail, F.A.O., 1950. (Cité d'après L. Genevois, Paris 1964).

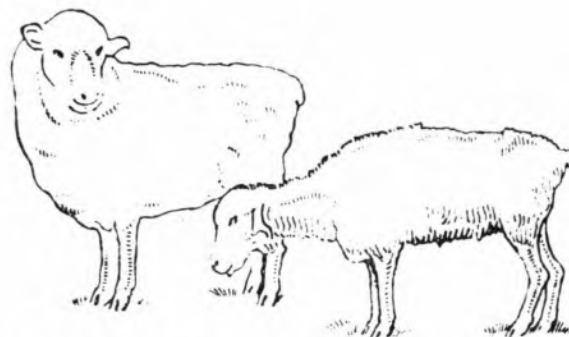


Fig. 5 — Carence en cobalt chez le mouton.
L'animal de droite a vécu sur un pâturage pauvre en cobalt de Nouvelle-Zélande: anémie, émaciation, langueur; l'animal est moribond.
L'animal de gauche a vécu sur le même pâturage, mais a reçu 8 mg de cobalt par semaine dans l'eau de boisson. Il est normal.
D'après ASKEW et DIXON, N. Zealand Journal of Science. (Cité d'après L. Genevois, Paris 1964).

privée de Mn. Chez le poulet il y a des dérangements du développement des os (fig. 4). Nous reconnaissons nettement dans cette figure la pérose par manque de manganèse. Plusieurs ferments ont besoin de Mn comme cofacteur par exemple l'arginase. C'est ainsi que le Mn intervient aussi dans le métabolisme. Dans certains districts d'Australie et de Nouvelle-Zélande on a observé il y a quelques années une maladie inattendue chez des animaux de pâturage, que l'on a désigné comme «bush sickness». La fig. 5 vous montre ceci.

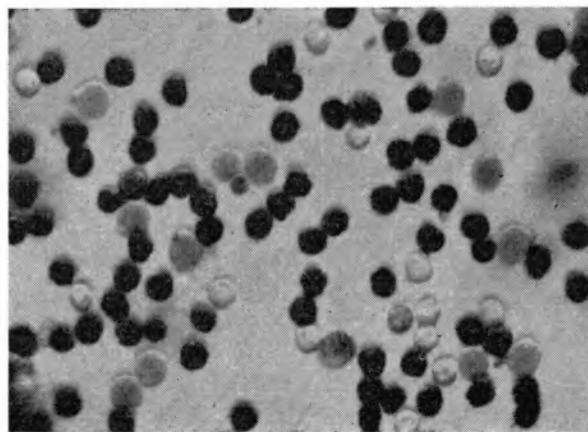


Fig. 6 — Les vanadocytes (les cellules noires).
(Il me faut remercier le professeur Pflieger — Homburg/Saar de cette figure).

Enfin il me faut mentionner encore les ferments, contenant le Cu tels que la tyrosinase et l'uricase. Le cuivre est aussi important pour les plantes (fig. 3).

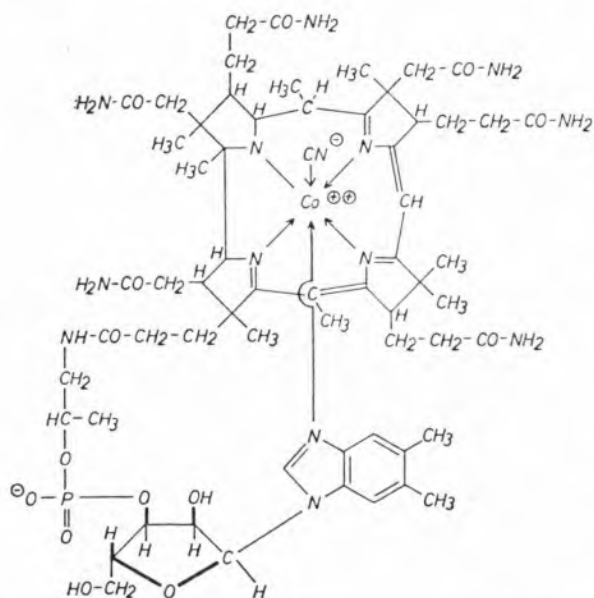
A gauche on a représenté la croissance de l'orge dans les solutions qui contiennent de quantités différentes du Cu. Vous voyez que la croissance est très réduite lorsque les solutions sont privées de Cu. A droite on a montré les expériences de végétation de l'orge dans le sol qui est pauvre en Cu. L'addition au sol accélère la végétation.

Le manganèse est aussi un bio-oligo-élément important. Chez la souris le cycle génital cesse si elle est

L'animal de droite a vécu sur un pâturage pauvre en cobalt de Nouvelle-Zélande: anémie, émaciation, langueur, l'animal est moribond. L'animal de gauche a vécu sur le même pâturage, mais a reçu 8 mg de cobalt par semaine dans l'eau de boisson. Il est normal.

C'est une maladie nettement caractérisée par une déprivation de cobalt.

Sans doute il existe une relation entre cette maladie et la découverte du cobalt dans la molécule de la vitamine B₁₂ (C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo).



Voici la structure de cette vitamine. Le cobalt est situé au centre de cette structure. Grâce à la vitamine B₁₂ on guérit d'une manière spectaculaire l'anémie pernicieuse humaine, anciennement une maladie incurable. La désignation pernicieuse le dit.

Permettez-moi de discuter encore les 3 oligo-éléments suivants: le molybdène, le vanadium et le bore.

Depuis longtemps il est bien connu, que le molybdène a une grande importance pour beaucoup de plantes. La végétation des plantes est déficiente sur les sols ou dans les solutions privées de molybdène. Souvent les feuilles ne verdissent plus et il n'y a pas de fructification.

On a pu démontrer aussi la présence de traces de molybdène dans le sang, dans la bile, dans le lait et dans le foie, pour ne nommer que quelques exemples. Le besoin quotidien en molybdène d'un rat

jeune se monte à 0,5 gamma. Ensuite on a pu démontrer que le molybdène est un cofacteur de certains ferments, par exemple de la xanthinoxydase. C'est la raison pour laquelle vous trouvez le molybdène dans le groupe des bio-oligo-éléments.

On a constaté chez les ruminants de pâturages dans certains régions d'Ecosse qu'un excès de molybdène peut produire un effet toxique.

Les animaux perdent de poids. Il se développe une diarrhée et la production de lait est notablement réduite. Dans les sols de ces pâturages et dans le foin furent trouvées des quantités élevées en molybdène. Il est très intéressant de pouvoir supprimer les effets toxiques du Mo, si l'on donne du cuivre aux animaux, c'est-à-dire 2 g de sulfate cuivrique par vache et par jour. Probablement il se forme une combinaison insoluble de molybdate cuivrique.

Le vanadium est un élément très répandu dans les plantes, chez les animaux et chez l'homme en quantités infinitésimales.

Les ascidies appartenant au groupe des tunicates ayant une longueur de 10 jusqu'à 20 cm. qui vivent dans la mer, sont capables d'accumuler le vanadium dans leur corps (fig. 6).

Les globules de ces animaux contiennent un liquide très acide qui est constitué de 3 % d'acide sulfurique et dont le résidu est composé de 10 % de vanadium. C'est pourquoi on appelle ces globules des vanadocytes. Jusqu'ici on ne connaît pas le rôle du vanadium dans l'organisme de ces animaux. Certains champignons comme amanita muscaria, sont aussi capables d'accumuler le vanadium du sol. La signification de cet élément pour le métabolisme de ces champignons est encore discutée.

Nous savons que le bore est un oligo-élément indispensable pour les plantes. Le manque de bore provoque des affections caractéristiques de la plante (fig. 7).

Le rôle du bore chez l'homme et les animaux est mal connu.

Je vous ai présenté quelques faits et quelques problèmes dans ce contexte compliqué des oligo-éléments. Permettez-moi quelques remarques générales.

La première: la recherche dans ce domaine n'est pas sans difficultés spécifiques.

Nous avons besoin de procédés d'analyse qui permettent la mise en évidence de quantités infinitésimales. C'est ainsi qu'on a besoin d'employer des

réactifs absolument purs. Il faut pouvoir vérifier si le réactif lui-même ne contient pas des traces de l'élément à déterminer. Parfois on peut constater que les produits chimiques utilisés contiennent l'oligo-élément comme impureté en quantités plus grandes que celle que l'on veut doser.

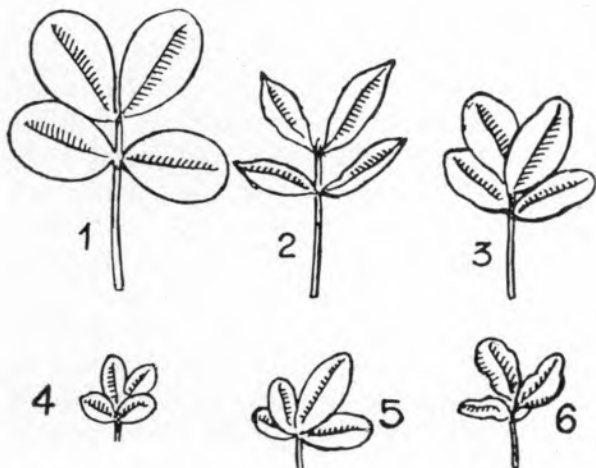


Fig. 7 — Carence en bore chez l'arachide en culture sur solution.

- 1) Milieu à 0,15 mg B par litre;
 - 2) 3) 4) Milieu à 0,005 mg B; début de carence;
 - 5) 6) Carence totale: mutilation des folioles.
- D'après J. MAISTRE, *Agronomie tropicale*, 1956).
(Cité d'après L. Genevois, Paris 1964).

Dans mon laboratoire en Sarre nous nous occupons déjà depuis plusieurs années de la silice. Nous avons réussi à préparer de l'air respiratoire et de l'eau potable privées de cet élément mais il est impossible de préparer des aliments privés de cet élément pour rats.

Il faut que l'animal reçoive naturellement une diète privée de l'oligo-élément que l'on veut déterminer. Les expériences exigent beaucoup de temps. Il est plus facile de faire des expériences sur des vitamines, qui sont solubles dans l'eau ou non (ayant un caractère lipophile) et par conséquent on peut faire des aliments privés de vitamines en les traitant à l'eau ou par dissolvant de graisses. Si on veut pré-

parer des aliments privés d'un oligo-élément quelconque on risque une perte nutritive provoquée par une altération chimique.

Un autre problème qui n'est pas encore résolu en détail est la possibilité des oligo-éléments de se remplacer mutuellement et on connaît des synergismes et des antagonismes entre eux.

Une méthode compliquée mais élégante pour montrer l'importance biologique d'un oligo-élément est l'expérience sur les fœtus, des tissus d'animaux nouveaux-nés ou sur des embryons. Ces tissus ne contiennent pas de substances de lest dont l'organisme adulte est chargé. Mais on doit considérer des recherches sur les tissus embryonnaires avec une certaine réserve car l'embryon est nourri par la circulation maternelle avec ces oligo-éléments. Parfois on ne peut faire des expériences que dans la 2ème ou 3ème génération d'animaux nourris sans l'oligo-élément concerné.

Les recherches sur des oligo-éléments ont progressé grâce aux éléments marqués. Nous en avons parlé.

Avant de terminer ma conférence, je voudrais remarquer que l'on a appelé des bio-oligo-éléments aussi comme vitamines inorganiques.

Cette comparaison n'est pas mauvaise.

J'aurais été très heureux si j'avais réussi à vous démontrer l'importance primordiale de quelques oligo-éléments dans notre organisme. Je voulais vous montrer aussi que les oligo-éléments peuvent être d'une grande importance pour les animaux et pour les plantes. C'est pourquoi il est absolument nécessaire que la chimie agraire étudie ces questions. Nos engrais artificiels doivent être supplémentés d'oligo-éléments divers pour éviter l'appauvrissement du sol en oligo-éléments essentiels par la suite de la culture intensive. Je suis persuadé que plusieurs oligo-éléments se trouvant actuellement dans la groupe des oligo-éléments d'importance douteuse pourront être classés dans l'avenir dans le groupe des bio-oligo-éléments. Peut-être l'un ou l'autre des oligo-éléments d'accompagnement pourrait subir le même sort.



DES SUBSTANCES MIRACULEUSES: LES ENZYMES

*Conférence réalisée le 5 Février 1970 à la Faculté des
Sciences de Lisbonne pour la Société Portugaise de Chimie
et Physique.*

On peut dire que la vie des hommes, des animaux, des plantes et la vie des microorganismes est l'expression d'une foule de réactions chimiques coordonnées d'une manière logique et merveilleuse. A ce moment où la vie cesse, cet arrangement vital est rompu et par la suite se manifestent des réactions chimiques totalement décoordonnées, dont il résulte la putréfaction.

Ce sont surtout ces réactions chimiques, manifestant le phénomène de la vie, qui se déroulent dans les conditions définies spécifiques de la vie. Pensons donc à notre corps: Notre corps a une température d'environ 40° et nos humeurs présentent un milieu à peu près neutre. Le chimiste doit se servir de températures élevées, de hautes pressions et enfin d'acides et de fortes bases quand il veut décomposer ou préparer des substances quelconques. Mais pour une cellule vivante il est vraiment impossible de régler de cette manière la synthèse où la décomposition des substances différentes.

Il faut que se produisent dans l'organisme des changements et des transformations consécutives plus ou moins rapides. C'est pourquoi tous les êtres vivants animaux ou végétaux se servent de certaines substances permettant des réactions de grande vitesse dans des conditions beaucoup moins extrêmes.

Permettez-moi de vous expliquer ces faits à l'aide de deux exemples. Aujourd'hui au déjeuner nous avons mangé des graisses qui — comme on sait — sont des esters du glycérol avec des acides gras supérieurs. Pour la décomposition de ces matières grasses le chimiste doit échauffer ces substances avec de la soude concentrée. Naturellement il est impossible d'imaginer ces méthodes brutales dans l'organisme humain, bien que certaines réactions de décomposition y soient réalisées. Mais l'organisme se sert de certains accélérateurs de réactions — des bio-catalyseurs — qui sont capables de produire une décomposition des graisses dans les conditions spécifiques de corps. C'est pourquoi il est possible que les graisses, que nous avons mangées, se trouvent déjà résorbées dans notre corps grâce à la décomposition catalytique dans l'estomac et dans l'intestin.

Un autre exemple vous montre la décomposition de l'amidon (tableau I).

Tableau I

Vitesse d'hydrolyse de l'amidon en fonction de la température et de la concentration de HCl

Température	HCl	Durée de l'hydrolyse totale
100° C	0,5 n HCl	3 heures
40° C	0,5 n »	8 jours
40° C	0,01 — 0,02 n HCl	200 — 400 jours (~ une année)

Vous voyez — seulement du point de vue chimique — que l'on obtient une hydrolyse totale de l'amidon par l'échauffement dans HCl demi normal à 100° pendant 3 heures. Un traitement analogue à la même concentration d'HCl à 40° nécessite déjà 8 jours. A la concentration de l'HCl du suc gastrique il faut une année pour l'hydrolyse totale.

Sans la présence de ces substances catalytiques dans notre corps le petit pain, que nous avons mangé, il y a une année ne serait digéré qu'aujourd'hui. C'est pourquoi l'organisme se sert d'une substance catalytique qui décompose l'amidon pris au déjeuner d'aujourd'hui.

Qu'est ce que ces substances miraculeuses qui réalisent une telle accélération? Il faut que ces substances soient formées par notre corps pour exécuter leurs fonctions spécifiques. Pour illustrer ceci je voudrais ouvrir une petite parenthèse historique.

Depuis mille années avant notre ère on connaît déjà la préparation de la bière et du vin, par exemple chez les anciens Egyptiens.

Certainement il n'existe pas de peuple au monde, qui n'ait pas réussi à préparer une boisson alcoolique quelconque. C'est l'action euphorisante de l'alcool qui nous a amenée à le faire.

On sait que la fermentation alcoolique produit un dégagement d'acide carbonique. On a appelé ces phénomènes de dégagements de gaz — par exemple aussi l'action de l'HCl sur la carbonate — des fermentations d'où résulte le nom général de «ferments» pour ces substances catalytiques.

Au début du 19ème siècle on a commencé à décrire les réactions de fermentation. En 1837 les grands

chimistes allemands Liebig et Wöhler ramenaient la formation d'acide cyanhydrique dans les amandes amères aux procédés fermentatifs. Aussi le grand savant suédois Berzelius a reconnu la fonction fermentative de la levure, et en 1857 le célèbre français Louis Pasteur a montré que la fermentation est liée étroitement à l'activité vitale de la levure. Dès lors il proposait la différence entre les ferments formés et non formés, car il croyait que l'activité des ferments est conditionnée par la présence de la vie.

En 1878 le chercheur Kühne proposait le nom d'enzyme pour les ferments non formés, qui ne sont pas liés au cytoplasme.

En 1897 le chimiste allemand Eduard Buchner pouvait montrer l'identité des ferments et des enzymes dans une expérience très simple.

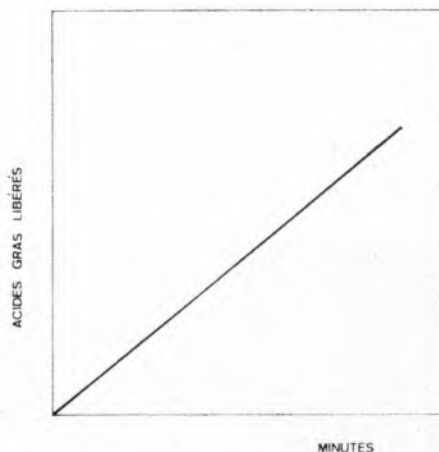


Fig. 1 — L'hydrolyse des graisses sous l'influence de la lipase.

Il a broyé des cellules de levure et il filtra le suc ainsi obtenu en contrôlant en même temps au microscope l'absence de cellules de levure dans le filtrat et il observa une fermentation. Ceci démontrait qu'il n'y a pas de différence entre ferments et enzymes. Les deux expressions sont tout à fait équivalentes. Eduard Buchner a reçu en 1907 le prix Nobel pour son expérience fondamentale signifiant un progrès décisif des recherches enzymatiques.

Je veux remarquer ici, que l'on désigne souvent dans la littérature française les ferments comme des diastases. Cette expression n'est admissible

strictement que pour les enzymes, qui décomposent de l'amidon.

La mise en évidence des ferments dans les extraits animait les chercheurs à sonder aussi leur nature chimique. On devrait donc trouver des procédés de purification et il était indispensable de développer les méthodes de dosage.

Je veux expliquer un peu quelques unes de ces méthodes. Il faut considérer la particularité spécifique des réactions catalysées par les enzymes concernées. Jusqu'à présent on a déjà développé les méthodes les plus variées pour 1000 ferments environ permettant leur estimation quantitative. Voilà un exemple simple en forme schématique en ce qui concerne la décomposition des graisses (fig. 1).

L'abscisse représente le temps en minutes et l'ordonnée l'acide gras libéré par la décomposition des graisses sous l'influence de la lipase mesurée par acidimétrie.

Vous voyez, il existe une relation entre le temps et la quantité des graisses décomposées au cours de l'hydrolyse dans les conditions choisies.

Bientôt la purification faisait entrevoir la nature protéique des enzymes.



Fig. 2 — Cristaux de trypsine.

Enfin en 1926 l'américain Sumner a réussi d'obtenir à partir des graisses de soja dans un procédé relativement simple sous la forme cristallisée l'enzyme décomposant l'urée — qu'on a nommé l'uréase. Depuis cette époque, beaucoup de ferments ont été obtenus à l'état cristallin. Aujourd'hui on connaît divers enzymes à l'état cristallin aussi dans le commerce.

Les figs. 2 et 3 nous montrent des images de deux ferments à l'état cristallin.

On voit d'abord (fig. 2) des cristaux de trypsine qui joue un rôle important dans notre digestion des protéines.

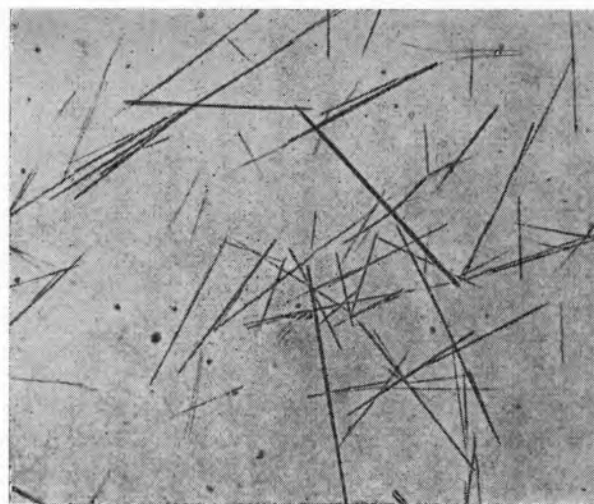


Fig. 3 — Cristaux de luciférase de photinus pyralis.

La fig. 3 représente la luciférase à l'état cristallisé. C'est un ferment que l'on a trouvé dans les organismes lumineux comme le ver luisant et la mouche de feu. Vous connaissez bien les vers luisants qui flottent dans l'air des nuits d'été.

C'est aussi une réaction enzymatique bien connue, dont je ne peux pas discuter ici le mécanisme détaillé.

Expérience I

Mais je veux vous montrer le phénomène dans un essai sous forme de modèle. Voilà dans ce ballon une dissolution dans l'eau d'une poudre — le luminol (c'est l'hydrazide d'acide aminophthalique) — et de la potasse. Puis j'y ajoute de l'eau oxygénée.

Maintenant on ajoute encore une petite quantité d'hémoglobine, agissant comme catalyseur, il se produit immédiatement une chimio-luminescence bleue magnifique.

Maintenant je veux vous démontrer la nature protéique des ferments.

Expérience II

J'ai ici une solution respectivement distribution d'uréase en eau. Comme je vous l'ai déjà dit, ce

ferment décompose l'urée en formant de l'ammoniac et de l'acide carbonique. Si je laisse agir la solution d'urée avec la solution d'uréase en ajoutant un peu de phénolphtaléine il se produit rapidement une couleur rouge à cause de la formation d'ammoniac. Si je fais bouillir la solution mixte je l'ai fait dans mon laboratoire en Sarre ou si j'ajoute simplement quelques gouttes d'une solution de sublimé, il n'y a pas de réaction enzymatique. Nous savons, que la plupart des protéines sont dénaturées si on les fait bouillir en solution aqueuse. Il est bien connu, que le sublimé précipite les protéines en les dénaturant. Enfin nous savons que le sublimé sert en désinfection, parce qu'il agit sur les bactéries en les inactivant. Les poids moléculaires des enzymes — d'ailleurs celui de toutes les protéines — sont plus ou moins élevés (tableau II).

Tableau II

Les poids moléculaires de quelques ferments

Nom du ferment	Poids moléculaire
papainase	27000 — 30000
amylase (pancréas)	45000
alcool-déshydrogénase (foie)	70000
» (levure)	150000
catalase	248000
déshydrogénase de l'acide glutamique (foie)	1.000.000

Vous voyez les poids moléculaires de quelques ferments cristallisés, qui varient de 27 000 à un million.

Il est bien connu que l'on peut classer les substances protéiques en 2 grands groupes.

- 1) Les protéines proprement dites
- et 2) les protéides, les substances protéiques composées.

A quels groupes appartiennent les ferments?

On peut répondre facilement à cette question: Nous connaissons d'une part des ferments représentant des protéines proprement dites qui sont constituées, seulement d'acides aminés et d'autre part des ferments du type protéidique, qui contiennent un groupement prosthétique d'une structure chimique différente.

Je reviendrai à cette question plus tard. D'abord quelques mots sur les propriétés générales des enzymes. Les enzymes sont caractérisés par leurs poids moléculaires et leurs formes cristallines, mais surtout par le pH-optimum de leur réaction, qui joue un rôle primordial.

Nous savons, que chaque ferment manifeste un maximum d'action à un pH bien déterminé.

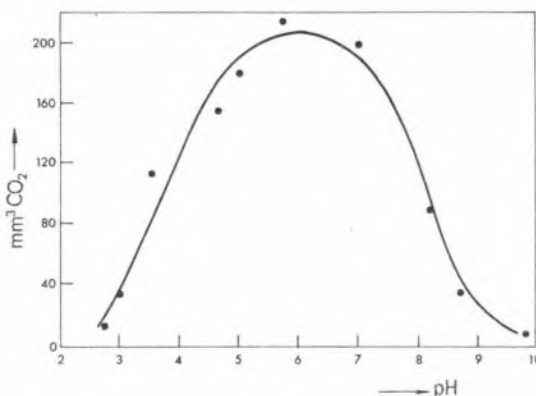


Fig. 4 — pH optimum de la glucose-oxydase.

La fig. 4 représente la courbe du pH-optimum pour la glucose-oxydase, qui oxyde le glucose en acide gluconique et en eau oxygénée. On peut voir nettement, que l'optimum du pH est situé à pH 6. Autres exemples: La pepsine a son pH-optimum à 2, donc à un milieu très acide comme dans notre suc gastrique.

L'uréase est caractérisée par un pH-optimum de 7 et un autre ferment, l'arginase de 9 à 9,5, donc alcalin.

Je veux dire encore quelques mots en ce qui concerne la classification des ferments. Les enzymes sont actuellement classés d'après le genre de réaction catalysée. Par exemple le grand groupe d'hydrolases.

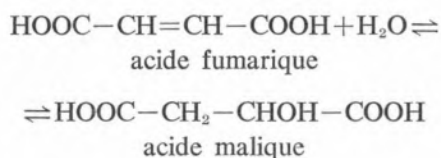
Ce sont des enzymes qui hydrolysent les esters très divers comme les graisses, les liaisons glucidiques des carbohydrates, les protéines et aussi l'urée. Il y a un autre grand groupe d'enzymes qui catalysent le transfert des groupements chimiques caractéristiques, par exemple les transaminases, les déshydrogénases ou le coenzyme A. Un autre groupe de ferments renferme les hydratases catalysant la fixation d'eau sur les liaisons oléfiniques,

Tableau III

Quelques groupes prosthétiques et fonction des enzymes

Groupe prosthétique	Vitamine contenu	Fonction
soi-disant Co-Enzyme A	Acide pantothénique	Acétylation
Thiamine pyrophosphate	Vitamine B ₁ , Thiamine	Decarboxylation
Flavine mononucleotide (Riboflavinephosphate)	Vitamine B ₂ , Ribo- ou Lactoflavine	Déhydrogénation
Pyridoxalphosphate	Pyridoxine ou Adermine	Transamination

par exemple l'hydratation de l'acide fumarique en acide malique:



Le schéma de réaction montre que cette réaction est réversible. Beaucoup des ferments sont capables de catalyser des réactions réversibles.

Votre vicerecteur et mon collègue biochimique, le Professeur JACOBSON, a consacré dans son institut ici à Lisbonne avec ses collaborateurs portugais Anselmo da Cruz et Tapahindas à ces ferments des expériences fondamentales. C'est lui qui a proposé de désigner de tels ferments comme des alkénases.

Je n'ai nommé que quelques réactions générales parmi un très grand nombre de réactions catalytiques enzymatiques. Maintenant je dois parler d'une question importante.

Pendant l'étude des groupements prosthétiques d'enzymes il fut mis en évidence le fait très intéressant que plusieurs vitamines sont elles-mêmes des éléments fonctionnels des ferments. Dans ces cas le mécanisme de l'effet vitaminique est bien démontré. Un état de carence en vitamines signifie également un déficit de ferments et c'est pourquoi les vitamines influencent le métabolisme (tableau III). Dans ce tableau vous voyez quelques exemples où les vitamines sont des groupements fonctionnels des groupements prosthétiques d'un ferment, dont la fonction est désignée à la dernière colonne. Grâce à ces faits l'école de Richard Kühn à Heidelberg a réussi à préparer par synthèse le ferment jaune en couplant le groupement prosthétique synthétisé avec l'élément protéique d'où résultait le ferment actif (fig. 5).

La figure l'illustre. Vous reconnaissez la protéine rattachée à la riboflavine phosphatée comme le groupement prosthétique.

Les métaux sont souvent des cofacteurs importants pour les ferments que vous voyez dans le tableau IV.

Tableau IV

Co-facteur	Ferment
Cu	Phénoloxydase Uricase
Mg	Enolase Phosphohexokinase
Mn	Arginase
Mo	Xanthineoxydase
Zn	Carboanhydrase Carboxypolypeptidase

Le cuivre, le magnésium, le manganèse, le molybdène et le zinc représentent de tels cofacteurs. Dans ma conférence sur les oligo-éléments je reviendrai à cette relation.

Je ne veux pas oublier d'autres ferments ayant une structure semblable à celle du pigment rouge du sang, l'hémoglobine. Dans ce cas c'est une combinaison ferreuse de porphyrine qui joue le

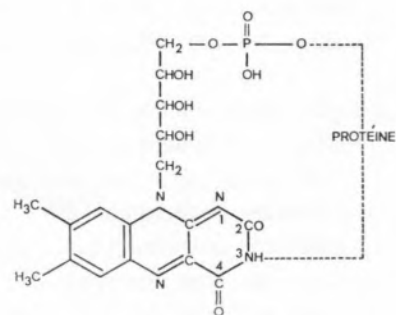


Fig. 5 — La constitution du ferment jaune.

rôle du groupe prosthétique attaché à la molécule protéique spécifique et qui supporte les propriétés caractéristiques. Un tel ferment est la peroxydase, qui est capable de transférer l'oxygène de l'eau oxygénée aux substances oxydables. Ce ferment se trouve dans notre organisme pour décomposer l'eau oxygénée qui est formée intermédiairement dans le métabolisme.

Le tableau V vous montre que la capacité catalytique propre du fer à décomposer de l'eau oxygénée est augmentée d'une manière frappante par son passage à l'intérieur de la molécule d'enzyme.

Tableau V

Le «turnover number» de la décomposition d'eau oxygénée par :

Fe ^{II} ou Fe ^{III}	6×10^{-4}	Mols H ₂ O ₂ = ~ 20mg
Fe dans hémin	6×10^1	Mols H ₂ O ₂ = 204 g
Catalase	2×10^6	Mols H ₂ O ₂ = ~ 20 t

Ici je voudrais tirer votre attention vers la catalase, qui décompose l'eau oxygénée sans transférer l'oxygène à une autre combinaison oxydable. On voit qu'un atomegramme de fer bivalent ou trivalent décompose en 1 minute 20 mg d'eau oxygénée. Si le fer se trouve à l'état d'hémine — donc dans le groupe prosthétique — il y a une décomposition de 204 g d'eau oxygénée/min. Mais un mole de catalase est capable de décomposer 20 tonnes métriques H₂O₂ par minute.

Il est très important de connaître la notion du «turnover number», une désignation, qui est empruntée à la littérature anglaise.

Le tableau VI vous présente les «turnover number» de quelques ferments. Vous voyez, il s'agit ici du nombre des molécules de substrat converties en une minute par une molécule de ferment.

La valeur la plus haute est celle de carboanhydrase, un ferment très important, qui produit la scission de l'acide carbonique en anhydride carbonique et en eau. Cette réaction est spontanée, mais elle est catalysée nettement par ce ferment. Ce ferment joue un rôle essentiel dans le transport de CO₂ dans notre corps.

L'acétylcholine-estérase est caractérisée comme vous voyez, par une valeur aussi très grande de turnover number de $1,8 \cdot 10^7$.

Tableau VI

Le «turnover number» de quelques enzymes (nombre des molécules de substrat converti par une molécule du ferment dans une minute)

Enzyme	Substrat	«Turnover Number»
L'anhydrase carbonique	H ₂ CO ₃	$9,6 \cdot 10^7$
L'acétylcholine-estérase	Acétylcholine	$1,8 \cdot 10^7$
La catalase	H ₂ O ₂	$5 \cdot 10^6$
L'uréase	Urée	$4,6 \cdot 10^5$
La saccharase	Saccharose	$4 \cdot 10^4$

Pour illustrer cette valeur énorme je veux faire le calcul suivant: Une molécule de ce ferment, qui se trouve dans les terminaisons nerveuses cholinergiques des muscles, est capable de décomposer 300 molécules d'acétylcholine par milli seconde ou $3 \cdot 10^6$ molécules par seconde.

L'acétylcholine a une importance primordiale pour la conduction nerveuse et aussi pour la contraction musculaire. Il est absolument nécessaire pour la fonction que l'acétylcholine soit formée très rapidement — ce qui nécessite un autre ferment spécifique — et qu'elle soit décomposée immédiatement en produits physiologiquement inactifs — la choline et l'acide acétique. Votre vicerecteur, Prof. Jacobsohn, a fait aussi ici à Lisbonne avec Deodata de Azevedo des recherches sur la décomposition de l'acétylcholine.

Avant la discussion de l'application pratique et thérapeutique des ferments, je voudrais traiter encore un fait biologique très intéressant.

