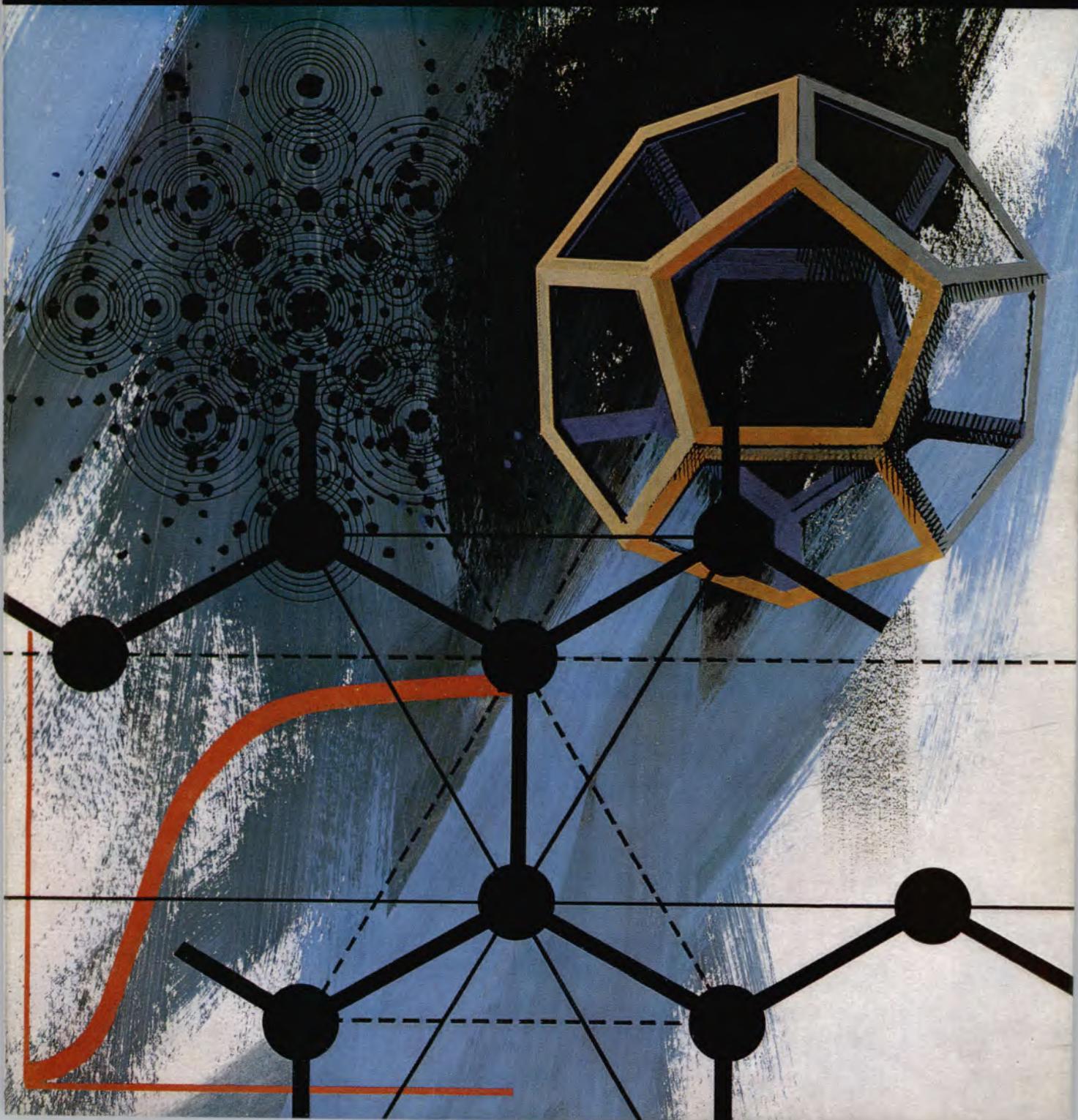




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Vol. 13, N.º 1, pp. 1-72 — Lisboa, 1971



Capa: *Ilustração da capa*
de Luís Filipe de Abreu
representando
O Estado Sólido

índice

- | | |
|--|---|
| M. ^a EMÍLIA GARCIA CLAVEL
FERNANDO BURRIEL MARTI | 1 PROBLEMAS ESTRUCTURALES
EN REACCIONES EN ESTADO SOLIDO.
SU IMPORTANCIA PRACTICA Y TEORICA |
| J. C. RIBEIRO REIS
K. E. WEALE | 8 REACÇÕES A ALTA PRESSÃO ENTRE AMINAS TERCIÁRIAS
COM ESTEREO-IMPEDIMENTOS E IODETOS DE ALQUILO |
| A. A. S. C. MACHADO | 14 COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO.
I — PROGRAMA GERAL PARA CÁLCULO DO pH |
| A. A. S. C. MACHADO | 19 COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO.
II — DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA
PARA CÁLCULO DO pH DE ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES,
MONOPRÓTICOS E DIPRÓTICOS |
| C. MIRANDA | 25 STRAY LIGHT IN ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
I — THE ANALYSIS OF THE STRAY LIGHT PROBLEM.
II — THE EVALUATION OF STRAY LIGHT LEVELS
AND OF STRAY LIGHT CORRECTIONS |
| JORGE DOS SANTOS VEIGA | 38 UM CASO DE COMPLEXO DO TIPO «SANDWICH»
DO BIFENILENO |
| A. A. S. C. MACHADO | 40 <i>Nota</i>
SI E MAGNETOQUÍMICA |
| PEDRO BRITO CORREIA | 44 A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO
EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS |
| KURT JACOBSONH | 65 <i>Actualidades</i>
ORD E CD |
| | <i>Noticiário e Informações</i> |
| | 66 CONSELHO INTERNACIONAL
DAS UNIÕES CIENTÍFICAS (ICSU) |
| | 66 REUNIÕES INTERNACIONAIS |
-

résumés

PROBLEMAS ESTRUCTURALES EN REACCIONES EN ESTADO SOLIDO. SU IMPORTANCIA PRACTICA Y TEORICA (PROBLEMES RELATIFS A LA STRUCTURE DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE. LEUR IMPORTANCE THEORIQUE ET PRATIQUE)

CLAVEL, MARIA EMÍLIA GARCIA, MARTI, FERNANDO BURRIEL
Rev. Port. Quím., **13**, 1 (1971) (en espagnol)

Etude, illustré par des exemples concrets, des principaux facteurs relatifs à la structure des solides et qui influent sur leur réactivité: type de structure cristalline, défauts, impuretés, produits naturels ou artificiels, mode d'obtention, formation récente ou vieillissement: la vitesse de réaction, la température, l'énergie d'activation en dépendent.

REACÇÕES A ALTA PRESSÃO ENTRE AMINAS TERCIÁRIAS COM ESTÉREO-IMPEDIMENTOS E IODETOS DE ALQUILO (REACTIONS A HAUTE PRESSION ENTRE DES AMINES TERTIAIRES AVEC EMPÊCHEMENTS STÉRIQUES ET DES IODURES D'ALCOYLE)

REIS, J. C. RIBEIRO, WEALE, K. E.
Rev. Port. Quím., **13**, 8 (1971) (en portugais)

On étudie l'effet de la pression sur des réactions avec empêchements stériques entre quelques amines tertiaires et des iodures d'alcoyle, en proposant des mécanismes et une classification.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. I—PROGRAMA GERAL PARA CÁLCULO DO PH (COMPUTATION DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE EN SOLUTION. I—PROGRAMME GENERALE POUR LE CALCUL DU PH)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 14 (1971) (en portugais)

On discute une méthode générale pour calculer le pH de solutions aqueuses, par computation et les principaux subrotines d'un programme (Fortran IV) pour son exécution.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. II—DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA PARA CÁLCULO DO PH DE ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES, MONOPRÓTICOS E DIPRÓTICOS (COMPUTATION DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE EN SOLUTION. II—DIAGRAMMES DE VALIDITE DE LA FORMULE POUR LE CALCULE DU PH D'ACIDES PAS TROT FORTS, MONOPROTIDES ET DIPROTIDES)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 19 (1971) (en portugais)

La validité de la formule pour le calcul du pH de solutions aqueuses d'acides pas trop forts, monoprotides et diprotides est analysée numériquement. On présente des diagrammes de validité qui, pour un cas précis, permettent de vérifier rapidement si la formule donne la valeur du pH avec une erreur acceptable (moindre que $\pm 0,05$ unités de pH).

STRAY LIGHT IN ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. I—THE ANALYSIS OF THE STRAY LIGHT PROBLEM. II—THE EVALUATION OF STRAY LIGHT LEVELS AND OF STRAY LIGHT CORRECTIONS (LUMIERE PARASITE EN SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION. I—ANALYSE DU PROBLEME DE LA LUMIERE PARASITE. II—DETERMINATION DE TAUX DE LUMIERE PARASITE ET DE CORRECTIONS DUES A LA LUMIERE PARASITE)

MIRANDA, C.
Rev. Port. Quím., **12**, 25 (1971) (en anglais)

Une analyse systématique du problème de la lumière parasite met en évidence les hypothèses qui servent de base à l'évaluation des corrections dues à la lumière parasite et souligne les conditions qui rendent ces hypothèses acceptables. Une méthode nouvelle pour déterminer des taux de lumière parasite et les corrections de transmittances correspondentes est dérivée de cette analyse. Elle permet de minimiser l'erreur systématique due à l'absorption partielle de la lumière parasite par l'absorbant. Dans la deuxième partie nous discutons en détail la méthode proposée.

UM CASO DE COMPLEXO DO TIPO «SANDWICH» DO BIFENILENO (UN COMPLEXE DE BIPHENYLENE DU TYPE «SANDWICH»)

VEIGA, JORGE DOS SANTOS
Rev. Port. Quím., **13**, 38 (1971) (en portugais)

On a étudié le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique d'une espèce chimique produite par la réaction du biphenylène avec pentachlorure d'antimoine utilisant comme solvant le dichlorométhane. L'interprétation de ce spectre indique qu'il y a formation du radical $(C_{12}H_8)_2^+$ en solution.

note

SI E MAGNETOQUÍMICA (SI ET MAGNETOCHIMIE)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 40 (1971) (en portugais)

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., **13**, 44 (1971) (en portugais)

On présente une étude sur la dispersion de l'Ultronique de fréquence 100 KHz à 2 MHz en des mélanges de gaz poliatomicques: CH_4-H_2 , CH_3Cl-Ar , CH_3Cl-He , $C_2H_4-H_2$, C_2H_4-He et $C_2H_6-C_2H_4$. Dans la section I on a décrit un appareil de même construit pour ces déterminations, dans la section II on a présenté un traitement théorique de la dispersion de l'ultronique en mélanges de gaz poliatomicques. Ici nous allons nous occuper des résultats expérimentaux obtenus dans un domaine de températures de $0^\circ C$ à $300^\circ C$ et des pressions de 100 à 760 Torr. Les valeurs de la vitesse de propagation de l'ultronique dans les mélanges gazeuses permettent calculer les temps de relaxation et les paramètres des potentiels des forces intermoléculaires. La concordance entre la théorie présentée dans la section II et l'expérience est très satisfaisant.

abstracts

PROBLEMAS ESTRUCTURALES EN REACCIONES EN ESTADO SOLIDO. SU IMPORTANCIA PRACTICA Y TEORICA (STRUCTURAL PROBLEMS OF SOLID STATE REACTIONS. THEIR PRACTICAL AND THEORETICAL IMPORTANCE)

CLAVEL, MARIA EMÍLIA GARCIA, MARTI, FERNANDO BURRIEL
Rev. Port. Quím., **13**, 1 (1971) (in Spanish)

The importance of the structure of the substances in their reactivity is illustrated by concrete examples. Principal factors: crystalline structure, structural imperfections, impurities, method of preparation, natural or artificial products, oldness, structural changes. Temperature, activation energy, rate of the reactions depend on them.

REACÇÕES A ALTA PRESSÃO ENTRE AMINAS TERCIÁRIAS COM ESTÉREO-IMPEDIMENTOS E IODETOS DE ALQUILO (THE REACTIONS OF 'HINDERED' TERTIARY AMINES WITH ALKYL IODIDES AT HIGH PRESSURES)

REIS, J. C. RIBEIRO, WEALE, K. E.
Rev. Port. Quím., **13**, 8 (1971) (in Portuguese)

The effect of pressure on some sterically hindered reactions between tertiary amines and alkyl iodides has been studied. Possible mechanisms are discussed and a qualitative classification is proposed. At pressures from 3 to 7 Kbar 2,6,N,N-tetramethylaniline reacts with methyl iodide to form the hydrogen iodide of the base, although it has been reported that no reaction occurs at normal pressure.

COMPUTAÇÃO DO EQUILIBRIO QUIMICO EM SOLUÇÃO. I—PROGRAMA GERAL PARA CÁLCULO DO PH (COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION. I—A GENERAL PROGRAMME FOR CALCULATION OF THE PH)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 14 (1971) (in Portuguese)

A general computer programme for calculation of pH of solutions has been written in Fortran IV. Its main subroutines are discussed.

COMPUTAÇÃO DO EQUILIBRIO QUIMICO EM SOLUÇÃO. II—DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA PARA CÁLCULO DO PH DE ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES, MONOPRÓTICOS E DIPRÓTICOS (COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION. II—A COMPUTATIONAL STUDY OF THE VALIDITY OF THE FORMULA FOR CALCULATION OF THE PH OF MONO- AND DIPROTIC WEAK ACIDS)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 19 (1971) (in Portuguese)

The validity of the calculation of the pH of solutions of weak mono- and diprotic acids by formula has been determined by computation. Diagrams to determine whether the value given by the formula is within $\pm 0,05$ of the exact value are provided.

STRAY LIGHT IN ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. I—THE ANALYSIS OF THE STRAY LIGHT PROBLEM. II—THE EVALUATION OF STRAY LIGHT LEVELS AND OF STRAY LIGHT CORRECTIONS

MIRANDA, C.
Rev. Port. Quím., **12**, 25 (1971) (in English)

A systematic analysis of the stray light problem, emphasizing the assumptions on which stray light corrections are based as well as the conditions required for their validity, is presented. A new method for estimating stray light levels and corrections, which potentially minimises the systematic error due to absorption of stray light by the absorbant, has been derived from this analysis. In part II, current methods requiring no special instrumentation for evaluating stray light levels and corrections are reviewed and the new method is discussed.

UM CASO DE COMPLEXO DO TIPO «SANDWICH» DO BIFENILENO (A «SANDWICH» TYPE COMPLEX OF BIPHENYLENE)

VEIGA, JORGE DOS SANTOS
Rev. Port. Quím., **13**, 38 (1971) (in Portuguese)

Electron Paramagnetic Resonance spectrum of a species formed by reaction of biphenylene with antimony pentachloride in methylene dichloride is interpreted as due to the formation of the radical $(C_2H_8)_2^+$ in solution.

note

SI E MAGNETOQUIMICA (SI AND MAGNETOCHEMISTRY)

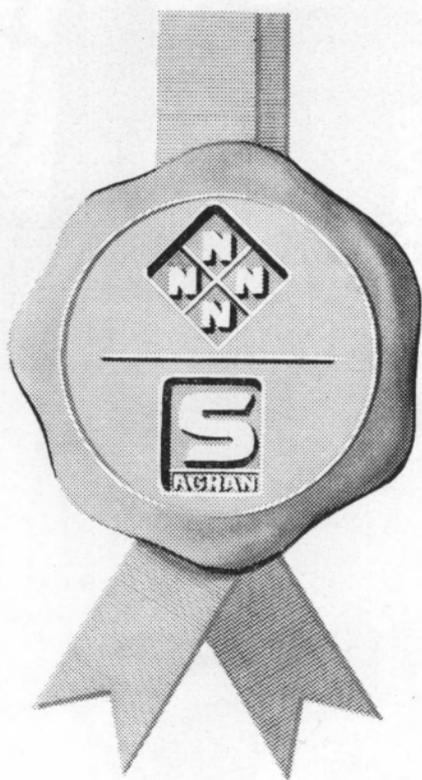
MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 40 (1971) (in Portuguese)

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., **13**, 44 (1971) (in Portuguese)

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 $C_2H_6-C_2H_4$. In part I the apparatus constructed for these measurements was described. In part II a theoretical treatment of the ultrasound dispersion in polyatomic gas mixtures was presented. Now we consider the experimental results obtained in the temperature range $0^\circ C$ to $300^\circ C$ and pressure 100 Torr to 760 Torr. Values of the ultrasound velocities in the gaseous mixtures permit the calculation of the relaxation time and the parameters of the intermolecular force potential. The theory of part II agrees perfectly with experimental results.

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



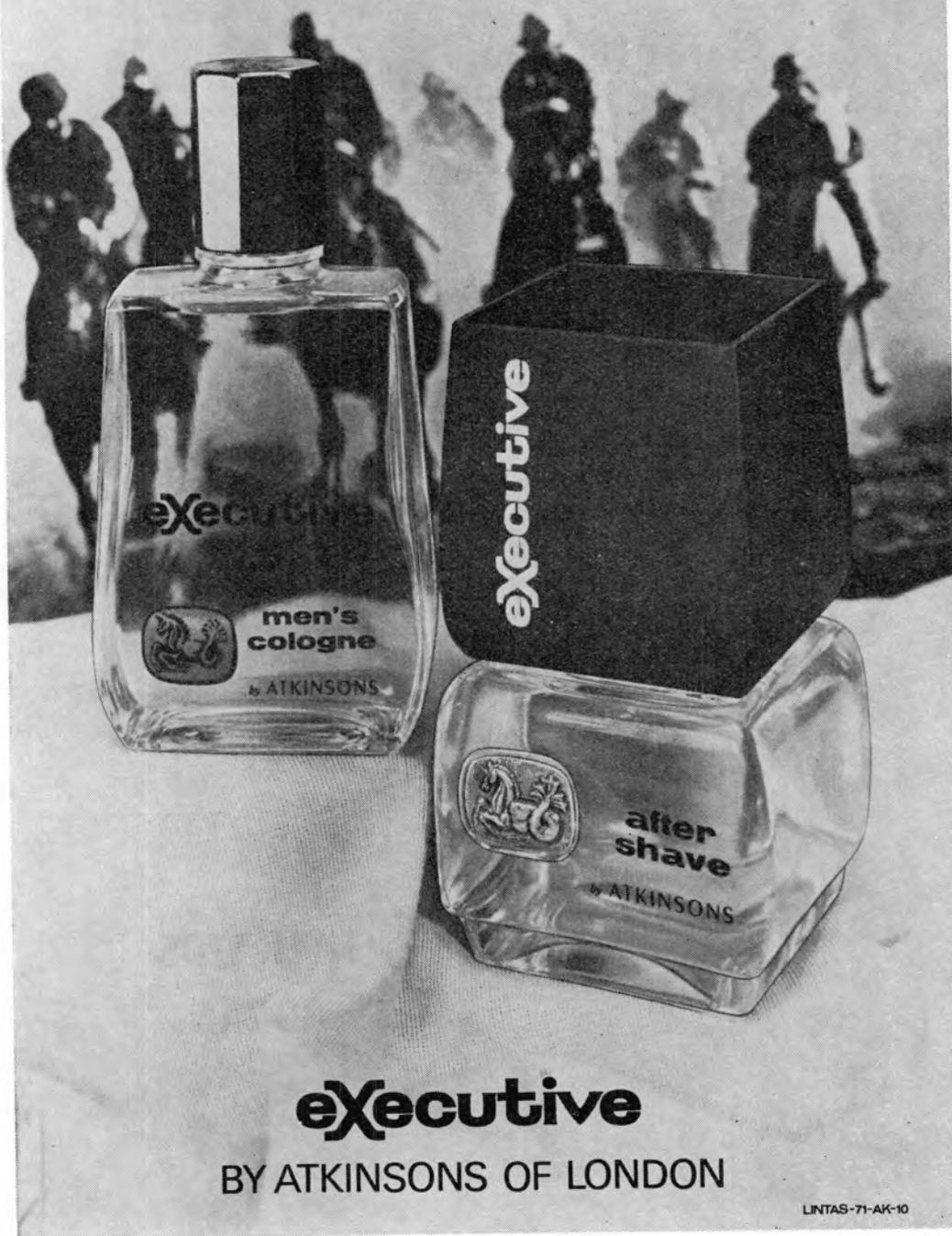
ADUBOS
NITROLUSAL
NITRATO DE CÁLCIO
NITRATRÊS
FOSFOLUSAL

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

 **NITRATOS**

 **AGRAN**

inteiramente masculino...



SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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



UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

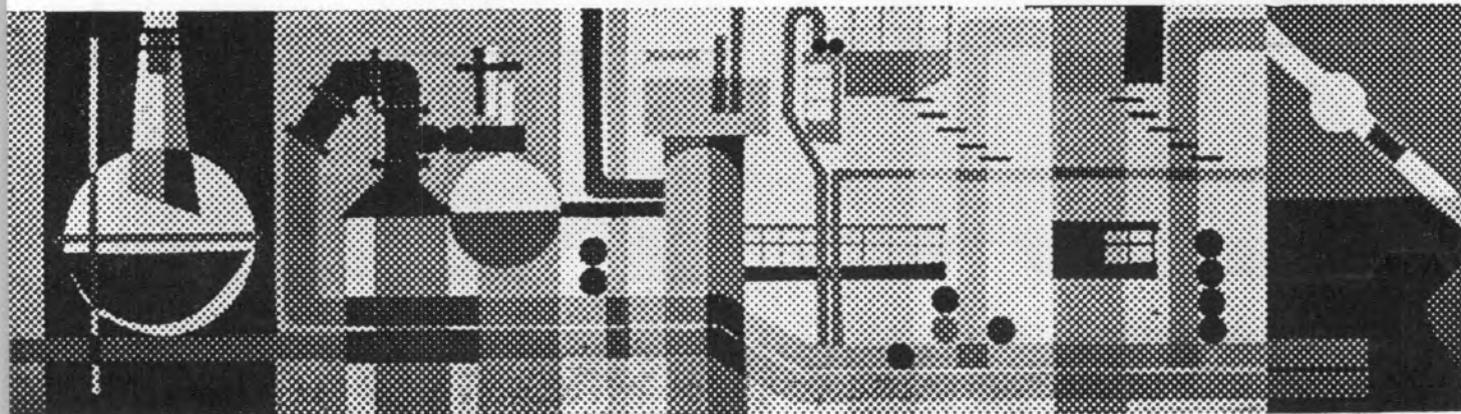
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

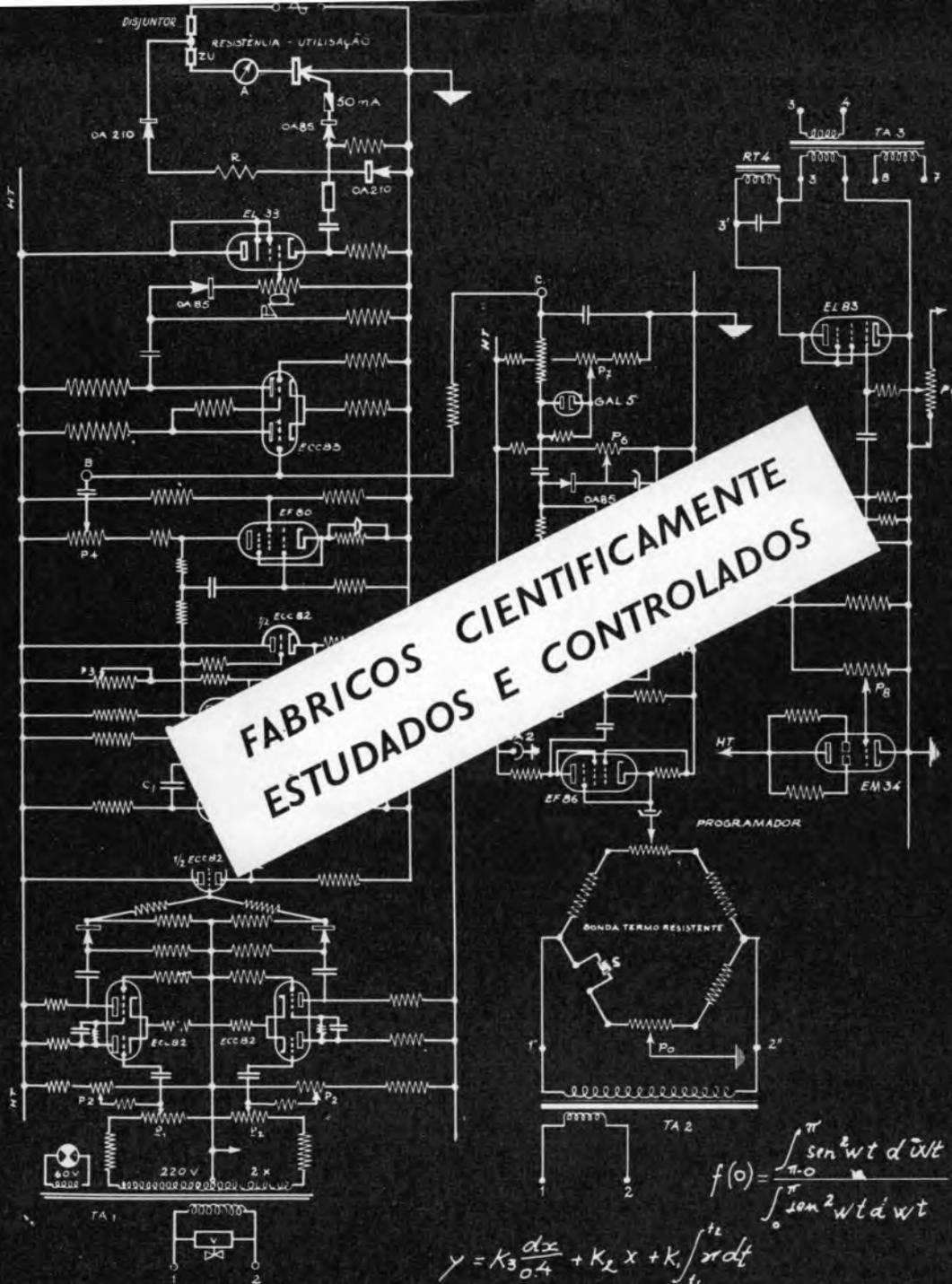
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

- 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

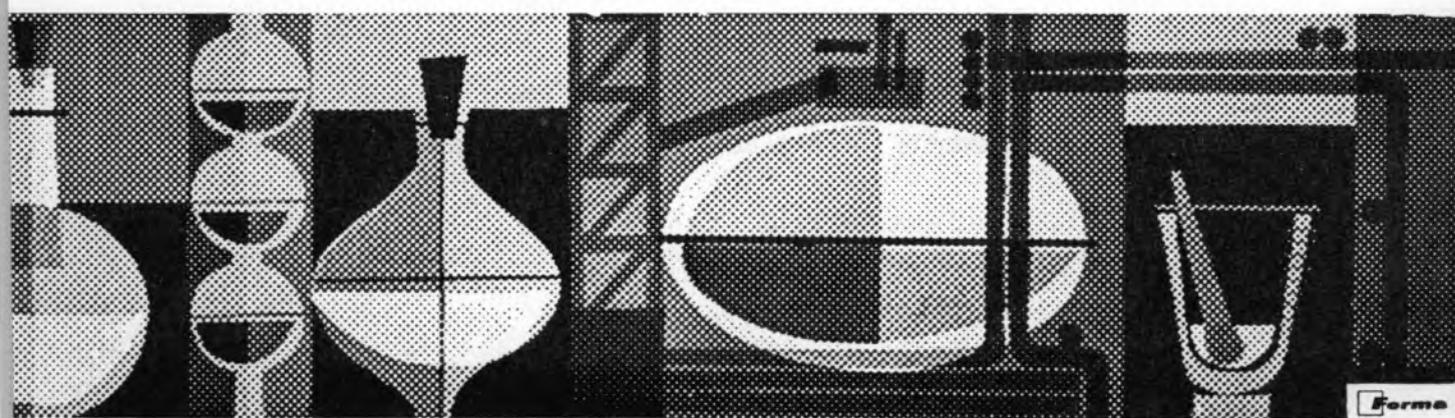
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31



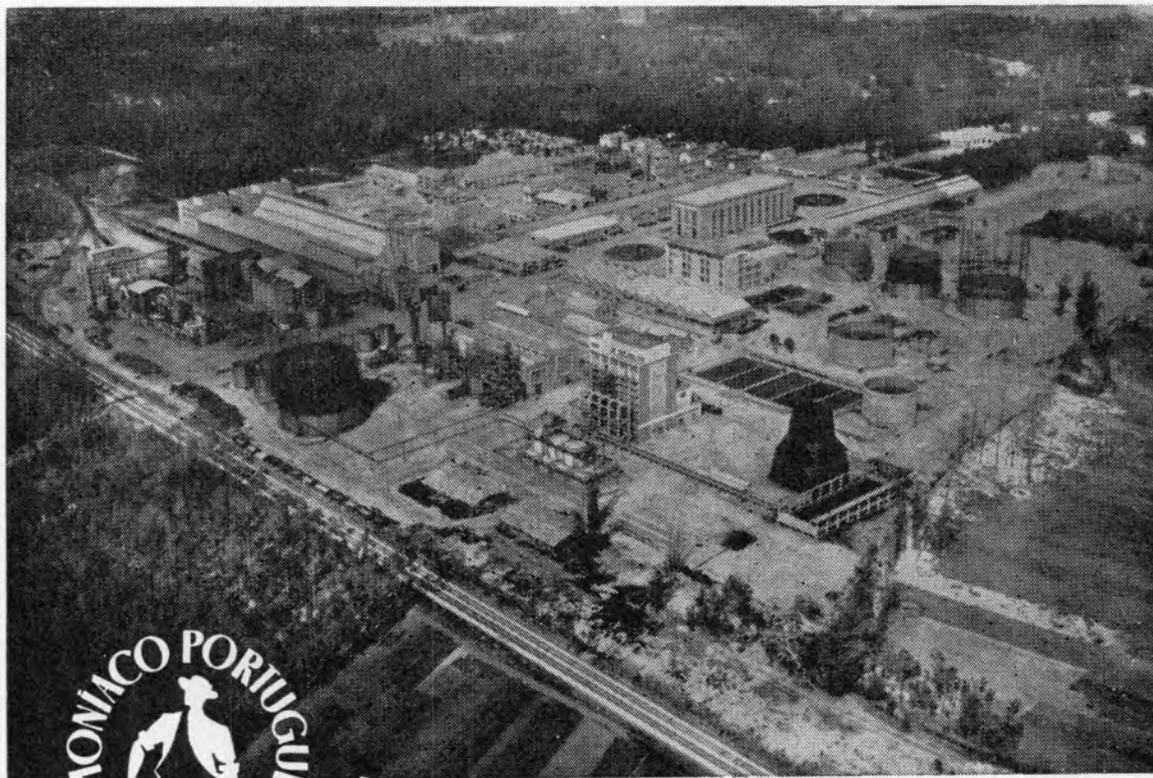


$$f(t) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int x dt$$



«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.

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

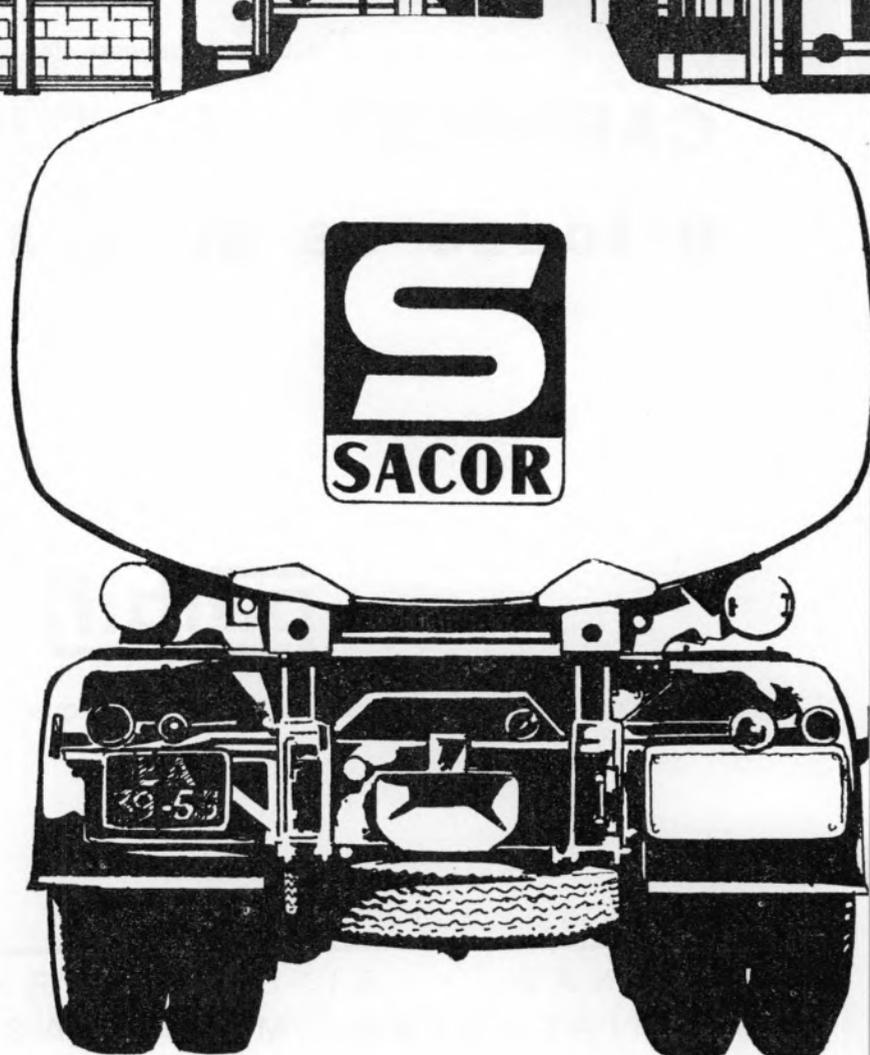
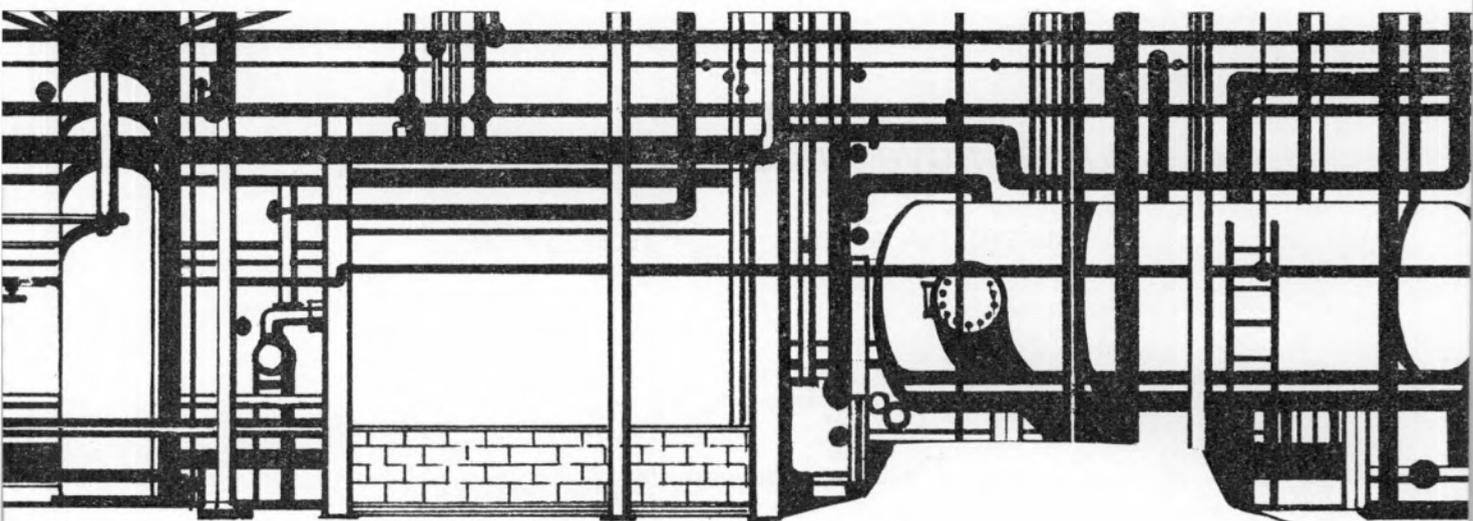
CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