D'abord nous savons que la formation des ferments dans les organismes vivants est réglée par les gènes. Je ne peux pas traiter ici ces relations assez compliquées. On connaît chez l'homme des maladies qui expriment d'absence d'un ferment cellulaire défini et le déséquilibre métabolique qui en résulte. Un exemple est la phénylcétonurie. Normalement fig. 6 la phénylalanine est métabolisée en para-hydroxy-phénylalanine=tyrosine—mais en cas de la phénylcétonurie cette réaction n'est pas possible.

L'organisme essaie de se débarrasser de la phénylalanine par une autre réaction. Voici le schéma des formules correspondantes, il transforme la phény-

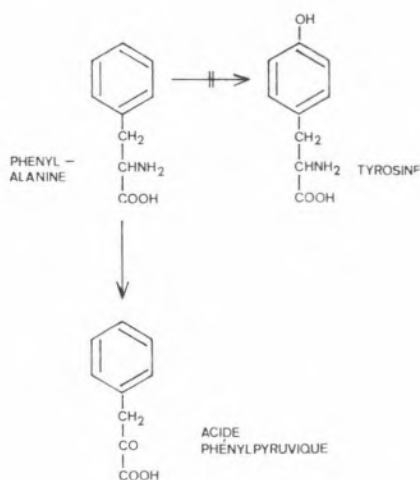


Fig. 6 — Métabolisation de la phénylalanine en tyrosine.

lalanine en acide phénylpyruvique, que l'on peut retrouver dans l'urine à l'aide d'une réaction caractéristique. Ces malades sont des idiots particulièrement profonds. Leur vie psychique tend vers zéro. C'est pourquoi on désigne cette maladie en latin comme *l'oligophrénia phénylpyruvica*.

On peut influencer favorablement cette maladie en donnant à temps à ces malades des aliments pauvres en phénylalanine.

La fig. 7 montre un autre problème intéressant. Nous voyons ici les possibilités de la dégradation enzymatique des dérivés des purines à partir de l'acide urique à travers les diverses classes animales.

On voit que l'homme et le singe anthropoïde ne peuvent pas dégrader l'acide urique. C'est pourquoi nous l'éliminons par voie urinaire, environ 1g/par jour. Les autres animaux ont la possibilité de fragmenter le cycle purique et ils éliminent l'allantoïne comme produit du métabolisme purique. Donc ils possèdent le ferment uricase. Quelques poissons ont le ferment allantoïnase.

Chez les poissons et chez les amphibiens en général la dégradation va jusqu'à l'urée grâce à la présence de l'allantoïcose. Les autres groupes d'animaux peuvent décomposer l'urée à l'aide de l'uréase. Ce comportement métabolique nous fait penser que l'homme qui s'est développé à partir des êtres vivants primitifs pendant de millions d'années, a perdu la capacité de métaboliser l'acide urique. Ce n'est valable que pour l'homme et pour les singes anthropoïdes. C'est un argument biochi-

mique important pour l'affinité entre le singe et l'homme.

Maintenant les applications pratiques des ferments. D'abord je veux remarquer ici, que l'homme a appliqué anciennement sans le savoir, conduit seulement par son instinct, des processus enzymatiques sans la connaissance de leurs mécanismes intimes. Depuis des siècles on recommande en Chine une moisissure, l'*aspergillus Koji*, pour le traitement des indigestions, sans doute à cause de la teneur en carbohydrases et en protéases. Depuis longtemps en Amérique latine les indigènes emploient le jus d'une figue, *figus laurifolia*, pour traiter la trichocephaliase. On a démontré plus tard, que son principe actif est représenté par une protéase, la ficine.

Un autre exemple est l'application de l'effet protéolytique du jus de fruit du papaya caractérisé par sa teneur élevée en papaïne. C'est ainsi que les indigènes de l'Amérique latine font plonger

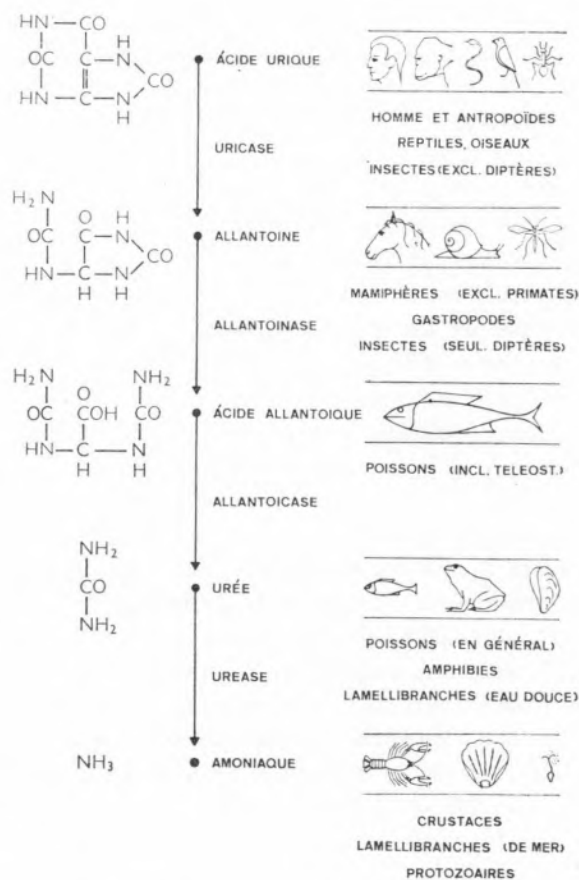


Fig. 7 — Le métabolisme de l'acide urique chez les groupes différents des animaux (d'après Florkin).

de la viande brute dans le latex ou ils enveloppent la viande dans les feuilles de carica pendant la nuit. De cette manière on peut diminuer le temps de cuisson des viandes tenaces. Le jus de papaya sert aux indigènes aussi pour le nettoyage des blessures sales.

Aujourd'hui on emploie aussi des préparations de tels ferments d'origine animale ou végétale dans la thérapeutique humaine. On les emploie par exemple avec grand succès chez les dyspepsies. Dans cet ordre d'idées je veux citer aussi l'emploi thérapeutique d'une préparation purifiée et activée de papaine, qui donne bons résultats dans l'ascaridase, trichocephaliase et oxyuriasis. Ce ferment protéolytique dissout les cuticules de ces nématodes chez l'homme infecté par ces vers.

Ces dernières années on a fait beaucoup d'autres propositions d'applications thérapeutiques des ferments. Un exemple de ce type nouveau d'application enzymatique est le traitement de certaines tumeurs cancérogènes par l'asparaginase. Cet enzyme qui fut isolé à partir des coli bacilles, a un effet favorable dans le traitement de la leucémie lymphatique aiguë. Mais il faut remarquer ici, que parfois des intolérances graves se sont montrées au cours du traitement. Les fonctions du foie et du pancréas étaient dérégées, la coagulation du sang était troublée.

Plusieurs ferments ont une grande importance pour le diagnostic clinique. La détermination des transaminases du sang peut servir au diagnostic d'infarctus. L'élévation de ces transaminases peut être le premier signe de cette maladie.

Un autre exemple: C'est la mise en évidence de glucose dans l'urine pour le diagnostic de diabète. La méthode la plus moderne et la plus simple, c'est la méthode aux baguettes de test.

Expérience III

Le bout d'une baguette est imprégnée par un mélange d'une préparation de glucose-oxydase et de peroxidase et du dérivé incolore d'un colorant organique donc d'une leucobase de la tolidine. Si je plonge maintenant le bout d'une telle baguette

de test dans une solution de glucose, plusieurs réactions s'écoulent rapidement. C'est d'abord la glucose-oxydase qui transforme le glucose en acide gluconique en produisant simultanément de l'eau oxygénée qui est décomposée immédiatement à son tour par la peroxydase en présence de la leucobase. En même temps il y a la formation d'un colorant bleu, autrement dit la leucobase est oxydée (fig. 8).

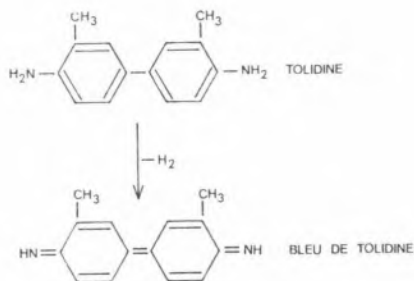


Fig. 8 — Formation de bleu de tolidine.

Cette expérience doit nous montrer le progrès méthodique en utilisant un deuxième ferment pour indiquer le substrat d'un autre ferment. En République Fédérale d'Allemagne ces baguettes de test ont acquis une grande importance parce qu'elles servent au contrôle courant du régime et des dispositions thérapeutiques du diabétique et enfin à la découverte de diabétiques inconnus jusqu'à présent.

Malheureusement je n'ai pas le temps de citer d'autres exemples pour les divers possibilités d'appliquer les enzymes. Dans l'industrie alimentaire les enzymes jouent un rôle pour la conservation d'aliments. Une autre application est l'addition d'enzymes aux moyens chimiques pour le trempage de lessive, l'élimination des particules de protéines par voie enzymatiques.

J'ai essayé de vous présenter quelques chapitres essentiels dans le grand domaine de l'enzymologie. Permettez-moi à la fin de m'adresser à vous avec la question suivante:

Les enzymes ne sont-ils pas vraiment des substances miraculeuses?



SOBRE A FACTORIZAÇÃO $\sigma - \pi$ DAS FUNÇÕES DE ONDA ELECTRÓNICAS PARA O ETILENO E O ALILO⁽¹⁾

Procede-se a cálculos com interacção de configurações para o etileno e o radical alilo, considerando-se simultaneamente os electrões π e os electrões σ ; em seguida verifica-se até que ponto é possível obter uma boa representação das funções de onda de menor energia, recorrendo apenas às configurações com um cerne ε constante.

1 — INTRODUÇÃO

A impossibilidade de resolver directamente a equação de SCHRÖDINGER para sistemas poli-electrónicos e, em particular, as grandes dificuldades de cálculo que surgem num tratamento completo de moléculas complexas pelos métodos da Mecânica Quântica levaram à formulação de uma série de aproximações baseadas, em regra, na intuição física ou química e não em princípios rigorosos. Um exemplo frisante deste modo de proceder é dado pela física nuclear, em que nem sequer se conhece com segurança qual a natureza das interacções entre as várias partículas; no entanto, cálculos feitos com potenciais que, provavelmente, pouca correspondência terão com a realidade já permitem interpretações extremamente úteis dos níveis de energia nucleares.

Em química uma aproximação corrente de enorme utilidade é a da factorização $\sigma - \pi$ das funções de onda electrónicas, aplicada com grande frequência para o cálculo dos espectros electrónicos de compostos orgânicos insaturados; admite-se nesta aproximação que a função de onda electrónica para moléculas insaturadas com duplas ligações conjugadas pode escrever-se como um produto antissimetrizado de duas funções, uma das quais descreve o comportamento dos electrões π , os quais são os únicos explicitamente considerados, e a outra descreve um cerne σ que se mantém inalterado quando ocorrem transições electrónicas; esta aproximação permite, portanto, calcular as energias das transições electrónicas quando se efectuam cálculos apenas tendo em linha de conta, explicitamente, os electrões π .

A validade da factorização $\sigma - \pi$ foi admitida intuitivamente desde o início da aplicação da Mecânica Quântica aos sistemas electrónicos π e, como é evidente, foi olhada com grande desconfiança por parte dos físicos e dos químicos de formação mais teórica e que chegaram a designar irónicamente esta forma de cálculo por «piologia» (1); no entanto, a ironia não era totalmente merecida pois esta teoria aproximada permitiu

(1) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências realizado em Lisboa em Abril de 1970.

obter boas previsões quanto ao espectro, à estrutura e ao comportamento químico desses compostos.

O que já é, talvez, mais criticável é o facto de a aproximação ter começado a usar-se cerca de 1930 e só muito depois, em 1956, é que LYKOS e PARR (2, 3) apresentaram a primeira formulação rigorosa das condições a que a factorização $\sigma - \pi$ deve obedecer. Infelizmente, embora o problema tenha sido abordado por numerosos investigadores como LYKOS e PARR (2, 3), LOWDIN (4), NESBET (5), RUDENBERG (6), POLAK e PALDUS (7, 8, 9), etc., não foi ainda possível apresentar uma demonstração convincente da validade da aproximação; por outro lado, foram-se acumulando os cálculos nela baseados e que com maior ou menor êxito permitem prever e interpretar determinadas propriedades físicas e físico-químicas das moléculas em causa.

2 — O PROBLEMA DA CORRELAÇÃO E O MÉTODO DA INTERACÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

Devido à impossibilidade de resolução directa da equação de SCHRÖDINGER para moléculas poli-electrónicas é frequente a utilização de funções de onda sob a forma de determinantes de SLATER, isto é, sob a forma de produtos antissimétrizados de funções (orbitais moleculares) que só dependem das coordenadas espaciais e de spin de um único electrão as quais, como é evidente, nunca poderão ser soluções exactas de uma equação com um Hamiltoniano que contém termos que envolvem as coordenadas relativas de pares de electrões.

Na utilização de funções deste tipo ignora-se, portanto, fundamentalmente, a correlação electrónica, i.e., ignora-se o facto de no seu movimento os electrões tenderem a evitar-se uns aos outros por serem partículas da mesma carga. Um dos processos mais eficazes de melhorar esta situação, mantendo uma formulação em termos de orbitais moleculares, consiste em obter as funções de onda finais como combinações lineares das várias configurações que podem obter-se distribuindo os electrões de todas as formas possíveis pelas várias

orbitais moleculares, evidentemente com conservação de simetria apropriada e com os mesmos valores próprios dos operadores de spin. De certo modo, introduz-se assim uma maior flexibilidade nas funções de onda finais, o que corresponde a permitir que os electrões tenham uma distribuição menos densa no espaço, de acordo com os efeitos de correlação.

Uma factorização $\sigma - \pi$ só será válida, ou aproximadamente válida, desde que a correlação entre electrões σ e electrões π seja desprezável, o que em princípio parece razoável porque esses electrões tenderão a ocupar regiões diferentes no espaço, tendo além disso simetria diferente as respectivas orbitais moleculares, o que, aliás, constituiu a justificação intuitiva para se aceitar a aproximação; nestas condições, o importante deverá ser a correlação entre electrões do mesmo grupo (σ ou π) e não a correlação entre os electrões de grupos diferentes.

Com o fim de estudar este problema efectuaram-se cálculos com interacção de configurações para a molécula do etileno e para o radical alilo, incluindo simultaneamente os electrões σ e π e procedeu-se em seguida a uma análise das funções de onda finais obtidas. Sob um ponto de vista de interacção de configurações a referida factorização só será válida desde que na função de onda final sejam dominantes os coeficientes das configurações com as mesmas funções σ , embora com diferentes funções π ; em particular, devem ser desprezáveis os coeficientes das configurações que traduzem uma variação do número de electrões σ e π , i.e., que traduzem transições $\sigma \rightarrow \pi$ ou $\pi \rightarrow \sigma$; a maior ou menor importância dos coeficientes dessas configurações nas funções de onda determina o menor ou maior grau de validade da factorização.

3 — O CÁLCULO PARA A MOLÉCULA DO ETILENO

Para o cálculo recorreu-se a um conjunto mínimo de orbitais de SLATER com expoente $\zeta = 1,625$ e centradas nos dois átomos de carbono distantes de 1,335 Å, tal como se mostra na fig. 1.

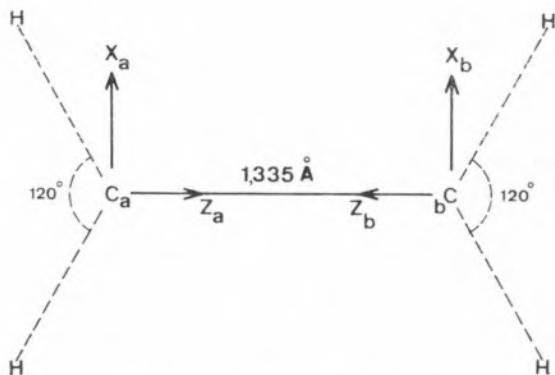


Fig. 1 — Esquema da geometria para o cálculo do etileno.

O cerne σ foi descrito em termos de orbitais moleculares ligante σ e antiligante σ^* , combinações de orbitais atômicas hibridizadas sp^2 :

$$\sigma = \left(1/\sqrt{2(1+S_\sigma)}\right) (\sigma_a + \sigma_b)$$

$$\sigma^* = \left(1/\sqrt{2(1-S_\sigma)}\right) (\sigma_a - \sigma_b)$$

com:

$$\sigma_i = \left(1/\sqrt{3}\right) (2s)_i + \left(\sqrt{2/3}\right) (2p_z)_i \quad i = a, b$$

$$S_\sigma = \langle \sigma_a | \sigma_b \rangle$$

De modo análogo, para o sistema Π houve que considerar uma orbital molecular ligante π e uma orbital molecular antiligante π^* :

$$\pi = \left(1/\sqrt{2(1+S_\pi)}\right) (2p_{xa} + 2p_{xb})$$

$$\pi^* = \left(1/\sqrt{2(1-S_\pi)}\right) (2p_{xa} - 2p_{xb})$$

$$S_\pi = \langle 2p_{xa} | 2p_{xb} \rangle$$

Com estas orbitais moleculares formaram-se todos os determinantes de SLATER possíveis que foram em seguida classificados de acordo com a simetria e os operadores de spin, de modo a poder factorizar-se a equação secular, o que reduziu a ordem do maior determinante secular a oito. Para o cálculo dos integrais mono-electrónicos recorreu-se à aproximação de GOEPPERT-MAYER e SKLAR (10);

os outros integrais foram calculados por meio das fórmulas de Roothaan (11) e das tabelas de KOPINECK (12).

Os resultados obtidos para os estados de menor energia estão indicados na tabela I (13); a análise das funções de onda para estados de maior energia não terá interesse porque, provavelmente, haveria já a considerar uma contribuição apreciável de orbitais atômicas de número quântico principal superior a dois.

No caso do estado fundamental ${}^1A_{1g}$ é imediato verificar-se que a sobreposição entre a função de cerne constante:

$$\Psi_1 = 0,9641 (\sigma\sigma\pi\pi) - 0,2498 (\sigma\sigma\pi^*\pi^*)$$

e a função de onda completa obtida por interação de configurações é superior a 0,99 o que justifica a factorização $\sigma - \pi$ neste caso.

Para o primeiro estado excitado com a mesma simetria ${}^1A_{1g}$, a sobreposição da função:

$$\Psi_2 = 0,2347 (\sigma\sigma\pi\pi) + 0,9482 (\sigma\sigma\pi^*\pi^*)$$

com a função de onda completa é da ordem de 0,95; os termos $(\sigma\sigma^*\pi\pi^*)$ têm alguma importância e limitam a validade da factorização.

Quanto ao estado ${}^3B_{1u}$ de menor energia a sobreposição entre $(\sigma\sigma\pi\pi^*)$ e a função total é superior a 0,99. Relativamente ao estado ${}^1B_{1u}$ de menor energia a sobreposição entre $(\sigma\sigma\pi\pi^*)$ e a função total é de 0,98; o termo $(\pi^*\pi^*\sigma\sigma^*)$ já contribui com 1% para ψ^2 e o termo $(\pi\pi\sigma\sigma^*)$ contribui com cerca de 3%.

De acordo com estes resultados a factorização $\sigma - \pi$ será válida na descrição do estado fundamental ${}^1A_{1g}$ e do estado ${}^3B_{1u}$ de menor energia; quanto ao primeiro estado excitado ${}^1A_{1g}$ e ao estado ${}^1B_{1u}$ de menor energia já existe alguma limitação quanto à utilização de um cerne σ fixo, embora essa limitação não seja de modo algum importante. É evidente que para estados de maior energia a intervenção de configurações com um cerne σ variável virá a ser importante mas, em qualquer caso, uma descrição destes estados apenas em termos de orbitais 2s e 2p não poderá conduzir a bons resultados.

Tabela I
Resultados para o etileno

$^1A_{1g}$	$(\sigma \sigma \pi \pi)S_1$	$(\sigma \sigma \pi^* \pi^*)S_1$	$(\sigma^* \sigma^* \pi \pi)S_1$	$(\sigma \sigma \sigma^* \sigma^*)S_1$	$(\pi \pi \pi \pi^* \pi^*)S_1$	$(\sigma^* \sigma^* \pi^* \pi^*)S_1$	$(\sigma \sigma^* \pi \pi^*)S_2$	$(\sigma \sigma^* \pi \pi^*)S_3$
-165,32 eV	0,9641	-0,2498	-0,0367	-0,0109	-0,0064	0,0151	0,0722	-0,0340
-149,81 eV	0,2347	0,9482	0,0097	-0,0452	-0,0836	-0,0277	0,1760	0,0703
		$^3B_{1u}$	$(\sigma \sigma \pi \pi^*)S_4$	$(\pi \pi \sigma \sigma^*)S_4$	$(\sigma^* \sigma^* \pi \pi^*)S_4$	$(\pi^* \pi^* \sigma \sigma^*)S_4$		
		-161,41 eV	0,9953	0,0893	-0,0430	-0,0226		
		$^1B_{1u}$	$(\sigma \sigma \pi \pi^*)S_5$	$(\pi \pi \sigma \sigma^*)S_5$	$(\sigma^* \sigma^* \pi \pi^*)S_5$	$(\pi^* \pi^* \sigma \sigma^*)S_5$		
		-153,85 eV	0,9818	-0,1594	-0,0228	-0,1009		

$$S_1 = (\alpha\beta\alpha\beta)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha\alpha\beta\beta) + (\beta\beta\alpha\alpha) - (\alpha\beta\alpha\beta) - (\beta\alpha\beta\alpha)]$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha\beta\alpha\beta) + (\beta\alpha\beta\alpha) - (\alpha\beta\beta\alpha) - (\beta\alpha\alpha\beta)]$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha\beta\alpha\beta) + (\alpha\beta\beta\alpha)]$$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha\beta\alpha\beta) - (\alpha\beta\beta\alpha)]$$

Tabela II
Resultados para o radical alilo

$2A_2$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_1\Phi_2)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_1\Phi_2\Phi_3)S_2$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_1\Phi_2\Phi_3)S_3$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_2\Phi_3\Phi_2)S_1$	$(\theta_1\theta_1\Phi_1\Phi_1\Phi_2\Phi_3\Phi_2)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\theta_3\theta_3\Phi_2)S_1$
-385,85 eV	0,9558	0,0827	0,2168	-0,1794	-0,0030	-0,0188
-374,37 eV	0,1204	0,7562	-0,5646	0,3018	-0,0105	0,0600
$2B_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_1\Phi_1)S_3$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_2\Phi_2)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_2\Phi_2\Phi_3)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_3\Phi_3)S_1$	$(\theta_1\theta_1\Phi_1\Phi_1\Phi_2\Phi_2\Phi_3)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\theta_3\theta_3\Phi_3)S_1$
-384,05 eV	0,6377	0,6611	0,3098	-0,2442	-0,0069	-0,0002
-376,75 eV	-0,7387	0,6109	-0,0137	-0,2663	0,0216	0,0017
		$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\theta_3\theta_3\Phi_1)S_1$	$(\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\theta_3\theta_3\Phi_3)S_1$			
		0,0159	-0,0181			
		-0,0952	0,0237			

$$S_1 = (\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta) - (\alpha\beta\alpha\beta\beta\alpha\alpha)]$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}[(\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta) - 2(\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha) + (\alpha\beta\alpha\beta\beta\alpha\alpha)]$$

4—O CÁLCULO PARA O RADICAL ALILO

A geometria utilizada para o cálculo foi a indicada na fig. 2:

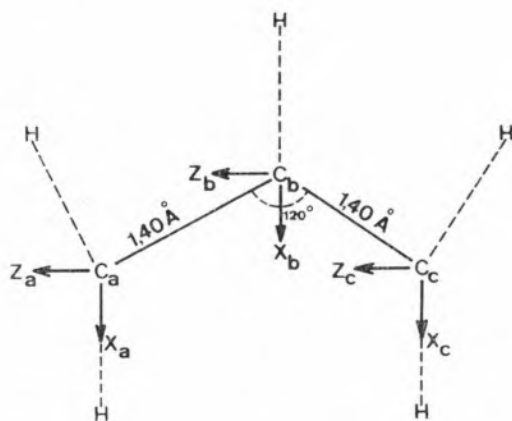


Fig. 2—Esquema da geometria para o cálculo do radical alilo.

Para o cálculo utilizaram-se orbitais de SLATER $2p_y$ centradas nos três átomos de carbono e orbitais hibridizadas sp^2 dirigidas segundo as ligações carbono-carbono; o expoente utilizado foi o dado pelas regras de SLATER, $\eta = 1,625$.

As orbitais atômicas $2p_y$ foram combinadas segundo orbitais Φ' e as orbitais atômicas hibridizadas sp^2 foram combinadas segundo orbitais moleculares θ' , de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria pontual C_{2v} do radical alilo, para o que se recorreu simplesmente à teoria de HUCKEL; as orbitais Φ' são ortogonais às orbitais θ' , mas as orbitais dentro de um mesmo grupo não são ortogonais entre si pelo que se procedeu à sua ortogonalização pelo método simétrico de LOWDIN (14), utilizado independentemente sobre os grupos de orbitais Φ' e θ' , o que permitiu formar orbitais moleculares ortonormadas Φ e θ . Estas orbitais foram em seguida utilizadas na formação dos determinantes de SLATER, segundo os métodos usuais.

O método de cálculo dos integrais necessários foi fundamentalmente o usado para o etileno; diferiu o cálculo dos integrais que envolvem orbitais atômicas centradas nos carbonos *a* e *c* que foram

obtidos recorrendo às tabelas de KOTANI (15) por corresponderem a valores fora do domínio das tabelas de KOPINECK; quanto aos integrais tricêntricos foram primeiro reduzidos a combinações lineares de integrais mono e bicêntricos por meio da aproximação de MULLIKEN (16). Os resultados obtidos são apresentados na tabela II.

Simplemente, acontece que no caso do radical alilo o problema vem muito simplificado por razões de simetria; de facto, o estado fundamental tem simetria A_2 e as transições electrónicas conhecidas correspondem a estados de simetria B_1 (17) pelo que bastará considerar apenas as configurações com simetria global A_2 ou B_1 . Ora como as orbitais Φ só pertencem a B_1 ou A_2 e como as orbitais moleculares θ só pertencem a A_1 ou B_2 é imediato que só interessará considerar os casos em que é ímpar o número de electrões π . O estado fundamental sem interacção é:

$$\psi_0 = (\theta_1\theta_1\theta_2\theta_2\Phi_1\Phi_1\Phi_2)S_1$$

pelo que as alterações no cerne σ só poderão vir de duplas transições do tipo:

$$(\theta)^2 \rightleftharpoons (\Phi)^2 \quad \text{ou} \quad (\Sigma)^2 \rightleftharpoons (\Pi)^2$$

Isto tem uma consequência imediata: devido à dupla excitação as configurações cuja interacção pode contribuir para A_2 e para B_1 têm uma energia muito superior às que correspondem aos estados de menor energia, pelo que os seus coeficientes nas funções de onda obtidas por interacção devem ser desprezáveis e a factorização $\sigma-\pi$ será válida; que na realidade assim é provam-no os resultados obtidos.

5—CONCLUSÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que a factorização $\sigma-\pi$ das funções de onda electrónicas é uma aproximação perfeitamente válida para os estados de menor energia das moléculas consideradas o que permite concluir que será razoável efectuar um cálculo das energias

das transições electrónicas apenas com base no sistema de electrões π .

Convirá, no entanto, aprofundar este estudo para circunstâncias em que a validade da aproximação poderá ser mais duvidosa, nomeadamente no caso de estruturas moleculares não planas e nos casos em que a excitação de electrões π possa conduzir a transferências apreciáveis de carga entre os átomos. Dentro deste esquema está assim previsto um cálculo análogo para o aldeído fórmico.

Um outro aspecto a considerar será o cálculo de potenciais de ionização e de afinidades electrónicas, porque a variação do número total de electrões irá certamente afectar o grau de ocultação parcial do núcleo.

BIBLIOGRAFIA

1. Platt, J. R., «Encyclopedia of Physics», Vol. 37, Springer-Verlag, Berlim, 1961, p. 184.
2. Lykos, P. G. e Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1266 (1956).
3. Lykos, P. G. e Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1301 (1956).
4. Lowdin, P. O., *J. Chem. Phys.*, **35**, 78 (1961).
5. Nesbet, R. K., *Phys. Rev.*, **122**, 1947 (1961).
6. Edminton, C. e Ruedenberg, K., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
7. Polak, R., *Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3091 (1966).
8. Polak, R. e Paldus, J., *Theoret. Chim. Acta*, **5**, 422 (1966).
9. Polak, R., *Czech. Chem. Comm.*, **32**, 212 (1967).
10. Goepfert-Mayer, M. e Sklar, A. L., *J. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).
11. Roothaan, C. C. J., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445 (1951).
12. Kopineck, H. J., *Z. Naturforsch.*, **5a**, 420 (1950).
13. Kopineck, H. J., *Z. Naturforsch.*, **6a**, 177 (1951).
14. Amaral, A. M. S. C., Linnett, J. W. e Williamson, C. T., *Theoret. Chim. Acta*, **16**, 249 (1970).
15. Lowdin, P. O., *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
16. Kotani, M., Amemiyia, A., Ishiguro, E. e Kimura, T., «Tables of Molecular Integrals», Maruzenco, Tóquio, 1963.
17. Mulliken, R. S., *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1949).
18. Callear, A. B. e Lee, H. K., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 308 (1968).

ABSTRACT

The $\varepsilon - \pi$ separability is investigated for the lower lying electronic states of ethylene and allyl radical; calculations with configuration interaction and including the ε and the π electrons were performed on ethylene and allyl radical and the importance of the configurations with a variable ε core relative to the configurations with a fixed π core is investigated.

NOTA

CONTAMINAÇÃO PELO ^{90}Sr E pH DOS SOLOS

O ^{90}Sr figura entre os radionúclidos mais nocivos que resultam das explosões nucleares. Depois do transporte a grande altura, os produtos das explosões são depositados na superfície terrestre, sob a forma de precipitações.

O ^{90}Sr , depositado à superfície, atinge o homem, através de uma cadeia complexa (1, 2) que se caracteriza pela existência de vários cruzamentos e ramificações. Destaca-se como via principal a que se inicia com a absorção do ^{90}Sr do solo, pelos vegetais, que são consumidos pelo homem ou por herbívoros utilizados na alimentação humana.

O cálcio e o estrôncio têm propriedades químicas bastante semelhantes mas o primeiro é muito mais abundante, nos animais superiores.

Quando postos a par, há uma absorção selectiva preferencial do cálcio. Nas transferências entre os vegetais e os herbívoros e entre estes e o homem, verifica-se uma redução para 1/4 na relação Sr/Ca (1).

Foi já observado, em ensaios de laboratório (3), que nos terrenos com elevado teor em cálcio os vegetais absorvem menores quantidades de estrôncio

e que também o pH dos terrenos influi no factor da absorção. Os terrenos ácidos e com baixo teor em cálcio, conferem as taxas de absorção mais elevadas.

Todas estas circunstâncias, tal como outras, se irão reflectir nos estádios finais da cadeia, condicionando os teores em estrôncio observados, por exemplo, nos esqueletos dos animais superiores.

Em trabalho anterior (4) estudámos, em relação a Portugal Continental, a distribuição geográfica do teor em ^{90}Sr observado em ossos de ovinos. Os valores determinados foram relacionados com os das precipitações registadas nas regiões onde os animais estudados tinham vivido. Encontrou-se uma correlação apreciável, que seria de esperar, em virtude de o efeito das precipitações se situar no início da cadeia.

Com recurso aos resultados então obtidos para o teor em ^{90}Sr , nos ossos de ovinos, efectuámos agora, a análise da possível influência do pH dos solos das diferentes regiões onde viveram os animais estudados. Este factor influencia a transferência do estrôncio do solo para os vegetais e, portanto, condiciona, nesta fase, a sua presença nos ossos de ovinos.

Esta análise é encarada em termos de correlação, visto possuímos um elevado número de determinações e não podermos isolar o efeito de cada um dos factores determinantes.

De resto, os teores de ^{90}Sr obtidos referem-se a uma amostra média de ossos de ovinos originários do concelho e que se pretendeu que fosse representativa. Para atribuir um valor médio ao pH do solo de cada concelho (como parâmetro representativo), servimo-nos de uma carta (5) onde o pH dos solos se encontra referenciado por zonas, correspondentes a uma ou meia unidade da escala de pH.

Para aqueles concelhos que se situam numa única zona, e que são a maior parte, tomou-se como parâmetro representativo do pH do solo, o valor médio do intervalo. Quando a zona geográfica se distribuía por diferentes zonas de pH, tomou-se como valor representativo a média pesada dos valores médios de cada zona interessada, tendo em conta as áreas cobertas.

No quadro I inscreveram-se, para cada concelho os valores do pH assim obtido e os teores médios do ^{90}Sr no esqueleto de ovinos, determinado no trabalho citado.