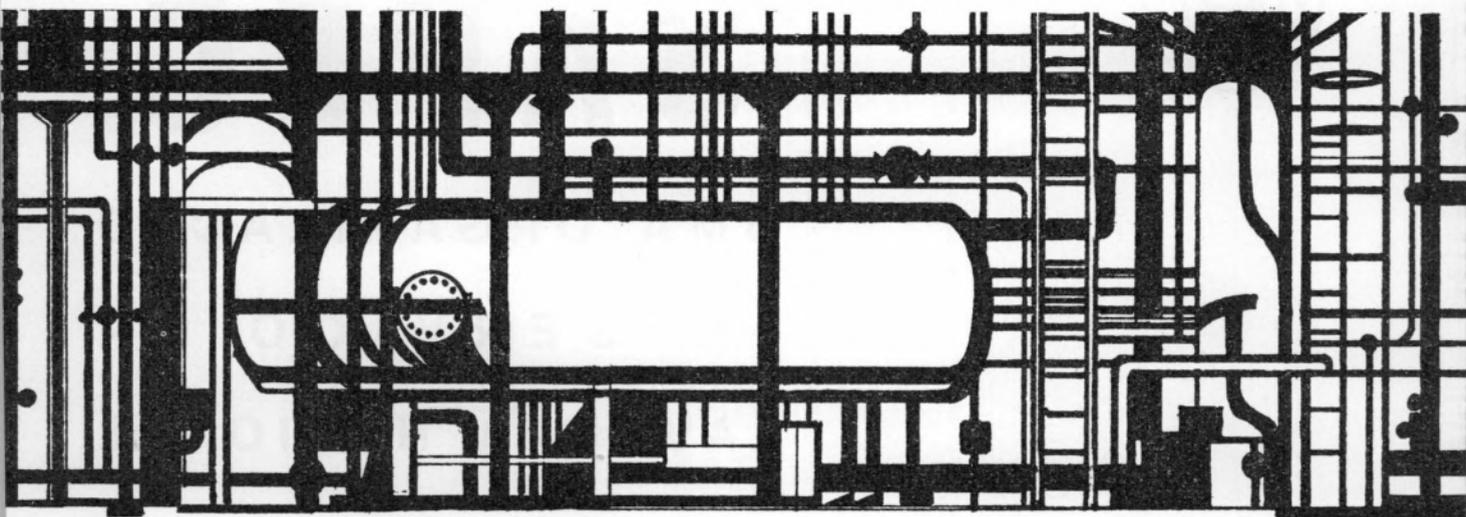
produtos

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



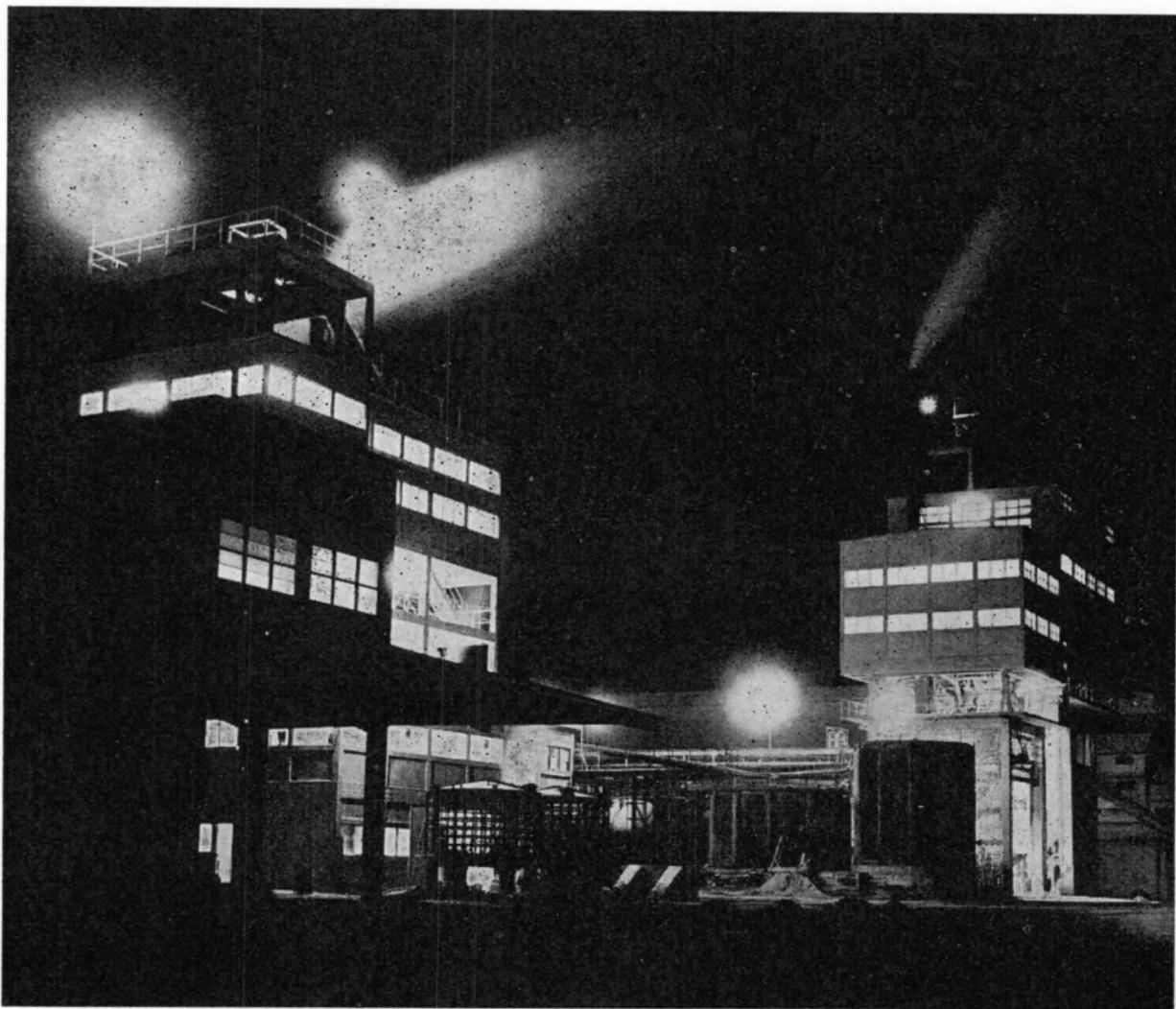


gasolina normal
supercarburante
jet-fuel
gasóleo, fuel-oil
petróleo para motores
white-spirit, enxofre
asfalto, metano, etano
butano (gascidla)
propano (propacidla)



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



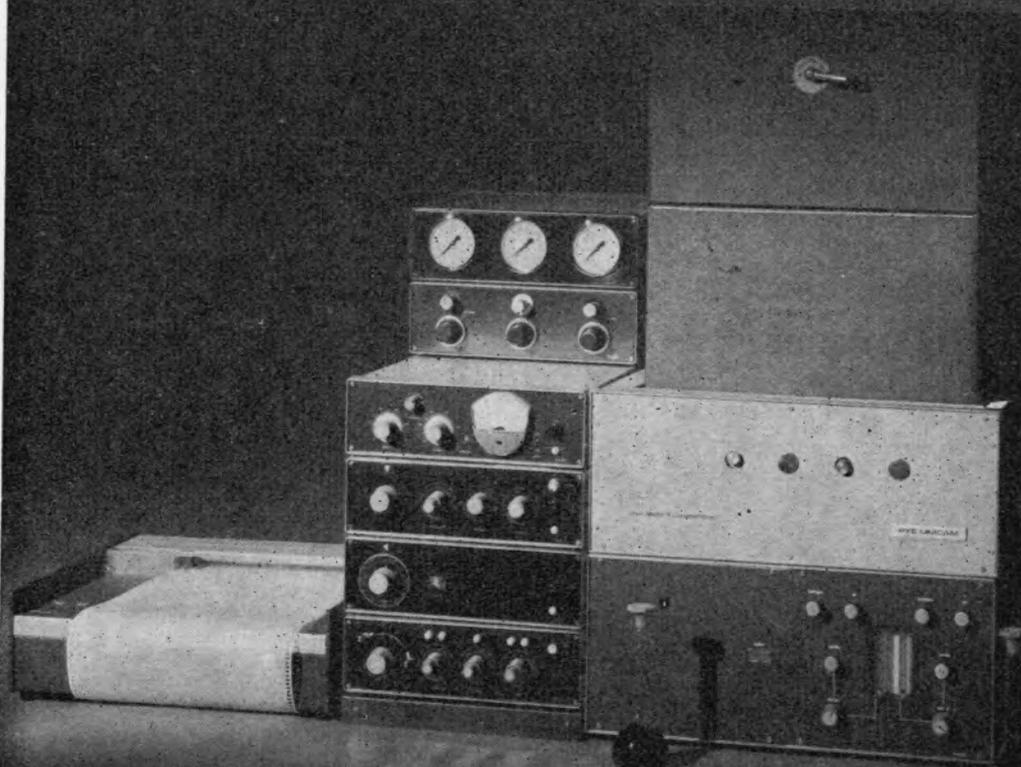
CROMATOGRAFIA PYE PORQUÊ?

Na concepção de equipamento analítico complexo, atingir a simplicidade é o êxito desejado. PYE conseguiu essa simplicidade nos cromatógrafos de fase gasosa.

Dois sistemas de fácil utilização, ambos com uma larga gama de módulos opcionais, oferecem precisão, reprodutibilidade e versatilidade.

CROMATÓGRAFO SÉRIE 104 PYE, para rotina e investigação, com vários acessórios, incluindo injeção automática de sólidos.

CROMATÓGRAFO MODELO R PYE, de investigação, com forno modular, único com sistema de arrefecimento total e operando simultaneamente com dupla coluna e detector múltiplo.



PHILIPS

PHILIPS PORTUGUESA, S. A. R. L.
DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA
Equipamento Científico

Avenida Eng.º Duarte Pacheco, 6 - LISBOA | Rua Fernandes Tomás, 760 - PORTO

Firestone

apresenta
um pneu
sensacional!

SPORT 200

NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



* MAGNÍFICA "PERFORMANCE"
EM ALTAS VELOCIDADES

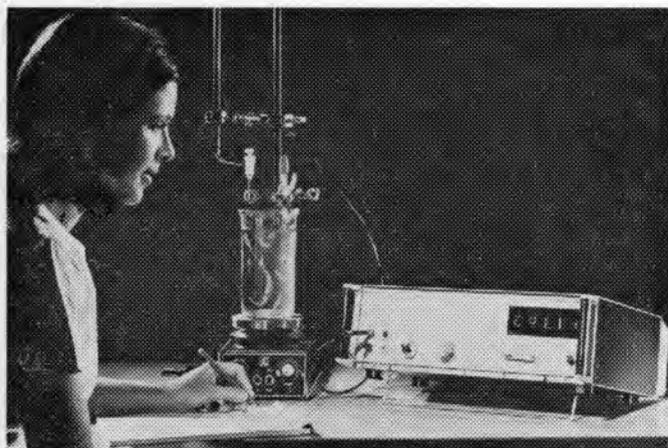
* EXCEPCIONAL DURAÇÃO

DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR

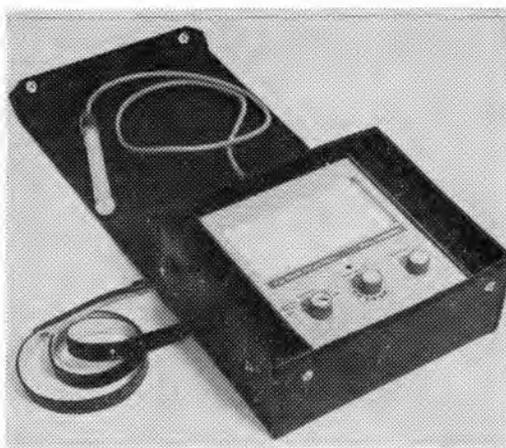
PH e Condutividade

NOVA GAMA DE APARELHOS
DE MEDIDA

PHILIPS PYE



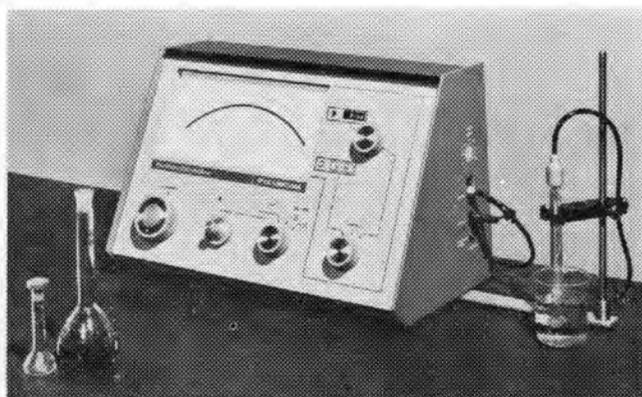
Modelo PHILIPS. Tipo PW-9408. Leitura digital. Precisão: ± 0.01 pH ou ± 1 mV. Saída em BCD.



Modelo PYE 293. Aparelho portátil de estabilidade e precisão laboratorial.



Modelo PYE 291. Escalas 0-14 e 0-2.8 com expansão contínua de 0-14.8.



Modelo PYE 290. Escalas 0-14 e 0-1.4 com expansão por pontos de 0-14.4. Divisões mínimas 0.01 pH e 1 mV.

PHILIPS

PHILIPS PORTUGUESA, S. A. R. L.
Departamento de Indústria
Equipamento científico

Av. Duarte Pacheco, 6 • Lisboa
Rua Fernandes Tomás, 760 • Porto



Modelo PHILIPS tipo PW-9501/01. Condutivímetro de leitura directa com ajuste de constante da célula de $0.01-30 \text{ cm}^{-1}$

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}

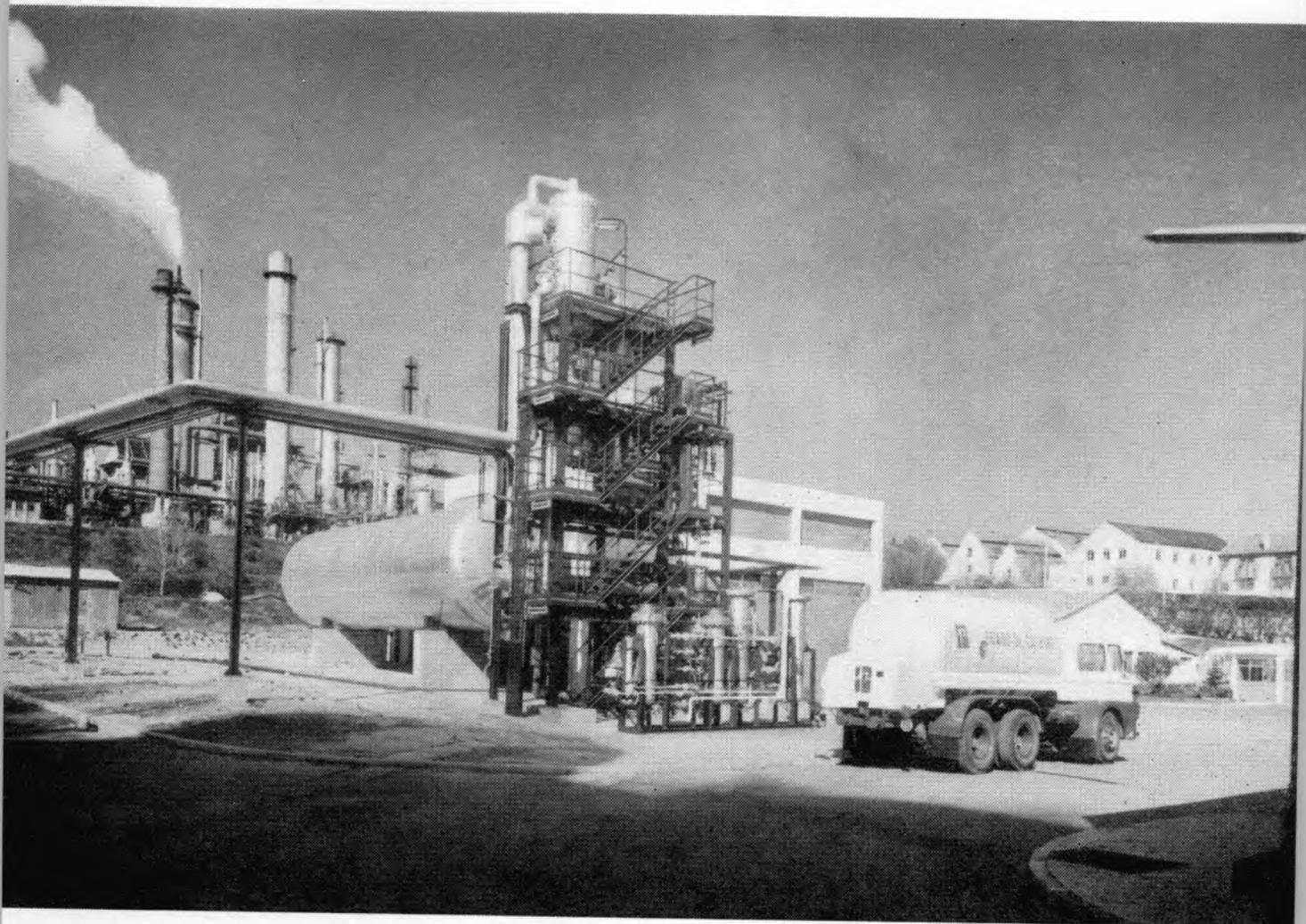
LISBOA — RUA ANTERO DE QUINTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P

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*

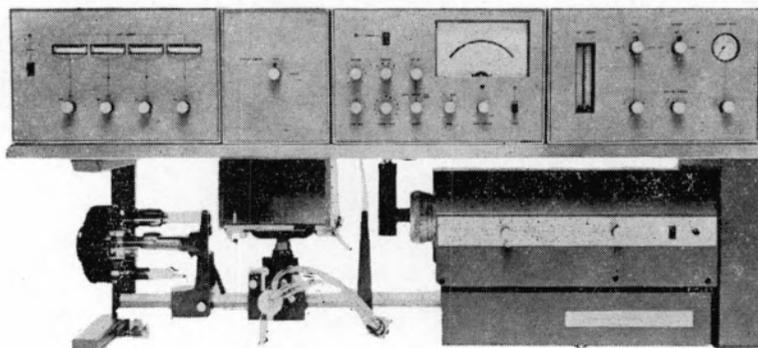
produções principais: AMONÍACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para
a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

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



varian
techtron

espectrofotómetros de absorção atómica



MODELO AA-5

construção modular,
186-1000 nm, correcção
automática da linha
base, leitura linear
directa, expansão da escala
variável até 10x.

MODELO 1000

construção compacta,
manejo extremamente fácil,
escala 189-900 nm, suporte
rotativo para 4 lâmpadas,
leitura linear directa,
correcção automática da linha
base.



Peça catálogos aos representantes

varian techtron



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

LISBOA — RUA ANTERO DE QUINTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P

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

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
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)

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa

Capa e arranjo gráfico

Luís Filipe de Abreu

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

resumos

PROBLEMAS ESTRUCTURALES EN REACCIONES EN ESTADO SOLIDO. SU IMPORTANCIA PRACTICA Y TEORICA

CLAVEL, MARIA EMÍLIA GARCIA, MARTI, FERNANDO BURRIEL
Rev. Port. Quím., **13**, 1 (1971) (em espanhol)

Examen, con ejemplos concretos, de los principales factores estructurales, que influyen en la reactividad de los sólidos: tipo de estructura cristalina, sus defectos, impurezas, productos naturales y artificiales, modo de obtención, formación reciente o envejecimiento: la velocidad de reacción, la temperatura, la energía de activación dependen de los mismos. Los cambios de estructura durante la reacción la condicionan también y proporcionan a veces la explicación teórica del fenómeno.

REACÇÕES A ALTA PRESSÃO ENTRE AMINAS TERCIÁRIAS COM ESTÉREO-IMPEDIMENTOS E IODETOS DE ALQUILO

REIS, J. C. RIBEIRO, WEALE, K. E.
Rev. Port. Quím., **13**, 8 (1971) (em português)

Estuda-se o efeito da pressão sobre reacções entre aminas terciárias e iodetos de alquilo com elevado estéreo-impedimento, discutindo-se possíveis mecanismos e classificação. Da mistura de 2,6,N,N-tetrametilnilina e iodeto de metilo, conhecida por não reagir à pressão atmosférica, obteve-se a altas pressões o hidrogeno-iodeto da amina inicial. A reacção da 2,N,N-trimetilanilina com iodeto de isopropilo deu origem, à pressão atmosférica, ao hidrogeno-iodeto da amina, mas, a pressões entre 3 e 10 Kbar, formou-se uma mistura de iodeto de N-isopropil-2,N,N-trimetilanilínio e de iodeto de 2,N,N,N-tetrametilnilinio. Na reacção da N,N-dimetilanilina com iodeto de isopropilo formou-se, à pressão atmosférica, uma mistura do sal de amónio isopropilado e de iodeto de N,N,N-trimetilanilinio.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. I—PROGRAMA GERAL PARA CÁLCULO DO PH

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 14 (1971) (em português)

Discute-se um método geral para cálculo do pH de soluções aquosas por computação e as principais subrotinas de um programa (em Fortran IV) para a respectiva execução.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. II—DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA PARA CÁLCULO DO PH DE ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES, MONOPRÓTICOS E DIPRÓTICOS

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 19 (1971) (em português)

Analisa-se numericamente a validade da fórmula para o cálculo do pH de soluções aquosas de ácidos não muito fortes, monoproticos e diproticos. Apresentam-se diagramas de validade, que, dado um caso concreto, permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro aceitável (menor do que $\pm 0,05$ unidades de pH).

STRAY LIGHT IN ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. I—THE ANALYSIS OF THE STRAY LIGHT PROBLEM. II—THE EVALUATION OF STRAY LIGHT LEVELS AND OF STRAY LIGHT CORRECTIONS (LUZ PARASITA EM ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO. I—ANÁLISE DO PROBLEMA DA LUZ PARASITA. II—DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE LUZ PARASITA E DE CORRECÇÕES DE LUZ PARASITA)

MIRANDA, C.
Rev. Port. Quím., **12**, 25 (1971) (em inglês)

Uma análise sistemática do problema da luz parasita põe em relevo as hipóteses em que se baseiam as correcções de luz parasita, assim como as condições necessárias para que tais hipóteses sejam válidas. Desta análise deriva um novo método para determinar taxas de luz parasita e transmitâncias corrigidas, capaz de minimizar à priori o erro sistemático devido à absorção parcial da luz parasita pelo absorvente. Na segunda parte discute-se em pormenor o método proposto, no contexto duma revisão crítica dos métodos que não requerem instrumentação especial.

UM CASO DE COMPLEXO DO TIPO «SANDWICH» DO BIFENILENO

VEIGA, JORGE DOS SANTOS
Rev. Port. Quím., **13**, 38 (1971) (em português)

Interpreta-se o espectro de Ressonância Paramagnética Electrónica duma espécie formada por reacção do bifenileno com pentacloroto de antimónio em diclorometano como devido à formação do radical $(C_{12}H_8)_2^+$ em solução.

nota

SI E MAGNETOQUÍMICA

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 40 (1971) (em português)

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS

CORREIA, PEDRO BRITO
Rev. Port. Quím., **13**, 44 (1971) (em português)

Apresenta-se um estudo da dispersão de ultra-sons de frequência igual a 100 KH e 2 MHz em misturas de gases poliatómicos: CH_4-H_2 , CH_3Cl-Ar , CH_3Cl-He , $C_2H_4-H_2$, C_2H_4-He e $C_2H_6-C_2H_4$. Na parte I, já publicada, descreveu-se o aparelho de medida construído para estas medições. Na parte II, também já publicada, apresentou-se um tratamento teórico da dispersão de ultra-sons em misturas de gases poliatómicos. Referem-se, agora, os resultados experimentais obtidos no domínio de temperaturas de $0^\circ C$ a $300^\circ C$ e de pressões de 100 Torr a 760 Torr. Os valores das velocidades de propagação dos ultra-sons nas misturas gasosas permitem calcular os tempos de relaxação e os parâmetros dos potenciais das forças intermoleculares. O acordo entre a teoria apresentada na parte II e a experiência é bastante bom.



sabemos o que esperam de nós os que trabalham na investigação, no controle de qualidade e nas técnicas avançadas... por isso criámos uma divisão científica

Há muitos anos que fornecemos gases de elevada pureza e fluídos criogénicos. Porque podemos fazer melhor: criámos a DIVISÃO CIENTÍFICA.

Nova actividade do ARLÍQUIDO, o seu objectivo é estar atenta às necessidades dos utilizadores particularmente exigentes nos domínios da investigação, do controle e das técnicas avançadas. Para isso oferecemos:

uma gama notável de produtos:

- gases «puros» e misturas
- fluídos criogénicos
- materiais correspondentes

estudo e realização de instalações de utilização

trabalhos «por medida»:

- análise dos gases
- determinação das suas propriedades físicas
- medidas e aferições a baixa temperatura

O «serviço» que oferecemos apoia-se na experiência dos centros de investigação e de aplicações especializadas, do grupo L'Air Liquide.

Podemos, além disso, promover contactos com os investigadores desses centros.

O nosso «serviço» tem por objectivo deixar-vos o tempo livre.



ARLÍQUIDO

Rua Quinta do Almargem, 14 — LISBOA-3 — Tel. 63 71 36

divisão científica

**gases
"puros"
em
embalagem perdida**



ARLÍQUIDO
divisão científica

MARIA EMILIA GARCIA CLAVEL

FERNANDO BURRIEL MARTI

Sección de Termografía y Reactividad de Sólidos
C. S. I. C. — Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias
Madrid-3



PROBLEMAS ESTRUCTURALES EN REACCIONES EN ESTADO SOLIDO. SU IMPORTANCIA PRACTICA Y TEORICA ⁽¹⁾

Examen, con ejemplos concretos, de los principales factores estructurales, que influyen en la reactividad de los sólidos: tipo de estructura cristalina, sus defectos, impurezas, productos naturales y artificiales, modo de obtención, formación reciente o envejecimiento: la velocidad de reacción, la temperatura, la energía de activación dependen de los mismos. Los cambios de estructura durante la reacción la condicionan también y proporcionan a veces la explicación teórica del fenómeno.

1 — INTRODUCCION

Tanto en las reacciones en estado sólido propiamente dichas, como en todas las descomposiciones térmicas de sólidos, en general, y la deshidratación, en particular, la estructura de las sustancias sometidas a la experimentación tiene una gran importancia en la misma, ya práctica ya teórica. Por una parte, cuando se trata de fases cristalinas, la reactividad es función del grado de estabilidad de la red de cada una de las sustancias en presencia. En efecto, cualquier reacción requiere, como condición previa, la ruptura de los cristales, que intervendrá con más o menos rapidez y a temperaturas más o menos elevadas, según la resistencia de los mismos. Y esta estabilidad, a su vez, depende de varios factores, como: tipo de estructura cristalina, defectos de estructura, productos naturales o artificiales, impurezas, modo de obtención, formación reciente o envejecimiento; examinaremos todos ellos a continuación.

Por otra parte, los cambios de estructura, que se producen a determinadas temperaturas durante la calcinación, hacen posibles o aceleran las reacciones subsiguientes. Puede haber una cristalización después de una fase amorfa o, al contrario, paso de la fase cristalina a la amorfa; una hidrólisis interna; un cambio en la estructura cristalina o una polimerización; o suceder a una fase cristalina única, por su ruptura, dos fases cristalinas. Un breve examen de los diversos casos pondrá de relieve la importancia de estos problemas.

2 — REACTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Es fácil entender que ciertas estructuras cristalinas son más propicias a una determinada reacción que otras (1).

a) Por eso, si se compara la velocidad de reacción de distintos óxidos de aluminio con el carbonato de litio, concretamente la del η - Al_2O_3 , del corindón natural, de un corindón activo obtenido por la descomposición hidrotérmica del aluminio y del $\text{KI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido por la descomposi-

(1) Presentado al XXIX Congreso Luso-Español para el Progreso de las Ciencias. Lisboa, Abril de 1970.

ción hidrotérmica del aluminio a 400° aproximadamente y con una presión de agua de 150 atm., aparece la escala de velocidad siguiente. $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ > corindón activo > corindón natural > K1— Al_2O_3 . Esta variación está debida a diferencias de estructura cristalina; en particular, el K1— Al_2O_3 está retardado en su reactividad por la solidez de la coordinación tetraédrica de su oxígeno. (2)

b) Igualmente, la reacción de cambio del óxido de plomo con el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formar sulfato de plomo es más lenta con el PbO amarillo, de estructura ortorrómbica, que con el PbO anaranjado tetragonal, porque la red del amarillo es más estable.

3 — FACTORES DEL GRADO DE ESTABILIDAD DE LA RED

Cuanto más perfecta es la red cristalina de una sustancia y mayor equilibrio tiene, tanto menos está propensa a reaccionar con otras sustancias o a desagregarse por el efecto de las vibraciones térmicas, en orden creciente con la temperatura. En otros términos, los defectos y la inestabilidad del cristal son factores de su reactividad. Se concentran generalmente en las caras y, sobre todo, las aristas del cristal. Los efectos de polarización y de deformación y los cambios producidos por los mismos en las partículas, que forman la red cristalina, juegan un papel creciente en el aflojamiento de la red a medida que aumenta la temperatura.

3.1 — PRODUCTOS NATURALES O ARTIFICIALES

Como se sabe, la estructura de la superficie del cristal difiere siempre, más o menos, de la del interior. Dado que las reacciones en estado sólido empiezan por operarse en las superficies de contacto, el estado de éstas es determinante para el proceso en sí. Los planos y las aristas no son perfectos cristalográficamente, sino que tienen una serie de asperezas y rasguños moleculares, del orden de magnitud de unos angstroms, que constituyen centros de actividad; es por donde empieza la demolición del cristal. No hay tampoco homogeneidad del contenido energético en los distintos puntos de la superficie, bordes, esquinas, puntas,

todo lo cual es de importancia fundamental para la reactividad del cristal; de modo que no habrá homogeneidad en la actividad de distintos puntos de la superficie.

Pues bien, los productos artificiales están generalmente formados de cristales con superficie más perfecta que los productos naturales. De aquí que los naturales tienen mayor reactividad que los artificiales, tanto por los defectos de la estructura como por la mayor superficie de contacto que éstos proporcionan.

Así, la caliza tiene una velocidad de reacción con el sulfato amónico mayor que el carbonato cálcico artificial (fig. 1), aunque ambos son calcitas, con red cristalina idéntica, y que la reacción es la misma, formándose sulfato cálcico (3).

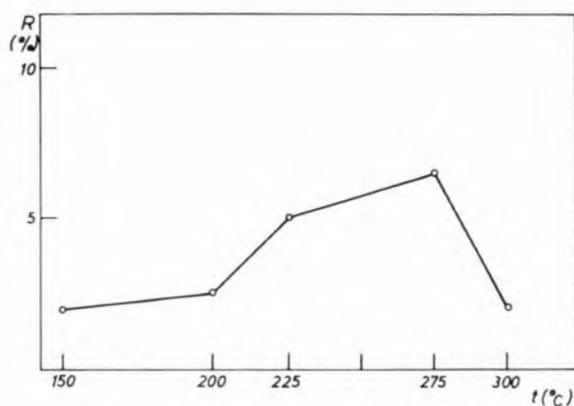


Fig. 1

3.2 — IMPUREZAS

El proceso de la cristalización transcurre en presencia de cantidades variables de impurezas. Muchas de ellas son eliminadas por el cristal en el momento mismo de su formación; pero otras no se eliminan, sino que encuentran sitios donde colocarse, sustituyendo una partícula que debería teóricamente integrarse en la red. Tienen por efecto de hacer más fácil la difusión interna y, por tanto, la reacción. Este efecto es tanto más intenso, cuanto mayores son las diferencias de volumen o de estructura iónica entre las impurezas y los constituyentes normales de la red, sustituidos por ellas. Estas impurezas son, por consiguiente, los puntos flacos del cristal y aumentan con éste su reactividad.

a) P. ej., la presencia de Al_2O_3 en la celdilla del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ acelera la hidrólisis y la hidratación de este último, porque altera su estructura cristalina (4).

b) En la obtención del fluorapatito a partir del pirofosfato y el fluoruro cálcicos, si el primero contiene una impureza de sodio del 1%, el comienzo de la reacción baja de 800° a 450° , y la energía de activación, de 90 a 21 Kcal/mol (5) (1).

3.3 — MODO DE OBTENCIÓN

El modo de obtención de una sustancia tiene una gran importancia para su reactividad.

a) Hierro en polvo, obtenido por reducción de formato ferroso en corriente de hidrógeno, tiene, según la velocidad de la misma, texturas muy distintas, que influyen considerablemente sobre la eficacia del producto como catalizador (8).

b) En cerámica, la variedad de la atmósfera gaseosa es muy importante en el agrietamiento del vidrio y del bizcocho de porcelana (2).

3.4 — ESTRUCTURA HEREDITARIA

Es a menudo factor fundamental para las propiedades de las sustancias. P. ej., en el óxido férrico, que resulta muy distinto, hasta en su aspecto exterior, según que esté preparado a partir del sulfato o del oxalato férricos. Procedente del sulfato, tiene un aspecto escamoso y un bonito color rojo brillante, debidos a los defectos de su red cristalina, y desaparecen con ellos. Este óxido férrico (I) reacciona, verbigracia, con el óxido cálcico, mucho más rápidamente que el procedente del oxalato (II) (fig. 2), a pesar de que este último se presenta en polvo de grano mucho más pequeño (10).

3.5 — FORMACIÓN RECIENTE Y ENVEJECIMIENTO

El envejecimiento de un producto puede llevar consigo efectos insospechados.

Unos experimentos nuestros, todavía sin publicar, dan el caso concreto de un fosfato amónico magnésico hexahidratado, obtenido en un medio fuertemente amoniacal, que al término de cuatro meses se ha transformado, únicamente por envejecimiento, en monohidratado, con el cambio de estructura cristalina correspondiente, registrado por rayos X.

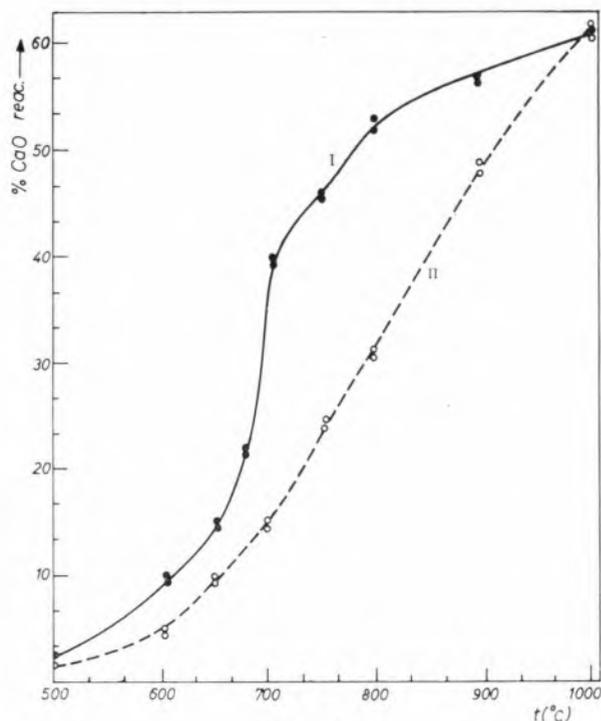


Fig. 2

Por otra parte, en los productos recién formados, la velocidad de reacción en estado sólido es mayor y la temperatura a la que empiezan a reaccionar más baja frente a las sustancias envejecidas. El comportamiento térmico puede variar considerablemente de unos a otros.

a) Así, la deshidratación térmica del aluminato bórico, después de uno a treinta días desde su formación, acusa en ATD dos efectos endotérmicos y dos exotérmicos; mientras que el mismo producto después de seis a doce meses ostenta seis efectos endotérmicos y uno solo exotérmico, correspondiendo los efectos endotérmicos a la deshidratación, brusca o gradual, y los exotérmicos a cambios de estructura cristalina del aluminato bórico deshidratado (11).

b) El cromito magnésico a partir de cromito ferroso se obtiene por una reacción más rápida con carbonato magnésico que con óxido magnésico. Y la temperatura, a la que comienza la reacción, está 100° por debajo en el primer caso: 550° en vez de 650° . Es que 550° es precisamente la temperatura, a la que empieza la descomposición del

(1) V. otros casos interesantes (6) (7).