Quadro 1

	pH	Concentração do ^{90}Sr (10^{-12}ci g^{-1})		pH	Concentração do ^{90}Sr (10^{-12}ci g^{-1})		pH	Concentração do ^{90}Sr (10^{-12}ci g^{-1})
AVEIRO			ÉVORA			Gondomar	4,8	15,5
Arouca	5,5	22,6	Alandroal	5,5	13,1	Lousada	4,8	55,6
Aveiro	4,8	29,7	Borba	4,8	8,9	Maia	4,8	31,9
Espinho	6,0	30,3	Estremoz	4,8	23,6	Matosinhos	4,8	25,5
Sever do Vouga	4,5	64,2	Mora	6,0	14,9	Porto	4,8	17,2
Vale de Cambra	5,0	15,7	Portel	4,8	6,9	Póvoa do Varzim	4,8	34,7
Vila da Feira	5,5	14,5	Redondo	4,8	9,1	Valongo	4,8	44,0
			Reguengos	5,0	5,5	Vila do Conde	4,8	15,9
			Viana do Alentejo	5,0	20,8	Vila Nova de Gaia	5,5	33,5
			Vila Viçosa	4,8	7,3			
BEJA						SANTARÉM		
Almodôvar	5,0	61,5	FARO			Abrantes	5,5	9,7
Alvito	7,0	0,0	Faro	7,5	0,0	Alcanena	7,3	7,1
Beja	6,0	21,4	Lagos	7,3	14,7	Almeirim	5,5	13,3
Castro Verde	5,0	28,1	Olhão	7,5	4,6	Alpiarça	6,0	17,4
Ferreira do Alentejo	6,0	0,0	Tavira	6,3	12,7	Cartaxo	7,0	13,9
Odemira	5,0	25,0	V. R. Santo António	6,3	11,1	Chamusca	5,5	14,7
Ourique	5,0	19,4				Coruche	6,0	52,3
Serpa	6,0	16,6	GUARDA			Mação	4,3	25,6
Vidigueira	7,0	43,0	Almeida	5,0	21,2	Salvaterra de Magos	6,0	11,1
			F. Castelo Rodrigo	5,0	20,8	Santarém	7,3	9,3
BRAGA			Manteigas	4,3	90,4	Tomar	5,8	45,4
Barcelos	5,0	95,7	Meda	5,0	23,6			
Fafe	4,5	14,7	Pinhel	4,5	34,3	SETÚBAL		
Guimarães	4,6	66,9	Sabugal	4,3	23,6	Alcácer do Sal	5,0	6,7
Póvoa do Lanhoso	4,3	123,2	Seia	4,3	54,3	Alcochete	5,0	12,3
Vila N. Famalicão	4,8	78,4	Trancoso	4,5	9,1	Almada	5,5	26,4
Vila Verde	4,3	164,8	V. N. Foz Côa	5,0	7,7	Barreiro	5,5	0,6
						Grândola	5,5	12,5
			LEIRIA			Moita	5,5	1,8
BRAGANÇA			Alcobaça	4,3	33,7	Montijo	5,5	20,0
Bragança	5,0	12,7	Alvaiázere	7,3	6,8	Palmela	5,0	4,2
Macedo de Cavaleiros	5,0	9,9	Alcancão	7,3	10,7	Santiago de Cacém	4,8	24,4
Miranda do Douro	4,6	23,0	Batalha	4,3	6,8	Seixal	5,5	8,5
Mogadouro	5,3	13,9	Caldas da Rainha	4,3	15,7	Sesimbra	6,0	7,7
Vimioso	5,3	34,7	Castanheira de Pera	4,3	6,3	Setúbal	6,0	8,5
Vinhais	5,0	19,2	Figueiró dos Vinhos	4,3	5,8			
			Leiria	6,0	15,3	VIANA DO CASTELO		
CASTELO BRANCO			Marinha Grande	4,8	10,7	Arcos de Valdevez	4,3	216,9
Belmonte	4,3	15,8	Óbidos	7,0	28,0	Monção	4,3	3,5
Covilhã	4,0	56,9	Pedrógão Grande	4,3	19,2	Paredes de Coura	4,8	17,3
Fundão	4,6	22,4	Pombal	6,0	0,0	Ponte de Lima	4,8	10,3
Penamacor	4,8	24,8	Porto de Mós	4,3	11,3	Viana do Castelo	5,0	9,9
Proença-a-Nova	4,6	56,9				V. Nova de Cerveira	4,8	33,7
Oleiros	4,3	9,7	LISBOA					
Sertã	4,0	29,7	Azambuja	6,0	70,5	VILA REAL		
Vila de Rei	4,3	30,7	Cascais	7,0	13,5	Alijó	4,8	39,2
			Loures	7,5	1,0	Chaves	4,8	29,9
COIMBRA			Lourinhã	7,0	24,4	Mesão Frio	4,3	30,5
Arganil	4,8	31,5	Oeiras	7,0	5,0	Mondim de Basto	4,3	21,6
Cantanhede	6,3	18,7	Sintra	5,5	7,3	Peso da Régua	4,8	22,8
Condeixa-a-Nova	7,3	6,5				Sabrosa	4,6	73,9
Figueira da Foz	6,3	13,7	PORTALEGRE			S. Marta de Penaguião	4,8	55,5
Góis	4,3	19,2	Arronches	4,8	14,1	Valpaços	4,8	25,8
Lousã	4,3	15,7	Campo Maior	7,2	28,1			
Miranda do Douro	4,3	11,5	Castelo de Vide	4,8	19,8	VISEU		
Mira	4,3	44,8	Crato	4,8	55,9	Armamar	5,0	73,1
Montemor-o-Velho	4,8	5,5	Elvas	6,0	180,6	Castro d'Aire	4,3	43,0
Oliveira do Hospital	4,5	9,5	Fronteira	7,3	40,4	Cinfães	4,5	46,9
Pampilhosa da Serra	4,0	22,8	Gavião	5,5	30,7	Lamego	4,5	54,5
Penacova	4,3	26,7	Monforte	5,0	6,1	Moimenta da Beira	4,8	81,8
Penela	6,0	11,3				S. João Pesqueira	4,8	4,2
Poiães	4,3	11,5	PORTO			Sernancelhe	4,3	20,6
Soure	7,0	24,6	Amarante	4,5	19,6	Tabuaço	4,3	42,8
Tábua	4,5	15,7	Barão	5,0	80,8	Tarouca	4,3	102,4
						Vila Nova de Paiva	4,3	33,1

Na fig. 1 representam-se grãficamente os parâmetros de contaminação pelo ^{90}Sr em função do pH do solo.

A representação gráfica revela uma tendência geral no sentido de serem mais altas as contaminações, para os locais de pH mais baixo, em concordância com resultados de ROMNEY *et al* (3).

Esta circunstância pode dever-se a causas complexas. Por um lado os terrenos ácidos estão associados a um teor em cálcio mais baixo, o que facilita a absorção do estrôncio, por se encontrar diminuída a competição do cálcio. Por outro lado, o tipo de vegetação existente e utilizada na alimentação dos ovinos dependerá da natureza dos terrenos, sendo adaptada às condições locais. A vegetação expon-tânea que se estabelece em regiões pobres em cálcio terá naturalmente menor tendência para absorver

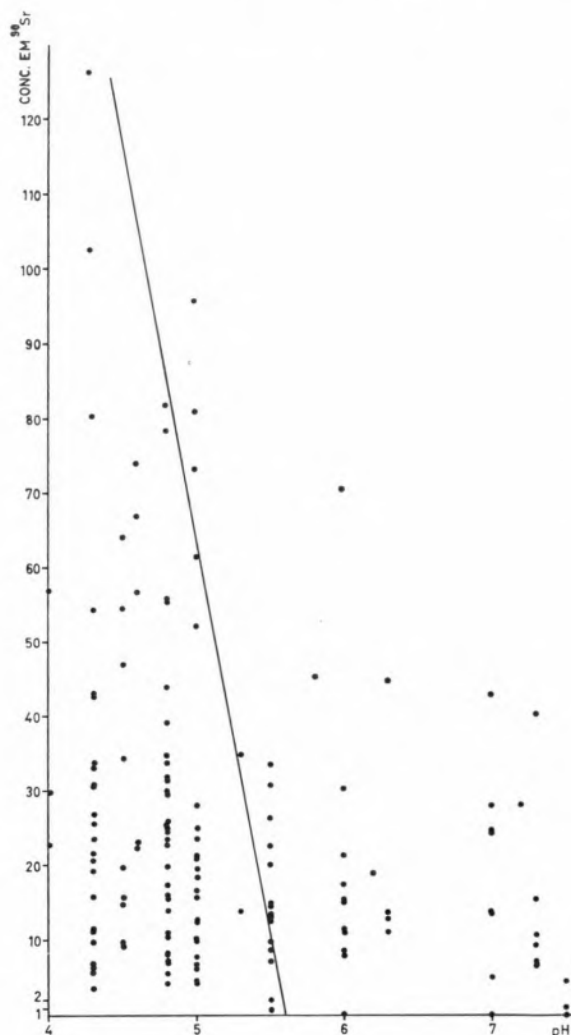


Fig. 1

os elementos alcalino-terrosos, nomeadamente o estrôncio. Isto no que respeita à interligação entre o pH dos solos e o teor em cálcio. A acidez do terreno, condicionará também o tipo de vegetação.

A distribuição representada na fig. 1, não é claramente linear. Tanto se pode dever ao facto de a influência ser cada vez mais acentuada, com o aumento de acidez, como à circunstância de o pH não ser o parâmetro de acidez mais conveniente para traduzir o efeito que se pretende.

Feitos os cálculos à maneira ordinária, obtém-se um coeficiente de correlação igual a $-0,497$ e uma equação de regressão com a seguinte expressão:

$$\text{pH} = 5,578 - 0,00894 c$$

onde c representa a concentração em ^{90}Sr .

O cálculo do parâmetro t de Student conduz ao valor 6,976. Os limites de t para a aceitação da hipótese nula são 1,96 e 2,62 aos níveis da probabilidade de 95 e 99 %, respectivamente, para este número de graus de liberdade, valores estes que são muito inferiores ao calculado, no caso concreto em estudo. É, portanto, de aceitar a existência de correlação entre as duas variáveis.

Os resultados obtidos, nesta análise, confirmam inteiramente os ensaios individuais de ROMNEY *et al.* (3), consubstanciando a ideia de que todos os condicionalismos particulares da cadeia se vão reflectir nos resultados finais dela, pelo teor em ^{90}Sr obtido.

BIBLIOGRAFIA

1. Bryant, F. J., Chamberlain, A. C., Morgan, A. e Spicer, G. S., *J. Nucl. Energy*, **6**, 22 (1957).
2. Barreira, F., *Rev. Port. Ciênc. Vet.*, **61**, 251 (1966).
3. Romney, E. M., Neel, J. W., Nishita, H., Olafson, J. H. e Larson, K. H., *Soil. Sci.*, **83**, 169 (1957).
4. Barreira, F. e Mendes, J. J. A., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 145 (1965).
5. Wahnnon, J. S., Costa, J. V. B., Almeida, L. A. V. e Soares, J. G., «Carta Esboço do pH dos Solos de Portugal», Direcção-Geral dos Serviços de Urbanização, Lisboa (1969).

LUÍSA M. D. ALMEIDA

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa - 2



A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS

Apresenta-se um estudo da dispersão de ultra-sons de frequência igual a 100 KHz e 2 MHz em misturas de gases poliatômicos: CH₄-H₂, CH₃Cl-Ar, CH₃Cl-He, C₂H₂-H₂, C₂H₂-He e C₂H₂-C₂H₄. Na parte I, já publicada, descreveu-se o aparelho construído para estas medições. Apresenta-se agora um modelo para o potencial das forças actuantes entre moléculas poliatômicas que permite, com base na equação de Schrödinger, analisar colisões inelásticas, generalização dum modelo apresentado por De Boer para moléculas de hidrogénio. Calculam-se as probabilidades de transição dum estado de vibração para outro e estabelece-se uma expressão que relaciona a dispersão de ultra-sons em misturas de gases poliatômicos com as forças intermoleculares.

Por conveniência de paginação este trabalho não vai publicado integralmente neste número da Revista, tendo começado no número 3 do volume 12, pág. 164 e terminando no próximo. Para facilidade de consulta a lista de bibliografia foi publicada na página 181.

7 — FORÇAS INTERMOLECULARES

7.1 — Forças intermoleculares em função da estrutura das moléculas

A interacção de duas moléculas idênticas pode ser descrita pela equação de Schrödinger, em que, como energia potencial, se considera a soma das energias potenciais electrostáticas entre os electrões e os núcleos das moléculas. O potencial das forças intermoleculares quando os núcleos estão a uma distância r será a diferença entre a energia do sistema das duas moléculas à distância r e a uma distância infinita (14).

Segundo o teorema de Hellmann e Feynman, as forças entre as moléculas determinadas do modo indicado são iguais às que se calculariam segundo a electrostática, partindo dum conhecimento da distribuição da densidade de carga eléctrica no sistema das duas moléculas.

A expressão do potencial intermolecular pode decompor-se numa soma de integrais correspondentes a diferentes contribuições:

$$\varphi = \varphi^{(\text{val})} + \varphi^{(\text{ex},2)} + \varphi^{(\text{dis},6)} + \varphi^{(\text{dis},8)} + \varphi^{(\text{elec})} \quad (7.1.1)$$

$\varphi^{(\text{val})}$ representa as forças de valência, e é obtido num cálculo de perturbações em primeira aproximação, em que se considera a energia de escambo proveniente da simetria dos orbitais moleculares. $\varphi^{(\text{val})}$ é particularmente importante a pequenas distâncias.

$\varphi^{(ex,2)}$ é o potencial das forças de escambo de segunda ordem, importantes a distâncias médias, em que as forças atractivas e repulsivas são igualmente importantes.

$\varphi^{(dis,6)}$ e $\varphi^{(dis,8)}$ correspondem a forças de dispersão do tipo Van der Waals, que variam, respectivamente, com r^{-6} e r^{-8} .

$\varphi^{(elec)}$ representa forças de carácter electrostático, de tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc.. $\varphi^{(elec)}$ é praticamente nulo no caso da interacção entre átomos de gases raros.

Embora a expressão (7.1.1) só tenha sido calculada segundo a Mecânica Quântica para os gases raros, hidrogénio e pouco mais, ela fornece-nos um modelo que nos permite compreender os vários factores que influenciam as forças de atracção e repulsão intermoleculares.

Em todas as moléculas onde não foi possível um tratamento segundo a Mecânica Quântica, usaram-se potenciais de várias formas, como, por exemplo, o de LENNARD-JONES (6-12).

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.1.2)$$

e calcularam-se depois os parâmetros σ e ε a partir dos dados experimentais de fenómenos de transporte (14), coeficiente de virial, propriedades de cristais e, actualmente, também através de estudos com raios moleculares (3).

Todos estes fenómenos dependem das forças intermoleculares e permitem calculá-las, portanto.

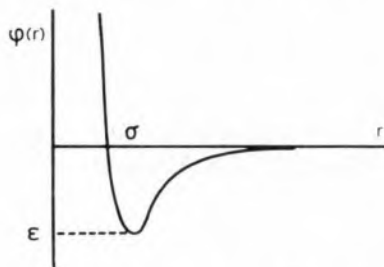


Fig. 7.1.1 — Representação gráfica do potencial de Lennard-Jones (6-12), equação (7.1.2)

Na fig. 7.1.1 indicamos esquemáticamente a forma da função (7.1.2), em que existe um ramo atractivo e um ramo repulsivo. A função anula-se para $r = \sigma$ e apresenta um mínimo para $\varphi(r) = -\varepsilon$.

No caso de moléculas polares, aparece, além disso, um termo que contém o momento dipolar (potencial de Stockmeyer):

$$\varphi(\vec{r}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\Theta_a, \Theta_b, \Phi_b - \Phi_a) \quad (7.1.3)$$

em que

$$g(\Theta_a, \Theta_b, \Phi_b - \Phi_a) = 2 \cos \Theta_a \cos \Theta_b - \sin \Theta_a \sin \Theta_b \cos(\Phi_b - \Phi_a) \quad (7.1.4)$$

Θ_a , Θ_b , Φ_a , Φ_b , são os ângulos de orientação dos dois dipolos μ_a e μ_b em coordenadas polares.

Há agora duas possibilidades de obter os integrais de colisão (cap. 7.2), considerando a dependência da orientação dos dois dipolos: ou se admite uma influência recíproca na orientação durante a colisão (15), (16), (17), ou se considera a orientação constante durante todo o processo de choque (18).

No caso de um choque entre duas moléculas que se movem segundo a linha recta que contém os centros de gravidade, com uma energia cinética relativa igual ao valor médio para um gás à temperatura T:

$$E = \frac{3}{2} kT$$

é fácil calcular o tempo que as moléculas permanecem na zona repulsiva das forças intermoleculares. Este tempo tem uma ordem de grandeza 10^{-14} segundo.

O período de rotação de uma molécula é da ordem 10^{-11} segundo, como é conhecido da espectroscopia de infravermelhos. Comparando estes dois intervalos de tempo, concluímos que durante um choque as moléculas não têm tempo para rodar mais que um grau.

Este argumento levou MASON (18) a admitir que os integrais de colisão poderiam ser calculados para o potencial (7.1.3) com um dado valor dos ângulos, e depois tomar-se-ia o valor médio dos integrais, considerando todos os ângulos como igualmente prováveis. Mason calculou e tabelou os integrais de colisão para este modelo e determinou constantes ε e σ para o potencial (7.1.3).

O mesmo argumento, o facto de o tempo de interacção ser muito curto em relação ao período de rotação, parece-nos antes ser um motivo para admitir uma orientação durante o choque. De facto, se o período de rotação fosse muito pequeno, as moléculas rodavam depressa, o momento angular seria muito grande e seria necessário um grande momento de forças para deslocar o eixo de rotação da molécula. Além disso, durante o choque, as moléculas realizavam várias rotações e todas as orientações se deveriam considerar igualmente prováveis.

Consideremos dois dipolos μ_a e μ_b a uma distância r e com a orientação da fig. 7.1.2.

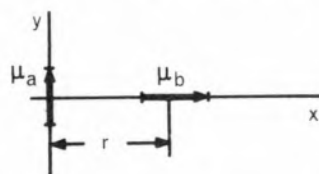


Fig. 7.1.2 — Ilustração da interacção entre dois dipolos

O campo eléctrico produzido por μ_a é:

$$E_a = -\text{grad} \frac{(\vec{\mu}_a \cdot \vec{r})}{r^3}$$

e o módulo do binário exercido por este campo sobre μ_b :

$$|\vec{N}| = |\vec{\mu}_b \times \text{grad} \frac{(\vec{\mu}_a \cdot \vec{r})}{r^3}| = \frac{2\mu_a\mu_b}{r^3}$$

Quando $\mu_a = \mu_b = 1$ Debye = 10^{-18} unidades electrostáticas e a distância entre os centros de gravidade $r = 3 \text{ \AA}$:

$$N = 7.10^{-14} \text{ dine cm}$$

segundo a Dinâmica, é:

$$N = I \frac{d\omega}{dt}$$

o que nos permite calcular o ângulo de que rodaria uma das moléculas durante o tempo de colisão, se o binário fosse independente da orientação e o momento de inércia $I = 10^{-40} \text{ g cm}^2$:

$$\Delta\omega = \frac{N\Delta t}{I} = 7.10^{12}$$

Este valor é tão grande que não pode, de maneira nenhuma, admitir-se que as moléculas não influenciam mutuamente a orientação durante o choque. Pareceu-nos, pois, plausível integrar (7.1.3) sobre a distribuição de Boltzmann:

$$\overline{\varphi(r,t)} = \frac{\iint \varphi(r,\omega_a,\omega_b) e^{-\varphi(r,\omega_a,\omega_b)/kT} d\omega_a d\omega_b}{\iint e^{-\varphi(r,\omega_a,\omega_b)/kT} d\omega_a d\omega_b} \quad (7.1.5)$$

em que ω_a e ω_b designam os ângulos de orientação e $d\omega_a, d\omega_b$ os elementos correspondentes. De (7.1.5) obtém-se

$$\overline{\varphi(r,t)} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{2}{3} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{kTr^6} \quad (7.1.6)$$

Este potencial tem também a forma (7.1.2):

$$\overline{\varphi(r,T)} = 4\varepsilon' \left[\left(\frac{\sigma'}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{r} \right)^6 \right] \quad (7.1.7)$$

em que

$$\log \sigma' = \frac{1}{6} \log \frac{4\varepsilon \sigma^{12}}{k} \frac{1}{\frac{4\varepsilon}{k} \sigma^6 + \frac{2}{3} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{k^2 T}} \quad (7.1.8)$$

$$\frac{\varepsilon'}{k} = \frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{\sigma}{\sigma'} \right)^{12} \quad (7.1.9)$$

O facto de (7.1.6) ter a forma de um potencial de LENNARD-JONES (6-12) apresenta a enorme vantagem de se poderem usar as mesmas tabelas e as mesmas fórmulas para gases polares e não polares, o que simplifica muito o trabalho de programação para os cálculos no computador.

Os resultados numéricos que obtivemos segundo os dois métodos (15) e (18), com dependência ou sem dependência da orientação durante o choque, apresentam diferenças da ordem do erro experimental, com que actualmente se medem fenómenos de transporte.

Pelo facto de não existirem determinações das constantes ε , σ e μ para o modelo (7.1.5), nós usamos as constantes de MASON (18) para calcular os integrais de colisão segundo (7.1.7).

Como notámos atrás, ainda não foi possível calcular as forças de dispersão r^{-6} segundo a Mecânica Quântica para moléculas mais complicadas. Um cálculo segundo a Mecânica clássica foi, no entanto, realizado para o modelo de Drude, que consiste em admitir que uma molécula a é constituída por duas partículas de massa reduzida m_a e cargas eléctricas opostas e_a . As duas partículas estão ligadas por uma força elástica, de modo a constituírem um oscilador harmónico. Este modelo foi usado na teoria da dispersão da luz. Resolvendo as equações de Newton da Dinâmica para o modelo de DRUDE (14), obtém-se como energia de interacção o valor

$$\varphi_{ab}^{(dis)} = -\frac{3}{2} \frac{h\nu_a \nu_b}{\nu_a + \nu_b} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} \quad (7.1.10)$$

em que

$$\alpha_a = \frac{e_a^2}{4\pi^2 m_a \nu_a^2} \quad (7.1.11)$$

é a polarizabilidade e ν a frequência. r_{ab} é a distância entre os centros de gravidade das moléculas a e b .

A expressão (7.1.10) serve de base a um método empírico para determinar as forças entre moléculas diferentes a partir do conhecimento das forças entre as moléculas iguais correspondentes.

Visto $\varphi_{ab}^{(dis)}$, segundo (7.1.10), ser proporcional ao produto das polarizabilidades das partículas que chocam, admite-se que também no caso de as duas partículas obedecerem a potenciais da forma (7.1.2) a interacção entre as duas seja descrita novamente por um potencial (7.1.2), mas com

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (7.1.12)$$

Além disso, admite-se a hipótese plausível de que

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (7.1.13)$$

Note-se, no entanto, que (7.1.2) contém um ramo atractivo e outro repulsivo, e o paralelismo com a expressão (7.1.10) só é válido para o ramo atractivo. Porém, como o ramo repulsivo é relativamente pouco importante em estudos de fenómenos de transporte e de coeficientes de virial, usam-se neste caso as expressões (7.1.12) e (7.1.13).

No caso de nos interessarmos pelas probabilidades de transição dum estado de vibração para outro, originada por um choque, é precisamente o ramo repulsivo essencial. Adiante discutiremos este aspecto.

A interacção entre uma molécula polar p e outra sem dipolo n pode descrever-se por meio do potencial

$$\varphi(r) = 4\varepsilon_{np} \left[\left(\frac{\sigma_{np}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{np}}{r} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_n \mu_p^2}{r^6} \quad (7.1.14)$$

Esta expressão tem também a forma de um potencial de Lennard-Jones

$$\varphi(r) = 4\varepsilon'_{np} \left[\left(\frac{\sigma'_{np}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'_{np}}{r} \right)^6 \right] \quad (7.1.15)$$

em que

$$\sigma'_{np} = \frac{1}{2} (\sigma_n + \sigma_p) \zeta^{-1/6} \quad (7.1.16)$$

$$\varepsilon'_{np} = \sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_p} \zeta^2$$

$$\zeta = 1 + \frac{\alpha_n^*}{4} \mu_p^{*2} \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}}$$

$$\mu_p^* = \frac{\mu_p}{\sqrt{\varepsilon_p \sigma_p^3}} \quad \alpha_n^* = \frac{\alpha_n}{\sigma_n^3}$$

Para simplificar os cálculos, em vez de usarmos estas expressões, fizemos a aproximação de admitir que a componente polar obedecia a um potencial de Lennard-Jones com parâmetros ε' e σ' dados por (7.1.8) e (7.1.9) e usámos as fórmulas de combinação (7.1.12) e (7.1.13).

Acontece que os fenómenos de transporte e o coeficiente de virial dependem das forças intermoleculares e da temperatura através dos integrais de colisão. Estes integrais foram calculados e tabelados para potenciais de LENNARD-JONES (6-12) e também Stockmeyer, mas não para um potencial da forma:

$$\varphi(r) = Ae^{-r/a} \quad (7.1.17)$$

que é particularmente interessante em estudos sobre as probabilidades de transição por choque.

(7.1.17) não possui ramo atractivo, o que não é uma desvantagem, visto ser o ramo repulsivo neste caso essencial.

7.2 — Coeficiente de virial e integrais de colisão

Pelo facto de pretendermos estudar o fenómeno da relaxação por meio das forças intermoleculares e da estrutura das moléculas, procurámos determinar outras propriedades do gás, como seja a equação de estado e os coeficientes de transporte, também em função das forças intermoleculares.

Além de ser mais interessante do ponto de vista físico, é também mais simples calcular o 2.º coeficiente de virial e os integrais de colisão a partir dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones, porque assim poderemos só com 4 tabelas, que são iguais para todos os gases, determinar todas as propriedades que precisamos.

Os valores do 2.º coeficiente de virial e da primeira e segunda derivadas, de que precisamos nas equações (6.25-29), foram obtidos com base em tabelas (14), calculadas em função das constantes ϵ e σ do potencial de LENNARD-JONES (6-12) e da temperatura.

O 2.º coeficiente de virial determina-se a partir das forças intermoleculares por meio da equação de estado

$$pv = RT + B(T)p \quad (6.25)$$

que, por sua vez, é obtida da função de estado Z_N por meio da igualdade

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial v} \right)_T \quad (7.2.1)$$

em que

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int e^{-H(r^N, p^N)/kT} dr^N dp^N \quad (7.2.2)$$

A hamiltoniana é dada por:

$$H(r^N, p^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(r^N) \quad (7.2.3)$$

Nesta expressão $\Phi(r^N)$ é a energia potencial de interacção das moléculas, portanto, função dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones. r^N e p^N representam as coordenadas e momentos das N partículas do sistema, k é a constante de Boltzmann e h a constante de Planck.

No caso de uma mistura binária, obtém-se de (7.12-14) o seguinte valor para o coeficiente de virial:

$$B(T) = B_{11}(T)z_1^2 + 2B_{12}(T)z_1z_2 + B_{22}(T)z_2^2 \quad (7.2.4)$$

em que

$$B_{\alpha\beta}(T) = -\frac{N_A}{2v} \int \int \left[\exp\left(-\frac{\varphi_{\alpha\beta}}{kT}\right) - 1 \right] \cdot d\vec{r}_\alpha d\vec{r}_\beta \quad (7.2.5)$$

N_A é o número de Avogadro, v o volume e $\varphi_{\alpha\beta}$ o potencial de interacção entre as moléculas α e β . $d\vec{r}_\alpha$ e $d\vec{r}_\beta$ são elementos de volume.

O 2.º coeficiente de virial pode também obter-se a partir do teorema do virial, do qual se deduz a equação dos gases perfeitos, se não houver forças intermoleculares e a equação (6.25) se estas não forem desprezáveis.

O teorema do virial afirma que o valor médio da energia cinética das moléculas

$$\frac{1}{2} \overline{\sum m_i v_i^2}$$

é igual ao virial

$$-\frac{1}{2} \overline{\sum (r_i \cdot F_i)}$$

F_i são as forças a que está sujeita uma molécula. Podem ser, portanto, forças intermoleculares ou forças de pressão exercidas pelas paredes do recipiente em que o gás está contido. É assim intuitivo como o 2.º coeficiente de virial se calcula em função das forças entre moléculas.

O 3.º coeficiente de virial $C(T)$ da equação

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots$$

não nos interessa, pois é desprezável no domínio de pressões onde trabalhamos (a menos de uma

atmosfera). Do mesmo modo desprezaremos no capítulo 9 os choques entre três moléculas.

Os coeficientes de transporte, isto é, os coeficientes de difusão, de viscosidade e de condutividade térmica são determinados pela função de distribuição $f_i(r_i, p_i, t)$.

$f_i(r_i, p_i, t) dr_i dp_i$ é o número de moléculas do tipo i no elemento do espaço das fases $dr_i dp_i$. A partir do teorema de Liouville deduz-se que a função de distribuição obedece à equação diferencial e integral de Boltzmann:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{1}{m_i} \left(\vec{p}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}_i} \right) + \left(\vec{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{p}_i} \right) = - \sum_j \iint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\alpha dp_j \quad (7.2.6)$$

Nesta expressão f_j é a função de distribuição das moléculas de tipo j ,

$$g_{ij} = \frac{p_j}{m_j} - \frac{p_i}{m_i} \quad (7.2.7)$$

m_i e m_j são massas das moléculas, b e α são parâmetros que descrevem a colisão (fig. 7.2.1). A equação de Boltzmann exprime que a variação total da função de distribuição das moléculas i é igual à soma das variações provocadas por cada choque de moléculas i entre si e com moléculas j . O membro da esquerda de (7.2.6) é o primeiro termo dum desenvolvimento em série da diferença

$$f_i(r_i + dr_i, p_i + dp_i, t + dt) - f_i(r_i, p_i, t) \quad (7.2.8)$$

O segundo membro de (7.2.6) representa a soma do número de moléculas i que na unidade de tempo chocam de modo a mudarem as suas coordenadas de r_i para $(r_i + dr_i)$ e o seu momento de p_i para $(p_i + dp_i)$.

$f'_i f'_j$ são funções de distribuição depois da colisão e $f_i f_j$ antes. X_i é a resultante das forças actuando sobre uma molécula do tipo i em (r_i, p_i, t) .

A diferença $(f'_i f'_j - f_i f_j)$ depende das forças intermoleculares.

Para determinar f_i a partir de (7.2.6) usa-se um método de perturbações, em que a função de partida é a distribuição de Maxwell f_i^0 , que corresponde ao caso de haver equilíbrio térmico e o segundo membro de (7.2.6) ser, portanto, nulo.

Seja

$$f_i(r_i, p_i, t) = f_i^0(r_i, p_i, t) \Phi_i(r_i, p_i, t) \quad (7.2.9)$$

Φ_i mede o desvio entre a distribuição actual f_i e a distribuição em equilíbrio f_i^0 . Este desvio será tanto maior quanto mais importantes forem as diferenças de temperatura, pressão e concentração no gás; portanto, para calcular a distribuição actual, exprime-se Φ_i como função linear dos gradientes indicados:

$$\Phi_i = - \left(A_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \vec{r}} \right) - \left(B_i : \frac{\partial \vec{v}_0}{\partial \vec{r}} \right) + n \sum_j \left(C_i^{(j)} d_j \right) \quad (7.2.10)$$

em que

$$d_i = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{n_i}{n} \right) + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{n_i m_i}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial \vec{r}} - \left(\frac{n_i m_i}{p \rho} \right) \cdot \left[\frac{\rho}{m_i} \vec{X}_i - \sum_j n_j \vec{X}_j \right] \quad (7.2.11)$$

$A_i, B_i, C_i^{(j)}$ são tensores, e

$$n = \sum n_i \quad n_i = \int f_i d\vec{p}_i$$

Designamos por

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} = \vec{r}_i$$

a velocidade duma molécula do tipo i em relação a um sistema de coordenadas fixo no espaço. Se for n_i o número de moléculas i na unidade de volume, definimos a velocidade média como

$$\overline{\vec{v}_i}(\vec{r}, t) = \frac{1}{m_i n_i} \int \vec{v}_i f_i(\vec{r}_i, p_i, t) d\vec{p}_i$$

A velocidade média total, referente a todas as moléculas de todos os tipos na unidade de volume é definida por:

$$\vec{v}_0(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_j n_j m_j \vec{v}_j$$

em que $\rho(r, t)$ é a densidade total de gás no ponto considerado:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j n_j m_j$$

A velocidade v_o também se designa por densidade de fluxo. A velocidade peculiar de uma molécula do tipo i é definida como a velocidade da molécula em relação a um sistema de coordenadas que se movem com a velocidade de fluxo \vec{v}_o :

$$\vec{V}_j(v_j, r, t) = \vec{v}_j - \vec{v}_o$$

Nas expressões (7.2.10) e (7.2.11) p é a pressão e \vec{p}_i são os momentos $m_i \vec{r}$.

Conhecidos os tensores A , B e C em função das forças intermoleculares e da temperatura, é possível calcular os coeficientes de transporte, pois estes são determinados pela função de distribuição f_i .

O coeficiente de difusão é proporcional ao fluxo de massa:

$$\psi_j = m_j \int f_j \vec{V}_j dV_j \quad (7.2.12)$$

dV_j é um elemento do espaço onde \vec{V}_j é definido. O coeficiente de viscosidade mede o fluxo de momento:

$$P_j = n_j m_j \int f_j \vec{V}_j : \vec{V}_j dV_j \quad (7.2.13)$$

em que $V_j : V_j$ é um produto tensorial e P_j o tensor da pressão.

O coeficiente de condutibilidade térmica mede o fluxo de energia cinética:

$$\psi'_j = \frac{1}{2} m_j \int V_j^2 \vec{V}_j f_j dV_j \quad (7.2.14)$$

Conhecido f_j ficam, portanto, determinados os coeficientes de transporte.

No caso da viscosidade de gases puros obtém-se a expressão:

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (7.2.15)$$

em que σ é o parâmetro do potencial de Lennard-Jones e $\Omega^{(i,s)*}(T^*)$ é um integral de colisão, que foi tabelado (14) e tem a expressão

$$\Omega^{(i,s)*}(T^*) = \frac{2}{(s+1)!(T^*)^{s+2}} \cdot \int_0^\infty e^{-s^*/T^*} g^{*2s+3} Q^{(i)*}(g^*) dg^* \quad (7.2.16)$$

em que

$$Q^{(i)*}(g^*) = \frac{2}{\left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^i}{1+i}\right]} \cdot \int_0^\infty (1 - \cos^i \chi) b^* db^* \quad (7.2.17)$$

e

$$\chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{r_m^*}^\infty \frac{dr^*/r^{*2}}{\sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\varphi^*(r^*)}{g^{*2}}}} \quad (7.2.18)$$

Nas expressões (7.2.16-18) usamos as seguintes designações

$$r^* = \frac{r}{\sigma}$$

para a distância intermolecular reduzida

$$b^* = \frac{b}{\sigma}$$

para o parâmetro de colisão reduzido (fig. 7.2.1)

$$\varphi^* = \frac{\varphi}{\varepsilon}$$

para o potencial intermolecular reduzido

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$$

para a temperatura reduzida

$$g^{*2} = \frac{1}{2} \mu g^2 / \varepsilon$$

para a energia cinética relativa reduzida

ε e σ são parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

$r_m/\sigma = r_m^*$ é a distância mínima entre as duas partículas que colidem, em dimensões reduzidas. A viscosidade de um gás constituído por esferas rígidas é dada pela expressão (7.2.15), em que $\Omega^{(2,2)*} = 1$ e σ é o diâmetro das esferas.

Consideraremos adiante como o diâmetro de uma molécula o diâmetro de uma esfera rígida com a mesma viscosidade. Se o potencial intermolecular for o de Lennard-Jones, o diâmetro da esfera equivalente à temperatura T será

$$\sigma_{\text{esf}} = \sigma [\Omega^{(2,2)*}(T^*)]^{1/2} \quad (7.2.19)$$

$\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ varia entre 2,785 para $T^* = 0,3$ e 0,4811 para $T^* = 400$.

No caso de choques entre duas moléculas diferentes, definimos como diâmetro de colisão da esfera rígida correspondente:

$$\sigma_{\text{esf}} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \left[\Omega^{(2,2)*}(T_{12}^*) \right]^{1/2} \quad (7.2.20)$$

em que

$$T_{12}^* = \frac{Tk}{\varepsilon_{12}} \quad \text{e} \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

Como vimos atrás, estas leis de formação dos parâmetros ε_{12} e σ_{12} do potencial de Lennard-Jones podem usar-se se os gases 1 e 2 obedecerem também a este potencial. Se um dos gases for polar, usaremos as definições atrás indicadas para ε' e σ' (7.1.8), (7.1.9). Do mesmo modo procederemos se os dois gases forem polares.

Escolhemos a viscosidade, e não o coeficiente de difusão, para estabelecer a comparação entre uma esfera rígida e uma molécula poliatômica, porque numa onda de compressões é o tensor de pressão que desempenha o papel principal, e não a difusão. De facto, no domínio de frequências e de amplitudes onde trabalhamos, não há «desmisturação» (5) das duas componentes de uma mistura binária de gases onde se propaga o som. Esta «desmisturação» poderia ter lugar por difusão térmica entre as zonas de compressão, mais quentes, e as de dilatação, mais frias, noutra domínio de frequências e de amplitude de onda.

Os diâmetros equivalentes definidos com base na

viscosidade e com base na condutibilidade térmica são iguais, desde que se tome em consideração a contribuição da difusão de energia de vibração e rotação das moléculas poliatômicas (15), (16), (17).

7.3 — Coordenadas normais de vibração

Os átomos de uma molécula poliatômica executam movimentos de vibração em torno das suas posições de equilíbrio. A energia total de vibração é a soma da energia cinética

$$2T = \sum m_i \dot{\hat{x}}_i^2 \quad (7.3.1)$$

e da energia potencial

$$2V = \sum D_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (7.3.2)$$

em que \hat{x}_i representa uma das $3N$ componentes cartesianas dos vectores que unem a posição actual das átomos com a posição de equilíbrio. m_i é a massa associada à coordenada \hat{x}_i e D_{ij} é a constante elástica associada às coordenadas \hat{x}_i e \hat{x}_j . Usamos o acento circunflexo para distinguir das coordenadas cartesianas (x , y , z).

A energia cinética e potencial são formas quadráticas em \hat{x}_i e \hat{x}_i respectivamente, com eixos principais diferentes. Se definirmos as coordenadas cartesianas reduzidas pela expressão:

$$\hat{\xi}_i = \sqrt{m_i} \hat{x}_i \quad (7.3.3)$$

então a energia cinética transforma-se numa soma de quadrados e torna-se possível reduzir simultaneamente a energia cinética e potencial aos eixos principais, visto que todos os sistemas de eixos ortogonais são eixos principais da energia cinética.

Pretendemos determinar a matriz que transforma as coordenadas $\hat{\xi}_i$ nas coordenadas normais de vibração q_j , em função das quais a energia cinética e potencial se reduzem simultaneamente a somas de quadrados.

O número de graus de liberdade de vibração numa molécula com N átomos é $(3N-6)$ ou $(3N-5)$, conforme os átomos tiverem uma disposição não linear ou linear, respectivamente. Os graus de liberdade podem ser definidos pelas $3N-6$ (ou $3N-5$) variações de ângulos e distâncias entre átomos, a que

chamaremos coordenadas internas S_t . Estas estão relacionadas com as coordenadas cartesianas por uma matriz B , tal que:

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \hat{x}_i \quad t = 1, 2, \dots, 3N-6 \quad (7.3.4)$$

Os coeficientes B_{ti} são determinados pela geometria da molécula.

O momento conjugado com $\hat{\xi}_i$ é, segundo (7.3.3),

$$p_i = - \frac{\partial T}{\partial \dot{\hat{\xi}}_i} = \hat{\xi}_i \quad (7.3.5)$$

de modo que a energia cinética em termos destes momentos tem a forma

$$2T = \sum p_i^2 \quad (7.3.6)$$

Segundo (7.3.4) e (7.3.3), as coordenadas internas estão relacionadas com as coordenadas cartesianas reduzidas pela expressão:

$$S_t = \sum_i \left(B_{ti} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \right) \hat{\xi}_i \quad (7.3.7)$$

Admitamos que T está expresso em função das velocidades de variação das coordenadas internas \dot{S}_t . Usando as regras de derivação parcial, será:

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{\hat{\xi}}_i} = \sum_t \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{\hat{\xi}}_i} \quad (7.3.8)$$

Mas $\frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} = P_t$ é o momento conjugado de S_t , e, segundo (7.3.7):

$$\frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{\hat{\xi}}_i} = \frac{\partial S_t}{\partial \hat{\xi}_i} = B_{ti} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (7.3.9)$$

portanto,

$$p_i = \sum_t P_t B_{ti} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (7.3.10)$$

Substituindo (7.3.10) em (7.3.6), obtém-se

$$2T = \sum_{it'} P_t B_{ti} \frac{1}{\sqrt{m_i}} P_{t'} B_{t'i} \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (7.3.11)$$

Designamos por $G_{tt'}$ a soma

$$G_{tt'} = \sum_i B_{ti} B_{t'i} \frac{1}{m_i} \quad (7.3.12)$$

$G_{tt'}$, constitui uma matriz, em termos da qual a energia cinética se pode escrever

$$2T = P'GP \quad (7.3.13)$$

P' é a matriz transposta de P e esta é a matriz (com uma coluna) dos momentos P_t . Se

$$|G| \neq 0$$

$|G|^{-1}$ existe.

Segundo a equação de Hamilton,

$$\dot{S}_t = \frac{\partial T}{\partial P_t} \quad (7.3.14)$$

portanto, segundo (7.3.13):

$$\dot{S} = GP \quad (7.3.15)$$

Esta igualdade pode resolver-se em ordem a P :

$$P = G^{-1} \dot{S} \quad (7.3.16)$$

Substituindo (7.3.16) na expressão da energia cinética (7.3.13), obtém-se:

$$2T = \dot{S}' G^{-1} \dot{S} \quad (7.3.17)$$

Normalmente a energia cinética é expressa primeiro em coordenadas cartesianas, pois os coeficientes da forma quadrática, as massas dos átomos, são conhecidos. Pelo contrário, a energia potencial é inicialmente expressa nas coordenadas internas S_t :

$$2V = S'FS \quad (7.3.18)$$

pois a matriz F representa os coeficientes elásticos de deformação de ângulos e distâncias entre átomos. Estes coeficientes são quase iguais em todas as moléculas e só dependem da natureza e do tipo de ligação entre os átomos que definem os ângulos ou distâncias consideradas.

Existem vários modelos para exprimir a energia potencial em função das posições relativas dos átomos. Um dos modelos mais frequentes consiste em usar as variações das distâncias entre todos os pares de átomos como coordenadas internas.

Noutro modelo usam-se as variações das distâncias entre os pares de átomos ligados quimicamente, a variação do ângulo entre duas ligações químicas convergentes num átomo, ou o ângulo de rotação dum conjunto de átomos em torno de uma ligação química que o separa de outro conjunto de átomos.

Nós usaremos este segundo modelo, que tem a vantagem de utilizar como coeficientes elásticos grandezas com um significado mais intuitivo e susceptíveis de ser generalizadas a novas moléculas quando já foram determinadas para as mesmas ligações químicas de outras moléculas.

As coordenadas normais (matriz coluna q) estão relacionadas linearmente com as coordenadas internas S

$$S = Lq \quad (7.3.19)$$

em que a matriz L deve ser escolhida de modo que as energias potencial e cinética se exprimam como somas de quadrados em q e \dot{q} , respectivamente. As relações entre os diversos tipos de coordenadas podem sempre supor-se lineares, se os deslocamentos dos átomos do equilíbrio forem suficientemente pequenos.

Substituindo (7.3.19) em (7.3.17) e (7.3.18), obtém-se:

$$2V = q' L' F L q = q' \Lambda q \quad (7.3.20)$$

$$2T = \dot{q}' L' G^{-1} L \dot{q} = \dot{q}' E \dot{q} \quad (7.3.21)$$

em que E é a matriz unidade e Λ uma matriz diagonal de elementos $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$. A variável ν_k representa a frequência de vibração do modo k . Segundo (7.3.20) e (7.3.21), será então:

$$L' F L = \Lambda$$

$$L' G^{-1} L = E \quad (7.3.22)$$

ou, resolvendo a segunda equação em ordem a $L' = L^{-1} G$ e substituindo na primeira, depois multiplicando por L à esquerda:

$$G F L = L \Lambda \quad (7.3.23)$$

Esta expressão representa um sistema de equações lineares, que permitem determinar L , a menos de um factor multiplicativo, que se poderá obter de (7.3.22).

A equação (7.3.4) escrita em notação matricial tem a forma:

$$S = B \hat{x} \quad (7.3.24)$$

A matriz B^{-1} permite-nos calcular \hat{x} em função de S :

$$\hat{x} = B^{-1} S$$

e, segundo (7.3.19),

$$\hat{x} = B^{-1} L q \quad (7.3.25)$$

Obtivemos assim as coordenadas cartesianas em função das coordenadas normais de vibração, como pretendíamos.

A resolução deste problema fica consideravelmente simplificada, se, em lugar de usarmos as coordenadas internas S , usarmos certas combinações lineares destas:

$$R = C S$$

em que C é uma matriz ortonormada, que deve ser escolhida de modo que as coordenadas R , chamadas coordenadas simétricas, se transformem de determinada maneira, quando a molécula é sujeita a uma operação do grupo de simetria a que pertence.

Se o modo de vibração for não degenerado, a coordenada simétrica R_i correspondente só pode ser simétrica ou anti-simétrica em relação a todas as operações de simetria do grupo. Se existir degenerescência, então R_j transforma-se noutra coordenada R_t da mesma espécie quando se aplica qualquer operação de simetria do grupo.

Quando as energias cinética e potencial (7.3.17) (7.3.18) estão expressas em função das coordenadas simétricas, a equação secular correspondente a (7.3.23):

$$| G F - \lambda_k E | = 0 \quad (7.3.26)$$

é um determinante em que os elementos não diagonais são todos nulos, excepto os elementos que fazem parte de certos menores. Estes menores têm a propriedade de o seu produto ser igual ao determinante. No caso de existirem 4 espécies de simetria, o determinante (7.3.26) poderia, por exemplo, ter a forma:

$$\begin{vmatrix} \text{---} & & & & \\ & \text{---} & & & \\ & & \text{---} & & \\ & & & \text{---} & \\ & & & & \text{---} \end{vmatrix} = 0$$

em que os quadrados tracejados representam os menores referidos.

Pelo facto de os grupos de simetria, das coordenadas de simetria e das matrizes G e F já terem sido determinados a propósito de problemas de espectroscopia, foi só necessário determinar a matriz $B^{-1}L$ em (7.3.25) para calcular as forças intermoleculares a que nos referiremos no próximo capítulo.

Esta matriz $B^{-1}L$ não tinha sido determinada na solução de problemas espectroscópicos, pois nestes interessam essencialmente as frequências, ou seja, a matriz Λ , e esta pode calcular-se independentemente de L. A determinação de Λ corresponde à solução da equação secular (7.3.26).

7.4—Forças intermoleculares dependentes das coordenadas normais de vibração

Para calcular a probabilidade de transição dum estado de vibração para outro duma molécula que choca com outra, torna-se necessário considerar a equação de Schrödinger. Resolvendo esta equação, determinamos as ondas produzidas por uma onda inicial plana, que atravessa um centro de perturbação. O quociente dos quadrados das amplitudes duma das ondas dispersas e da onda incidente é proporcional à probabilidade que seja produzida a onda dispersa considerada.

Nós estamos particularmente interessados nos choques inelásticos entre duas moléculas, em que há conversão de energia de translação em energia de vibração. A cada variação dum número quântico de vibração faremos corresponder uma onda dispersa inelásticamente.

Se substituirmos na equação de Schrödinger o potencial de Lennard-Jones, não obtemos nenhuma probabilidade de transição, visto que este potencial não depende das variáveis que definem o estado de vibração, das coordenadas normais.

TANCZOS (11) criou um modelo de forças intermoleculares que dependem das coordenadas normais, com a forma:

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left[-\frac{r}{a} - \frac{1}{a} \sum_i^{3N} \sum_s^{3N-6} a_{is} \frac{q_s}{\mu_s^{1/2}} \right] \quad (7.4.1)$$

em que r é a distância entre os centros de gravidade das moléculas que colidem e (a_{is}) uma

matriz ortonormada, que transforma as coordenadas normais não reduzidas Q_s nas componentes cartesianas \hat{x}_i dos vectores que descrevem o deslocamento do equilíbrio de cada átomo:

$$\hat{x}_i = \sum_s a_{is} Q_s \quad (7.4.2)$$

(a_{is}) transforma do mesmo modo as coordenadas normais q_s nas coordenadas cartesianas reduzidas $\hat{\xi}_i$:

$$\hat{\xi}_i = \sum_s a_{is} q_s \quad (7.4.3)$$

Existem as seguintes relações entre \hat{x}_i e $\hat{\xi}_i$:

$$\sqrt{m_i} \hat{x}_i = \hat{\xi}_i \quad (7.4.4)$$

u em que m_i é a massa associada à coordenada \hat{x}_i . Substituindo (7.4.2) na expressão da energia cinética (7.3.1), resulta:

$$2T = \sum_{i,s} m_i a_{is}^2 \dot{Q}_s^2 = \sum_s \mu_s \dot{Q}_s^2 \quad (7.4.5)$$

pois (a_{is}) é ortonormado. μ_s é a massa reduzida associada à oscilação normal s , definida como o coeficiente de $1/2 \dot{Q}_s^2$ na expressão da energia cinética. Portanto, segundo (7.4.5):

$$\mu_s = \sum_i m_i a_{is}^2 \quad (7.4.6)$$

e

$$Q_s = \mu_s^{-1/2} q_s \quad (7.4.7)$$

Se na expressão (7.4.2) substituirmos Q_s pelo seu valor dado por (7.4.7), obtemos:

$$\hat{x}_i = \sum_s a_{is} \mu_s^{-1/2} q_s$$

A expressão (7.4.1) pode, portanto, escrever-se

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left[-\frac{r}{a} - \frac{1}{a} \sum_i^{3N} \hat{x}_i \right] \quad (7.4.8)$$

Esta forma da função potencial contém a soma das componentes \hat{x}_i , o que é incorrecto, visto $\sum \hat{x}_i$ possuir um valor dependente do sistema de coordenadas usadas. Além disso, $\sum \hat{x}_i = 0$ quando os átomos que oscilam têm a mesma massa, pois o centro de gravidade da molécula permanece imóvel.

Na molécula de metano, por exemplo, há modos de vibração em que só os átomos de hidrogénio se movem, portanto, segundo (7.4.8), não deveríamos obter uma probabilidade de transição dum estado quântico para outro. No entanto, para este caso precisamente, obteve Tanczos uma probabilidade de transição positiva, pois numa determinada altura do raciocínio substituiu o quadrado de uma soma por uma soma de quadrados. Segundo (7.4.2) e (7.4.4),

$$x_i = \sum_s \frac{a_{is} q_s}{\sqrt{m_i}} \quad (7.4.9)$$

portanto,

$$\sum_i \hat{x}_i = \sum_{is} \frac{a_{is} q_s}{\sqrt{m_i}} \quad (7.4.10)$$

Tanczos substituiu

$$\left(\sum_i \frac{a_{is}}{\sqrt{m_i}} \right)^2 \quad \text{por} \quad \sum_i \frac{a_{is}^2}{m_i} \quad (7.4.11)$$

Σ' representa a soma sobre as coordenadas \hat{x}_i dos átomos que existem à superfície da molécula. Embora esta forma de proceder seja plausível numa determinação de ordens de grandeza, nós procuramos desenvolver um outro modelo para a dependência do potencial intermolecular das coordenadas normais de vibração, com base num cálculo de DE BOER (20) das forças de valência entre duas moléculas de hidrogénio. De Boer determinou por meio da Mecânica Quântica que as forças de valência poderiam ter a forma

$$\varphi = B \sum_{i,j} e^{-r_{ij}/a} \quad (7.4.12)$$

em que a e B são constantes e r_{ij} é a distância entre o átomo i de uma molécula e o átomo j de outra molécula (fig. 7.4.1).

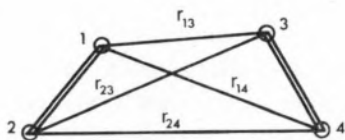


Fig. 7.4.1 — Ilustração do modelo de De Boer

Nós considerámos que as forças de repulsão são muito aproximadamente iguais às forças de valência (cap. 7.1) e usámos uma expressão da forma (7.4.12) para todas as moléculas poliatómicas. A posição de cada átomo i duma molécula seja definida por um vector ρ_i , que une o centro de gravidade da molécula com o núcleo do átomo i (fig. 7.4.2).

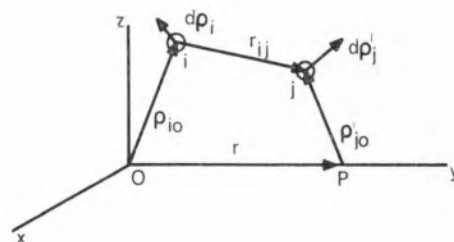


Fig. 7.4.2 — Descrição dos vectores que definem as distâncias entre os átomos de uma molécula e os átomos da outra. A origem das coordenadas seja o centro de gravidade de uma das moléculas.

As forças intermoleculares terão então um potencial da forma:

$$\varphi = \sum_{i,j} B \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (7.4.13)$$

que pode ser escrito em função das coordenadas normais reduzidas de vibração q_s :

$$\begin{aligned} \varphi &= \sum B \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right) = \\ &= B \exp\left(-\frac{r}{a} - \sum_s \frac{A_s q_s}{a} - \sum_t \frac{A'_t q'_t}{a}\right) \end{aligned} \quad (7.4.14)$$

em que A'_t, q'_t se referem a uma das moléculas e A_s, q_s à outra.

De acordo com a fig. 7.4.2, representemos por \vec{d}_{ρ_i} o deslocamento do átomo i da sua posição de equilíbrio. Então podemos escrever (7.4.9) em forma vectorial

$$\vec{d}_{\rho_i} = \sum_s \vec{c}_{is} dq_s \quad (7.4.15)$$

em que \vec{c}_{is} se obtém imediatamente da matriz $\left(\frac{a_{is}}{\sqrt{m_i}}\right)$.

A derivada logarítmica de (7.4.14) em relação a q_s permite-nos chegar a uma expressão para A_s :

$$-\frac{A_s}{a} = \frac{1}{\sum_{i,j} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right)} \sum_{i,j} \left(-\frac{1}{a} \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_s}\right) \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (7.4.16)$$

\vec{r}_{ij} pode exprimir-se em função de q_s por meio de (7.4.15):

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r} - \vec{\rho}_i + \vec{\rho}'_j \quad (7.4.17)$$

donde se tira:

$$2\vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial q_s} = 2\vec{r}_{ij} \cdot \left(-\frac{\partial \vec{\rho}_i}{\partial q_s}\right) = -2(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{c}_{is}) \quad (7.4.18)$$

e, portanto:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial q_s} = \frac{1}{r_{ij}} \left(\vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial q_s}\right) = -\frac{1}{r_{ij}} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{c}_{is}) \quad (7.4.19)$$

Substituindo este valor em (7.4.16), obtém-se:

$$A_s = -\frac{1}{\sum_{i,j} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right)} \sum_{i,j} \left[\frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{c}_{is})}{r_{ij}}\right] \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (7.4.20)$$

Calculámos no caso do metano os parâmetros A_s para diversas orientações da molécula e tomámos o valor quadrático médio. Este procedimento é justificado pelo facto de A_s só aparecer ao quadrado ou elevado à quarta potência nas expressões para as probabilidades de transição, e ainda porque a orientação de moléculas não polares permanece aproximadamente constante durante um choque. Para as moléculas polares mostramos que a orientação variava.

Como o valor quadrático médio $\overline{A_s^2}$ de A_s varia pouco com a distância entre os centros de gravidade das moléculas, fizemos a aproximação de reduzir uma das moléculas a um ponto P, ao determinar os parâmetros A_s para a outra.

O cálculo dos coeficientes A_s é muito trabalhoso, por isso procurámos transformar a expressão (7.4.21) de modo a chegar a uma função de c_{is} mais simples e, eventualmente, já determinada em trabalhos anteriores.

Designando por r_i a distância do átomo i ao centro de gravidade da segunda molécula, podemos fazer a aproximação de escrever (7.4.20) da seguinte forma:

$$A_s = -\frac{1}{\sum \exp\left(-\frac{r_i}{a}\right)} \sum \frac{(\vec{r}_i \cdot \vec{c}_{is})}{r_i} \exp\left(-\frac{r_i}{a}\right) \quad (7.4.21)$$

O parâmetro a é muito pequeno em relação às distâncias entre as moléculas, pois as forças de repulsão diminuem rapidamente quando as moléculas se afastam; portanto, para cada orientação das moléculas só um dos somandos

$$\frac{\exp\left(-\frac{r_i}{a}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{r_j}{a}\right)} \simeq 1 \quad (7.4.22)$$

possui um valor considerável. Segundo (7.4.21), será então

$$A_s = -c_{is} \cos \Theta_{is} \quad (7.4.23)$$

em que Θ_{is} é o ângulo entre \vec{r}_i e \vec{c}_{is} . Tomando agora o valor quadrático médio de A_s e notando que, em média, no espaço a 3 dimensões, é

$$\overline{\cos^2 \Theta_{is}} = \frac{1}{3} \quad (7.4.24)$$

obtém-se, segundo (7.4.9) e (7.4.15):

$$\overline{A_s^2} = \sum'_i \frac{c_{is}^2}{3n_1} = \frac{1}{3n_1} \sum'_i \frac{a_{is}^2}{m_i} \quad (7.4.25)$$

em que n_1 é o número de átomos à superfície da molécula. O símbolo \sum' significa uma soma em relação aos átomos da superfície da molécula. No capítulo 7.3 referimo-nos à possibilidade de analisar o movimento oscilatório dos átomos em termos das coordenadas normais de vibração. Pelo facto de estas coordenadas reduzirem a energia total da molécula a uma soma de quadrados, resulta, segundo as equações de Hamilton, que cada coordenada normal q_k (7.3.25) varia sinusoidalmente com uma frequência que é precisamente ν_k . Esta frequência está relacionada com as raízes λ_k da equação secular (7.3.26) pela expressão

$$\lambda_k = 4\pi\nu_k^2$$

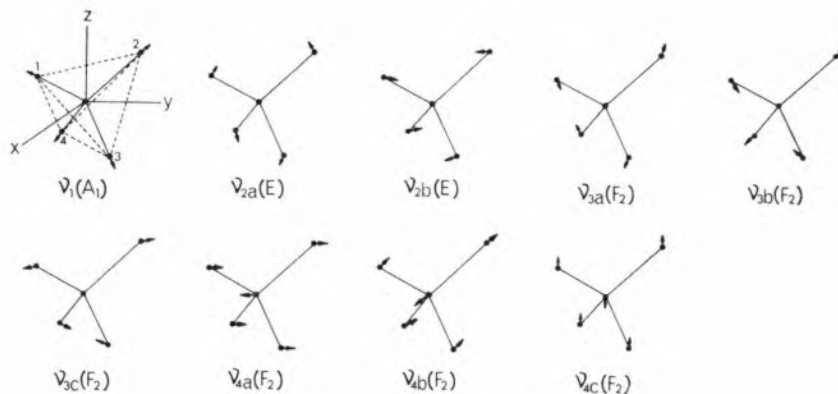


Fig. 7.4.3 — Vibrações normais do metano

De acordo com (7.3.25), é possível exprimir os deslocamentos de todos os átomos da molécula das respectivas posições de equilíbrio em função das coordenadas normais de vibração.

Podemos interpretar a relação (7.3.25) como uma transformação de vectores dum espaço a $3N-6$ dimensões, o espaço das coordenadas normais q no caso de uma molécula não plana, num espaço a $3N$ dimensões, referente aos deslocamentos cartesianos \hat{x} . A cada coordenada normal q_k corresponde um vector no espaço de $3N$ dimensões, isto é, uma colecção de deslocamentos \hat{x}_1 . Na fig. 7.4.3 representamos os deslocamentos correspondentes para o metano.

O metano tem uma simetria correspondente ao grupo T_d . Este grupo é composto de 5 espécies de simetria designadas por A_1 , A_2 , E, F_1 e F_2 .

À frequência ν_1 (fig. 7.4.3) está associada uma coordenada normal q_1 , que define os deslocamentos dos átomos indicados na figura. Estes deslocamentos, no seu conjunto, comportam-se em relação aos elementos de simetria (eixos, planos e pontos) do metano, de acordo com a espécie A_1 .

As coordenadas normais q_{2a} e q_{2b} correspondem à espécie E e são, por isso, degeneradas, com a frequência ν_2 . As frequências ν_3 e ν_4 são triplamente degeneradas e correspondem a espécie F_2 .

Não nos é conhecido algum trabalho em que tenha sido publicada a matriz que transforma as coordenadas normais em coordenadas cartesianas para as moléculas que nos interessam. No entanto, no caso do metano, etileno e etano, a simetria da molécula é suficientemente grande para tornar possível calcular uma parte da matriz referida, a partir das direcções de deslocamento dos átomos respeitantes a cada coordenada normal. Estas direc-

ções foram obtidas através de considerações de simetria e encontram-se publicadas (38).

Designemos os átomos pelos números indicados na fig. 7.4.3. No caso da frequência ν_1 , os deslocamentos dos átomos são proporcionais aos vectores, cujas componentes se indicam:

$$\begin{aligned} x_1 = -y_1 = z_1 = -x_2 = y_2 = z_2 = x_3 = y_3 = \\ = -z_3 = -x_4 = -y_4 = -z_4 = 1 \\ x_5 = y_5 = z_5 = 0 \end{aligned} \quad (7.4.26)$$

As coordenadas cartesianas reduzidas, serão, segundo (7.4.4.):

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_1 = -\eta_1 = \zeta_1 = -\zeta_2 = \eta_2 = \zeta_2 = -\zeta_3 = -\eta_3 = \\ = \zeta_3 = -\zeta_4 = -\eta_4 = -\zeta_4 = \sqrt{m_H} \\ \hat{\xi}_5 = \eta_5 = \zeta_5 = 0 \end{aligned} \quad (7.4.27)$$

em que designamos por m_H a massa do átomo de hidrogénio.

As 15 componentes $\hat{\xi}_i$ indicadas em (7.4.27)

$$\hat{\xi}_1 = \zeta_1, \hat{\xi}_2 = \eta_1, \hat{\xi}_3 = \zeta_1, \hat{\xi}_4 = \zeta_2, \dots$$

são proporcionais aos elementos da primeira coluna da matriz (a_{is}) , que transforma as coordenadas normais q_s nas coordenadas cartesianas reduzidas $\hat{\xi}_i$ (eq. 7.4.3). Esta matriz é ortonormada, como indicámos anteriormente; portanto, os elementos da primeira coluna podem ser obtidos simplesmente normando o vector de 15 componentes dado por (7.4.27):

$$\sum \hat{\xi}_i^2 = 12m_H$$

A primeira coluna de (a_{is}) será, portanto:

$$\begin{aligned} a_{11} = -a_{21} = a_{31} = -a_{41} = a_{51} = a_{61} = -a_{71} = \\ = -a_{81} = a_{91} = -a_{10,1} = -a_{11,1} = -a_{12,1} = \frac{1}{\sqrt{12}} \\ a_{13,1} = a_{14,1} = a_{15,1} = 0 \end{aligned}$$

Para calcular agora o coeficiente (7.4.25) basta-nos considerar na soma Σ' os átomos de hidrogénio, visto que o átomo de carbono não está à superfície da molécula. Portanto, será:

$$\overline{A}_1^2 = \frac{1}{3n_1} \sum_i' \frac{a_{is}^2}{m_i} = \frac{1}{12m_H} \quad (7.4.28)$$

pois $n_1 = 4$ e $m_i = m_H$ quando $a_{is} \neq 0$. Quando os átomos da superfície são todos iguais, podemos fazer a transformação:

$$\sum_i' \frac{a_{is}^2}{m_i} = \frac{1}{m_i} \sum_i' a_{is}^2 \quad (7.4.29)$$

No caso da frequência ν_1 , verifica-se que

$$\sum_i' a_{is}^2 = 1$$

como acabamos de ver. O mesmo acontece em qualquer molécula poliatômica em que só os átomos da superfície se movem e estes possuem todos a mesma massa.

Podemos aplicar imediatamente este resultado às frequências ν_{2a} e ν_{3a} do metano:

$$\overline{A}_{2a}^2 = \overline{A}_{3a}^2 = \frac{1}{12m_H} \quad (7.4.30)$$

Consideremos agora a frequência ν_4 . As componentes cartesianas dos vectores que representam os deslocamentos dos átomos do equilíbrio, no caso do modo ν_{4a} , são:

$$x_i = z_i = 0 \quad i = 1, \dots, 5 \quad y_j = 1 \quad j = 1, \dots, 4$$

$$y_5 = -\frac{4m_H}{m_C} \quad (7.4.31)$$

A componente y_5 obtém-se impondo a condição de o centro de gravidade da molécula não se deslocar. As coordenadas cartesianas reduzidas correspondentes ao modo ν_{4a} são, portanto,

$$\eta_j = \sqrt{m_H} \quad j = 1, \dots, 4 \quad \eta_5 = -\frac{4m_H}{\sqrt{m_C}}$$

$$\xi_i = \zeta_i = 0 \quad i = 1, \dots, 5 \quad (7.4.32)$$

e

$$\Sigma \hat{\zeta}_i^2 = 4m_H + \frac{16m_H^2}{m_C}$$

O coeficiente (7.4.25) será, portanto:

$$\overline{A}_{4a}^2 = \frac{1}{3n_1} \sum_i' \frac{a_{is}^2}{m_i} = \frac{1}{12m_H} \frac{1}{m_H + \frac{4m_H^2}{m_C}} \quad (7.4.33)$$

Para justificar a aproximação que consiste em utilizar a expressão (7.4.25) em lugar de (7.4.20) nós calculamos os coeficientes \overline{A}^2 segundo as duas fórmulas para o metano (tabela 7.4.1).