(2) V. otro fenómeno análogo (9).

carbonato magnésico, con formación de óxido magnésico; y este último, en estado naciente, reacciona inmediatamente con el cromito ferroso, mientras un óxido magnésico envejecido no reacciona antes de los 650° (12).

4 — CAMBIOS DE ESTRUCTURA

4.1 — ESTADOS DE TRANSICIÓN

Ensanchando el problema, que acabamos de ver, podemos decir, de modo general, que los estados de transición estructural suelen aumentar la reactividad de los sólidos.

Lo vemos en la reacción de cambio entre el nitrato de plata y el óxido de calcio, que tiene lugar a los 164°, porque el nitrato de plata sufre inmediatamente antes de esta temperatura, o sea a los 160°, un cambio de estructura cristalina; mientras el sulfato de plata, que experimenta un cambio de estructura a la temperatura mucho más elevada de 411°, reacciona con el óxido de calcio solamente a los 422° (13) (1).

Es de notar que, prácticamente, con un calentamiento auxotérmico, la reacción, a menudo, no se presenta como concomitante con el cambio estructural, sino que sucede a una temperatura ligeramente superior; pero este intervalo está debido al hecho de que la temperatura sigue subiendo mientras se lleva a cabo la transformación cristalina.

4.2 — DISTINTOS TIPOS DE CAMBIOS DE FASE

Si los cambios de fase favorecen las reacciones, como acabamos de ver, las reacciones, a su vez, pueden provocar uno o varios cambios de fase. Innumerables y muy variados son los cambios observados en las reacciones en estado sólido. Se agrupan en cinco tipos principales.

a) Paso de fase cristalina a amorfa.

P. ej., en la preparación de cemento con fosfato de aluminio, la muestra calentada a 220° contiene cristales de doble refracción con intenso color de polarización. Calentada la mezcla a 240°, se aprecian microscópicamente pequeñas cantidades de fase isotrópica; con el aumento de la temperatura,

las líneas correspondientes al $Al(H_2PO_4)_3$, disminuyen de intensidad en la difracción roentgenográfica, mientras los demás componentes de la mezcla quedan sin cambio; a los 250°, los cristales de fosfato diácido de aluminio han desaparecido completamente y a los 280° toda la mezcla se encuentra en gran parte en fase isotrópica (15).

b) *Paso de una fase amorfa a una fase cristalina.* Así, el estudio de la influencia de una atmósfera de nitrógeno en la formación del metatitanato de cesio, ha demostrado que el producto obtenido en vacío es amorfo, pero, al ser calcinado, ostenta en ATD un fenómeno exotérmico a los 360°, que corresponde al paso de la fase amorfa a la cristalización tetragonal, que es el sistema propio del metatitanato de cesio obtenido en atmósfera de nitrógeno (16).

c) Paso de una fase cristalina a otra cristalina.

Un caso concreto nos lo proporciona la descomposición térmica del sulfato de circonio tetrahidratado: su deshidratación se acompaña de la pérdida de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico debida a un fenómeno de hidrólisis interna a la vez que de cambios de estructura cristalina. El sulfato de circonio anhidro puede presentarse con distintas formas cristalinas según la presión de vapor de H_2SO_4 durante la deshidratación; pero calcinado a 650° se descompone en ZrO_2 con estructura cúbica, que pasa a monoclinica a los 800° (17) (2).

d) Ruptura de una fase cristalina dando paso a la mezcla de dos fases cristalinas distintas.

Este fenómeno se presenta, a veces, en la calcinación de los carbonatos dobles, dando lugar a la formación de dos carbonatos simples, que se descomponen a continuación por separado, cada uno más o menos a su respectiva temperatura de descomposición normal.

Así ocurre, p. ej., con el carbonato doble $(CO_3)SrCa$. Al calcinarlo, se registra en ATD, entre los 700° y los 750°, un fenómeno endotérmico, que no corresponde a ninguna variación de masa, susceptible de ser captado por el ATG; un examen de la muestra

(1) V. un ejemplo más (14).

(2) Otro caso concreto (16).



Fig. 3

antes y después del pico, por análisis roentgenográfico, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica, revela, de modo concordante, que la red cristalina única (fig. 3) del carbonato doble se ha roto, siendo sustituida por dos fases cristalinas entremezcladas (fig. 4), la de la calcita y la de la estroncianita, respectivamente (18) (19) (20).



Fig. 4

e) Polimerización.

Por último, la formación de polímeros en sustancias inorgánicas sometidas a reacciones en estado sólido merece una mención especial entre los cambios estructurales.

Encontramos un caso concreto en la deshidratación térmica del óxido de cromo hidratado (21). Los cálculos termogravimétricos nos indican que el óxido de cromo hidratado de procedencia sulfúrica obtenido por precipitación con amoníaco diluído a pH 7,8, conserva a los 175°: 2,2 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃; a 200°: 1,67 moles; a 225°: 1,4 y a 300°: 0,9. Por otra parte, el examen al microscopio electrónico permite detectar la formación de microlaminillas abundantes y oscuras, que se agregan según esquemas geométricos penta y hexagonales (fig. 5).

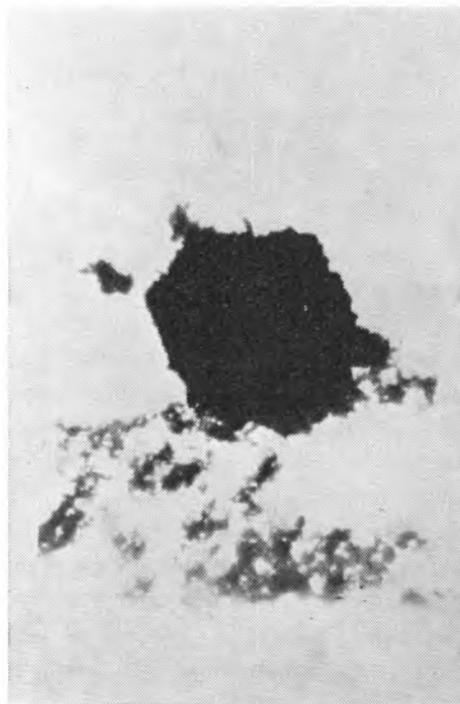
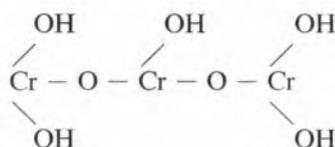


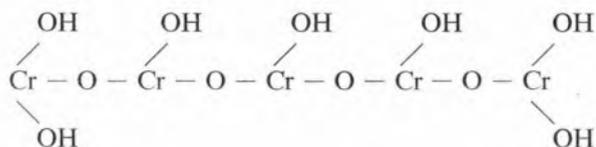
Fig. 5

Estas laminillas y otros datos, que pasamos por alto, indican un caso particular del fenómeno, que describen Krause (22) y Kolthoff y Sandell (23): dos moléculas del ortohidróxido Cr(OH)₃ propensas a la asociación por ser pseudoácidas, forman la base de *cadena*s, que van alargándose por un proceso de *polimerización*, con números crecientes de átomos de Cr por cantidades cada vez menores de moléculas de H₂O.

Tenemos, p. ej., a 200° con 3 átomos de Cr y 1,67 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A 225°, con 5 átomos de Cr y 1,4 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A 300° con 20 átomos de Cr y 0,9 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A cada número de átomos de Cr pueden corresponder aún otros tipos de cadenas.

5 — CONCLUSION

La exposición necesariamente esquemática, que acabamos de hacer de los principales problemas estructurales, que se presentan en las reacciones en estado sólido, basta para dar a entender la importancia *práctica* de los mismos.

Para terminar quisiéramos todavía subrayar la gran importancia, que pueden revestir también del punto de vista *teórico*. En efecto, en las reacciones en estado sólido, se tropieza a veces con situaciones, que parecen ilógicas o hasta contradictorias. Tales situaciones deben incitarnos a un examen minucioso de los problemas estructurales en las sustancias en presencia. Porque la determinación precisa del estado estructural exacto en el que se encuentran la o las sustancias sometidas a reacción, en un momento y a una temperatura dados, puede reducir las contradicciones y resolver las dudas.

Así, sacando ejemplos de los casos estudiados, entendemos ahora perfectamente, por qué una *impureza* de 1% de sodio en el pirofosfato cálcico hace bajar de casi la mitad la temperatura y de

un 75% la energía de activación de su reacción con el fluoruro cálcico.

Del mismo modo si el óxido férrico procedente del sulfato reacciona mucho más rápidamente con el óxido cálcico que el procedente del oxalato a pesar de un tamaño de grano mucho mayor, la razón es que su *estructura cristalina* es mucho más *imperfecta*.

Así también, la presencia de óxido magnésico en *estado naciente*, más reactivo, explica el hecho sorprendente de que la obtención del cromito magnésico a partir de cromito ferroso es más rápida por reacción de cambio con el carbonato que con el óxido magnésicos.

Podemos señalar igualmente que el carbonato doble de calcio estroncio, identificado por nosotros, había sido considerado erróneamente en la literatura como una mezcla sólida, sin duda porque, en la calcinación los dos carbonatos, como hemos visto, se descomponen separadamente, lo que parecía estar en contradicción lógica con la existencia de un carbonato doble. Pero el reemplazo de la red cristalina única por dos fases cristalinas entremezcladas, que hemos encontrado, suprime la contradicción y da a los fenómenos sucesivos una explicación lógicamente satisfactoria.

Por último, en el caso de la deshidratación térmica del óxido de cromo hidratado, a primera vista, las «fracciones de moles», que quedan en la sustancia a temperaturas determinadas, no dejan de extrañar. Pero la formación de cadenas por polimerización explica perfectamente este fenómeno.

Esta misma polimerización hace comprender también el hecho, a primera vista sorprendente, de que los cálculos de energía de activación llevados a cabo a partir de las curvas termogravimétricas, indican que la energía necesaria al desprendimiento inicial del agua de adsorción es mucho *mayor* que la necesaria para el desprendimiento subsiguiente del agua de constitución, que se produce durante la polimerización.

BIBLIOGRAFIA

1. Hedvall, J. A., «Reaktionsfähigkeit fester Stoffe», Barth, Leipzig 1938, Edwards Brothers, Inc. Ann Arbor, Michigan, 1943.
2. Tarkar, K., Fritzer, H. P. y Krischner, H., *Sci. Ceram.* **2**, 19 (1965).

3. Alonso, J. J. y Clavel, M. E. G., *Anales Edafol. Agrobiol.* **2**, 113 (1960).
4. Butt, Y. M., Timashev, V. V. y Kaushanskiy, V. E., *Nauchn. Sobsch. Gos. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Tsementn. Prom.*, **20**, 45 (1965).
5. Montel, G., «Trab. 3.^a Reun. Intern. Reactividad de los Sólidos», Vol. 1, C. Bermejo, Impresor, Madrid, 1957, p. 521.
6. Hedvall, J. A. y Hedin, R., *Z. Elektrochem.*, **40**, 301 (1934).
7. Dartyan., I. A., Glushkova, V. B. y Keler, E. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy*, **2**, (5), 890 (1966).
8. Amiel, J. y Malard, C., *Intern. Symp. Reactivity Solids*, **5th**, 614 (1964).
9. Hedvall, J. A. y Olsson, K., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **243**, 237 (1940).
10. Hedvall, J. A. y Sandberg, S. O., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **240**, 15 (1938).
11. Budnikov, P. P., Kulikova, N. V. y Serdiukov, V. I., *Zh. Prikl. Khim.*, **40**, (5) 937 (1967).
12. Hedvall, J. A. y Ny, V., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **235**, 148 (1937).
13. Hedvall, J. A. y Heuberg, J., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **135**, 67 (1924).
14. Hedvall, J. A. y Sjöman, P., *Z. Elektrochem.*, **37**, 130 (1931).
15. Kopeykin, V. A., Kudriashova, A. I., Kuz'minskaya, L. N., Rashkovan, I. L. y Tananaev, I. V., *Izv Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Materialy*, **3**, (4), 737 (1967).
16. Kutolin, S. A., Vulikh, A. I., Druz, N. A. y Shammassova, A. E., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy* **2**, (10), 1803 (1966).
17. Bear, I. J., *Australian J. Chem.*, **20**, (3), 415 (1967).
18. Burriel-Martí, F., García-Clavel, M. E. y Rodríguez de la Peña, M., *Ind. Chim. Bèlge*, **32**, 208 (1967).
19. García-Clavel, M. E., Burriel-Martí, F. y Rodríguez de la Peña, M., «Thermal Analysis», Vol. 1, Academic Press, New York, 1969, p. 207.
20. García-Clavel, M. E., Burriel-Martí, F. y Rodríguez de la Peña, M., *Inform. Quim. Anal. (Madrid)*, **24**, 31 (1970).
21. Burriel-Martí, F. y García-Clavel, M. E., *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B.*, **61**, 853 (1965).
22. Krause, A., *Kolloid-Z.*, **72**, 18 (1935).
23. Kolthoff, I. M. y Sandell, E. B., «Tratado de Química Analítica Cuantitativa General e Inorgánica», 2.^a ed. Española de la 2.^a ed. Inglesa, Nigar, Buenos Aires, 1947, p. 114.

ABSTRACT

The importance of the structure of the substances in their reactivity is illustrated by concrete examples. Principal factors: crystalline structure, structural imperfections, impurities, method of preparation, natural or artificial products, oldness, structural changes. Temperature activation energy, rate of the reactions depend on them.



REACÇÕES A ALTÀ PRESSÃO ENTRE AMINAS TERCIÁRIAS COM ESTÉREO- -IMPEDIMENTOS E IODETOS DE ALQUILO (2)

Estuda-se o efeito da pressão sobre reacções entre aminas terciárias e iodetos de alquilo com elevado estéreo-impedimento, discutindo-se possíveis mecanismos e classificação. Da mistura de 2,6,N,N-tetrametilnilina com iodeto de metilo, conhecida por não reagir à pressão atmosférica, obteve-se a altas pressões o hidrogeno-iodeto da amina inicial. A reacção de 2,N,N-trimetilnilina com iodeto de isopropilo deu origem, à pressão atmosférica, ao hidrogeno-iodeto da amina, mas, a pressões entre 3 e 10 Kbar, formou-se uma mistura de iodeto de N-isopropil-2,N,N-trimetilnilinio e de iodeto de 2,N,N,N-tetrametilnilinio. Na reacção de N,N-dimetilnilina com iodeto de isopropilo formou-se, a pressão atmosférica, uma mistura do sal de amónio isopropilado e de iodeto de N,N,N-trimetilnilinio.

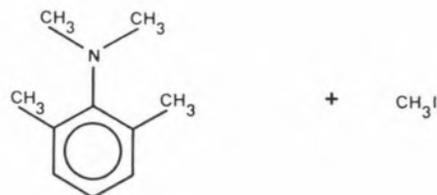
1 — INTRODUÇÃO

Conhece-se desde há muito que as reacções em fase líquida entre aminas terciárias e halogenetos de alquilo, para formarem sais de amónio quaternário, (reacções de Menshutkin), são fortemente aceleradas por altas pressões. Um sumário dos resultados obtidos a pressões até 10 ou 15 Kbar (1 bar = 0,987 atm) é dado por LE NOBLE (1). Geralmente verifica-se que as reacções mais aceleradas pela pressão são aquelas em que existe maior envolvimento, por grupos substituintes, dos átomos de carbono e azoto entre os quais se forma a nova ligação covalente. Por exemplo, a aceleração com a pressão, das reacções de uma dada amina terciária com vários iodetos de alquilo, aumenta na ordem: iodeto de metilo < iodeto de etilo < iodeto de isopropilo; isto é, aumenta à medida que os átomos de hidrogénio do iodeto de metilo vão sendo sucessivamente substituídos por grupos metilo.

Recentemente, OKAMOTO e SHIMAGAWA (2) comunicaram que o iodeto de metilo reage facilmente com a 2,6-di-terc-butilpiridina a cerca de 5 Kbar e 60°C para formar um iodeto de amónio quaternário, embora não haja reacção à pressão atmosférica. Parece estarmos em presença de um caso em que a alta pressão remove em certo grau o estéreo-impedimento da reacção.

Numa tentativa de encontrar exemplos similares, começámos uma investigação, até pressões de 10 Kbar, de reacções de Menshutkin com estéreo-impedimentos, empregando a N,N-dimetilnilina e alguns dos seus derivados. As reacções que temos estudado são as seguintes:

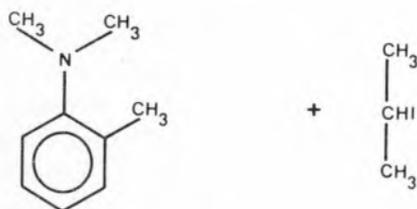
(i) de 2,6,N,N-tetrametilnilina com iodeto de metilo



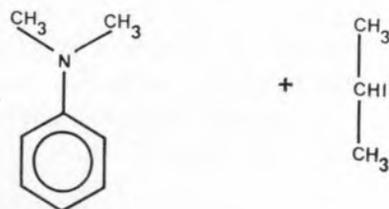
(1) Bolseiro do Instituto de Alta Cultura, Portugal

(2) Comunicação apresentada em 4 de Abril de 1970 ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa.

- (ii) de 2,N,N-trimetilanilina com iodeto de isopropilo



- (iii) e de N,N-dimetilanilina com iodeto de isopropilo



se adicionou às soluções. Mediram-se os seguintes valores (grupo a que pertencem os prótons, δ , estrutura das riscas) ⁽¹⁾:

- Iodeto de N-isopropil-2,N,N-trimetilanilínio: Me₂ (N-iPr), 1,78, duplete; N-Me₂, 3,58, simpleto; 2-Me, 2,73, simpleto; núcleo benzénico, 7,53, multiplete.
- Iodeto de 2,N,N,N-tetrametilaniínio: N-Me₃, 3,72, simpleto; 2-Me, 2,73, simpleto; núcleo benzénico, 7,53, multiplete.
- Hidrogeno-iodeto de 2,N,N-trimetilanilínio: N-Me₂, 3,30, simpleto; 2-Me, 2,48, simpleto; núcleo benzénico, 7,55, multiplete.
- N-isopropil-2,N-dimetilanilina: Me₂ (N-iPr), 1,11, duplete; H(N-iPr), 3,16, quinteto; N-Me, 2,63, simpleto; 2-Me, 2,37, simpleto; núcleo benzénico, 7,19, multiplete.
- Iodeto de N-isopropil-N,N-dimetilanilínio: Me₂ (N-iPr), 1,30, duplete; N-Me₂, 3,60, simpleto; núcleo benzénico, 7,85, multiplete.
- Iodeto de N,N,N-trimetilanilínio: N-Me₃, 3,75, simpleto; núcleo benzénico, 7,85, multiplete.
- N-isopropil-N-metilaniína: Me₂ (N-iPr), 1,13, duplete; N-Me, 2,68, simpleto; núcleo benzénico, 6,78, multiplete.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O equipamento de alta pressão usado é de tipo convencional. Para conter os reagentes empregaram-se cápsulas de PTFE construídas de modo a permitir a transmissão da pressão pelo óleo circundante sem contaminação, e com capacidades de 2 a 5 ml. Algumas das experiências foram realizadas com misturas amina-iodeto e outras em solventes. A 2,6,N,N-tetrametilaniína foi preparada segundo BROWN e GRAYSON (3); obtiveram-se comercialmente os outros reagentes e solventes. Todos foram cuidadosamente purificados e os seus graus de pureza verificados por cromatografia em fase gasosa. A extensão das reacções foi determinada ou por separação e pesagem do sal produzido, ou por titulação com nitrato de prata do iodetião formado. As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear prótonica (RMN), efectuadas num espectrómetro Varian A-60, foram feitas no Departamento de Química, assim como as micro-análises quantitativas. Os espectros por RMN de sais foram obtidos a partir de soluções em água pesada (D₂O); os de fases líquidas, usando a própria amostra sem diluição. Os valores em p.p.m. (δ) referem-se ao 2-metil-2-propanol ($\delta = 1,23$) que

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 — REACÇÃO DE 2,6,N,N-TETRAMETILANILINA COM IODETO DE METILO

BROWN e GRAYSON (3) mostraram que não se deu apreciável reacção quando 2,6,N,N-tetrametilaniína e iodeto de metilo, em solução de acetonitrilo, foram mantidos a 25°C por 80 dias e de 75 a 80°C por mais dois dias.

Nas nossas experiências, misturas de reagentes puros, com iodeto de metilo em excesso, foram sujeitas a pressões de 3, 4, 6 e 7 Kbar, e temperaturas

⁽¹⁾ Devido a possíveis interações prótonicas entre o composto usado como referência e os produtos estudados, os resultados apresentados não devem ser considerados valores absolutos para caracterização.

de 70 ou de 80°C. Em cada uma delas, observámos a formação em pequena quantidade de um sólido branco, que, por meio de ponto de fusão misto, se provou ser o hidrogeno-iodeto de 2,6,N,N-tetrametilaniínio e não o iodeto de 2,6,N,N,N-pentametilaniínio. A reacção é muito lenta, mas a pressão acelera-a embora moderadamente. Quer se considere a reacção de primeira ordem quer de segunda, as constantes de velocidade, calculadas aproximadamente, são da ordem de 10^{-9} (s^{-1} ou $l. mole^{-1}. s^{-1}$). A variação do volume de activação, ΔV^\ddagger , dado por $\Delta V^\ddagger = -RT (\delta \ln k / \delta P)_T$, parece estar compreendido entre -5 e $-10 \text{ cm}^3. mole^{-1}$, o que é compatível com um mecanismo bimolecular e também com uma eliminação lenta de ácido iodídrico, proveniente do iodeto de metilo, em presença da amina. Apresentamos alguns resultados no Quadro I.

Quadro I

Reacção de 2,6,N,N-tetrametilaniína com iodeto de metilo a altas pressões

Pressão	4000 bar	4000 bar	7000 bar
Temperatura	70°C	70°C	80°C
Tempo de reacção	76 hora	312 hora	90 hora
Razão molar iodeto : amina	4,2 : 1	8 : 1	5,3 : 1
Rendimento em relação à amina	0,4 %	3,2 %	1,5 %

Enquanto decorria este estudo, um resultado qualitativamente similar foi publicado por OKAMOTO (4), que investigou a reacção a mais altas temperaturas (120-130°C) e a cerca de 5 Kbar. OKAMOTO provou que o mecanismo da reacção é uma eliminação pela formação do carbeno $=CH_2$; considera-a como um caso extremo em que um excessivo estereó-impedimento provoca apenas a formação de um produto de eliminação na reacção de uma amina terciária com um halogeneto de alquilo, e impede a formação de qualquer sal de amónio tetrasubstituído. Este autor mostrou ainda que nas reacções da mesma amina com iodeto de isopropilo ou iodeto de etilo, se produz propileno ou etileno. Abandonámos o estudo desta reacção porque ela se revelou demasiadamente lenta para uma investigação pormenorizada.

3.2 — REACÇÃO DE 2,N,N-TRIMETILANILINA COM IODETO DE ISOPROPILO

Não se encontrou na literatura nenhuma referência ao estudo da reacção de 2,N,N-trimetilanilina com iodeto de isopropilo. Submetemos misturas dos reagentes em proporções aproximadamente equimolares a pressões de 3 a 10 Kbar e a temperaturas entre 60 e 80°C. Formou-se nestas reacções um produto sólido branco, solúvel, por ordem crescente, em etanol, acetoneitrilo e água, e fundindo inicialmente entre 140 e 160°C.

O seu ponto de fusão aumentou consideravelmente à medida que fizemos sucessivas cristalizações, usando como solventes acetoneitrilo e éter dietílico. Assim se obtiveram cristais com o ponto de fusão de 209°C. Analisando esta substância cristalizada, obtiveram-se os seguintes resultados, que comparamos com os calculados para $C_{10}H_{16}NI$:

Elemento	% Encontrada	% Calculada
C	43,50	43,34
H	5,78	5,82
I	46,57	45,79
N	4,91	5,05
<i>Total</i>	100,76	100,00

A análise por RMN do produto inicial da reacção mostrou que este era uma mistura de iodeto de N-isopropil-2,N,N-trimetilanilínio e de iodeto de 2,N,N,N-tetrametilaniínio. O sal com o grupo isopropilo foi evidentemente removido durante o processo de purificação.

A reacção é consideravelmente acelerada por aumento de pressão.

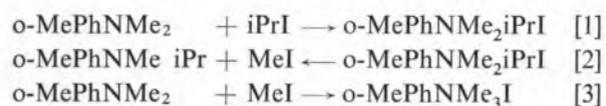
Uma mistura dos reagentes foi mantida durante 113 dias a 50°C e 1 bar. Não se observou a formação de fase sólida, mas detectou-se a presença de iodetião por titulação com nitrato de prata, em quantidade correspondente a uma extensão de reacção de 0,1 %. No entanto este valor é demasiado pequeno para excluir a possibilidade de ser resultado de impurezas.

Usaram-se condições mais extremas numa tentativa de produzir o sal quaternário com o grupo isopropilo à pressão atmosférica. Para isso os reagentes foram aquecidos sob refluxo a temperaturas de 150 a 180°C durante 22 horas. Formou-se um

produto sólido que, por determinação do ponto de fusão misto e mediante análise por RMN, se revelou ser hidrogeno-iodeto de 2,N,N-trimetilanilínio, o hidrogeno-iodeto da base inicial. Não se recolheu nenhum dos sais tetra-substituídos obtidos a alta pressão. A análise por cromatografia gasosa da fase líquida mostrou a presença de cerca de 2 % de iodeto de metilo e de outros três compostos diferentes dos reagentes iniciais, cujos pontos de ebulição são um pouco mais altos que o da 2,N,N-trimetilanilina (184°C). As suas quantidades, em relação à amina terciária não reagida, eram de 14 % para um deles e de 1 a 2 % para os outros dois. Uma análise por RMN mostrou que aquele em maior percentagem era a N-isopropil-2,N-dimetilanilina. A reacção principal a 1 bar e a temperatura elevada parece ser uma eliminação de ácido iodídrico, provindo do iodeto de isopropilo, com a formação do hidrogeno-iodeto da amina terciária inicial.

Efectuou-se uma experiência para estudar a decomposição deste composto. Numa solução 0,1M em nitrobenzeno, ao fim de 42 horas a 80°C, este sal tinha dado lugar a 8 % de iodeto de metilo. O outro produto da decomposição deverá ser a 2,N-dimetilanilina. Então uma subsequente alquilação N desta amina secundária pelo iodeto de isopropilo explicaria a formação da anilina substituída que se encontrou. Um dos outros compostos poderá ser a 2,N-dimetilanilina (P. E. 206°C). O problema é ainda complicado pela possibilidade de alquilações no anel benzénico da amina nas condições da experiência. Nestas condições, a temperaturas elevadas, têm sido observadas (5) isomerizações de hidro-halogenetos de N-alquil anilinas.

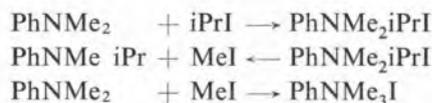
A altas pressões, é provável que o produto formado em primeiro lugar [1], cuja formação é o passo determinante da velocidade da reacção, seja o iodeto de N-isopropil-2,N,N-trimetilanilínio. Este dissociar-se-ia [2], (reacção reversa de Menshutkin), sobretudo em N-isopropil-2,N-dimetilanilina e iodeto de metilo. Finalmente [3], o iodeto de metilo, reagindo com a 2,N,N-trimetilanilina, daria origem ao sal trimetilado:



3.3 — REACÇÃO DE N,N-DIMETILANILINA COM IODETO DE ISOPROPILO

A cinética da reacção da N,N-dimetilanilina com o iodeto de isopropilo foi anteriormente estudada, em diferentes solventes, a várias pressões (1), mas a maioria dos resultados não são suficientemente detalhados para calcular valores precisos do volume de activação.

Com o objectivo de investigar a influência do solvente em reacções de Menshutkin com estereo-impedimentos, começámos por estudar a variação com a pressão da constante de velocidade desta reacção em nitrobenzeno. Notámos que, a 1 bar e 80°C, a constante de velocidade, considerando a reacção de 2.ª ordem, decrescia com o tempo de reacção. Pensámos então na possibilidade de existência de um equilíbrio entre reagentes e produtos de reacção, e investigámos também o produto obtido nas mesmas condições de pressão e temperatura a partir de misturas equimolares dos reagentes puros. Da sua análise por RMN concluímos que se tratava de uma mistura com cerca de 60 % de iodeto de N-isopropil-N,N-dimetilanilínio e 40 % de iodeto de N,N,N-trimetilanilínio. O rendimento da reacção, ao fim de 70 horas foi de 35 %, em termos de iodetião formado. A mais alta temperatura, aquecendo os reagentes, sob refluxo, a 160-180°C por 3 horas, apenas se obteve o iodeto trimetilado, com o rendimento de 18 %. A análise por cromatografia gasosa das fases líquidas de ambas as experiências mostrou a presença, em apreciável quantidade, de outro composto, além dos reagentes iniciais, que foi identificado por RMN como sendo a N-isopropil-N-metil-anilina. Parece-nos provável que esta reacção se dê segundo um mecanismo análogo ao sugerido para a reacção da 2,N,N-trimetilanilina com o iodeto de isopropilo; portanto, com os seguintes passos:

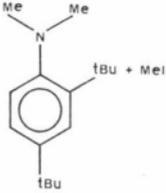
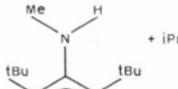
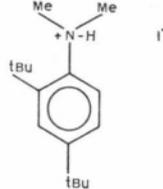
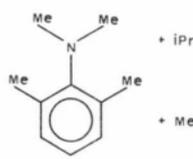
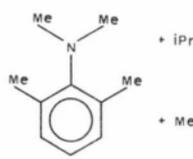
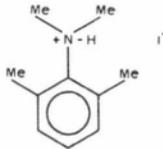
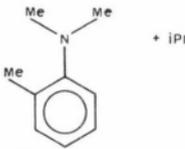
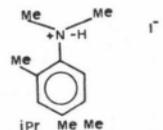
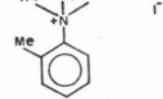
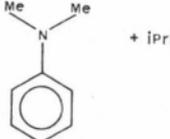
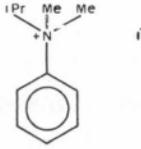


CONCLUSÕES

A formação de iodeto de N,N,N-trimetilanilínio na reacção da N,N-dimetilanilina com o iodeto de etilo foi anteriormente observada por KROMOV-

Quadro II

Classificação qualitativa do grau de estereo-impedimento em reacções de Menshutkin entre anilinas substituídas e iodetos de alquila

Grau de estereo-impedimento	n.º	Sistema	Pressão (bar)	Resultado	Referência
Extremo	1		1	não reagem	(9)
			8000 a 10 000	não reagem	(10)
Muito grande	2		6000	não reagem	(10)
	3		1	não reagem	(11)
			5500		(12)
	Grande	4		5000	
5			3000 a 7000		(2) e este trabalho
			1	não reagem	(3)
Moderado	6		1		este trabalho
			3000 a 10 000		este trabalho
Pequeno	7		1 a 12 000		(1) e este trabalho

-BORISOV e ZAKHAROVA (6). Estes autores sugeriram, para a explicar, um tipo de reacção intermolecular de trans-metilação entre o iodeto de N-etil-N,N-dimetilanilínio, formado num primeiro passo, e a N,N-dimetilanilina não reagida; e confirmaram que se forma o sal trimetilado fazendo reagir a N,N-dimetilanilina com o sal mono-etil-dimetilado. STEWART e WEALE (7) estudaram a decomposição deste iodeto em nitrobenzeno a 65°C; verificaram a formação de duas aminas terciárias: N-etil-N-metilanilina (94,3 %) e N,N-dimetilanilina (5,7%). ROSSEL (8) observa que uma sequência similar de reacções obscureceu as medidas cinéticas de reacções de Menschutkin em que os grupos alquílicos das aminas terciárias eram diferentes do radical alquílico do halogeneto. E salienta que «os produtos de decomposição reagiram não só entre eles, mas também com os reagentes iniciais, dando uma mistura final, em equilíbrio, de pequeno significado». Relata ainda: «obtiveram-se cristais na reacção da 4,N,N-trimetilanilina com o iodeto de etilo a 25°C que se mostrou serem de iodeto de 4,N,N,N-tetrametilanilínio», sem dar posterior explicação. Com efeito, o mecanismo proposto por nós, e apercebido implicitamente por Rossel, explica mais razoavelmente estas chamadas «reacções de troca».

Analisemos agora alguns resultados recentes de reacções de Menschutkin, com estereo-impedimentos, entre anilinas substituídas e iodetos de alquilo a altas pressões, apresentadas no Quadro II.

Sistemas com estereo-impedimento extremo (n.ºs 1 e 2) não reagem de modo nenhum, nem mesmo a altas pressões. Reacções com estereo-impedimento muito grande (n.º 3) podem algumas vezes ocorrer a altas pressões, mas um grupo substituinte no núcleo benzénico é removido para reduzir o constrangimento e permitir a formação dum sal de amónio quaternário. Quando o estereo-impedimento é menos elevado, mas ainda grande (n.ºs 4 e 5), continua a não se dar, à pressão atmosférica, a reacção normal de Menschutkin, e sob altas pressões ocorre antes uma reacção de eliminação com formação do hidrogeno-iodeto da amina terciária reagente. Um sistema com estereo-impedimento moderado (n.º 6) reage também através dum mecanismo de eliminação, agora à pressão atmosférica; mas, a altas pressões, dá origem ao sal quaternário normal. Finalmente, as

reacções em sistemas com estereo-impedimento de pequeno grau (n.º 7) são grandemente aceleradas pela pressão, formando-se o sal normal de Menschutkin a todas as pressões e não se observando alterações no mecanismo da reacção.

AGRADECIMENTOS

São devidos os nossos agradecimentos à Sr.^a D. Boston pela obtenção dos espectros de RMN, e ao Sr. Scothern pela realização das análises por cromatografia em fase gasosa. Um de nós (J. C. R. R.) agradece ao Conselho Superior do Instituto de Alta Cultura (Portugal) a concessão de uma bolsa de estudo, durante o tempo da qual esta investigação tem decorrido.

BIBLIOGRAFIA

1. Le Noble, W. J., *Progr. Phys. Org. Chem.*, **5**, 207 (1967).
2. Okamoto, Y. e Shimagawa, Y., *Tetrahedron Letters*, 317 (1966).
3. Brown, H. C. e Grayson, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 20 (1953).
4. Okamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5639 (1968).
5. Ogata, Y., Tabuchi, H. e Yoshida, K., *Tetrahedron*, **20**, 2717 (1964).
6. Khromov-Borisov, N. V. e Zakharova, N. A., *J. Gen. Chem. USSR*, **31**, 2116 (1961). (Tradução do «Consultants Bureau»).
7. Stewart, J. M. e Weale, K. E., *J. Chem. Soc.*, 2854 (1965).
8. Rossel, J. B., *J. Chem. Soc.*, 5183 (1963).
9. Brown, H. C. e Nelson, K. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 24 (1953).
10. Okamoto, Y. e Shimizu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6145 (1968).
11. Burgers, J., Hoefngel, M. A., Verdake, P. E., Visser, H. e Wepster, B. M., *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 491 (1958).
12. Okamoto, Y. e Shimizu, H., *Tetrahedron Letters*, 2751 (1968).

ABSTRACT

The effect of pressure on some sterically hindered reactions between tertiary amines and alkyl iodides has been studied. At pressures from 3 to 7 Kbar 2,6,N,N-tretramethylaniline reacts with methyl iodide to form the hydrogen iodide of the base, although it has been reported that no reaction occurs at normal pressure. 2,N,N-trimethylaniline reacts with isopropyl iodide at normal pressure to form the hydrogen iodide of the amine, but in the range 3 to 10 Kbar a mixture of N-isopropyl-2,N,N-trimethylanilinium iodide and 2,N,N,N-tetramethylanilinium iodide is produced. N,N-dimethylaniline reacts with isopropyl iodide to yield a mixture of the isopropylated ammonium salt and N,N,N-trimethylanilinium iodide at normal pressure. Possible mechanisms are discussed; and the results (together with others reported in the literature for similar reactions are used as the basis for a qualitative classification which relates degree of steric hindrance to the observed effects of pressure.