Tanczos e Stretton calcularam a matriz (a_{is}) resolvendo o sistema de equações (7.3.23) com certas aproximações simplificativas. A partir dos valores da soma $\sum_i' a_{is}^2 m_i^{-1}$ que estes autores publicaram, nós calculámos os valores de \overline{A}^2 apresentados na 3.^a e 4.^a linhas da tabela 7.4.1.

Tabela 7.4.1

Valores da frequência, degenerescência e do parâmetro A^t para o metano

	Modo 1	Modo 2	Modo 3	Modo 4
$\overline{A}^2 \cdot 10^{-22}$ (eq.7.4.20)	3,46	4,28	3,76	3,39
$\overline{A}^2 \cdot 10^{-22}$ (eq.7.4.25)	5,02	5,02	5,02	3,76
$\overline{A}^2 \cdot 10^{-22}$ (Tanczos)	—	4,96	—	4,25
$\overline{A}^2 \cdot 10^{-22}$ (Stretton)	4,96	4,96	4,96	4,184
ν (cm ⁻¹)	2915	1534	3019	1306
Degenerescência	1	2	3	3
Espécie de simetria	A ₁	E	F ₂	F ₂

Verificamos que os valores obtidos por nós para (7.4.25), segundo o método indicado, são aproximadamente iguais aos valores calculados resolvendo o sistema (7.3.23), como fizeram Tanczos e Stretton. Evitar a solução do sistema de equações lineares quando as considerações sobre simetria o permitem simplifica notavelmente o cálculo,

como vemos, e não introduz um erro muito maior do que as aproximações usadas na solução do sistema (7.3.23).

Considerando que este trabalho é uma primeira tentativa de criar um modelo para calcular a dispersão da velocidade do som em misturas

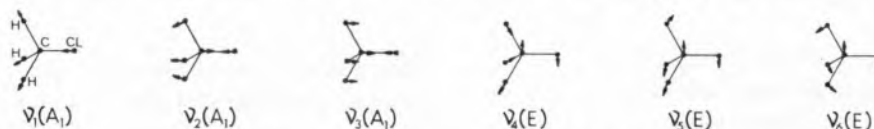


Fig. 7.4.4 — Vibrações normais do cloreto de metilo

gasosas em função da relaxação da energia de vibração, pareceu-nos plausível usar a aproximação dada por (7.4.25), em lugar da expressão mais exacta mas mais trabalhosa (7.4.20).

Uma variação de \bar{A}^2 provoca um deslocamento do degraú da curva de dispersão para a esquerda ou para a direita. Pelo facto de a velocidade do som variar na zona de dispersão duma maneira aproximadamente logarítmica com o quociente frequência/pressão (veja-se a fig. 11.4.4, por exemplo), resulta que a posição do degraú é pouco sensível a variações de \bar{A}^2 , o que confirma a aproximação de usar (7.4.25) em lugar de (7.4.20).

Só depois de estudar em que medida outros factores possam ter influência no acordo ou desacordo entre a teoria e a experiência se justificaria calcular (7.4.20) para moléculas mais complicadas. Para as outras moléculas consideradas neste trabalho usaremos, portanto, a expressão (7.4.20).

Tabela 7.4.2

Frequência, degenerescência, espécies de simetria e valores do parâmetro \bar{A}^2 para o CH_3Cl

Modo	1	2	3	4	5	6
$A^2 \cdot 10^{-22} \text{ g}^{-1}$ (Tanczos)	—	4,34	0,54	—	4,84	4,14
$A^2 \cdot 10^{-22} \text{ g}^{-1}$ (Stretton)	—	—	0,47	—	—	4,24
Frequência (cm^{-1})	2966	1355	732	3042	1455	1015
Degenerescência	1	1	1	2	2	2
Espécie de simetria	A_1	A_1	A_1	E	E	E

O cloreto de metilo, que possui o grupo de simetria C_{3v} , é uma molécula menos simétrica e, portanto, torna-se difícil calcular a direcção e a amplitude da oscilação dos átomos simplesmente a partir da simetria da molécula e das duas condições de o centro de gravidade estar em repouso

e de o momento angular ser nulo. Usamos os valores de \bar{A}^2 para o CH_3Cl calculados por Tanczos e Stretton (tabela 7.4.2).

O modo ν_3 (fig. 7.4.4.) corresponde a uma extensão da distância C-Cl, isto é, a frequência é essencialmente determinada pela constante elástica referente à força que liga os átomos de carbono e cloro, e por isso se encontra uma frequência quase igual noutros hidratos de carbono onde existe o mesmo grupo C-Cl.

A frequência ν_6 corresponde a uma deformação H_3C-Cl , isto é, a direcção C-Cl oscila em torno do eixo ternário de simetria do grupo metilo.

Os modos ν_5 e ν_2 são deformações dos grupos CH_3 , e ν_1 e ν_4 são extensões e compressões da ligação C-H. As frequências correspondentes a extensões das ligações C-H são em todos os hidratos de carbono elevadas e, como consequência, os calores específicos respectivos (8.26) são desprezáveis às temperaturas em que as nossas determinações experimentais foram realizadas.

Podemos, portanto, supor que só as 4 vibrações de frequência menor do CH_3Cl estão consideravelmente excitadas à temperatura das experiências.

O etileno (grupo de simetria V_h) possui as frequências indicadas na tabela 7.4.3. Todos os modos são não degenerados. Tal como no metano, é possível descrever cada modo de vibração como sendo essencialmente determinado pelas constantes elásticas referentes a um pequeno número de distâncias e ângulos.

Assim, as frequências ν_8 , ν_7 , ν_{10} e ν_6 correspondem a flexões de tipo análogo e por isso possuem também uma mesma ordem de grandeza (950 cm^{-1}) (tabela 7.4.3.).

Tabela 7.4.3

Frequências fundamentais do etileno

	Simetria	Frequência (cm ⁻¹)	Movimento
ν_4	A _u	825	Torsão em torno do eixo C-C
ν_8	B _{2g}	943	»
ν_7	B _{1u}	949	»
ν_{10}	B _{2u}	995	»
ν_6	B _{1g}	1050	»
ν_3	A _g	1342	Deformação do grupo CH ₂
ν_{12}	B _{3u}	1443	»
ν_2	A _g	1623	Extensão C = C
ν_{11}	B _{3u}	2989	Extensão C-H
ν_1	A _g	3019	»
ν_9	B _{2u}	3105	»
ν_5	B _{1g}	3372	»

Já em trabalhos anteriores (39) foi usado o conceito de «estado quântico de energia dependente da temperatura». Quando num sistema existem vários estados quânticos cujas energias diferem pouco, pode admitir-se que os estados quânticos com uma energia análoga são substituídos por um único nível energético, mas então degenerado.

Este nível energético será o valor médio da energia dos estados quânticos correspondentes à temperatura considerada, usando a distribuição de Boltzmann, e será, portanto, dependente da temperatura.

Este conceito pode aplicar-se aqui, com a vantagem de não precisarmos de considerar a dependência da temperatura, visto o domínio de temperaturas em que determinamos os valores experimentais ser suficientemente pequeno para se poderem considerar os 4 estados quânticos ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_{10} , como igualmente ocupados.

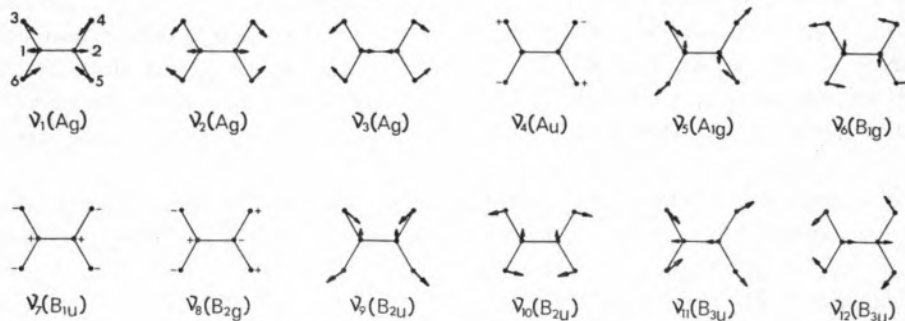


Fig. 7.4.5 — Vibrações normais do etileno

Para este estado quântico equivalente nós usaremos o grau de degenerescência 4. No cálculo dos parâmetros $\overline{A^2}$ vamos supor que os resultados seriam iguais para os 4 modos e, portanto, só determinaremos para um deles.

Os modos de vibração ν_3 e ν_{12} serão do mesmo modo agrupados num único, de degenerescência 2. Os modos ν_{11} , ν_1 , ν_9 , ν_5 possuem uma frequência tão elevada que o calor específico correspondente à temperatura das experiências é desprezável comparado com o calor específico respeitante às outras frequências.

Ficamos, pois, com 4 frequências cujos coeficientes $\overline{A^2}$ nos resta determinar.

No modo ν_4 só os átomos de hidrogénio se movem; portanto, na expressão (7.4.25) será:

$$\overline{A_s^2} = \frac{1}{3n_1} \sum_i \frac{a_{is}^2}{m_i} = \frac{1}{3n_1 m_H} \sum_i a_{is}^2 \quad (7.4.34)$$

A soma $\sum_i a_{is}^2$ é igual à unidade, visto que representa a soma dos quadrados dos elementos de uma coluna duma matriz ortonormada. O número de átomos superficiais é $n_1=6$, pois, sendo a molécula plana, é natural considerar os átomos de carbono como existindo à superfície. Portanto:

$$\overline{A_4^2} = \frac{1}{18m_H} \quad (7.4.35)$$

Vamos calcular o parâmetro $\overline{A^2}$ para o conjunto de frequências ν_8 , ν_7 , ν_{10} e ν_6 correspondentes à flexão, usando o modo de vibração ν_7 . As coordenadas cartesianas dos deslocamentos dos átomos são proporcionais aos valores seguintes (fig. 7.4.5):

$$\begin{aligned} x_1 = x_2 = \frac{2m_H}{m_C} \quad x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = -1 \\ y_i = z_i = 0 \quad i = 1, \dots, 6 \end{aligned} \quad (7.4.36)$$

As componentes x_1 e x_2 foram obtidas usando a condição de o centro de gravidade da molécula permanecer em repouso. As coordenadas cartesianas reduzidas são:

$$\xi_1 = \xi_2 = \sqrt{m_C} x_1 = \frac{2m_H}{\sqrt{m_C}} \quad \eta_i = \zeta_i = 0$$

$$i = 1, \dots, 6 \quad (7.4.37)$$

$$\xi_3 = \xi_4 = \xi_5 = \xi_6 = -\sqrt{m_H}$$

Normando estes valores, obtemos a coluna da matriz ortonormada que transforma as coordenadas normais nas coordenadas cartesianas reduzidas:

$$\sum_{i=1}^6 \hat{\xi}_i^2 = \frac{8m_H^2}{m_C} + 4m_H \quad (7.4.38)$$

Será, portanto:

$$a_{17} = a_{37} = \frac{2m_H}{\sqrt{m_C}} \left(8 \frac{m_H^2}{m_C} + 4m_H \right)^{-1/2}$$

$$a_{77} = a_{10,7} = a_{13,7} = a_{16,7} =$$

$$= -\sqrt{m_H} \left(8 \frac{m_H^2}{m_C} + 4m_H \right)^{-1/2} \quad (7.4.39)$$

O coeficiente \bar{A}_7^2 terá então o valor:

$$\bar{A}_7^2 = \frac{1}{3n_1} \sum_i \frac{a_{is}^2}{m_i} =$$

$$= \frac{1}{18} \left[\frac{2m_H^2}{m_C} + 1 \right] \left[\frac{2m_H^2}{m_C} + m_H \right]^{-1} \quad (7.4.40)$$

Consideremos agora o modo ν_{12} e suponhamos que o valor correspondente para \bar{A}^2 pode ser usado para o conjunto de frequências ν_3 e ν_{12} , ambas correspondentes a deformações do grupo CH_2 . Admitiremos que os deslocamentos dos átomos de hidrogénio se dão numa direcção normal à ligação C-H. Esta hipótese é plausível, visto a constante elástica referente à extensão C-H ser muito grande em relação às constantes elásticas correspondentes a deformações de ângulos entre valências, como se conclui do facto de os modos de vibração ν_{11} , ν_4 , ν_9 e ν_5 , que se dão com variação da distância C-H, possuírem uma frequência elevada.

As direcções dos deslocamentos dos átomos no modo ν_{12} são dadas por:

$$y_1 = y_2 = \frac{2m_H}{m_C} \sin \alpha \quad x_i = 0 \quad i = 1, \dots, 6$$

$$y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = \sin \alpha \quad (7.4.41)$$

$$z_3 = z_6 = -\cos \alpha \quad z_4 = z_5 = \cos \alpha$$

O ângulo HCH, que designamos por 2α , é de 117° (40), segundo resultados obtidos por difracções de electrões (41) e espectroscopia de infravermelhos (42).

As coordenadas cartesianas reduzidas são, portanto:

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{2m_H}{\sqrt{m_C}} \sin \alpha \quad \zeta_i = 0 \quad i = 1, \dots, 6$$

$$\eta_3 = \eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = -\sqrt{m_H} \sin \alpha \quad (7.4.42)$$

$$\zeta_3 = \zeta_6 = -\sqrt{m_H} \cos \alpha \quad \zeta_4 = \zeta_5 = \sqrt{m_H} \cos \alpha$$

Para normar calculemos a soma

$$\sum \hat{\xi}_i^2 = 4 \left(\frac{2m_H^2}{m_C} \sin^2 \alpha + m_H \right) \quad (7.4.43)$$

que nos permite determinar o parâmetro \bar{A}^2 :

$$\bar{A}_{12}^2 = \frac{1}{3n_1} \sum_i \frac{a_{is}^2}{m_i} = \frac{1}{18} \left[\frac{2m_H^2}{m_C} \sin^2 \alpha + 1 \right]$$

$$\cdot \left[\frac{2m_H^2}{m_C} \sin^2 \alpha + m_H \right]^{-1} \quad (7.4.44)$$

Resta-nos agora o modo ν_2 , correspondente à extensão C=C (fig. 7.4.5).

$$y_1 = -y_2 = -1 \quad y_6 = y_3 = -y_4 = -y_5 = -1$$

$$x_i = z_i = 0 \quad i = 1, \dots, 6 \quad (7.4.45)$$

Neste caso suporemos que os átomos se deslocam todos com a mesma amplitude paralelamente à ligação C=C. Isto é confirmado pelo facto de a frequência ν_2 ser pouco afectada quando os átomos de hidrogénio são substituídos por deutério, contrariamente ao que sucede com as frequências ν_4 e ν_3 (38).

As coordenadas cartesianas reduzidas para a vibração ν_2 são, segundo (7.4.45) e (7.4.4).

$$-\eta_1 = \eta_2 = \sqrt{m_C} \quad \zeta_i = \zeta_i = 0 \quad i = 1, \dots, 6$$

$$-\eta_3 = -\eta_6 = \eta_4 = \eta_5 = \sqrt{m_H} \quad (7.4.46)$$

e a soma dos quadrados:

$$\sum_i \hat{c}_i^2 = 2 (m_C + 2m_H)$$

portanto,

$$\overline{A_2^2} = \frac{1}{3n_I} \sum_i \frac{a_{is}^2}{2m_i} = \frac{1}{6(m_C + m_H)} \quad (7.4.47)$$

Resumimos os resultados obtidos para o etileno na tabela 7.4.4.

Para o etano vamos fazer um tratamento análogo.

Tabela 7.4.4

Frequências médias, degenerescências correspondentes e valores de $\overline{A^2}$ para o etileno

Frequência média (cm ⁻¹)	Degenerescência	Movimento	$\overline{A^2} \cdot 10^{-17} \text{g}^{-1}$
ν_1^* 825	1	torsão C=C	3,35
ν_2^* 984	4	flexão	2,91
ν_3^* 1392	2	deformação CH ₂	2,99
ν_4^* 1623	1	extensão C=C	0,717

Esta molécula tem a particularidade de poder, por efeito de túnel, passar de uma configuração para outra, por rotação de um dos grupos CH₃ em torno do eixo C-C de um ângulo de 60°.

Ao grau de liberdade correspondente a esta rotação está associada a frequência ν_4 (fig. 7.4.6 e 7). O calor específico correspondente à vibração ν_4 (tabela 7.4.5) à temperatura de 300°K é

$$1,7 \text{ cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1},$$

portanto superior a (1/2)R, o que mostra que a energia potencial não é nula, como o seria no caso de livre rotação. R é a constante dos gases.

Por outro lado 1,7 cal mole⁻¹ °K⁻¹ é também inferior a R, e isso significa que a vibração ainda não está totalmente excitada.

O etano tem uma simetria correspondente ao grupo D_{3h}, na conformação eclipsada (fig. 7.4.7) e ao grupo D_{3d}, na conformação alternada (fig. 7.4.6).

Tal como fizemos para o etileno, vamos considerar as frequências correspondentes a um mesmo tipo de movimento dos átomos como formas degeneradas dum modo de vibração de frequência igual à média das frequências do conjunto.

Tabela 7.4.5

Frequências e degenerescências do etano

Frequência (cm ⁻¹)	Degenerescência	Movimento
ν_4 275	1	Torsão em torno de C-C
ν_9 821	2	Flexão
ν_{12} 1155	2	»
ν_4 993	1	Extensão C-C
ν_2 1375	1	Deformação CH ₃
ν_6 1379	1	»
ν_{11} 1460	2	»
ν_8 1486	2	»
ν_1 2899	1	Extensão C-H
ν_5 2954	1	»
ν_{10} 2963	2	»
ν_7 2994	2	»

Assim, a frequência ν_3 , correspondente à torsão, vai ser considerada isoladamente. As frequências ν_9 e ν_{12} , correspondentes a flexões, vão ser tratadas em conjunto. O modo correspondente à extensão C-C, de frequência ν_4 , será tratado separadamente.

As frequências ν_2 , ν_6 , ν_{11} , ν_8 são originadas por deformações dos grupos de átomos CH₃.

As 4 frequências ν_1 , ν_5 , ν_{10} e ν_7 , referentes à extensão C-H, não precisam de ser consideradas, pois o contributo para o calor específico da molécula é desprezável.

As frequências ν_4 e ν_9 implicam o movimento só de átomos de hidrogénio; portanto, os coeficientes $\overline{A^2}$ correspondentes serão iguais:

$$\overline{A_4^2} = \overline{A_9^2} = \frac{1}{18m_H} \quad (7.4.48)$$

No modo ν_3 pode supor-se que todos os átomos dum grupo CH₃ se deslocam com a mesma amplitude; portanto, as componentes cartesianas serão (fig. 7.4.7):

$$\begin{aligned} y_1 = y_3 = y_4 = y_5 = -y_2 = -y_6 = -y_7 = -y_8 = 1 \\ x_i = z_i = 0 \quad i = 1, \dots, 8 \end{aligned} \quad (7.4.49)$$

As coordenadas cartesianas reduzidas são, portanto:

$$\begin{aligned} r_1 = -r_2 = \sqrt{m_C} \\ r_3 = r_4 = r_5 = -r_6 = -r_7 = -r_8 = \sqrt{m_H} \end{aligned} \quad (7.4.50)$$

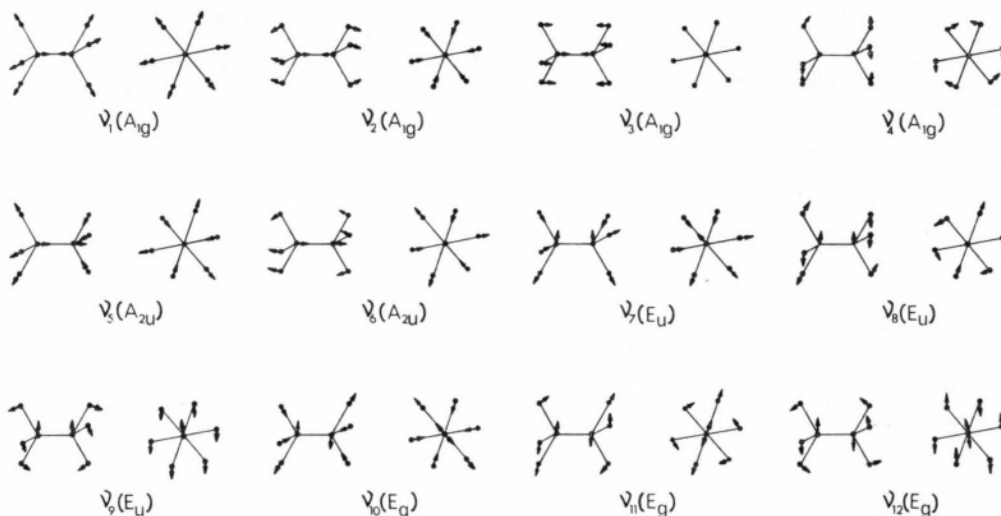


Fig. 7.4.6 — Vibrações normais para a conformação alternada do etano

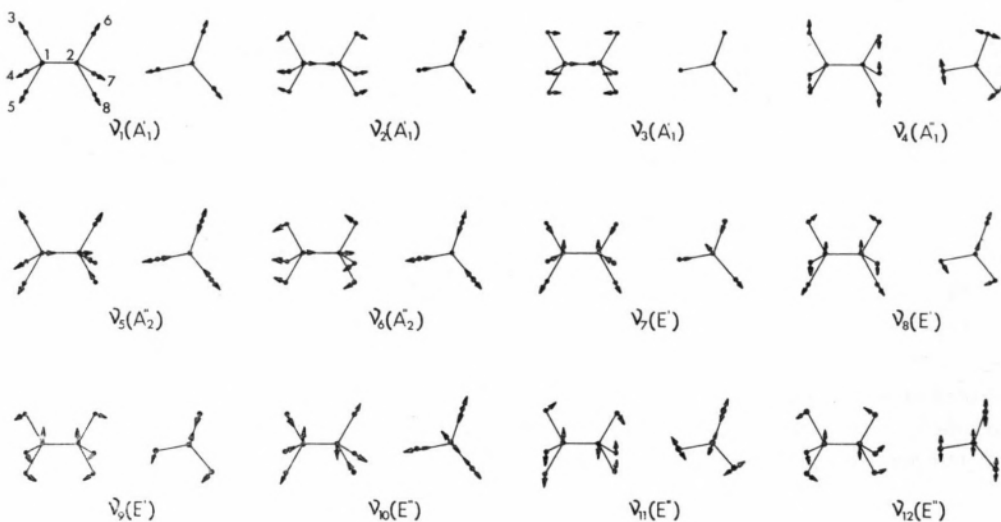


Fig 7.4.7 — Vibrações normais para a conformação eclipsada do etano

e

$$\sum \hat{x}_i^2 = 2(m_C + 3m_H) \quad (7.4.51)$$

Daqui resulta, segundo (7.4.25),

$$\bar{A}_3^2 = \frac{1}{6} \frac{1}{m_C + 3m_H} \quad (7.4.52)$$

Consideremos, finalmente, o modo ν_6 . O ângulo HCH é de $109,3^\circ$ e o ângulo HCC é de $109,8^\circ$ (40). Vamos admitir que os átomos de hidrogénio se deslocam perpendicularmente à ligação C-H e e

impor a condição de o centro de gravidade permanecer imóvel.

As coordenadas cartesianas serão então (fig. 7.4.7)

$$x_1 = x_2 = z_1 = z_2 = 0$$

$$y_1 = y_2 = \frac{3m_H \sin \chi}{m_C}$$

$$x_3 = \cos \chi \sin \alpha$$

$$z_5 = \cos \chi \cos \alpha$$

$$x_3 = 0$$

$$z_3 = -\cos \chi$$

$$x_4 = \cos \chi \sin \beta$$

$$z_4 = \cos \chi \cos \beta$$

$$\begin{aligned}
 x_3 &= \cos \chi \sin \gamma & z_3 &= \cos \chi \cos \gamma \\
 x_6 &= 0 & z_6 &= \cos \chi \\
 x_7 &= \cos \chi \sin \delta & z_7 &= \cos \chi \cos \delta \\
 y_i &= -\sin \chi & i &= 3, \dots, 8
 \end{aligned}$$

(7.4.53)

α é o ângulo que a projecção no plano xz do vector que representa o deslocamento do átomo 5 do equilíbrio faz com o eixo oz. Significado análogo têm os ângulos β , γ e δ . Não nos interessa saber o valor numérico destes ângulos, visto que eles não figuram na expressão final para (7.4.25). χ é o complemento do ângulo HCC. As coordenadas cartesianas reduzidas serão:

$$\begin{aligned}
 \xi_1 &= \xi_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0 \\
 \eta_1 &= \eta_2 = \frac{3 \sin \chi m_H}{\sqrt{m_C}} \\
 \xi_3 &= 0 & \zeta_3 &= -\sqrt{m_H} \cos \chi \\
 \xi_4 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \sin \beta & \zeta_4 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \cos \beta \\
 \xi_5 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \sin \alpha & \zeta_5 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \cos \alpha \\
 \xi_6 &= 0 & \zeta_6 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \\
 \xi_7 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \sin \delta & \zeta_7 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \cos \delta \\
 \xi_8 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \sin \gamma & \zeta_8 &= \sqrt{m_H} \cos \chi \cos \gamma \\
 \eta_i &= \sqrt{m_H} \sin \chi & i &= 3, \dots, 8
 \end{aligned}$$

(7.4.54)

O factor normativo é, portanto, dado por:

$$\sum \hat{\xi}_i^2 = 6 \left(3 \frac{m_H^2}{m_C} \sin^2 \chi + m_H \right)$$

e o parâmetro (7.4.25):

$$\bar{A}_6^2 = \frac{1}{18 \left(\frac{3m_H^2}{m_C} \sin^2 \chi + m_H \right)}$$

Resumimos os resultados na tabela 7.4.6.

Tabela 7.4.6

Frequências médias, degenerescências correspondentes e valores de \bar{A}^2 para o etano

Frequência média (cm ⁻¹)	Degenerescência	Movimento	$\bar{A}^2 \cdot 10^{-2}$
ν_1^* 275	1	Torsão	3,35
ν_2^* 988	4	Flexão	3,35
ν_3^* 993	1	Extensão C-C	0,67
ν_4^* 1441	6	Deformação CH ₃	2,74

8 — TEMPO DE RELAXAÇÃO

Consideremos um gás poliatômico em que num determinado momento foi introduzida uma perturbação, de modo à temperatura de translação T_{tr} variar tão rapidamente que a temperatura de vibração T' não acompanhe. Então, admite-se que a variação da temperatura de vibração T' tem lugar segundo a equação

$$-\frac{dT'}{dt} = \frac{1}{\tau} (T' - T_{tr}) \quad (8.1)$$

τ designa-se como tempo de relaxação. Se designarmos por T_0 a temperatura de equilíbrio (8.1), pode escrever-se:

$$-\tau \frac{d}{dt} (T' - T_0) = (T' - T_0) - (T_{tr} - T_0)$$

ou seja

$$(T' - T_0) + \tau \frac{d}{dt} (T' - T_0) = T_{tr} - T_0 \quad (8.2)$$

Consideremos que a perturbação introduzida é sinusoidal. Se $T_{tr} - T_0$ for proporcional a $\exp(i\omega t)$, então $(T' - T_0)$ também o será e (8.2) terá a forma:

$$(T' - T_0) (1 + i\omega\tau) = T_{tr} - T_0$$

ou seja

$$\frac{dT'}{dT_{tr}} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (8.3)$$

Atrás definimos o calor específico efectivo pela expressão (6.7), que, no caso de só haver uma temperatura de vibração, T' se transforma em:

$$C_{p,ef} = C_{p,tr} + C' \frac{dT'}{dT_{tr}} \quad (\text{com } C' = \sum_a C_a) \quad (8.4)$$

Substituindo (8.3) em (8.4), obtemos

$$C_{p,ef} = C_{p,tr} + C' \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (8.5)$$

Quando a frequência é muito grande, a energia de vibração «não tem tempo» para acompanhar a mudança de temperatura de translação. Então é $\omega\tau \gg 1$ e

$$C_{p,ef} = C_{p,tr} = C^\infty + R \quad (8.6)$$

Se a frequência é nula ou muito pequena, $\omega\tau \ll 1$, e

$$C_{p,ef} = C_{p,tr} + C' = C^0 + R \quad (8.7)$$

isto é, o calor específico efectivo é igual ao valor estático.

A expressão (8.5) também se pode escrever com auxílio dos calores específicos a volume constante C^∞ e C^0 , definidos em (8.6) e (8.7):

$$C_{p,ef} = C^\infty + R + \frac{C^0 - C^\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (8.8)$$

Substituindo (8.8) na expressão da velocidade do som (6.37) e tomando a parte real do valor assim obtido, resulta:

$$\begin{aligned} V^2 &= \frac{p}{\rho} \frac{C_p}{C_v} = \frac{p}{\rho} \left(1 + \frac{R}{C_v} \right) = \\ &= \text{Re} \left\{ \frac{p}{\rho} \left(1 + R \frac{1 + i\omega\tau}{C^\infty + C^\infty i\omega\tau + C^0 - C^\infty} \right) \right\} \\ V^2 &= \frac{p}{\rho} \left[1 + \frac{C^0 + C^\infty \omega^2 \tau^2}{(C^0)^2 + (C^\infty)^2 \omega^2 \tau^2} \right] \quad (8.9) \end{aligned}$$

Esta expressão foi deduzida de uma maneira incorrecta, como já referimos, mas, pelo facto de ser

muito usada, nós servir-nos-emos dela para poder utilizar os resultados de publicações anteriores. A representação gráfica de (8.9) tem o aspecto da fig. 8.1.

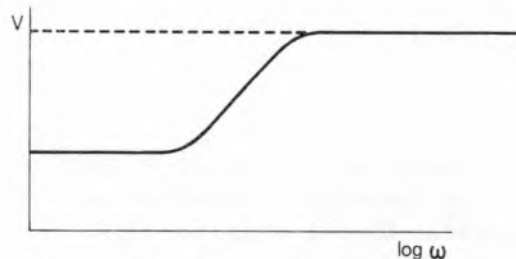


Fig. 8.1 — Representação gráfica da velocidade do som em função da frequência, segundo a equação (8.9).

K. SCHÄFER (21) considerou o caso em que há dois graus de liberdade de vibração, que podem trocar energia com os graus de liberdade de translação, segundo dois mecanismos. No mecanismo em paralelo, ambos os graus de liberdade de vibração trocam energia directamente com a translação. No mecanismo em série, um dos graus de liberdade de vibração só pode trocar energia com o outro grau de liberdade de vibração e este, por sua vez, com a translação.

Foi muito discutido (5) se estes dois mecanismos se poderiam distinguir experimentalmente através da forma da curva de dispersão. Herzfeld pretendeu demonstrar que os dois mecanismos não se podem distinguir, visto haver sempre, para cada par de tempos de relaxação τ_1 e τ_2 do mecanismo em paralelo, um par τ_1' e τ_2' do mecanismo em série, que dão a mesma expressão matemática para a dependência entre a velocidade e a frequência.

Herzfeld, no entanto, não reparou que os calores específicos de cada grau de liberdade de vibração são conhecidos, pois, neste caso, os dois mecanismos dão diferentes expressões matemáticas para a velocidade em função da frequência.

A discussão parece-nos, no entanto, ter perdido o sentido, visto haver uma teoria mais geral que considera simultaneamente a possibilidade dos dois mecanismos, ou de mais ainda, se houver mais modos de vibração excitados à temperatura considerada. Ocupar-nos-emos em seguida desta teoria.

As expressões de K. Schäfer são, no entanto, interessantes, porque dão uma interpretação mais intuitiva

tiva do fenómeno, embora menos exacta. Assim, uma curva como na fig. 8.2 corresponde a um mecanismo com dois tempos de relaxação muito diferentes um do outro, pois, se forem pouco diferentes, a curva tem o aspecto da fig. 8.1.



Fig. 8.2 — Exemplo de uma curva de dispersão com dois tempos de relaxação muito diferentes.

Vamos agora considerar o caso geral dum gás puro poliatômico, em que todos os estados quânticos de todas as coordenadas normais de vibração podem ser ocupados (11). Faremos a dedução com certo pormenor, visto nos interessar mais tarde discutir como esta demonstração, feita para um gás puro, pode ser generalizada a uma mistura.

Consideremos um elemento de volume de gás contendo N_0 moléculas.