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

I — Programa geral para cálculo do pH

Discute-se um método geral para o cálculo do pH de soluções aquosas por computação, apresentando-se as principais subrotinas dum programa (em Fortran IV) para a respectiva execução.

1 — INTRODUÇÃO

O uso de computação para o cálculo do equilíbrio químico tem merecido nos últimos anos grande interesse; quer os métodos usados no caso geral (1) quer os métodos usados para o cálculo do equilíbrio em solução (2, 3), foram revistos recentemente. Neste último caso, como se parte invariavelmente de sistemas de equações que contêm expressões de constantes de equilíbrio, usam-se necessariamente métodos envolvendo a resolução de sistemas de equações não lineares. Os métodos baseados em técnicas de optimização (1) têm sido aplicados exclusivamente para cálculo do equilíbrio no estado gasoso.

É possível usar um mesmo programa (por exemplo, o programa HALTAFALL, escrito em Algol por SILLEN (4) e colaboradores) para o cálculo da quase totalidade dos problemas que surgem no estudo do equilíbrio em solução. No entanto, qualquer programa com tal versatilidade é necessariamente muito complexo. Em geral, casos específicos podem ser resolvidos mais simplesmente e dispendendo menos tempo de computação com programas apropriados (3) contém uma revisão crítica de programas deste tipo), que sigam métodos mais directos em vez do geral. De facto, quanto mais específico for o caso, mais eficiente pode ser o programa, mas mais limitada é a sua utilização. Interessará, portanto, usar métodos tão simples e seguros, mas, ao mesmo tempo, tão gerais, quanto possível.

Neste artigo apresenta-se um programa para o cálculo do pH de soluções aquosas, um caso tradicionalmente importante em Química Analítica. Trata-se de um programa muito simples e directo, mas, no entanto, muito versátil para o fim em vista e de grande comodidade de utilização por não ser preciso fornecer quaisquer valores estimados.

2 — MÉTODO DE CÁLCULO

Para se calcular a composição do equilíbrio em solução, no caso geral, começa-se por se estabelecer um sistema de tantas equações quantas as espécies existentes em solução, cujas incógnitas são

(1) Ausente, como bolseiro, no Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Londres SW7.

as respectivas concentrações. Usam-se, para isso, as relações que traduzem a lei da acção da massa (constantes estequiométricas) para os equilíbrios químicos independentes, e balanços materiais, podendo um destes ser substituído pelo balanço de cargas. O problema consiste em resolver o sistema, pois se trata de um sistema de equações não lineares.

No caso de equilíbrios de ácido-base as constantes de equilíbrio são as de acidez (ou de basicidade) e a de autoprotólise da água; um dos balanços materiais, o de protões, tem relevância especial devido à própria natureza das reacções. Este é feito, em geral, numa base relativa (quantidade de protões que reagiu, não quantidade total), tomando o nome de *balanço de protões*. Na quase totalidade das situações encontradas em equilíbrios de ácido-base a eliminante deste sistema de equações é uma equação linear em concentração molar de H_3O^+ (ou de OH^-). Na tabela I apresenta-se o grau da eliminante e os respectivos coeficientes (em função de constantes de equilíbrio e concentrações) para uma variedade de casos simples vulgarmente encontrados na prática (5, 6).

É no facto de se poder obter uma equação linear como eliminante que se baseia o presente método de cálculo. A parte fundamental deste consiste na resolução da eliminante por um processo numérico, de modo a obter a concentração molar de H_3O^+ (ou de OH^-). Esta concentração (ou o pH) é a incógnita mais importante em Química Analítica e, em geral, a única requerida. Se forem requeridas as outras concentrações, a substituição das concentrações de H_3O^+ e OH^- (uma delas obtida da constante de autoprotólise da água) no sistema de equações inicial, origina um outro sistema, com menos duas equações, mas menos duas incógnitas, que o original. Este sistema, porém, é um sistema de equações lineares, cuja resolução não requer processos numéricos, a não ser os requeridos para a computação.

A resolução da eliminante faz-se por iterações, pelo método de Newton-Raphson, o qual proporciona convergência muito rápida, por esta ser quadrática. Para que ocorra convergência, o método exige, porém, que o valor inicial aproximado da raiz, de que se parte para realizar a primeira iteração, seja suficientemente próximo do valor exacto da raiz. Embora a escolha seja crítica, há um processo

Tabela I

Eliminantes para cálculo do pH ^(1,2)

$$A_1 \left| H_3O^+ \right|^n + \dots + A_n \left| H_3O^+ \right| + A_{n+1} = 0$$

+ Ácido monoprótico, não muito forte

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_a \\ A_3 &= -(a K_a + K_{ag}) \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

+ Ácido diprótico, nenhuma das protólises muito forte

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_{a1} \\ A_3 &= -(a K_{a1} + K_{ag}) + K_{a1} K_{a2} \\ A_4 &= -K_{a1} K_{ag} - 2 a K_{a1} K_{a2} \\ A_5 &= -K_{a1} K_{a2} K_{ag} \end{aligned}$$

+ Ácido triprótico, nenhuma das protólises muito fortes

$$\begin{aligned} n &= 5 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_{a1} \\ A_3 &= -(a K_{a1} + K_{ag}) + K_{a1} K_{a2} \\ A_4 &= -K_{a1} K_{ag} - 2 a K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3} \\ A_5 &= -K_{a1} K_{a2} K_{ag} - 3 K_{a1} K_{a2} K_{a3} \\ A_6 &= -K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{ag} \end{aligned}$$

Par conjugado (mistura de ácido e base conjugados)

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_a + b \\ A_3 &= -(a K_a + K_{ag}) \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

+ Mistura de um ácido muito forte (a_1) e um ácido não muito forte (a_2)

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= -a_1 + K_a \\ A_3 &= -K_{ag} + (a_1 + a_2) K_a \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

Tabela I (continuação)

⁺ Mistura de dois ácidos, ambos não muito fortes

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_a^1 + K_a^2 \\ A_3 &= K_a^1 K_a^2 - K_{ag} - a_1 K_a^1 - a_2 K_a^2 \\ A_4 &= -(a_1 + a_2) K_a^1 K_a^2 - K_{ag} (K_a^1 + K_a^2) \\ A_5 &= -K_{ag} K_a^1 K_a^2 \end{aligned}$$

Mistura de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções estequiométricas

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= K_b \\ A_2 &= a K_b + K_a K_b + K_{ag} \\ A_3 &= (K_a - K_b) K_{ag} \\ A_4 &= -(a K_a K_{ag} + K_a K_b K_{ag} + K_{ag}^2) \\ A_5 &= -K_a K_{ag}^2 \end{aligned}$$

⁺ Mistura de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções não estequiométricas

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= K_b \\ A_2 &= (b + K_a) K_b + K_{ag} \\ A_3 &= (K_a - K_b) K_{ag} + K_a K_b (b - a) \\ A_4 &= -a K_a K_{ag} - (K_a K_b + K_{ag}) K_{ag} \\ A_5 &= K_a K_{ag}^2 \end{aligned}$$

Mistura de dois pares conjugados de ácido-base

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= (b_1 + b_2) + (K_a^1 + K_a^2) \\ A_3 &= K_a^1 K_a^2 - K_{ag} + (b_1 + b_2) (K_a^1 + K_a^2) - \\ &\quad - (a_1 + b_2) \cdot K_a^1 - (a_2 + b_2) K_a^2 \\ A_4 &= -K_{ag} (K_a^1 + K_a^2) + (a_1 + a_2) K_a^1 K_a^2 \\ A_5 &= -K_a^1 K_a^2 K_{ag} \end{aligned}$$

(1) Usa-se a seguinte notação:

a, b — concentrações de ácidos e bases, respectivamente;
 K_a, K_b — constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente;

K_{ag} — constante de autoprotólise da água.

Se existem partículas de mais de um par conjugado de ácido-base

usam-se índices numéricos para distinguir as respectivas concentrações analíticas e constantes de protólise; nas últimas este índice é colocado à direita, na posição superior, sendo a inferior reservada para o índice referente à ordem da protólise, quando a partícula for poliprótica.

Usa-se a seguinte nomenclatura, quanto à força dos ácidos e bases:

A designação *muito forte* refere-se a partículas cuja protólise é total, caso em que não existe constante de equilíbrio; quando se fala de uma partícula *não muito forte* significa-se que a protólise não é total, existindo, portanto, constante de equilíbrio.

(2) Nos casos marcados com ⁺, se se substituir a por b , K_a por K_b e H_3O^+ por OH^- na expressão, obtém-se a eliminante para o caso de base em vez de ácido. Este resultado deve-se à simetria de comportamento relativamente às relações «ácido- H_3O^+ » e «base- OH^- » que ocorre nos fenómenos de ácido-base (5).

seguro de obter convergência, que é o seguinte: Enquadra-se a raiz entre dois valores a e b (a menor que b) tais que quer a primeira quer a segunda derivadas tenham sinal constante no intervalo compreendido entre aqueles valores. Conseguído isto, escolhe-se a como valor inicial da raiz se a primeira e a segunda derivadas tiverem sinal contrários, b se tiverem o mesmo sinal. Esta regra é equivalente à seguinte, vulgarmente usada (7): deve-se escolher como valor inicial da raiz o extremo do intervalo para o qual o produto da função pela sua segunda derivada é positivo. A primeira é, porém, mais conveniente para a execução do cálculo por computação.

No caso particular considerado a aplicação deste processo pode-se fazer simples e rapidamente, porque a equação a resolver tem as seguintes propriedades: a) existe uma *única* raiz com significado químico; b) esta é real e positiva e está compreendida num intervalo limitado conhecido *a priori*. O primeiro ponto decorre imediatamente do facto de o problema do equilíbrio químico admitir necessariamente uma solução e esta ser única (p. ex., ref. 8). Quanto ao segundo, a extensão da autoprotólise da água e o facto de os cálculos baseados em concentrações só serem válidos para soluções não muito concentradas, impõem limites ao valor da raiz. Supor-se-á que esta deverá estar compreendida entre 10^{-14} M e 1 M para que os cálculos tenham validade, embora tais limites sejam exagerados. Este intervalo é suficientemente apertado para que se possa determinar nele, com facilidade, um intervalo mais estreito, que inclua a raiz e verifique as condições necessárias para se aplicar

o processo anterior e determinar um valor inicial da raiz a partir do qual ocorra convergência monótona.

3 — PROGRAMA

O programa foi escrito em FORTRAN IV e consta fundamentalmente de três subrotinas (1), a saber: PH, que dirige o cálculo, PRIAPR, que determina a primeira aproximação pelo método referido e NEWRAP, que faz as iterações pelo método de Newton-Raphson. Subrotinas auxiliares para cálculo das funções polinômiais e suas primeira e segunda derivadas são também necessárias.

Estas subrotinas são acopladas a um programa principal que leia (ou calcule a partir de outros) os dados do problema, de modo apropriado a cada caso concreto; chame a subrotina PH, que executa o cálculo do pH, com o auxílio das outras subrotinas; e imprima os resultados finais da forma mais apropriada. Modificando este programa convenientemente pode-se usar o mesmo método de cálculo para as mais diversas aplicações analíticas (cálculos de pH de soluções com a composição mais diversa, traçado de curvas de titulação e de diagramas de concentrações, etc.). Por vezes, pode ser útil incluir ordens para impressão de mensagens com resultados intermediários e que indiquem o modo como estes foram obtidos.

Para a chamada da subrotina PH o programa deve fornecer, além dos parâmetros da eliminante (variável, grau e coeficientes), o critério de aproximação da concentração, em percentagem, aceite nas iterações, CRIT, o número máximo de vezes que o intervalo que contém a raiz pode ser dividido ao meio, na subrotina PRIAPR, até se obter o valor inicial da raiz, IMAX1, e o número máximo de iterações admissível, IMAX2. Estes dois últimos valores são dados como precaução, para impedir consumo inútil de tempo de computação no caso de surgirem casos patológicos ou de os dados serem mal fornecidos. Normalmente, usa-se $CRIT = 0,1\%$, o que é mais que suficiente para o fim em vista, já que no valor do pH só as primeiras duas casas decimais são experimentalmente significativas. Neste caso, $IMAX1 = 10$ é justamente

suficiente para se obter a precisão requerida, no caso de a raiz ser encontrada exclusivamente por sucessivas subdivisões do intervalo, o que raramente sucederá. O valor $IMAX2 = 100$ é mais que suficiente como número máximo de iterações admissível; normalmente, o critério mencionado acima é atingido ao fim de menos de 10 iterações.

4 — DISCUSSÃO

O programa tem sido usado em computadores IBM 7094 e CDC 6600 em cálculos de pH para diversos fins (9), nunca tendo falhado na convergência das sucessivas aproximações para o valor final. Esta segurança quase absoluta é uma das suas características mais atraentes; ela provém da inclusão da subrotina PRIAPR, mas a percentagem do tempo de computação consumido pela mesma é, em geral, desprezável, segundo revelaram testes do programa.

A obtenção de resultados exactos em qualquer cálculo de concentrações de equilíbrio exige o uso de constantes estequiométricas para a força iónica correspondente às concentrações em que as espécies existem em solução. Para soluções muito diluídas, de força iónica baixa, o erro cometido por se tomar o valor da constante termodinâmica, a constante geralmente dada em tabelas, como sendo o da constante estequiométrica, não é apreciável. Para soluções mais concentradas (mas não muito concentradas) as constantes estequiométricas podem ser calculadas a partir das termodinâmicas (10). O cálculo tem de se fazer por aproximações sucessivas; numa primeira aproximação, usam-se as constantes termodinâmicas, calculando-se um primeiro conjunto de concentrações aproximadas; com estas calcula-se a força iónica e, a partir desta, um primeiro conjunto de constantes estequiométricas; se estas diferirem apreciavelmente das anteriores, repete-se o cálculo a partir delas, e assim

(1) Estas subrotinas foram depositadas pelo autor junto do editor desta Revista. Fotocópias das mesmas serão enviadas, mediante pagamento de 20\$00 para despesas de reprodução, a quem as solicitar ao Editor, Revista Portuguesa de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa I.

sucessivamente, até se obterem diferenças desprezáveis entre conjuntos sucessivos de valores de concentrações. Este cálculo pode-se fazer acoplado mais uma subrotina ao programa principal. Não se apresenta, porém, qualquer subrotina para este fim, pois a respectiva forma dependerá da do programa principal.

BIBLIOGRAFIA

1. van Zeggernen, F. e Storey, S. H., «The Computation of Chemical Equilibria», Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
2. Dyrssen, D., Jagner, D. e Wengelin, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almqvist & Wiksell, Estocolmo, 1968.
3. Childs, C. W., Halman, D. S. e Perrin, D. D., *Talanta*, **16**, 1119 (1968).
4. Ingri, N., Kalolowicz, W., Sillen, L. G. e Warngvist, B., *Talanta*, **14**, 1261 (1967).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952.
7. Berezin, L. S. e Zhidkov, N. P., «Computing Methods», Vol. 2, Pergamon Press, London, 1965, p. 138.
8. Shear, D. B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4144 (1968).
9. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, Trabalho a publicar.
10. Freiser, H. e Fernando, Q., «Ionic Equilibria in Analytical Chemistry», Wiley & Sons, New York, 1963, p. 28-32.

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava no Imperial College of Science and Technology, Londres, ausente, como bolseiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao primeiro as facilidades concedidas, bem como bolsas de estudo à Fundação C. Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa.

ABSTRACT

A general computer programme for calculation of pH of solutions has been written in Fortran IV. Its main subroutines are discussed.



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

II — Diagramas de validade da fórmula para cálculo do pH de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos

Analisa-se numéricamente a validade da fórmula para o cálculo do pH de soluções aquosas de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos. Apresentam-se diagramas de validade, que, dado um caso concreto, permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro aceitável (menor do que $\pm 0,05$ unidades de pH).

1 — INTRODUÇÃO

Há numerosos métodos para o cálculo do pH de soluções aquosas em que a resolução da equação, em concentração de H_3O^+ (ou OH^-), que dá a solução rigorosa, é substituída pela resolução de uma equação mais simples ou pela aplicação de uma fórmula (1 a 4). Embora uma solução rigorosa possa ser obtida facilmente por computação (p. ex., ref. 5), processos rápidos que dispensem o uso de computador são mais úteis para uso laboratorial. Para este fim têm sido propostos métodos em que se usam simplificações «químicas» (as quais são, porém, em geral, difíceis de fazer em situações complexas); em grande número de casos a eliminante pode reduzir-se a uma equação do segundo grau (1), cuja resolução não oferece problemas. O uso de fórmulas é mais cómodo, mas o seu emprego exige o estudo das condições em que estas são válidas, isto é, dão resultados com erros limitados, conhecidos *a priori*. Este estudo pode fazer-se por via *analítica* (4); mas, a não ser em casos simples, as condições a que concentrações e constantes de protólise devem obedecer para que as fórmulas sejam válidas são numerosas e complicadas, o que reduz a vantagem da utilização das mesmas. Neste artigo, apresentam-se resultados referentes a um estudo *numérico* da validade do cálculo do pH de soluções puras — e outras que a tal se reduzem (4) — de ácidos não muito fortes (veja-se o apêndice sobre nomenclatura), monopróticos e dipróticos, por meio de fórmulas. Os resultados são dados em diagramas, forma muito usada e conveniente para compilar dados referentes a equilíbrios em solução (6,7).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos foram feitos usando as subrotinas descritas anteriormente (5), as quais foram acopladas a programas que calculam, para valores de concentrações molares e de constantes de protólise compreendidos entre 1 e 10^{-14} M, as seguintes grandezas: a) o pH rigoroso (isto é, aproximado numéricamente a menos de 0,1 % em concentração

(1) Ausente, como bolseiro, no Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Londres SW7.

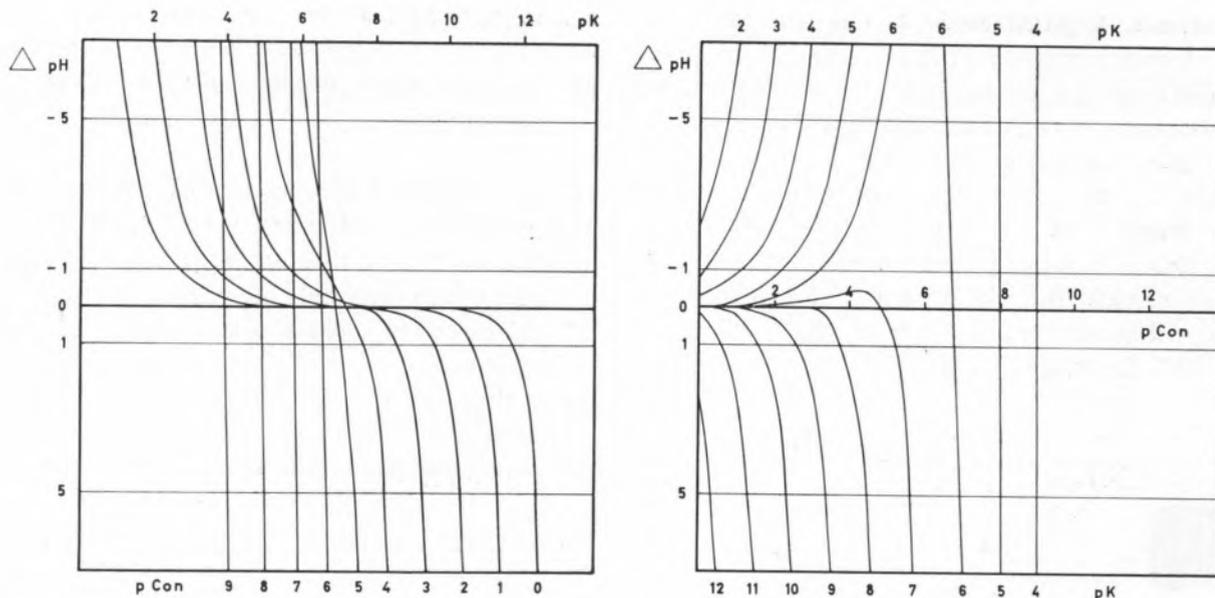


Fig. 1-a) e 1-b) — Erro de cálculo do pH de uma solução aquosa de ácido monoprótico, $\Delta pH = pH_F - pH_C$ (ver texto), em função, respectivamente, do pK_a e de $pCon$ (com $pCon$ e pK_a como parâmetros, respectivamente).

molar de H_3O^+), obtido da eliminante não simplificada; b) o pH aproximado dado pela fórmula; e, ainda, c) a respectiva diferença, que é o erro de cálculo pelo último método. Os resultados são fornecidos como tabelas, nas quais o erro cometido é dado em função dos valores de concentrações e de constantes de protólise. Com os valores destas traçaram-se diagramas de erros (figs. 1-a e 1-b, p. ex.), a partir dos quais se determinou por interpolação as condições em que ocorria um dado erro ($\pm 0,01$ ou $0,05$ unidades de pH), admitido como limite aceitável; estes resultados foram reunidos em diagramas (figs. 2 e 4), os quais permitem determinar rapidamente se, para um dado caso concreto, a fórmula dá um erro aceitável.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS, NÃO MUITO FORTES

O cálculo do pH de soluções aquosas puras de um ácido não muito forte, monoprótico, faz-se, em geral, pela fórmula (p. ex., ref. 2)

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log a \quad (1)$$

(veja-se o apêndice sobre símbolos), que se pode obter da eliminante (4)

$$\left| H_3O^+ \right|^3 + K_a \left| H_3O^+ \right|^2 - (a K_a + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| - K_a K_{ag} = 0 \quad (2)$$

conservando apenas os termos e parcelas escritas em **negro**. Pode-se provar (4) que, se se verificarem as condições seguintes (K_b é a constante de basicidade da base conjugada do ácido),

$$a \geq 6,6 \times 10^{-7} \quad (CV1)$$

$$a \geq 1,2 \times 10^2 K_a \quad (CV2)$$

$$a \geq 4,4 \times 10 K_b \quad (CV3)$$

a fórmula 1 dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02, isto é, $\Delta pH < \pm 0,02$.

O erro é variável com a força do ácido e a respectiva concentração (4). Nas figs. 1-a e 1-b, apresentam-se erros de cálculo, $\Delta pH = pH_F - pH_C$, expressos em 0,01 unidades de pH; pH_F é o pH dado pela fórmula 1 e pH_C é o pH calculado por resolução numérica da eliminante 2. Na fig. 1-a apresentam-se os erros em função de pK_a para diversos valores constantes de $pCon$ ($Con = a$); na fig. 1-b, os erros em função de $pCon$, a pK_a

constante. A partir destas figuras construiu-se a fig. 2, onde as linhas grossas representam os lugares geométricos dos pontos cujo erro tem os valores constantes dados junto a elas (em 0,01 unidades de pH). Assim, se os valores de pK_a e $pCon$ forem tais que o ponto (pK , $pCon$) se situa acima das linhas -1 e $+1$ (região marcada FÓRMULA na figura), o valor do pH calculado pela fórmula vem afectado de erro inferior a $\pm 0,01$. Curvas que delimitam a região onde o erro é inferior a $\pm 0,05$ são também dadas.

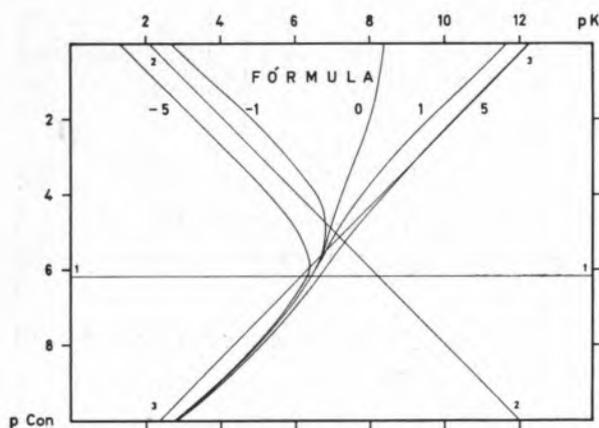


Fig. 2 — Diagrama de validade da fórmula 1 para o cálculo do pH de soluções de ácido monoprotónico não muito fortes.

As rectas 1, 2 e 3, a traço fino (fig. 2), representam as respectivas condições de validade, CV1-3. Incidentalmente, a figura mostra que a condição CV1 é supérflua, pois verifica-se necessariamente sempre que as outras sejam verdadeiras. A figura mostra que as condições de validade obtidas analiticamente e os resultados obtidos por computação concordam, dum modo geral; no entanto, para soluções demasiadamente diluídas para que as condições de validade sejam válidas, o erro cometido no cálculo pela fórmula pode ser ainda desprezável; de facto, se o ponto (pK , $pCon$) se situar numa faixa estreita, delimitada pelas curvas de erro constante, a qual aponta para o canto inferior esquerdo da figura, o resultado dado pela fórmula 1 vem afectado de um erro aceitável.

A fig. 2 é um *diagrama de validade* da fórmula 1, pois permite verificar graficamente se, para um dado caso concreto, o erro cometido no cálculo pela fórmula está, ou não, dentro de determinados

limites. A respectiva utilização para este fim, em vez das condições de validade CV1-3, parece prática, por não ser preciso executar quaisquer cálculos para a verificação.

3.2 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS DIPRÓTICOS (AMBAS AS PROTÓLISES NÃO MUITO FORTES)

O cálculo do pH de soluções puras de um ácido diprótico, com ambas as protólises não muito fortes, exige a resolução da eliminante (1,2).

$$\begin{aligned} & \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^4 + K_{a1} \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^3 - \\ & - (a K_{a1} + K_{ag} - K_{a1} K_{a2}) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^2 - \\ & - (K_{a1} K_{ag} + 2a K_{a1} K_{a2}) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right| - K_{a1} K_{a2} K_{ag} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Se todas as outras parcelas e termos forem desprezáveis, relativamente aos escritos em **negro**, o pH pode ser calculado também pela fórmula 1. A validade desta aproximação será, porém, mais restrita que no caso anterior, e a aplicação do método analítico usado neste último, daria lugar, possivelmente, a condições de validade mais numerosas e mais complexas. Em consequência, pareceu oportuno usar o método numérico anterior para obter *diagramas de validade* da fórmula 1 para cálculo do pH de ácidos dipróticos.

As constantes K_{a1} e K_{a2} usadas na fórmula 3 são as constantes *macroscópicas* de acidez do ácido diprótico. Tais constantes só são as constantes estequiométricas dos equilíbrios de protólise sucessivos se os protões cedidos nestes estiverem ligados, no ácido, à respectiva base conjugada, de modo simétrico e indistinguível. Caso contrário, tais constantes são constantes formais, definidas em função da concentração *total* das duas espécies com menos de um protão que o ácido. Em qualquer caso, a seguinte relação é verificada necessariamente (8,1):

$$K_{a1} \geq 4 K_{a2} \quad (4)$$

O cálculo do pH pela fórmula 1 só poderá ser preciso, em princípio, se a contribuição da segunda protólise do ácido para a concentração de H_3O^+ for desprezável. Esta questão foi analisada calculando a diferença entre pH calculado por reso-

lução numérica da equação 2, válida para um ácido monoprotónico, com $K_a = K_{a1}$, pH_M , e o pH calculado semelhantemente a partir de 3, pH_D . Visto que no primeiro caso se despreza a contribuição da segunda protólise para a concentração de H_3O^+ , a diferença $pH_M - pH_D$ será necessariamente positiva.

Os resultados são apresentados na fig. 3, em que se usam as coordenadas (pK_{a2} , pA), ou (pK_2 , pCon) na notação da figura, isto é, os «pp» da segunda constante de protólise e da concentração do ácido. Nesta figura, as linhas curvas são os lugares geométricos dos pontos onde a diferença $pH_M - pH_D$ toma o valor 0,01 unidades de pH; tais curvas dependem do valor de pK_{a1} , que é usado como parâmetro. Na zona à direita das linhas, marcada SPD, a segunda protólise é desprezável, ou, mais precisamente, o erro cometido ao ignorar-se a segunda protólise é inferior a 0,01 unidades de pH (ou cerca de 2% em concentração molar de H_3O^+). Na prática, a condição 4 impõe certas restrições ao valor do pK_{a2} para cada valor de pK_{a1} , donde os segmentos verticais a cheio e o prolongamento das curvas a tracejado, na fig. 3.

Esta mostra que para valores de pK_{a2} inferiores a cerca de 8,0 a segunda protólise é sempre desprezável, o que é natural por corresponder a um ácido fraco (ver apêndice sobre nomenclatura); semelhantemente, em soluções de concentração inferior a cerca de 10^{-8} M, a protólise do ácido é sempre desprezável, o que é, também, natural por, neste caso, a maior parte do catião hidrónio provir da autoprotólise da água. O declive negativo da parte superior das curvas é, também, fácil de compreender: quanto maior for a concentração do ácido, maior será a concentração de H_3O^+ proveniente da primeira protólise (e tanto maior quanto mais forte for esta), de modo que a segunda protólise será desprezável até limites de força cada vez maiores (pK_{a2} cada vez menores). A zona central das curvas, praticamente insensível à variação de pK_{a1} (tal como a inferior), não se pode interpretar simplesmente, pois ocorre em condições de forças e concentrações em que as extensões das protólises do ácido e da água são comparáveis.

As condições exactas em que a fórmula 1 pode ser empregada para o cálculo do pH de soluções de ácidos dipróticos são, porém, mais restritas. Para as determinar calculou-se a diferença entre

o pH calculado pela fórmula 1, pH_F , e o pH calculado pela resolução numérica da equação 3, pH_D . Com os resultados construiu-se um *diagrama de validade* (fig. 4), constituído pelos lugares geométricos dos pontos onde a diferença $pH_F - pH_D$ toma o valor $\pm 0,05$ unidades (usam-se as mesmas coordenadas e parâmetros que na fig. 3). As curvas são marcadas com o sinal da diferença. Para cada valor de pK_{a1} , a aplicação da fórmula 1 dá o pH com erro inferior a 0,05 unidades se o ponto (pK_{a2} , pA) se situar entre as respectivas curvas de sinal + e -, isto é, na zona marcada FÓRMULA (ou F). Tal como no caso anterior, a condição 4 impõe certas restrições ao valor de pK_{a2} , para cada valor de pK_{a1} , indicadas na figura pelos segmentos verticais a cheio.

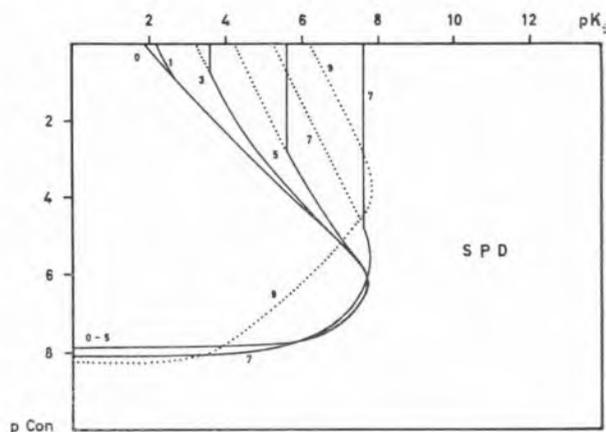


Fig. 3 — Análise das condições em que a segunda protólise de um ácido diprótico é desprezável. pK_{a1} é usado como parâmetro; na zona SPD a segunda protólise é desprezável.

A zona em que a fórmula é aplicável situa-se no canto superior direito da figura, isto é, a fórmula é geralmente válida para *soluções não muito diluídas de ácidos dipróticos cuja segunda protólise é relativamente fraca e a primeira não é demasiadamente forte*. O modo como variam os limites da zona de aplicabilidade da fórmula é facilmente interpretável em função dos resultados anteriores. A linha de erros positivos desloca-se no sentido positivo do eixo dos pK_{a2} quando a força da primeira protólise decresce (quando pK_{a1} cresce) o que é uma consequência da forma das linhas da fig. 3, isto é, de a segunda protólise não ser desprezável acima de certos valores da respectiva força. Por

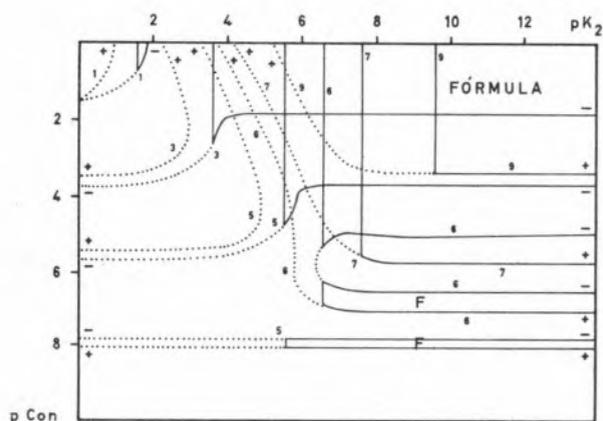


Fig. 4 — Diagrama de validade da fórmula 1 para o cálculo do pH de soluções de ácidos dipróticos não muito fortes. pK_{a1} é usado como parâmetro.

outro lado, o ramo superior da curva de erros negativos, que limita inferiormente a zona de validade, desce quando pK_{a1} aumenta até cerca de 6, subindo de novo quando a força da primeira protólise decresce mais. Isto é uma consequência directa da fig. 2, onde a concentração mínima de validade da fórmula decresce primeiro quando pK_{a1} cresce, mas cresce quando este ultrapassa cerca de 7. A forma das curvas é complicada (ver, por exemplo, a curvas referentes a $pK_{a1} = 6$). Como consequência, entre certos valores de pK_{a1} , há uma segunda faixa onde a fórmula é aplicável (marcada F). A ocorrência desta é uma consequência da faixa oblíqua da fig. 2.

3.3 — EXTENSÃO PARA O CASO DE BASES NÃO MUITO FORTES

O cálculo do pH de soluções de bases não muito fortes pode fazer-se pela fórmula

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log b \quad (5)$$

em que K_a é a constante estequiométrica de acidez do ácido conjugado da base. As figs. 1 a 4 são também válidas neste caso se as constantes forem as de basicidade e a concentração a da base. Isto é devido à simetria dos fenómenos de ácido-base relativamente às relações «ácido- H_3O^+ » e «base- OH^- » (4). As figs. 2 e 4 são, portanto, *diagramas*

de validade da fórmula, quando esta é usada para o cálculo de pH de soluções puras de bases não muito fortes, respectivamente monopróticas e dipróticas.

4 — CONCLUSÕES

Os diagramas de validade apresentados constituem um meio fácil, cómodo e rápido para se saber se o pH calculado pela fórmula 1 é de confiança. Caso o não seja, tem de se recorrer à eliminante respectiva para se obter resultados exactos; apresentou-se recentemente um método para a resolução numérica desta por computação (5).

Finalmente, mencione-se que o emprego de constantes termodinâmicas nas fórmulas, em vez de constantes estequiométricas, pode acarretar erros apreciáveis; este ponto foi discutido previamente (5).

APÊNDICES

NOMENCLATURA

Usa-se a seguinte nomenclatura, quanto à força dos ácidos e bases (4):

O termo *muito forte* refere-se a partículas cuja protólise é total, caso em que não existe constante de equilíbrio; às partículas conjugadas destas, cuja protólise é nula (não existe, também, constante de protólise), chama-se *neutras*. Quando se fala de uma partícula *não muito forte* significa-se que a protólise não é total; neste caso, existe constante de protólise, e usa-se a respectiva grandeza para classificar as partículas quanto à força, do modo indicado na Tabela I.

Tabela I

Classificação de ácidos e bases não muito fortes

$K_a(\text{ou } K_b)$	Ácido (ou base)
$K < 10^{-12}$	Muito fraco
$10^{-12} \leq K < 10^{-7}$	Fraco
$10^{-7} \leq K < 10^{-2}$	Intermédio
$10^{-2} \leq K$	Forte

Nesta classificação está implícita a simetria existente nos fenómenos de ácido-base (4), que fica bem patente se se evidenciar a relação seguinte, entre as classes de ácidos e bases conjugadas: a partícula conjugada de uma partícula *muito forte* é sempre *neutra* , a de uma *forte* é sempre *muito fraca* , a de uma *intermédia* é sempre *fraca* , e vice-versa. Esta decorre da relação $K_a K_b = K_{