A energia associada à coordenada normal a é dada por

$$h\nu_a g_a \sum_{\lambda=0}^{\infty} \lambda n_{\lambda} + \frac{1}{2} h\nu_a g_a N_0 \quad (8.10)$$

em que h é a constante de Planck, ν_a a frequência, λ o número quântico, n_{λ} o número de moléculas com o número quântico λ e g_a o factor de degenerescência.

Designaremos por E_a a diferença entre a energia dum modo de vibração a à temperatura T e ao zero absoluto:

$$E_a = g_a h\nu_a \sum_{\lambda=0}^{\infty} \lambda n_{\lambda} \quad (8.11)$$

Seja Z o número de choques que uma molécula sofre na unidade de tempo.

$P_{i_a \rightarrow f_a}^{i_b \rightarrow f_b}$ seja a probabilidade de que, num choque, a coordenada normal a duma das moléculas mude o número quântico de i_a para f_a e a coordenada normal b da mesma ou da outra molécula mude de i_b para f_b . Eventualmente, será $i_b = f_b$ e então

a energia $h\nu_a (i_a - f_a)$ transformar-se-á em energia de translação. Este choque em que só muda um número quântico designa-se por simples.

No caso geral, a diferença entre a energia total de vibração antes e depois do choque:

$$\Delta E = h\nu_a (i_a - f_a) - h\nu_b (i_b - f_b) \quad (8.12)$$

transforma-se em energia de translação.

Um choque em que simultaneamente dois números quânticos mudam designa-se por complexo. Estes choques complexos são particularmente frequentes quando a energia (8.12) é pequena em relação a kT , mesmo que $h\nu_a (i_a - f_a)$ seja grande. Isto é, quando o quantum de energia de vibração perdido por uma coordenada normal passa a outra coordenada normal, a diferença de energia entre os dois quanta é pequena e se transforma em energia de translação, o processo será particularmente frequente.

O caso em que $\Delta E = 0$ e $i_a = f_a$, $i_b = f_b$, portanto em que há ressonância, não pode ser detectado em estudos de dispersão da velocidade do som, mas tem um papel muito importante na difusão da energia de vibração e rotação que se dá no fenómeno da condutividade térmica de gases poliatômicos (15), (16).

A variação dos números de ocupação n_{λ} na unidade de tempo será dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\lambda}}{dt} = Z \left[-P^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a)n_{\lambda} - P^{\lambda \rightarrow \lambda+1}(a)n_{\lambda} + \right. \\ + P^{\lambda-1 \rightarrow \lambda}(a)n_{\lambda-1} + P^{\lambda+1 \rightarrow \lambda}(a)n_{\lambda+1} + \\ + \sum_{b \neq a} \left(-\sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a,b)n_{\lambda}n_m - \right. \\ - \sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda+1}(a,b)n_{\lambda}n_m + \sum_m P_m^{\lambda-1 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda-1}n_m + \\ + \sum_m P_m^{\lambda+1 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda+1}n_m + \sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a,b)n_{\lambda}n_m - \\ - \sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda+1}(a,b)n_{\lambda}n_m + \sum_m P_m^{\lambda+1 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda+1}n_m + \\ + \sum_m P_m^{\lambda-1 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda-1}n_m - \sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda-2}(a,b)n_{\lambda}n_m - \\ - \sum_m P_m^{\lambda \rightarrow \lambda+2}(a,b)n_{\lambda}n_m + \sum_m P_m^{\lambda+2 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda+2}n_m + \\ \left. + \sum_m P_m^{\lambda-2 \rightarrow \lambda}(a,b)n_{\lambda-2}n_m \right) \end{aligned} \quad (8.13)$$

Nesta expressão consideramos todas as transições em que entram em jogo 1, 2 ou 3 quanta. É uma propriedade das probabilidades de transição dum oscilador harmónico que:

$$\begin{aligned}
 P^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a) &= \lambda P^{10}(a) \\
 P_{m \rightarrow m+1}^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a,b) &= \lambda(m+1)P_{01}^{10}(a,b) \\
 P_{m \rightarrow m+2}^{\lambda \rightarrow \lambda-1}(a,b) &= \lambda(m+2)(m+1)P_{02}^{10}(a,b) \\
 P_{m \rightarrow m+1}^{\lambda \rightarrow \lambda-2}(a,b) &= \lambda(\lambda-1)(m+1)P_{01}^{20}(a,b) \quad (8.14)
 \end{aligned}$$

em que $P^{10} = P^{1 \rightarrow 0}$, etc.

As probabilidades $P_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a}$ obedecem também à relação:

$$\frac{P_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a}}{P_{f_b \rightarrow i_b}^{f_a \rightarrow i_a}} = \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[h\nu_a(i_a - f_a) + h\nu_b(i_b - f_b) \right] \right\} \quad (8.15)$$

pois no equilíbrio é válida a equação:

$$P_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a} n_{i_a} n_{i_b} = P_{f_b \rightarrow i_b}^{f_a \rightarrow i_a} n_{f_a} n_{f_b} \quad (8.16)$$

e, além disso,

$$n_{i_a} = \text{const} \exp \left[- \frac{h\nu_a i_a}{kT} \right] \quad (8.17)$$

(8.17) também se verifica para i_b , f_a e f_b claro. No nosso caso, será, portanto:

$$\begin{aligned}
 P^{10} &= P^{01} \exp \left(\frac{h\nu_a}{kT} \right) = P^{01} \frac{1}{1 - \Theta_a} \\
 P_{02}^{10} &= P_{20}^{01} \exp \left(\frac{2h\nu_a - 2h\nu_b}{kT} \right) = P_{20}^{01} \frac{(1 - \Theta_b)^2}{1 - \Theta_a} \\
 P_{01}^{20} &= P_{10}^{02} \exp \left(\frac{2h\nu_a - h\nu_a}{kT} \right) = P_{10}^{02} \frac{1 - \Theta_b}{(1 - \Theta_a)^2} \\
 P_{01}^{10} &= P_{10}^{01} \exp \left(\frac{h\nu_a - h\nu_b}{kT} \right) = P_{10}^{01} \frac{1 - \Theta_b}{1 - \Theta_a} \quad (8.18)
 \end{aligned}$$

em que usamos a designação:

$$\Theta_a = 1 - \exp \left(- \frac{h\nu_a}{kT} \right) \quad (8.19)$$

A expressão (8.11) dá-nos a energia E_a associada à coordenada normal a , mesmo que o gás não esteja em equilíbrio térmico. Se existir equilíbrio térmico, então os números n_λ são conhecidos e designando por $E_a(T)$ a energia correspondente à temperatura T , teremos:

$$E_a(T) = \frac{-g_a h\nu_a N_0}{1 - \exp(h\nu_a/kT)} = g_a h\nu_a N_0 \frac{1 - \Theta_a}{\Theta_a} \quad (8.20)$$

em que N_0 é o número total de moléculas no volume considerado.

É fácil provar que, no caso de existir equilíbrio,

$$g_a h\nu_a \sum \lambda^2 n_\lambda = \frac{1 + \exp(-h\nu_a/kT)}{1 - \exp(-h\nu_a/kT)} E_a(T) \quad (8.21)$$

Nós fazemos agora a aproximação de supor que (8.21) também é válida quando não há equilíbrio, e, portanto, $E_a(T)$ é substituído pela expressão geral de E_a dada por (8.11):

$$g_a h\nu_a \sum \lambda^2 n_\lambda = E_a \frac{2 - \Theta_a}{\Theta_a} \quad (8.22)$$

A expressão (8.13) dá-nos a variação com o tempo do número de ocupação n_λ do estado quântico λ da coordenada normal a . Se agora quisermos a velocidade de variação da energia E_a definida por (8.11):

$$\frac{dE_a}{dt} = g_a h\nu_a \sum_{\lambda=0}^{\infty} \lambda \frac{dn_\lambda}{dt} \quad (8.23)$$

substituímos $\frac{dn_\lambda}{dt}$ pelo seu valor dado em (8.13)

e transformamos a expressão assim obtida para (8.23) por meio das igualdades (8.11), (8.14), (8.18), (8.20) e (8.22), obtendo, finalmente:

$$\frac{dE_a}{dt} = Z \left[(E_a(T) - E_a) \Theta_a P^{10}(a) + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{b \neq a}^n g_b \frac{E_b}{E_b(T)} (E_a(T) - E_a) \cdot \frac{\Theta_a}{\Theta_b} \left(P_{01}^{10}(a,b) + \right. \\
 & + \left. \frac{2}{\Theta_b} P_{02}^{10}(a,b) + 2 e^{-h\nu_a/kT} P_{01}^{20}(a,b) \right) - \\
 & - \sum_{b \neq a}^n g_b \frac{E_a}{E_b(T)} (E_b(T) - E_b) \cdot \left(P_{01}^{10}(a,b) + \right. \\
 & + \left. 2 P_{02}^{10}(a,b) + 2 \frac{\exp(-h\nu_a/kT)}{\Theta_a} P_{01}^{20}(a,b) \right) \quad (8.24)
 \end{aligned}$$

Para calcular a partir de (8.24) uma expressão da forma (6.7) para o calor específico do gás, definamos:

$$\Delta T = T_o - T \quad \text{e} \quad \Delta T_a = T_o - T_a \quad (8.25)$$

em que T é a temperatura da translação, T_a a temperatura correspondente à coordenada normal a e T_o a temperatura em equilíbrio, na ausência de perturbação.

Além disso, notemos que

$$\frac{dE_a}{dt} = C_a \frac{dT_a}{dt}$$

em que C_a é a contribuição para o calor específico da coordenada normal a :

$$C_a = \frac{dE_a}{dT} = g_a \frac{(h\nu_a)^2}{kT^2} \frac{1 - \Theta_a}{\Theta_a^2} N_1$$

Fazemos ainda a aproximação:

$$\frac{E_a}{E_a(T)} = 1$$

e definimos

$$k_{aa} = k^{10}(a) + \sum_{b=a}^n \left[k_{01}^{10}(a,b) + k_{02}^{10}(a,b) + k_{01}^{20}(a,b) \right]$$

$$k_{ab} = k_{01}^{10}(a,b) + k_{02}^{10}(a,b) + k_{01}^{20}(a,b) \quad b \neq a \quad (8.27)$$

em que

$$k^{10}(a) = Z P^{10}(a) \Theta_a$$

$$k_{01}^{10}(a,b) = g_b Z P_{01}^{10}(a,b) (\Theta_a / \Theta_b)$$

$$k_{02}^{10}(a,b) = 4 g_b Z P_{02}^{10}(a,b) (\Theta_a / \Theta_b)^2$$

$$k_{01}^{20}(a,b) = 2 g_b Z P_{01}^{20}(a,b) (\Theta_a / \Theta_b) \exp\left(-\frac{h\nu_a}{kT}\right)$$

$$k_{01}^{10}(a,b) = \frac{\nu_b}{\nu_a} k_{01}^{10}(a,b)$$

$$k_{02}^{10}(a,b) = \frac{\nu_b}{\nu_a} \Theta_b k_{02}^{10}(a,b)$$

$$k_{01}^{20}(a,b) = \frac{\nu_b}{\nu_a} \Theta_a^{-1} k_{01}^{20}(a,b) \quad (8.28)$$

Substituindo (8.25-28) em (8.24), resulta

$$\frac{d\Delta T_a}{dt} = k_{aa}(\Delta T - \Delta T_a) \sum_{b \neq a}^n k_{ab}(\Delta T - \Delta T_b) \quad (8.29)$$

Vamos agora introduzir a periodicidade do ultra-som:

$$\Delta T = \Delta T^o \exp(i\omega t)$$

$$\Delta T_a = \Delta T_a^o \exp(i\omega t) \quad (8.30)$$

Substituindo estas expressões em (8.29) e usando a definição

$$x_a = \frac{dT_a}{dT} - 1 = \frac{\Delta T_a^o}{\Delta T^o} - 1 \quad (8.31)$$

podemos transformar (8.29) em

$$(i\omega + K_{aa})x_a - \sum_{b \neq a}^n k_{ab}x_b = -i\omega \quad (8.32)$$

O calor específico efectivo será então, segundo (6.7):

$$C_{p,ef} = C_p^o + \sum_{a=1}^n C_a x_a \quad (8.33)$$

Esta é a equação que nós procurávamos, e que vamos generalizar ao caso de misturas de gases. Consideremos dois gases poliatômicos 1 e 2 misturados e procuremos aplicar a equação (8.13) à coordenada normal a do gás 1. É evidente que uma molécula 1 pode sofrer uma mudança de estado de vibração da coordenada normal a produzida por um choque com outra molécula 1,

choque 1-1, ou com uma molécula 2, choque 1-2. Por isso teremos de substituir em (8.13) os produtos

$$ZP_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a}(a,b)$$

por outros da forma

$$Z_{1-1} P_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a}(a,b) + Z_{1-2} P_{i_b \rightarrow f_b}^{*i_a \rightarrow f_a}(a,b) \quad (8.34)$$

em que Z_{1-1} e Z_{1-2} são o número de colisões 1-1 e 1-2, respectivamente, que uma molécula 1 sofre na unidade de tempo.

$P_{i_b \rightarrow f_b}^{i_a \rightarrow f_a}$ representa uma probabilidade de transição por choque 1-1 e $P_{i_b \rightarrow f_b}^{*i_a \rightarrow f_a}$ uma probabilidade por choque 1-2.

Os números Z_{1-1} e Z_{1-2} têm a seguinte expressão (22):

$$Z_{1-1} = 2\zeta_1 N_o \sigma_1^{*2} \left(\frac{\pi RT}{M_1} \right)^{1/2} \quad (8.35)$$

$$Z_{1-2} = 2\zeta_2 N_o \sigma_{12}^{*2} \left(\frac{2\pi RT}{M_{12}} \right)^{1/2}$$

em que σ_1^* e σ_{12}^* são diâmetros de esferas rígidas definidos em (7.2.20).

ζ_1 e ζ_2 são as fracções molares dos gases 1 e 2. M_1 é a massa molar de 1 e M_{12} a massa reduzida

$$M_{12} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

N_o é o número de moléculas por unidade de volume. Quando se usa a equação de estado expressa em função do coeficiente de virial, é, portanto,

$$N_o = \frac{N_A}{v} = \frac{N_A p}{RT + Bp} \quad (8.36)$$

em que N_A é o número de Avogadro.

A expressão do calor específico da mistura obtém-se generalizando (8.33):

$$C_{p,ef} = C_{p1}^o \zeta_1 + C_{p2}^o \zeta_2 + \zeta_1 \sum_{a_1=1}^{n_1} C_{a_1} x_{a_1} + \zeta_2 \sum_{a_2=1}^{n_2} C_{a_2} x_{a_2} \quad (8.37)$$

em que C_{p1}^o e C_{p2}^o são os calores específicos de 1 e 2, respectivamente.

C_{a_1} e C_{a_2} são a contribuição para os calores específicos de 1 e 2 dos modos de vibração a_1 e a_2 . n_1 e n_2 são o número de frequências de vibração de 1 e 2, respectivamente.

x_{a_1} e x_{a_2} obtêm-se por solução de sistemas do tipo (8.32), em que as constantes k_{aa} e k_{ab} são definidas por (8.27). Em lugar de (8.28), tem então de considerar-se para o cálculo de x_{a_1} :

$$k^{10}(a) = \Theta_a \left[Z_{1-1} P^{10}(a) + Z_{1-2} P^{*10}(a,b) \right] \quad (8.38)$$

$$k_{01}^{10}(a,b) = g_b \frac{\Theta_a}{\Theta_b} \left[Z_{1-1} P_{01}^{10}(a,b) + Z_{1-2} P_{01}^{*10}(a,b) \right] \quad (8.39)$$

$$k_{02}^{10}(a,b) = 4g_b \frac{\Theta_a^2}{\Theta_b^2} \left[Z_{1-1} P_{02}^{10}(a,b) + Z_{1-2} P_{02}^{*10}(a,b) \right] \quad (8.40)$$

$$k_{01}^{20}(a,b) = g_b \frac{2\Theta_a}{\Theta_b} \exp\left(-\frac{h\nu_a}{kT}\right) \left[Z_{1-1} P_{01}^{20}(a,b) + Z_{1-2} P_{01}^{*20}(a,b) \right] \quad (8.41)$$

No cálculo de x_{a_1} consideram-se em (8.38-41) as correspondentes probabilidades de transição por choque 2-2 e 2-1 e os números de colisões Z_{2-2} e Z_{2-1} .

Como se deduz de (8.32), os números x_a são complexos e por isso o calor específico (8.37) também o será.

É interessante agora notar que, no caso em que $P^{10}(a) \neq 0$ para um único modo de vibração a e todas as outras probabilidades de transição são

nulas, se obtém uma equação para a velocidade do som equivalente a (8.9), onde só aparece um tempo de relaxação.

Com efeito, as equações gerais anteriores reduzem-se a:

$$k^{10}(a) = ZP^{10}(a)\Theta_a$$

$$k_{aa} = k^{10}(a)$$

$$(i\omega + k_{aa})x_a = -i\omega$$

$$x_a = \frac{-i\omega}{i\omega + ZP^{10}(a)\Theta_a} = \frac{dT_a}{dT} - 1$$

Comparando com (8.3), vemos que

$$\frac{dT_a}{dT} = \frac{ZP^{10}(a)\Theta_a}{i\omega + ZP^{10}(a)\Theta_a}$$

e

$$\tau = \frac{1}{ZP^{10}(a)\Theta_a} \quad (8.42)$$

Quanto menor é a probabilidade de transição, maior é o tempo de relaxação. Da equação (8.9) vemos que, quanto maior é o tempo de relaxação, menor tem de ser a frequência em que se observa dispersão, pois o ponto médio do degrau da fig. 8.1 aparece para $\omega\tau \approx 1$.

Queremos ainda observar que na equação (8.32) os valores de x_a não são alterados se ω , k_{aa} e k_{ab} forem multiplicados pela mesma constante.

Ora, quando o 2.º coeficiente de virial $B(T)$ é pequeno, N_0 é proporcional à pressão p , segundo (8.36), Z_{1-1} e Z_{1-2} , tal como Z_{2-2} e Z_{2-1} são proporcionais ao número total de moléculas na unidade de volume N_0 e, por sua vez, as probabilidades de transição (8.38-41) são proporcionais aos Z_{i-j} . Portanto, k_{aa} e k_{ab} (8.27) são proporcionais à pressão. Se dividirmos a equação (8.32) pela pressão, x_a fica função de (ω/p) e não é, portanto, alterado quando a frequência $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ do

ultra-som e a pressão p são multiplicados por uma mesma constante. A velocidade do som depende, em primeira aproximação, só do quociente da frequência da onda pela pressão.

Quando o gás não se pode considerar como ideal ou quando a pressão é suficientemente grande para os choques em que se encontram simultaneamente 3 moléculas serem frequentes, então já a velocidade do som não dependerá somente do quociente da frequência pela pressão.

O facto de a velocidade do som só depender de (ω/p) nas condições mencionadas tem muita importância experimentalmente, visto permitir obter a curva de dispersão sem ter de mudar a frequência — basta mudar a pressão. Claro que a reacção do gás sobre o quartzo ou sobre outra fonte sonora se torna muito pequena, quando a pressão diminui abaixo de um determinado valor, e por isso têm de se usar quartzos de diferentes frequências, quando (ω/p) varia mais do que uma potência de dez, como ordem de grandeza.

9 — PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO DE UM ESTADO DE VIBRAÇÃO PARA OUTRO

Pelo facto de termos introduzido um novo potencial (7.4.14) e (7.4.25) tornou-se necessário considerar a solução da equação de Schrödinger correspondente, tanto mais que não nos é conhecido nenhum cálculo das probabilidades de transição feito directamente para o caso de moléculas poli-atómicas, mas unicamente uma generalização formal de expressões obtidas para moléculas diatómicas, em que se introduzem factores mais ou menos empíricos (11).

O cálculo das probabilidades de transição que vamos fazer baseia-se no trabalho de JACKSON & MOTT (23) sobre os coeficientes de acomodação dum gás numa superfície de um sólido.

A generalização deste tratamento ao estudo da relaxação em gases diatómicos usando o modelo da esfera pulsante foi feito por SCHWARTZ, SLAWSKY, HERZFELD e outros (24), (30).

Nós seguiremos o estudo destes autores nas linhas gerais, mas introduziremos alterações no cálculo das áreas eficazes de colisão, na forma como se reduz o problema tridimensional a uma dimensão e na consideração de choques complexos, em que dois números quânticos variam simultaneamente. Este tipo de choque não foi considerado para moléculas diatómicas, evidentemente.

Os nossos resultados diferem dos de Tanczos não só como consequência de o potencial intermolecular de partida ter sido diferente, como ainda no uso de outras secções eficazes de colisão.

Preferimos usar o método das perturbações com a equação de Schrödinger independente do tempo, em lugar do tratamento semiclássico menos correcto de COTTRELL (31), em que se utiliza a equação de ondas dependente do tempo.

Consideremos o choque de duas moléculas poliatómicas. O movimento do centro de gravidade do conjunto das duas moléculas não nos interessa e pode ser separado da equação de Schrödinger correspondente ao movimento relativo e às coordenadas normais de vibração. Suporemos que só os números quânticos de oscilação de duas coordenadas normais q_1 e q_2 podem ser alterados durante o choque.

A equação de ondas terá então a forma:

$$\left(-\frac{\hbar}{2\tilde{m}}\Delta + H_v + H'\right)\psi = E\psi \quad (9.1)$$

em que

$$H_v = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq_1^2} - \frac{1}{2} D_1 q_1^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq_2^2} - \frac{1}{2} D_2 q_2^2\right) \quad (9.2)$$

$$H' = H'_0 \exp\left(-\frac{r + A_1 q_1 + A_2 q_2}{a}\right) - \varepsilon \quad (9.3)$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\Theta} \frac{\partial}{\partial \Phi^2} \quad (9.4)$$

\tilde{m} é a massa reduzida das duas moléculas, Δ é o operador de Laplace referente ao movimento relativo, descrito pelas coordenadas esféricas (r , Θ , Φ). Pelo facto de q_1 e q_2 serem coordenadas normais, as massas associadas são iguais à unidade, na expressão (9.2).

Em (9.3) consideramos uma interacção puramente repulsiva, porque, para haver choque inelástico, é necessário que as moléculas tenham uma velo-

cidade relativa grande, e então as forças atractivas desempenham um papel reduzido na descrição da colisão.

Quando os átomos de uma molécula oscilam e outra molécula choca com ela, os parâmetros da energia potencial dos osciladores são alterados. Esta alteração pode ser muito pequena durante o período de uma oscilação (adiabática) ou relativamente grande durante o mesmo período (não adiabática). EHRENFEST (36) mostrou que uma perturbação adiabática não afecta os números quânticos, isto é, no nosso caso não origina um choque inelástico.

O período de vibração numa molécula é da ordem 10^{-13} seg. e o tempo que as moléculas com energia cinética relativa igual a $(3/2)kT$ permanecem na esfera repulsiva é 10^{-14} seg. Dependerá, portanto, da temperatura qual a percentagem de colisões inelásticas, visto estes dois tempos não serem muito diferentes.

Para resolver (9.1) consideremos ψ desenvolvido em série das funções próprias do oscilador harmónico ψ_{μ_i} , (q_i) o que é possível, visto estas funções constituírem uma base completa:

$$\psi(r, q_1, q_2) = \sum_{\mu_1, \mu_2} \psi_{\mu_1, \mu_2}(r) \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) \quad (9.5)$$

As funções $\psi_{\mu_i}(q_i)$ obedecem à equação

$$H_v \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) = (E_{\mu_1} + E_{\mu_2}) \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) \quad (9.6)$$

Substituindo (9.5) e (9.6) em (9.1), obtemos:

$$\sum_{\mu_1, \mu_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\Delta + E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + H'\right) \psi_{\mu_1, \mu_2}(r) \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) = E \sum_{\mu_1, \mu_2} \psi_{\mu_1, \mu_2}(r) \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) \quad (9.7)$$

Multiplicando à esquerda por $\psi_{\nu_1}(q_1) \psi_{\nu_2}(q_2)$ e integrando sobre q_1 e q_2 , resulta

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\Delta + E_{\nu_1} + E_{\nu_2} - E\right) \psi_{\nu_1, \nu_2}(r) = - \sum_{\mu_1, \mu_2} H'_{\nu_1, \nu_2; \mu_1, \mu_2} \psi_{\mu_1, \mu_2}(r) \quad (9.8)$$

Para simplificar, fazemos

$$\nu = (\nu_1, \nu_2) \quad \text{e} \quad \mu = (\mu_1, \mu_2).$$

Vamos adiante usar as grandezas k_ν e p_ν , que definimos pela expressão:

$$E_{\nu_1} + E_{\nu_2} - E = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} k_\nu^2 = -\frac{p_\nu^2}{2\tilde{m}} \quad (9.9)$$

Em (9.8) $H'_{\nu\mu}$ tem a forma

$$H'_{\nu\mu} = \int \psi_{\nu_1}(q_1) \psi_{\nu_2}(q_2) \left[-\varepsilon + H'_0 \exp\left(-\frac{r + A_1 q_1 + A_2 q_2}{a}\right) \right] \cdot \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) dq_1 dq_2 \quad (9.10)$$

Desenvolvamos em série o factor da exponencial que contém as coordenadas normais

$$\exp\left(-\frac{A_1 q_1 + A_2 q_2}{a}\right) = 1 - \left(\frac{A_1 q_1 + A_2 q_2}{a}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{A_1 q_1 + A_2 q_2}{a}\right)^4 - \dots \quad (9.11)$$

Substituindo (9.11) em (9.10) e integrando, fica:

$$H'_{\nu\mu} = H'_0 e^{-r/a} - \varepsilon \quad \text{se} \quad \nu_1 = \mu_1, \nu_2 = \mu_2 \quad (9.12)$$

$$H'_{\nu\mu} = -H'_0 e^{-r/a} \frac{A_1}{a} (q_1)_{\nu_1, \mu_1}$$

$$\text{se} \quad \nu_1 \neq \mu_1, \nu_2 = \mu_2 \quad (9.13)$$

$$H'_{\nu\mu} = -H'_0 e^{-r/a} \frac{A_1 A_2}{a^2} (q_1)_{\nu_1, \mu_1} (q_2)_{\nu_2, \mu_2}$$

$$\text{se} \quad \nu_1 \neq \mu_1, \nu_2 \neq \mu_2 \quad (9.14)$$

em que

$$(q_i)_{\nu_i, \mu_i} = \int \psi_{\nu_i}(q_i) q_i \psi_{\mu_i}(q_i) dq_i$$

Seja l o estado inicial do sistema e n o estado final, de modo que a função de onda tenha a expressão

$$\psi(r, q_1, q_2) = \psi_l(r) \psi_{l_1}(q_1) \psi_{l_2}(q_2) + \psi_n(r) \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \quad (9.15)$$

Podemos então escrever a equação (9.8) para o caso em que $l = \nu$ e para o caso em que $n = \nu$. Considerando (9.9), (9.12), (9.13) e (9.14) resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} (\Delta + k_l^2) \psi_l(r) = - (H'_{ll}) \psi_l(r) \quad (9.16)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} (\Delta + k_n^2) \psi_n(r) = - H'_{nn} \psi_n(r) - H'_{nl} \psi_l(r) \quad (9.17)$$

Admitimos que o estado inicial $\psi_l(r) \psi_{l_1}(q_1) \psi_{l_2}(q_2)$ tem uma amplitude muito maior do que o estado final $\psi_n(r) \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2)$ e, do mesmo modo, segundo (9.12-14)

$$|H'_{ll}| \gg H'_{nl}$$

$H'_{ln} \psi_n(r)$ pode por isso ser desprezado em (9.16)

Ocupemo-nos da equação (9.16). Quando se escolhe o eixo dos zz coincidente com a linha de união dos centros de gravidade das moléculas a distância infinita, o problema é simétrico em relação a este eixo, e não depende, portanto, da coordenada esférica Φ . Seja então

$$\psi_l(r) = \frac{1}{r} \sum_j f_{lj}(r) P_j(u) \quad (9.18)$$

e a equação (9.16) seja escrita em coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_l}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial u} (1 - u^2) \frac{\partial}{\partial u} \psi_l + k_l^2 \psi_l = \frac{2\tilde{m}}{\hbar^2} (H'_0 e^{-r/a} - \varepsilon) \psi_l \quad (9.19)$$

(9.18) é simplesmente um desenvolvimento em série dos polinómios de Legendre, cujos coeficientes $f(r)$ pretendemos determinar. Os polinómios de Legendre $P_j(u)$, em que $u = \cos\Theta$, obedecem à equação:

$$\frac{d}{du} \left[(1 - u^2) \frac{dP_j}{du} \right] + j(j+1) P_j(u) = 0 \quad (9.20)$$

Vamos fazer a aproximação de supor que o momento p_{lj} definido por:

$$p_{lj}^2 = (p_l)^2 - \hbar^2 \frac{j(j+1)}{r^2} + 2\tilde{m}\varepsilon \quad (9.21)$$

é independente de r , e tratar p_{lj} como uma constante. Mais tarde introduziremos então o efeito da força centrífuga como correcção.

A equação (9.19) pode transformar-se, se fizermos uso de (9.20), (9.21) e de (9.18) em

$$\frac{d^2 f_{lj}}{dr^2} + \left[\left(\frac{p_{lj}^2}{\hbar} \right)^2 - \frac{2\tilde{m}}{\hbar^2} H'_o e^{-r/a} \right] f_{lj} = 0 \tag{9.22}$$

Fazendo nesta expressão a mudança de variável

$$y = 2a \sqrt{\frac{2\tilde{m}H'_o}{\hbar^2}} e^{-r/2a} \tag{9.23}$$

obtemos a equação de Bessel

$$\frac{d^2 f_{lj}}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{df_{lj}}{dy} + \left(\frac{q_{lj}^2}{y^2} - 1 \right) f_{lj} = 0 \tag{9.24}$$

em que

$$q_{lj} = \frac{2p_{lj}a}{\hbar} = \frac{g_{lj}}{\pi} \tag{9.25}$$

Designaremos g_{lj} por g e q_{lj} por q .

A solução de (9.24) é da forma:

$$f_{lj} = bI_{iq}(iy) + cI_{-iq}(-iy) \tag{9.26}$$

em que $I_{iq}(iy)$ e $I_{-iq}(-iy)$ são funções de Bessel, cujas expressões para r grande são:

$$I_{-iq}(-iy) = e^{i\eta} \left(e^{-g} \frac{\sinh g}{g} \right)^{1/2} \exp \left(i \frac{pr}{\hbar} \right) \tag{9.27}$$

$$I_{iq}(iy) = e^{-i\eta} \left(e^{-g} \frac{\sinh g}{g} \right)^{1/2} \exp \left(-i \frac{pr}{\hbar} \right) \tag{9.28}$$

Nestas expressões:

$$\eta = \frac{\pi}{4} - q \left\{ \ln \left[\frac{a}{\hbar} \left(2\tilde{m}H'_o \right)^{1/2} q^{-1} \right] + 1 \right\} - \frac{1}{12q} \tag{9.29}$$

e i é a unidade imaginária.

A solução (9.26) é, portanto, a sobreposição duma onda convergente (9.28) com outra divergente (9.27), ambas com a mesma energia.

Põe-se agora o problema de determinar b e c em (9.26). Em (9.18) vemos que, para $\psi_l(r)$ ser finita para $r=0$, tem de se anular $f_{lj}(r)$ na origem das coordenadas. Quando $r=0$, obtemos, segundo (9.23), um valor y_o para y que é muito grande, $y_o > 9000$, o que exige que em (9.26) seja $b=c$, segundo as propriedades das funções de Bessel. Para o cálculo de y_o em (9.23) usamos os valores mais frequentes para H'_o , a e \tilde{m} .

f_{lj} terá então a seguinte expressão para r grande:

$$f_{lj}(r) = b \left(e^{-g} \frac{\sinh g}{g} \right)^{1/2} \left[\exp \left(i \frac{pr}{\hbar} + i\eta \right) + \exp \left(-i \frac{pr}{\hbar} - i\eta \right) \right] \tag{9.30}$$

Para determinar b , vamos supor que a onda plana incidente tem uma amplitude correspondente a uma partícula por unidade de superfície:

$$\exp i \left(\frac{p}{\hbar} r \cos \Theta \right) = \frac{\hbar}{r} \sum_j (2j+1) \frac{2}{2ip} \left[\exp \left(\frac{ipr}{\hbar} \right) - (-1)^j \exp \left(-\frac{ipr}{\hbar} \right) \right] P_j(\cos \Theta) \tag{9.31}$$

Igualando os coeficientes de $\exp \left(\frac{ipr}{\hbar} \right)$ em (9.30) e (9.31), obtemos:

$$b = \frac{\hbar(2j+1)}{2ip} e^{-i\eta} \left(e^{-g} \frac{\sinh g}{g} \right)^{-1/2} \tag{9.32}$$

e, portanto, substituindo (9.32) e (9.30) em (9.18), resulta:

$$\psi_l(r) = \frac{\hbar}{r} \sum_j (2j+1) \frac{1}{2ip_{lj}} \left(\frac{g_{lj} e^{g_{lj}}}{\sinh g_{lj}} \right)^{1/2} e^{-i\eta_{lj}} \cdot \left[I_{-iq_{lj}}(-iy) + I_{iq_{lj}}(iy) \right] P_l(\cos \Theta) \tag{9.33}$$

A equação (9.16) está, portanto, resolvida. ψ_l corresponde ao estado constituído pela onda incidente e pela onda dispersa elasticamente.

Definamos agora a função:

$$F_{lj}(r) = \frac{1}{2} \left[I_{iq_{lj}}(iy) + I_{-iq_{lj}}(-iy) \right] \cdot \left(e^{-g_{lj}} \frac{\sinh g_{lj}}{g_{lj}} \right)^{-1/2} \quad (9.34)$$

que para grandes valores de r tem a forma

$$F_{lj}(r) = \cos \left(\frac{p_{lj}r}{\hbar} + \eta_{lj} \right) \quad r \rightarrow \infty \quad (9.35)$$

A função $f_{lj}(r)$ pode então escrever-se com o auxílio de $F_{lj}(r)$:

$$f_{lj}(r) = \hbar(2j+1) \frac{1}{ip_{lj}} e^{-i\eta_{lj}} F_{lj}(r) \quad (9.36)$$

Vamos agora procurar uma solução $\psi_n(r)$ da equação (9.17), com a forma

$$\psi_n(r) = \frac{1}{r} \sum_j f_{nj}(r) P_j(u) \quad u = \cos \Theta \quad (9.37)$$

em que

$$f_{nj}(r) = z_{nj}(r) F_{nj}(r) \quad (9.38)$$

$F_{nj}(r)$ é dado por (9.34) quando se substitui l por n , e $z_{nj}(r)$ é uma função a determinar. Substituindo (9.37) em (9.17), análogamente ao que fizemos para $\psi_l(r)$ e $f_{lj}(r)$, obteremos:

$$\frac{d^2 f_{nj}}{dr^2} + \frac{p_{nj}^2}{\hbar} f_{nj} - \frac{2\tilde{m}}{\hbar^2} (H'_{nn} f_{nj} + H'_{nl} f_{lj}) = 0 \quad (9.39)$$

Se fosse $H'_{nl} = 0$, F_{nj} seria uma solução desta equação. Pelo facto de ser $|H'_{nn}| \gg |H'_{nl}|$, como observámos a propósito das equações (9.16) e (9.17), vamos tratar H'_{nl} como uma perturbação. Diferenciemos (9.38):

$$\frac{df_{nj}}{dr} = \frac{dz_{nj}}{dr} F_{nj} + z_{nj} \frac{dF_{nj}}{dr} \quad (9.40)$$

$$\frac{d^2 f_{nj}}{dr^2} = \frac{d^2 z_{nj}}{dr^2} F_{nj} + 2 \frac{dz_{nj}}{dr} \frac{dF_{nj}}{dr} + z_{nj} \frac{d^2 F_{nj}}{dr^2} \quad (9.41)$$

Substituindo (9.41) em (9.39), resulta:

$$\frac{d^2 z_{nj}}{dr^2} F_{nj} + 2 \frac{dz_{nj}}{dr} \frac{dF_{nj}}{dr} + z_{nj} \frac{d^2 F_{nj}}{dr^2} + \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} \right)^2 z_{nj} F_{nj} - \frac{2\tilde{m}}{\hbar^2} H'_{nn} z_{nj} F_{nj} - \frac{2\tilde{m}}{\hbar} H'_{nl} F_{lj} (2j+1) \frac{e^{-i\eta_{lj}}}{ip_{lj}} = 0 \quad (9.42)$$

O terceiro, quarto e quinto termos têm uma soma nula, visto F_{nj} obedecer a uma equação da forma (9.22). Resta, portanto,

$$\frac{d^2 z_{nj}}{dr^2} F_{nj} + 2 \frac{dz_{nj}}{dr} \frac{dF_{nj}}{dr} - \frac{2\tilde{m}}{\hbar} H'_{nl} F_{lj} (2j+1) \frac{e^{-i\eta_{lj}}}{ip_{lj}} = 0 \quad (9.43)$$

Multiplicando por F_{nj} e dando uma nova forma à soma das derivadas, obtemos

$$\frac{d}{dr} \left(F_{nj}^2 \frac{dz_{nj}}{dr} \right) = \frac{2\tilde{m}}{\hbar} H'_{nl} F_{nj} F_{lj} (2j+1) \frac{e^{-i\eta_{lj}}}{ip_{lj}} \quad (9.44)$$

Integrando (9.44), considerando que $F_{nj}(0) = 0$ e admitindo que

$$\frac{dz_{nj}(0)}{dr}$$

é finito, resulta

$$F_{nj}^2 \frac{dz_{nj}}{dr} = \frac{2\tilde{m}}{\hbar} (2j+1) \frac{e^{-i\eta_{lj}}}{ip_{lj}} \int H'_{nl} F_{nj} F_{lj} dr \quad (9.45)$$

Definamos $(H'_{osc})_{nl}$ pela expressão :

$$H'_{nl} = (H'_{osc})_{nl} H'_o e^{-r/a} \quad (9.46)$$

Jackson e Mott (23) calcularam o integral anterior analiticamente, obtendo:

$$\int H'_{nl} F_{nj} F_{lj} dr = (H'_{osc})_{nl} \frac{\hbar^2}{2i\tilde{m}} \cdot \frac{1}{8\pi^2 a} \sqrt{gg'} \frac{g'^2 - g^2}{\cosh g' - \cosh g} (\sinh g \sinh g')^{1/2} \quad (9.47)$$

em que

$$g' = g_{nj} \quad e \quad g = g_{lj} \quad (9.48)$$

Na expressão (9.45) só o membro esquerdo é função de r . Podemos, portanto, escrever:

$$\frac{dz_{nj}}{dr} = \frac{K}{F_{nj}^2} \quad (9.49)$$

em que K é o membro direito de (9.45). Para grandes valores de r , podemos usar (9.35) e integrar em r , obtendo:

$$z_{nj} = K \frac{\hbar}{p_{nj}} \left[\text{tg} \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) + \text{const} \right] \quad (9.50)$$

Portanto, segundo (9.35) e (9.38):

$$f_{nj}(r) = z_{nj} F_{nj} = K \frac{\hbar}{p_{nj}} \left[\sin \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) + \text{const} \cos \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) \right] \quad (9.51)$$

Para que f_{nj} tenha a forma de uma onda divergente:

$$f_{nj} \rightarrow \exp \left[-i \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) \right] \quad (9.52)$$

deve ser $\text{const} = -i$, e, portanto:

$$f_{nj}(r) = K \frac{\hbar}{p_{nj}} \exp \left[-i \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) \right] \quad (9.53)$$

Para simplificar (9.47), notemos que, segundo (9.25)

$$g'^2 - g^2 = \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^2 (P_{nj}^2 - p_{lj}^2) \quad (9.54)$$

Ora a diferença entre a energia de translação da onda incidente e da onda difundida é precisamente igual à diferença de energia de vibração

$$\Delta E = \hbar\omega_1(l_1 - n_1) + \hbar\omega_2(l_2 - n_2) \quad (9.55)$$

Nesta expressão ω_1 e ω_2 são as frequências circulares de vibração dos modos 1 e 2.

A diferença (9.54) poderá, portanto, tomar a forma:

$$g'^2 - g^2 = \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^2 2\tilde{m} \Delta E \quad (9.56)$$

Notemos ainda que a velocidade média das moléculas de um gás a temperaturas superiores a 0°C tem um valor que implica ser $g > 7$. Portanto, como facilmente se poderá verificar:

$$\frac{(\sinh g \sinh g')^{1/2}}{\cosh g' - \cosh g} = \frac{1}{2 \sinh \frac{g' - g}{2}} \quad (9.56)$$

(9.47) transforma-se então em

$$\int H'_{nl} F_{nj} F_{lj} dr = (H'_{osc})_{nl} \frac{a\Delta E}{4} \frac{\sqrt{gg'}}{\sinh \frac{g' - g}{2}} \quad (9.57)$$

O termo da função de onda com os números quânticos n, j será, segundo (9.45), (9.53) e (9.57):

$$\frac{1}{r} f_{nj} P_j = \frac{\pi\tilde{m}(2j+1)a^2\Delta E}{i\hbar\sqrt{p_{nj}p_{lj}}} \frac{e^{i r_{lj}}}{\sinh \frac{g' - g}{2}} \cdot (H'_{osc})_{nl} P_j \cdot \exp \left[-i \left(\frac{p_{nj}}{\hbar} r + r_{nj} \right) \right] \quad (9.58)$$

Fizemos uso da igualdade:

$$\frac{\sqrt{gg'}}{P_{ij}P_{nj}} = \frac{2\pi a}{\hbar \sqrt{P_{ij}P_{nj}}} \quad (9.59)$$

para realizar a transformação que nos levou a (9.58).

Para o cálculo da secção eficaz de colisão inelástica interessa-nos o quadrado do módulo de (9.58):

$$\left| \frac{1}{r} f_{nj} P_j \right|^2 = \left[\frac{\pi \tilde{m} (2j+1) a^2 \Delta E}{\hbar r \sqrt{P_{nj} P_{lj}}} \right]^2 \cdot [(H'_{osc})_{nl}]^2 \frac{P_j^2}{\left(\sinh \frac{g' - g}{2} \right)^2} \quad (9.60)$$

Admitindo que $\frac{g' - g}{2} \gg 1$, podemos fazer a transformação

$$\frac{1}{\sinh^2 \frac{g' - g}{2}} = 4 \exp(-|g' - g|) \quad (9.61)$$

O argumento da exponencial pode exprimir-se em função da energia permutada ΔE , pois, segundo (9.55):

$$g' - g = \left[\left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^2 2\tilde{m} \Delta E + g^2 \right]^{1/2} - g$$

e desenvolvendo em série:

$$g' - g = \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^2 \frac{\tilde{m} \Delta E}{g} - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^4 \frac{\tilde{m}^2 (\Delta E)^2}{g^3} \quad (9.62)$$

Para obter a secção eficaz total de colisão $l \rightarrow n$, temos de integrar sobre todas as direcções da onda dispersa, isto é, sobre uma superfície esférica de raio r . Tomando em consideração que

$$\int P_j^2 du = \frac{2}{2j+1} \quad (9.63)$$

substituindo (9.62) em (9.61) e (9.61) em (9.60), obtemos:

$$\int \left| \frac{1}{r} f_{nj} P_j \right|^2 2\pi r^2 du = \frac{16\pi^3 (2j+1) a^4 (\Delta E)^2 \tilde{m}^2}{P_{nj} P_{lj} \hbar^2} \cdot [(H'_{osc})_{nl}]^2 \cdot \exp \left\{ - \left| \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^2 \frac{\tilde{m} \Delta E}{g} - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right)^4 \frac{\tilde{m}^2 (\Delta E)^2}{g^3} \right| \right\} \quad (9.64)$$

Se multiplicarmos esta expressão pela velocidade das partículas difundidas

$$w_{nj} = \frac{P_{nj}}{\tilde{m}}$$

e dividirmos pelo número de partículas da onda incidente, que atravessam a unidade de superfície perpendicular ao fluxo na unidade de tempo

$$w_{ij} = \frac{P_{ij}}{\tilde{m}}$$

obtemos a secção eficaz de colisão total:

$$Q_{nj} = \frac{16\pi^3 (2j+1) a^4 (\Delta E)^2}{\hbar^2 w_{ij}^2} [(H'_{osc})_{nl}]^2 \cdot \exp \left[- \frac{2\pi a |\Delta E|}{\hbar w_{ij}} \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a}{\hbar} \right) \frac{(\Delta E)^2}{\tilde{m} w_{ij}^3} \right] \quad (9.65)$$

De acordo com (9.64), o sinal positivo na exponencial usa-se quando $\Delta E > 0$ e o sinal negativo quando $\Delta E < 0$.

Resta-nos agora tomar o valor médio desta expressão em relação à velocidade w_{ij} e em relação ao momento angular representado por j . O número de partículas incidentes na unidade de tempo e de área com a velocidade w_l é:

$$dN = \frac{N_0}{2} \left(\frac{\tilde{m}}{kT} \right)^2 w_l^3 e^{-\frac{\tilde{m} w_l^2}{2kT}} dw_l \quad (9.66)$$

em que N_0 é o número total de partículas que incidem na unidade de tempo e unidade de área. (9.66) foi obtido normando o produto da velo-

cidade pelo factor da distribuição de Maxwell em 3 dimensões:

$$w_l^2 \exp\left(-\frac{\tilde{m}w_l^2}{2kT}\right)$$

De acordo com (9.21), w_{lj} está relacionado com w_l pela expressão:

$$w_{lj}^2 = (w_l)^2 - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{\tilde{m}^2 r_c^2} + \frac{2\varepsilon}{\tilde{m}} \quad (9.67)$$

w_l corresponde à velocidade relativa que as partículas possuiriam na ausência de forças intermoleculares e da força centrífuga.

Para calcular w_{lj} a partir de w_l , está indicado tomarmos o valor da força centrífuga na distância mínima r_c entre as partículas durante a colisão, visto ser a energia das moléculas a esta distância que determina a probabilidade de transição. Faremos, portanto, a aproximação de supor w_{lj} independente de r .

Definindo

$$\varepsilon_j = k^2 \frac{j(j+1)}{2\tilde{m}r_c^2} \quad (9.68)$$

podemos escrever (9.67):

$$w_{lj}^2 = w_l^2 + (\varepsilon - \varepsilon_j) \frac{2}{\tilde{m}} \quad (9.69)$$

A secção total eficaz média será então:

$$\begin{aligned} \overline{Q_{nj}} = & \frac{16\pi^3(2j+1)(\Delta E)^2}{2\hbar^2} \left(\frac{\tilde{m}}{kT}\right)^2 [(H'_{osc})_{nl}]^2 \cdot \\ & \int_0^\infty \frac{w_l^3}{w_{lj}^2} \exp\left[-\frac{2\pi a}{\hbar} \frac{|\Delta E|}{w_{lj}} \pm \frac{\pi a}{\hbar} \frac{(\Delta E)^2}{\tilde{m}w_{lj}^3} - \frac{\tilde{m}w_l^2}{2kT}\right] dw_l \quad (9.70) \end{aligned}$$

Nesta expressão, o segundo somando do argumento da exponencial pode ser considerado constante em relação aos outros dois, para valores

da velocidade que tornam o integrando grande. A soma do primeiro e terceiro termos

$$-\frac{2\pi a}{\hbar} \frac{|\Delta E|}{w_{lj}} - \frac{\tilde{m}w_l^2}{2kT} \quad (9.71)$$

tem um máximo para

$$(w_{lj})_m = \left[\frac{2\pi a |\Delta E| kT}{\tilde{m}\hbar}\right]^{1/3} \quad (9.72)$$

Chamaremos a $(w_{lj})_m$ a velocidade mais efectiva para a transição entre os dois estados de vibração respectivos. Esta velocidade torna máxima a secção eficaz total correspondente à transição $(l, j) \rightarrow (n, j)$. Podemos agora tirar para fora do integral os factores que variam pouco na vizinhança de $(w_{lj})_m$, ficando:

$$\begin{aligned} \overline{Q_{nj}} = & \frac{8\pi^3(2j+1)a^4(\Delta E)^2}{\hbar^2} [(H'_{osc})_{nl}]^2 \left(\frac{\tilde{m}}{kT}\right)^2 (w_{lj})_m \cdot \\ & \cdot \exp\left[\pm \frac{\pi a}{\hbar} \frac{(\Delta E)^2}{\tilde{m}(w_{lj})_m^3}\right] \cdot \\ & \cdot \int_0^\infty \exp\left[-\frac{2\pi a}{\hbar} \frac{|\Delta E|}{w_{lj}} - \frac{\tilde{m}w_l^2}{2kT}\right] dw_l \quad (9.73) \end{aligned}$$

Designemos agora por $(w_l)_m$ o valor de w_l correspondente a $(w_{lj})_m$, segundo (9.67). Desenvolvendo o argumento da exponencial do integrando segundo a série de Taylor em w_l na vizinhança de $(w_l)_m$ e fazendo uso de (9.72) e (9.69), obtém-se

$$\begin{aligned} -\frac{2\pi a}{\hbar} \frac{|\Delta E|}{w_{lj}} - \frac{\tilde{m}w_l^2}{2kT} = & -\frac{3}{2} \frac{\tilde{m}}{kT} (w_{lj})_m^2 + \\ & + \frac{\varepsilon - \varepsilon_j}{kT} - \frac{3\tilde{m}}{2kT} [w_l - (w_l)_m]^2 \quad (9.74) \end{aligned}$$

Esta expressão substituída em (9.73) leva a um integral de Gauss, que, depois de calculado, nos conduz a:

$$\begin{aligned} \overline{Q_{nj}} = & \frac{8\pi^3(2j+1)a^4(\Delta E)^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left(\frac{\tilde{m}}{kT}\right)^{3/2} \cdot \\ & \cdot [(H'_{osc})_{nl}]^2 (w_{lj})_m \cdot \exp\left[\pm \frac{|\Delta E|}{2kT} - \frac{3\tilde{m}}{2kT} (w_{lj})_m^2 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_j}{kT}\right] \quad (9.75) \end{aligned}$$

Para passar de (9.73) para (9.75) fizemos ainda uso de (9.72).

Vamos agora somar (9.75) em relação a j , usando a aproximação de substituir a soma por um integral, e considerando que, segundo (9.68)

$$\int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\varepsilon_j/kT} dj = \frac{2i\tilde{m}r_c^2 kT}{\hbar^2} \quad (9.76)$$

A legitimidade de substituir a soma por um integral justifica-se neste caso, considerando o cálculo feito por J. E. MAYER e M. G. MAYER (33), da diferença entre o integral (9.76) e a soma correspondente.

Depois de somar em j , obtemos:

$$\begin{aligned} \overline{Q}_n = & \frac{16\pi^3 a^4 (\Delta E)^2 r_c^2 \tilde{m}^2}{\hbar^4} \sqrt{\frac{2\pi\tilde{m}}{3kT}} \cdot \\ & \cdot \left(\frac{2\pi |\Delta E| akT}{\tilde{m}\hbar} \right)^{1/3} [(H'_{osc})_{nl}]^2 \cdot \exp \left[\pm \frac{|\Delta E|}{2kT} - \right. \\ & \left. - \frac{3i\tilde{m}}{2kT} \left(\frac{2\pi a |\Delta E| kT}{\tilde{m}\hbar} \right)^{2/3} + \frac{\varepsilon}{kT} \right] \end{aligned} \quad (9.77)$$

A probabilidade de transição do estado l para n calcula-se dividindo a secção eficaz total para o choque inelástico com transição $l \rightarrow n$ dado por (9.77), pela secção total eficaz para que haja choque. Para esta tomamos o valor

$$Q = \pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}$$

que representa a área de um círculo com um raio igual ao diâmetro duma esfera rígida cujo gás apresenta a mesma viscosidade que o gás que estamos considerando (cap. 7.2).

O resultado final é, portanto:

$$P_{l \rightarrow n}^{i \rightarrow r_c} (1,2) = \frac{16\pi^3 a^4 (\Delta E)^2 r_c^2 \tilde{m}^2}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*} \hbar^4} \sqrt{\frac{2\pi\tilde{m}}{3kT}} \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{2\pi |\Delta E| akT}{\tilde{m}\hbar} \right)^{1/3} [(H'_{osc})_{nl}]^2 \cdot \exp \left[\pm \frac{\Delta E}{2kT} - \right. \\ \left. - \frac{3i\tilde{m}}{2kT} \left(\frac{2\pi a (\Delta E) kT}{\tilde{m}\hbar} \right)^{2/3} + \frac{\varepsilon}{kT} \right] \quad (9.78)$$

Nesta expressão ΔE , dado por (9.55), é a diferença entre a energia de vibração no estado inicial l e no estado final n . $(H'_{osc})_{nl}$ é definido por (9.46), (9.13) e (9.14).

No cálculo da probabilidade de transição (9.78) consideramos a passagem de um quantum de vibração dum modo 1 para outro modo 2, ambos pertencentes à mesma molécula. No entanto, é possível a passagem dum quantum dum modo 1 duma das moléculas para o modo 2 da outra molécula, quando as duas moléculas chocam. A diferença de energia entre os dois quanta transformar-se-ia em energia de translação.

De acordo com (7.4.14), o potencial (9.3) tem a mesma forma, quer q_1 e q_2 pertençam à mesma molécula ou não; portanto, a probabilidade calculada inclui a possibilidade de a transição se dar segundo os dois mecanismos.

No entanto, é intuitivo que a probabilidade com que um quantum de vibração passa dum modo para outro da mesma molécula é diferente da probabilidade com que esta passagem se dê de uma molécula para a outra. A expressão (7.4.21) ainda inclui a possibilidade de diferenciar os dois mecanismos, mas é de tal modo trabalhosa que não se justifica usá-la, se os resultados obtidos com (7.4.25) concordarem bem com a experiência.

Vamos agora apresentar um método de calcular os parâmetros a e r_c a partir do potencial de LENNARD-JONES (7.1.2). r_c é a distância mínima entre as duas moléculas que chocam; portanto, se for E a energia cinética do movimento relativo a uma distância infinita, será

$$E = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \quad (9.79)$$

donde se deduz

$$r_c = \sigma \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{E}{\varepsilon} + 1} \right) \right]^{-1/6} \quad (9.80)$$

Para E nós tomamos a energia correspondente à velocidade mais efectiva da colisão num choque central, definida por (9.72) para $j=0$:

$$(w_l)_m^2 = (w_{jl})_m^2 - \frac{2\varepsilon}{\bar{m}} = \left[\frac{2\pi a(\Delta E)kT}{\bar{m}h} \right]^{2/3} - \frac{2\varepsilon}{\bar{m}} \quad (9.81)$$

A energia E a considerar em (9.80) será então:

$$E = \left[\frac{2\pi^2 a^2 (\Delta E)^2 k^2 T^2 \bar{m}}{h^2} \right]^{1/3} - \varepsilon \quad (9.82)$$

Esta expressão da energia depende da temperatura, do parâmetro a e da energia E . Nós usamos um parâmetro a para cada temperatura, mas igual para todas as frequências. Para calcular (9.82) consideramos a energia E correspondente à probabilidade de transição máxima, isto é, demos maior peso à troca de quanta de vibração que, segundo (9.78), ocorre mais vezes. Normalmente é a transição simples correspondente à menor frequência de vibração a que tem maior probabilidade.

Antes de indicarmos um método de calcular a , notemos que o mínimo do potencial de Lennard-Jones

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.2)$$

se verifica para

$$\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 = \frac{1}{2}$$

e neste caso é $\varphi(r) = -\varepsilon$.

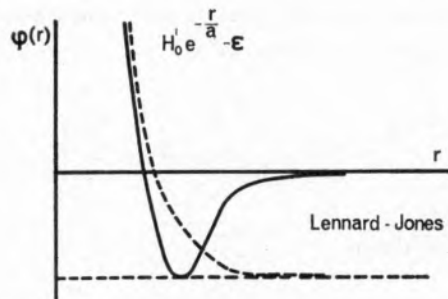


Fig 9.1 — Relação entre o potencial exponencial e o de Lennard-Jones.

A forma escolhida para o potencial intermolecular (9.3) teve por fim obter uma equação de Schrödinger transformável numa equação de Bessel, e, portanto, solúvel analiticamente, o que não aconteceria com o potencial de Lennard-Jones.

Claro que o ramo atractivo não existe no potencial exponencial (9.3), mas isso também não interessa, visto só o ramo repulsivo ser importante para o cálculo das probabilidades de transição. O ramo atractivo tem, no entanto, a consequência de acelerar as moléculas antes de elas entrarem na esfera repulsiva e de certo modo lhes dar uma maior energia efectiva. Este facto foi tomado em consideração no potencial (9.3) através da constante $(-\varepsilon)$.

Para se calcular o parâmetro a a partir das constantes do potencial de Lennard-Jones há dois métodos mais utilizados.

No método A faz-se coincidir o potencial exponencial com o de Lennard-Jones, assim como as primeiras derivadas respectivas num determinado ponto P . No método B levam-se as duas curvas potenciais a tocarem-se no ponto P e, além disso, no ponto de abscissa σ .

P é o ponto da curva de Lennard-Jones correspondente à energia mais efectiva para a colisão inelástica considerada (9.82). A abscissa correspondente a esta energia é r_c , dada por (9.80).

No método A faz-se, portanto:

$$H'_0 e^{-r_c/a} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] + \varepsilon \quad (9.83)$$

$$\frac{H'_0}{a} e^{-r_c/a} = \frac{4\varepsilon}{r_c} \left[12 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 6 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \quad (9.84)$$

Tomando o quociente de (9.84) por (9.83) e logaritmando, obtém-se

$$a = r_c \frac{\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 + \frac{1}{4}}{12 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 6 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6} \quad (9.85)$$

No método B usa-se a equação (9.83) e, além disso,

$$H'_0 e^{-\sigma/a} = \varepsilon \quad (9.86)$$

Dividindo (9.83) por (9.86) e logaritmando, obtemos, análogamente,

$$a = \frac{\sigma - r_c}{\ln \left\{ 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] + 1 \right\}} \quad (9.87)$$

Nas expressões (9.85), (9.87), (9.80) e (9.82) vemos que a é uma função de r_c , r_e , por sua vez, depende de E e E depende de a . Nós calculámos estas 3 constantes por iteração, partindo da expressão (9.80), em que usámos para E o valor da energia térmica de translação, e repetindo a determinação de r_c , E e a até chegar a uma convergência.

No estudo da relaxação em moléculas diatómicas, a rotação tem um importância muito grande no cálculo da probabilidade de transição entre dois estados de vibração (5). Vamos, por isso, discutir o efeito da rotação no caso de uma molécula poliatômica.

De acordo com a fig. 7.4.2 e a equação (7.4.13), admitiremos que a energia potencial intermolecular depende das distâncias entre os pares de átomos das duas moléculas respectivas:

$$\varphi = \sum_{ij} B e^{-r_{ij}/a} \quad (7.4.13)$$

em que r_{ij} é a distância entre o átomo i de uma das moléculas e o átomo j da outra:

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r} - \vec{\rho}_i + \vec{\rho}_j \quad (7.4.17)$$

Consideremos que $|\vec{r}|$ é maior que $|\vec{\rho}_i|$ e $|\vec{\rho}_j|$, de modo a podermos desenvolver em série a raiz quadrada de r_{ij}^2 . Sejam $(-\vec{\rho}_{i0})$ e $(-\vec{\rho}_{j0})$ os vectores que unem os átomos i e j nas suas posições de equilíbrio com os centros de gravidade das moléculas respectivas. $\Delta\rho_i$ e $\Delta\rho_j$ sejam os deslocamentos das posições de equilíbrio. Então:

$$r_{ij}^2 = r^2 + \rho_i^2 + \rho_j^2 - 2(r \cdot \rho_i) - 2(r \cdot \rho_j) + 2(\rho_i \cdot \rho_j)$$

e

$$r_{ij} = r + \frac{\rho_i^2 + \rho_j^2}{2r} - \rho_{i0} \cos \Theta_{i0} - \Delta\rho_i \cos \Theta'_i - \rho'_{j0} \cos \Theta'_{j0} - \Delta\rho'_j \cos \Theta'_j + 2 \frac{\rho_i \rho'_j}{r} \cos \Theta_{ij} \quad (9.88)$$

Nestas expressões Θ_{i0} , Θ'_{j0} , Θ_i , Θ'_j são os ângulos de ρ_{i0} , ρ'_{j0} , $\Delta\rho_i$, $\Delta\rho'_j$ com r e Θ_{ij} representa o ângulo entre ρ_i e ρ'_j .

Substituindo (9.88) em (7.4.13), desenvolvendo o factor exponencial que contém $\Delta\rho_i$ e $\Delta\rho'_j$ em série e agrupando devidamente os termos, obtém-se

$$\begin{aligned} \varphi = & B e^{-r/a} - B e^{-r/a} \left\{ 1 - \sum_{i,j} \exp \left[\frac{\rho_i^2 + \rho_j^2}{2r} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \rho_{i0} \cos \Theta_{i0} - \rho'_{j0} \cos \Theta'_{j0} - \frac{2\rho_i \rho'_j}{r} \cos \Theta_{ij} \right] \right\} - \\ & - B e^{-r/a} \left\{ \sum_{i,j} \exp \left[\frac{\rho_i^2 + \rho_j^2}{2r} - \rho_{i0} \cos \Theta_{i0} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \rho'_{j0} \cos \Theta'_{j0} - 2 \frac{\rho_i \rho'_j}{r} \cos \Theta_{ij} \right] \right\} \cdot (\Delta\rho_i \cos \Theta'_i) \cdot \\ & \cdot \Delta\rho'_j \cos \Theta_j \quad (9.89) \end{aligned}$$

Nesta expressão o primeiro termo representa a energia potencial de translação, o segundo depende da translação e da rotação das moléculas e o terceiro contém três factores, que descrevem a contribuição da translação, rotação e vibração. Se $\rho_i = \rho'_j = 0$, só o primeiro termo não é nulo; por isso afirmamos que só depende da translação. Se $\Delta\rho_i = \Delta\rho'_j = 0$ só o primeiro e segundo termos são diferentes de zero.

No caso de moléculas diatómicas o deslocamento dos átomos do equilíbrio $\vec{\Delta\rho}_i$ dá-se numa direcção paralela a $\vec{\rho}_i$, e, portanto, $\Theta_{i0} = \Theta_i = \Theta$ na equação (9.88) e (9.89) e o problema simplifica-se muito. Quando se trata de moléculas poliatômicas não se pode admitir que $\vec{\Delta\rho}_i$ seja na direcção de $\vec{\rho}_i$, e, portanto, $\cos \Theta_i$ pode tomar todos os valores entre -1 e 1 , segundo a orientação das moléculas e o modo de vibração considerado.

Este facto impede-nos de generalizar resultados obtidos para moléculas diatómicas a moléculas poliatômicas. Parece-nos, no entanto, que a consideração da contribuição média do factor de rotação no terceiro termo de (9.89) pode ser substituída pelas considerações que fizemos no capítulo 7.4.

10 — PROGRAMAÇÃO DO CÁLCULO DA CURVA DE DISPERSÃO

Nas secções 6, 7, 8 e 9 mostrámos como a velocidade do som num gás dependia do mecanismo da conversão de energia cinética de translação das moléculas em energia de vibração dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio. Na fig. 10.1 representamos esquemáticamente como foram determinadas as diversas grandezas de que depende a velocidade do ultra-som.

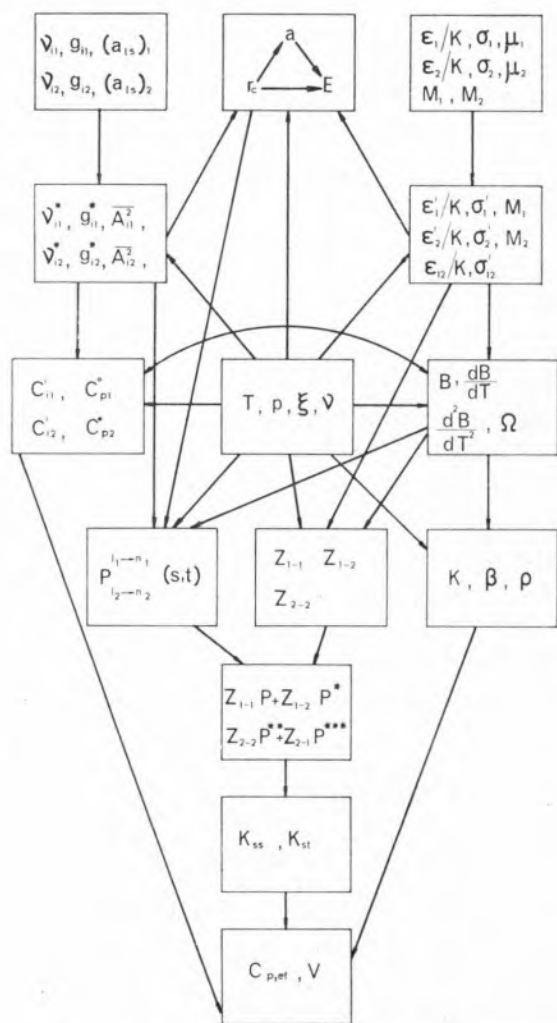


Fig. 10.1 — Esquema da marcha do cálculo

Partimos do conhecimento das forças intermoleculares referentes a moléculas do tipo 1 e a moléculas do tipo 2. São também conhecidas as massas moleculares, as frequências de vibração e as degenerescências de cada modo. Nos rectângulos supe-

riores esquerdo e direito representamos, portanto, os parâmetros que caracterizam o sistema. No rectângulo central indicamos os parâmetros que traduzem as condições experimentais: temperatura, pressão, composição ξ_i da mistura gasosa e frequência ν da onda ultra-sónica.

Usando as equações (7.1.6-9) nós determinamos os parâmetros ϵ'/k e σ' do potencial de Lennard-Jones (6-12) equivalente ao potencial de Stockmeyer, no caso de as moléculas terem um momento dipolar μ diferente de zero.

As equações (7.1.12 e 13) permitem-nos calcular os parâmetros das forças intermoleculares ϵ_{12} e σ_{12} entre moléculas diferentes 1 e 2.

Conhecidos os parâmetros ϵ' e σ' , podemos usar as tabelas indicadas em (14) e as expressões (7.2.4) para calcular o coeficiente de virial e a respectiva primeira e segunda derivada, assim como os integrais de colisão Ω para os três tipos de choque 1-1, 1-2 e 2-2.

O parâmetro a do potencial exponencial das forças intermoleculares, assim como a distância r_c de maior aproximação das moléculas durante o choque central com energia E mais eficaz para a transição foram também determinados para os quatro tipos de choque 1-1, 1-2, 2-2 e 2-1 usando as equações (9.85), (9.87), (9.80) e (9.82).

A energia mais eficaz E para uma transição é função da frequência correspondente ao número quântico que se altera, e, portanto, será diferente, conforme a molécula em que se dá a transição.

Vamos admitir que num choque $i-j$ é sempre a molécula i que altera o seu estado de vibração. Então, no cálculo de E e, portanto, de a e de r_c , visto que estas 3 grandezas são calculadas por iteração umas das outras, temos de considerar separadamente o choque 1-2, em que a molécula 1 altera o seu estado de vibração, e o choque 2-1, em que é a molécula 2 que sofre a alteração. No cálculo de coeficientes de virial ou de integrais de colisão Ω , é indiferente considerar 1-2 ou 2-1, visto que estes coeficientes só dependem das forças entre 1 e 2.

A energia E foi sempre calculada em função da menor frequência de vibração da molécula considerada. Isto é justificado pelo facto de o calor específico depender fortemente da frequência, e, portanto, as menores frequências estarem mais exci-

tadas. Além disso, quanto menor a frequência, menor é o quantum de vibração $h\nu$ permutado com a translação, e, portanto, mais provável é esta permutação, segundo a expressão (9.78) para a probabilidade de transição.

Calculamos, portanto, para cada temperatura e para cada um dos quatro tipos de choque 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, os valores respectivos para cada um dos parâmetros E , a e r_c .

Os parâmetros $\overline{A_{11}^2}$ e $\overline{A_{12}^2}$ e as frequências e degenerescências equivalentes ν^* e g^* foram encontradas como se indicou no capítulo 7.4.

O número de choques Z_{i-j} que uma molécula i sofre com moléculas j na unidade de tempo foi calculado com base nas igualdades (8.35).

Os calores específicos C_{i1} , C_{i2} , $C_{o_{p1}}$ e $C_{o_{p2}}$, coeficiente de dilatação β , compressibilidade k e densidade ρ determinamos por meio de (8.26) e (6.26-29).

Em função das probabilidades de transição por choque 1-1, 1-2, 2-1 e 2-2 calculamos, com a ajuda de (8.34), as probabilidades totais, que nos permitiram encontrar os coeficientes do sistema de equações lineares (8.32), usando (8.27 e 28).

Para determinar as probabilidades de transição usadas em (8.28) precisamos de considerar as transições em que a vibração troca directamente energia com a translação, $P^{10}(s)$, e depois também as transições complexas, em que a vibração s muda os números quânticos de $1 \rightarrow 0$ e t de $0 \rightarrow 1$, transformando-se a diferença de energia $h(\nu_s - \nu_t)$ em energia cinética de translação, etc..

Em conjunto, temos, portanto, de calcular $P^{10}(1)$, $P^{10}(2)$, $P^{10}(3)$ e $P^{10}(4)$ para o tipo de transição $1 \rightarrow 0$. Para os três tipos de transição $P_{01}^{10}(s,t)$, $P_{02}^{10}(s,t)$ e $P_{01}^{20}(s,t)$ somos obrigados a calcular os três coeficientes referidos para cada uma das 12 combinações das frequências

(1,2)	(1,3)	(1,4)
(2,1)	(2,3)	(2,4)
(3,1)	(3,2)	(3,4)
(4,1)	(4,2)	(4,3)

ou seja, precisamos de 36 probabilidades $P_{in}^{ij}(s,t)$. Além disso, mais as quatro probabilidades $P^{10}(s)$, portanto no total de 40.

Estas 40 probabilidades têm de ser calculadas segundo a equação (9.78) para os 4 tipos de cho-

que 1-1, 2-2, 2-1 e 1-2, o que nos leva, portanto, ao cálculo de 160 coeficientes. Neste ponto vemos como foi importante a simplificação introduzida de só considerar 4 frequências diferentes para cada molécula poliatómica, tal como se indicou no capítulo 7.4.

O sistema de equações lineares (8.32) de 4 variáveis tem coeficientes complexos, e, portanto, é equivalente a um sistema de 8 equações a 8 variáveis, de coeficientes reais. Este sistema tem de ser resolvido duas vezes, uma vez para choques em que a molécula 1 altera os números quânticos de vibração e outra vez para os choques em que é a molécula 2 que sofre a alteração.

As soluções dos dois sistemas de equações lineares dão-nos os coeficientes x_i , que, substituídos em (8.37), nos permitem determinar o calor específico complexo da mistura gasosa, o qual define o valor da velocidade do som, dado por (6.24). Conhecida a marcha do cálculo indicada na fig. 10.1, a estruturação do programa foi feita usando um código designado por Multifax, criado por um conjunto de matemáticos de Heidelberg, e particularmente adequado para este tipo de problemas.

ABSTRACT

A study is presented about the dispersion of ultrasound with frequency equal to 100 KHz and 2 MHz in polyatomic gas mixtures: CH_4-H_2 , CH_3Cl-Ar , CH_3Cl-He , $C_2H_4-H_2$, C_2H_4-He and $C_2H_4-C_2H_6$. In part I the apparatus for these measurements was described. A model for the potential of the forces acting between polyatomic molecules is now presented, which permits the study of inelastic collisions by means of the Schrödinger equation. This model is a generalisation of a treatment made by De Boer on the hydrogen molecule. Transition probabilities are calculated from one vibration state to another and an expression is established, which relates the ultrasound dispersion in polyatomic gas mixtures with intermolecular forces.

ACTUALIDADES

BIOLOGIA MOLECULAR E ACTIVIDADE ÓPTICA

Creio não haver inconveniente em citar, nestas Actualidades, órgãos sérios da imprensa não científica, quando se referem a novidades químicas interessantes, embora, claro, essa imprensa não possa fazer prova de autenticidade comparável à de uma revista científica que publica trabalhos

originais. Segundo notícia publicada no semanário suíço «Die Weltwoche» caiu, há meses, na Austrália, um meteorito com uma mensagem sensacional extraterrestre que poderia facilmente ser interpretada como demonstração de vida, num outro astro. Com efeito, encontrou-se neste meteorito, o isótopo do carbono de massa 13 sob forma orgânica, isótopo este que não existe na matéria orgânica da Terra. Mais importante, todavia, é a seguinte observação recente: Além dos seus antípodas da série L foram identificados amino-ácidos da série D, que não se encontraram nos seres vivos do nosso planeta, os quais produzem apenas os antípodas L. Ora a actividade óptica dos compostos assimétricos da célula viva — entre os quais os amino-ácidos, precursores das proteínas — foi sempre considerada como carácter particularmente significativo da vida: só o ser vivo poderia praticar a síntese assimétrica. Observando-se, assim, compostos ópticamente activos em meteoritos vindos de zonas extraterrestres, estes trariam o sinal da vida. Por outro lado, tem sido levantada frequentemente a objecção de que aqueles meteoritos teriam sido «poluídos», ao entrar na nossa atmosfera, por compostos (amino-ácidos, por exemplo) que se encontravam já na Terra, objecção essa agora desfeita, pela identificação dos amino-ácidos D. Assim, num outro astro, devem existir, pelo menos, os precursores da vida. É verdade que coexistem, no meteorito australiano, pacificamente os dois antípodas. Mas este enigma não se resolverá, antes de sabermos alguma coisa acerca da síntese assimétrica «absoluta». Falta pois atacar este problema. Existindo, num sistema químico, já um composto ópticamente activo, este ao reagir com um racemato forma diastereoisómeros facilmente resolúveis pela análise imediata; estes compostos não são, pois, antípodas que — com excepção do sentido da rotação que imprimem à luz polarizada — têm propriedades físico-químicas iguais e não podem separar-se a não ser pelo processo de Luís Pasteur. Os diastereoisómeros são desiguais. Mas então surge o problema do primeiro composto activo e da sua síntese assimétrica «absoluta», na Terra e seus congéneres, problema que nunca foi resolvido e continua um segredo a desvendar.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NOVOS SÓCIOS

Foram admitidos os seguintes novos sócios efectivos da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

Eng.º JOÃO MANUEL SANTOS SILVA
Lic. MANUEL FARINHA PORTELA
Lic. MARIA ARLETE DE MORAIS QUEIRÓS
Lic. AGOSTINHO FERNANDES RIBEIRO DE CARVALHO
Eng.º JOSÉ JOAQUIM ROMÃO DE SOUSA
Lic. MARIA FERNANDA PEREIRA DA SILVA
Eng.ª ANA MARIA DUARTE PEDRO PEREIRA
Lic. MARIA DA CONCEIÇÃO FONTES DE SÁ OSÓRIO
Lic. MARIA LUÍSA PLANAS LEITÃO
Lic. MARIA ALICE CAVADINHA GOMES
Lic. MARIA HELENA MENDES GIL
Lic. PALMIRA FERNANDES PEREIRA PIRES FERREIRA
Lic. JOAQUIM PINHEIRO BRITES
Lic. MARIA ISABEL ALVES VENTURA RODRIGUES BATISTA
Lic. JOSÉ DIAS DA SILVA
Lic. MARIA ANTÓNIA PEREIRA VAZ REI DE MELO DE SAMPAIO
Eng.ª MARIA DO CÉU VIEGAS CASIMIRO DA ROCHA FONTES
Lic. ANTÓNIO CAMILO PEREIRA ALVES
Lic. MARIA HELENA ALVES LOUSA DE ALMEIDA
Eng.ª MIREILLE BLANCHE MARCELLE CARRON ROY
Lic. MARIA DA CONCEIÇÃO SILVA TORRES VOUGA
Lic. JOSÉ CARVALHO SOARES
Lic. MARIA FERNANDA TAVARES CRISTÓVÃO DA SILVA
Lic. JOSÉ FRANCISCO DE MARTINS DE AZEVEDO E SILVA
Prof. Ext. JOAQUIM QUELHAS DOS SANTOS
Lic. FILIPE DUARTE BRANCO DA SILVA SANTOS

Lic. FERNANDO ANTÓNIO DE OLIVEIRA CARVALHO RODRIGUES
Lic. MARIA TERESA MARCELINO LEVY MARTINS
Lic. MARIA DA GRAÇA FIALHO DE FIGUEIREDO DIAS
Lic. AUGUSTO MANUEL CARVALHO ALBUQUERQUE BARROSO
A. Téc. MARIA CÂNDIDA FILGUEIRAS LIMA FERNANDES
Eng.ª MARIA JOSÉ MANAÇAS VIEIRA DA ROCHA
Dr. MICHEL DARNIAULT
Eng.º ARMANDO ROCHA TRINDADE
Dout. ALBERTO MOREIRA ROQUE DA SILVA

e os novos sócios estudantes:

ANTÓNIO MANUEL LOPES DE OLIVEIRA
JOÃO MANUEL LOPES BORGES LAVINHA
ANTÓNIO MANUEL ANTUNES GAMA
JOSÉ MANUEL DOS SANTOS MANGEON FERNANDES
CARLOS ALBERTO NIETO DE CASTRO
FERNANDO MANUEL DOS SANTOS CABRITA
JOÃO ARMÉNIO LOPES AUGUSTO
JOÃO LUÍS MENDES LEITE DE ALMEIDA
JOÃO PAULO MAGALHÃES DOS SANTOS
MARIA MARGARIDA DA MOTA
JOÃO PEDRO PEREIRA LEÃO
MANUEL ANTÓNIO COTÃO DE ASSUNÇÃO
JOSÉ ANTÓNIO PORTUGAL BAPTISTA DE ALMEIDA
ANTÓNIO MANUEL CORTEZ DE MIRANDA
EDMUNDO JOSÉ SIMÕES GOMES DE AZEVEDO
FERNANDO MANUEL SAMPAIO TEIXEIRA
ANTÓNIO MANUEL ROGADO SALVADOT PINHEIRO
ANTÓNIO JÚLIO GONÇALVES PONTINHA
MARIA DA CONCEIÇÃO MANTEIGAS
ELISABETE ALBERGARIA AMARAL E SOUSA
ANTÓNIO MANUEL GRAVATA FILIPE
LUÍS MANUEL SEQUEIRA DOS SANTOS
MÁRIO RUI FREIRE MARZAGÃO
CÂNDIDO JOSÉ DOMINGUEZ DOS SANTOS
ANA MARIA ALVES FERREIRA
ANTÓNIO JOÃO NOGUEIRA SERAFIM
ISABEL MARIA PORTELA MARQUES
MARIA ISABEL ZEFERINO EUSÉBIO
CARLOS AGOSTINHO TAVARES MARTINS CARNEIRO
JOSÉ ESTEVES DO AMARAL
ACÁCIO ARMANDO BARBOSA ALVES PEREIRA
HERCULANO SANTOS MARQUES FERREIRA
MARIA MANUELA XAVIER DE BASTO DE OLIVEIRA
JOÃO ANTÓNIO GOMES PROENÇA
CARLOS ANTÓNIO DA SILVA PALITEIRO
JOSÉ MIGUEL PÁSCOA FRANÇA FIGUEIREDO
VÍTOR MANUEL PINA PERLOIRO
ANTÓNIO TAVARES DOS SANTOS FERREIRA
RUI RAMOS DO VALE
FRANCISCO ESTEVES DO AMARAL
MARIA DO CARMO FARINHA MARTINS REI
JOAQUIM ALEXANDRE RODRIGUES DA SILVA
ROSA MARIA SIMÕES DA SILVA
MARIA MADALENA MENDES CALDEIRA
MARIA EMÍLIA ALBUQUERQUE ALVES DE MOURA

MARIA TERESA DIAS GASPAR
 MARIA AMÉLIA RODRIGUES FERREIRA DELGADO
 JOSÉ DE MATOS CARIDADE DA COSTA
 ANTÓNIO MARINHO AMORIM DA COSTA
 ANTÓNIO JOSÉ REBELO CORREIA DOS SANTOS
 ANTÓNIO EUGÉNIO GONÇALVES SANTOS PEDROSO
 MIGUEL DE RAIMOND DA SILVA AMADO
 MARIA AMÉLIA ALMEIDA FERRA
 MARIA DA CONCEIÇÃO ABREU E SILVA
 JOSÉ GABRIEL RIJO DA SILVA GOMES
 MARIA JOSÉ DIOGO DA SILVA CALHORDA
 VICTOR JOSÉ DA SILVA LEIRIA
 MARIA CESALTINA DE MATOS CARVALHO DUARTE DE ALMEIDA
 VICTOR
 MARIA HELENA ANSELMO VIEGAS
 MARIA MARGARIDA VIGIL-ESCALERA RODRIGUES
 PEDRO GASPAR MORADAS FERREIRA
 MARIA BENEDITA TORRES PEREIRA CRUZ
 MANUEL GOMES CAVACO
 MARIA DA CONCEIÇÃO RODRIGUES DE ANDRADE
 MARIA VALERIANA EMERITA FLORÊNCIA DA COSTA CAMPOS
 ROGÉRIO ALBERTO GUERREIRO DE ALMEIDA
 JOAQUIM FRANCO ALMEIDA
 MARIA HELENA MENDES DA COSTA TEIXEIRA
 VIRGÍLIO ALBERTO MEIRA SOARES
 ANTÓNIO GONÇALVES DA SILVA
 JOSÉ JOÃO GALHARDAS DE MOURA
 RUI ANTÓNIO NOGUEIRA LOPES DOS SANTOS
 ANA MARIA D'ASCENÇÃO AMBRÓSIO

VI SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DO FLUÓR

Durham, 18 a 23 de Julho de 1971

A The Chemical Society dirige um cordial convite a todos os interessados para apresentarem trabalhos destinados a este Simpósio.

Foi nomeada uma comissão para apreciar esses trabalhos, esperando-se que os mesmos se agrupem principalmente em dois campos, nomeadamente orgânico e inorgânico, havendo possibilidade de ser considerado um terceiro grupo se o número e tema dos trabalhos o justificar.

Secretaria:

Dr. John F. Gibson
 The Chemical Society
 Burlington House, London W1V 0BN — Inglaterra

MOLECULAR ENERGY TRANSFER

Cambridge, 19 a 23 de Julho de 1971

Realizar-se-á na Universidade de Cambridge uma con-

ferência sobre o tema em referência e patrocinada pelo Departamento de Química Física da mesma Universidade.

Todas as informações sobre esta conferência podem ser pedidas a:

Dr. A. B. Callear
 Department of Physical Chemistry
 University of Cambridge
 Lensfield Rd., Cambridge — Inglaterra

XXIII CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (IUPAC)

Boston, Massachusetts, 25 a 30 de Julho de 1971

Em seguimento à notícia já publicada, informamos que o programa científico desta manifestação sofreu algumas alterações, pelo que o transcrevemos de novo na sua versão final:

- Organic Chemistry Symposia:
 - Applications of quantum mechanics to organic chemistry;
 - Short-lived intermediates;
 - Spectroscopy in structure determination;
 - New natural product syntheses;
 - Intramolecular rearrangements, valence isomerization, and cycloaddition;
 - Insect chemistry;
 - General methods of synthesis;
 - Organo-transition metal chemistry;
 - Photochemistry;
 - Medicinal chemistry;
 - Free radicals and homolytic mechanisms;
 - Small rings;
 - Biosynthesis.
- Macromolecular Chemistry Symposia:
 - Dynamics of conformational change in macromolecules;
 - Photochemistry of macromolecules;
 - New developments in ionic polymerization;
 - Electrical and optical properties of polymers;
 - New developments in free radical polymerization;
 - Membranes — Structure and transport;
 - Reactions and modifications of polymers;
 - Heterophase polymer systems;
 - Medical polymers;
 - Polymerization and copolymerization of heterocyclics;
 - Olefin copolymers;
 - Developments in polymer morphology;
 - Interface and adhesion problems in polymer composites;
 - New monomers and polymers.
- Joint Symposia:
 - Homogeneous catalysis;
 - Mechanism of enzyme action;
 - Advances in conformational analysis;
 - Ion pair processes;
 - Synthesis and conformation of biopolymers.

Secretaria:

XXIII International Congress of Pure and Applied Chemistry
c/o American Chemical Society
1155 Sixteenth Street, N. W.
Washington, D. C. 20036 — U. S. A.

VIIITH INTERNATIONAL CONFERENCE
ON THE PHYSICS OF ELECTRONIC
AND ATOMIC COLLISIONS

26 a 30 de Julho de 1971

No Centro de Congressos Internacionais RAI, de Amsterdão, Holanda, realizar-se-á, de 26 a 30 de Julho de 1971, esta Conferência, à qual se espera que venham a assistir cerca de 1200 cientistas.

A Comissão Organizadora admite a possibilidade de conceder alguns prémios a participantes com menos de 35 anos de idade, pela apresentação de trabalhos. Estes prémios têm maior carácter honorífico que financeiro.

Informações:

Organisatie Bureau Amsterdam N. V.
Postbus 7205, Amsterdam — Holanda

VII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE FÍSICA DAS COLISÕES
ELECTRÓNICAS E ATÓMICAS

Amsterdam, 26 a 31 de Julho de 1971

Patrocinador: FOM - Instituut voor Atoom-en Molecuulfysica.

Secretaria:

Local Organizing Committee
VII Int. Conference on the Physics of
Electronic and Atomic Collisions
FOM - Instituut voor Atoom-en Molecuulfysica
Kruislaan 407, Amsterdam-Watergraafsmeer — Holanda

V CONFERÊNCIA SOBRE PERMUTA DE CALOR
E ESCOAMENTO DE CAUDAIS

Lucas Heights, Sydney, (Austrália), Agosto de 1971

Patrocinadores: Australian Institute of Nuclear Science and Engineering.

Secretaria:

Mr. E. A. Palmer, Executive Officer
Australian Institute of Nuclear Science and Engineering
Private Mail Bag., Sutherland, N. S. W. — Austrália

SIMPÓSIO SOBRE POLUIÇÃO
DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Moscovo, Agosto de 1971

Patrocinadores: Commission on Subterranean Waters, International Association of Scientific Hydrology; International Association of Meteorology and Atmospheric Physics, International Association of Physical Sciences of the Ocean.

Secretário:

Prof. H. J. Schoeller
Centre d'Hydrogéologie de la Faculté des Sciences
Bâtiment de Géologie
Université de Bordeaux, Avenue des Facultés, 33
Talence — França

12TH NATIONAL HEAT TRANSFER CONFERENCE

Tulsa, Oklahoma, 15 a 18 de Agosto de 1971

Patrocinadores: American Society of Mechanical Engineers e American Institute of Chemical Engineers.

Secretário:

Mr. David Miller
Argonne National Laboratory
9700 South Cass Ave., Argonne, 111.60439 — U. S. A.

8TH AUSTRALIAN SPECTROSCOPY CONFERENCE

Clayton, Victoria, 16 a 19 de Agosto de 1971

Patrocinadores: Australian Academy of Science.

Secretário:

Dr. J. E. Kent
c/o Dept. of Chemistry, Monash University
Clayton, Victoria 3168 — Austrália

V CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Moscovo, 16 a 21 de Agosto de 1971

Esta Conferência tratará essencialmente das reacções de compostos organometálicos induzidos por radiação. Patrocinam esta Conferência a International Union of Pure and Applied Chemistry e a USSR Academy of Sciences.

Todas as informações podem ser obtidas através do Secretário, Dr. S. P. Gubin e cujo endereço é:

Organizing Committee, 5th Int. Conference
on Organometallic Chemistry
Institute of Organo-Element Compounds
Academy of Sciences of the USSR
Ul. Vavilova 28, Moscow B-312 — U. S. S. R.

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS
—LXX REUNIÃO NACIONAL

Atlantic City, New Jersey (U. S. A.), 29 de Agosto a 1 de Setembro de 1971

Todas as informações sobre a realização desta reunião podem ser pedidas a:

Mr. W. B. Patterson, Sun Oil Co., 1608 Walnut St.
Philadelphia, Pa. 19103 — U. S. A.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE SISTEMAS DE DUAS FASES

Haifa, Israel, 29 de Agosto a 2 de Setembro

Patrocinam este Simpósio: Israel Academy of Sciences and Humanities, American Institute of Chemical Engineers, e American Society of Mechanical Engineers.

O respectivo programa do Simpósio pode ser pedido a:

Dr. G. Hetsroni, Dept. of Nuclear Science, Technion
P. O. Box 4910, Haifa — Israel

TRITIUM SYMPOSIUM

Las Vegas, Nevada, 30 de Agosto a 2 de Setembro de 1971

Com o patrocínio do Southwestern Radiological Health Laboratory, U. S. Public Health Service e da Universidade de Nevada, realizar-se-á um Simpósio sobre Tritio que tratará fundamentalmente dos seguintes assuntos:

- Detecção do tritio no meio ambiente, particularmente em torno das fontes de fornecimento;
- Aspectos ecológicos do tritio;
- Efeito do isótopo e suas consequências;
- Aplicações do tritio na biologia e na medicina;
- Cinética do tritio nos sistemas biológicos;
- Efeitos biológicos do tritio;
- Standars de protecção e física da saúde.

Secretaria:

Dr. A. Alan Moghissi
Program Committee Chairman
Southwestern Radiological Health Lab.
P. O. Box 15027, Las Vegas, Nev. 89114 — U. S. A.

IV SEMINÁRIO INTERNACIONAL
SOBRE PERMUTA DE CALOR E MASSA
NOS METAIS LÍQUIDOS

Jugoslávia, Setembro de 1971

Patrocinadores: International Centre for Heat and Mass Transfer.

Secretário Geral:

Prof. Z. Zaric
Int. Centre for Heat and Mass Transfer
P. O. Box 522, Belgrade — Jugoslávia

CONGRESSO INTERNACIONAL
«LE GENIE CHIMIQUE AU SERVICE DE L'HOMME»

Paris, 2 a 9 de Setembro de 1972

Este Congresso, patrocinado pela Federação Europeia de Engenharia Química, tem por fim apresentar os progressos realizados na Engenharia Química, assim como os trabalhos mais avançados nesse campo, permitindo também uma troca de opiniões a uma larga escala internacional.

Os organizadores convidam cordialmente todos os interessados a apresentarem comunicações nos seguintes domínios:

I. A Engenharia Química e a fome no mundo

1. Fertilização e adubos
2. Modificação do «ambiente»
3. Modificação do metabolismo animal e vegetal
4. Novas técnicas para produzir novos elementos alimentares

II. A tarefa da Engenharia Química na protecção do ambiente

5. Na atmosfera
6. Na água
7. Contra a disseminação dos resíduos
8. Produtos alimentares contaminados pela poluição industrial
9. Produtos alimentares submetidos a transformação orgânica

III. A Engenharia Química na Biologia

10. Escoamento líquido nos organismos vivos
11. Permuta de massa através de membranas semi-permeáveis (nas células vivas)
12. Órgãos multicelulares considerados como permutadores industriais: condições de equilíbrio

13. Técnicas relacionadas com órgãos artificiais e a conservação dos órgãos.

Secretaria: Société de Chimie Industrielle
80, Route de Saint-Cloud — 92 Rueil-Mal-
maison — França

R. I. C. SUMMER SCHOOL
CATALYSIS AND THE SOLID GAS INTERFACE

University of Bradford, 5 a 10 de Setembro de 1971

Este curso será dedicado aos aspectos fundamentais da quimi-absor  o, adsor  o física e catálise heterog  nea, com relevo para os métodos de investiga  o sobre a natureza das superfícies e reactividade química, assim como para vários campos em que a ciência dos materiais    importante.

Os temas abrangidos são:

- Chemisorption on metals and oxides;
- Theoretical developments
- Study of surfaces by Auger spectroscopy;
- Supported metal catalysts;
- The design and performance of heterogeneous catalysts;
- Catalytic oxidation;
- Physical adsorption and characterisation of surfaces;
- Catalytic reactors.

Secretaria:
Education Officer
The Royal Institute of Chemistry
30 Russell Square, London, W. C. 1 — Inglaterra

CONFERÊNCIA SOBRE CENTROS DE COR
EM CRISTAIS I  NICOS

Reading, 6 a 10 de Setembro de 1971

Patrocinadores: Organizing Committee for the 1971 Color Center Conference.

Todas as informa  es podem ser pedidas ao:

Organizing Committee for the 1971
Color Center Conference, c/o Physical Laboratory
The University, Whiteknights
Reading, RG6 2AF, Berks — Inglaterra

IV CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE MASSAS AT  MICAS
E CONSTANTES FUNDAMENTAIS

Teddington, 6 a 10 de Setembro de 1971

Sob o patrocínio da Commission on Atomic Masses and Related Constants, International Union of Pure and Applied Physics, realizar-se-   a IV Conferência Interna-

cional sobre Massas At  micas e Constantes Fundamentais, que versará os seguintes temas:

- Determina  es de massa relativa por dupla espectroscopia;
- Energia de reac  es nucleares incluindo degrada  o alfa e beta;
- Energia nuclear de interliga  es;
- Efeitos at  micos (electrónicos) nas energias de interliga  o;
- Sistemática da energia de interliga  o;
- Fórmulas teóricas (empíricas) de massa;
- Determina  es de massa para medidas de estabilidade descentralizada;
- Constante de conversão de massa-energia (constante de Faraday);
- Velocidade de luz;
- Constante Rydberg;
- Constante de estrutura fina;
- Momentos magnéticos do protão e mu  o;
- Rela  o giromagnética do protão;
- $2e/h$ e os efeitos Josephson;
- Constantes relacionadas;
- Gravidade;
- Problemas de avalia  o e ajustamento de dados.

Secretaria:
Dr. B. W. Petley
Division of Quantum Metrology
National Physical Laboratory, Teddington — Inglaterra

PUBLICA  ES

BOLETIM INFORMATIVO IUPAC

Este boletim    publicado três vezes por ano, com o fim de informar sobre as actividades da IUPAC, especialmente no que se relaciona com a regulamenta  o, normaliza  o e codifica  o.

Inclui também pormenores sobre os s  mposios internacionais patrocinados por esta organiza  o e relatórios de reuniões realizadas.

O boletim pode ser adquirido, por subscri  o anual no valor de US\$2.5 (£1), através da Secretaria da IUPAC: Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX434F — Inglaterra

NOVAS REGRAS PROVISÓRIAS
DE NOMENCLATURA DA IUPAC

Foram agora publicadas as seguintes folhas adicionais do Boletim de Informa  es da IUPAC relativas a nomenclatura provisória, símbolos, unidades e standards:

N.º 6 — Nomenclature for Vitamins B₆ and Related Compounds.

N.º 7 — Carbohydrate Nomenclature - 1.

N.º 8 — Nomenclature of Inorganic Boron Compounds.

Informamos os nossos leitores que estas folhas são fornecidas gratuitamente a quem as solicitar à Secretaria da IUPAC — Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX43YF — Inglaterra

A DISCUSSION ON STRONG FIBROUS SOLIDS

A ciência dos sólidos fibrosos resistentes e a sua aplicação na engenharia mecânica e civil tem-se desenvolvido nestes ramos da engenharia com grande rapidez e estímulo mútuo.

A «Royal Society of London» organizou em 1970 uma reunião sobre o assunto que congregou certo número de individualidades de reconhecida competência e que apresentaram vários trabalhos agora publicados na íntegra nos «Proceedings of the Royal Society of London», Série A, Volume 319, Part number 1536, com 143 páginas e 10 quadros.

Damos em seguida os títulos dos trabalhos agora publicados:

- Introductory remarks, por A. H. Cottrell, F. R. S.;
- Production and properties of high modulus carbon fibres, por W. Watt;
- Comparison between whiskers and filaments and their use in fibre reinforced materials, por J. Nixdorf;
- Fibrous composites with high melting-point matrices, por R. J. E. Glenny;
- Materials problems in the design of compressor blades with fibrous composites, por J. L. Goatham;
- Building design with fibre reinforced materials, por F. J. McGarry;
- Glass fibre reinforced cement and gypsum products, por A. J. Majumdar;
- Thermomechanical properties of fibrous composites, por B. W. Rosen;
- Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite, por A. Kelly;
- The design of fibrous composites having improved mechanical properties, por J. G. Morley;
- The strength and stiffness of polymers, por F. C. Frank, F. R. S.;
- The design of material, por J. E. Gordon.

Esta publicação pode ser adquirida por £1.15s. a The Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London, S. W. 1 — Inglaterra.

ACTAS DA XXV CONFERÊNCIA DA IUPAC

Cortina d'Ampezzo, 30 de Junho a 8 de Julho de 1969

Esta publicação contém os relatórios das deliberações da Conferência, incluindo a reunião da Direcção.

Descrevem-se, com muito pormenor, diversos programas internacionais da IUPAC e publicam-se listas dos membros da organização.

O preço desta publicação é de US\$5 (£2) e pode ser adquirida através da Secretaria da IUPAC: Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, OX43YF — Inglaterra.

EVALUATION IN CHEMISTRY RELATÓRIO DA REUNIÃO INTERNACIONAL

Ceilão 1968 (IUPAC/UNESCO)

Este relatório é um guia para todos os especialistas de preparação, administração e execução de exames de química, especialmente ao nível escolar. Pretende mostrar, com exemplos, como os exames de química podem influenciar os currícula e como o progresso recente dá origem a nova orientação aos exames e a outros tipos de perguntas.

Os exemplos são extraídos de pontos de ensaio, preparados em Ceilão, mas têm interesse para muitos outros países em todas as partes do mundo.

Este relatório pode ser adquirido por US\$1.5 (12s 6d), através da Secretaria da IUPAC: Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, OX43YF — Inglaterra.

RELATÓRIO ANUAL DE 1969 DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

O relatório agora publicado informa sobre a actividade dos vários órgãos e Sociedades-Membros da Federação, simpósios e manifestações diversas organizadas pelos grupos de trabalho e Sociedades-Membros no domínio da Engenharia Química.

Contém também um resumo breve das actividades e os nomes dos delegados dos diferentes países europeus e constitui uma importante fonte de informação sobre a Engenharia Química na Europa.

Constituído por um volume de 390 páginas, DIN A4, pode ser adquirido directamente à Fédération Européenne de Génie Chimique, Secrétariat Général — Bureau de Frankfurt, c/o DECHEMA, D-6 Frankfurt (M) 97, Postfach 97 01 46.

Preço: Membros das Sociedades-Membros: DM 40 e para os não Membros DM 60.

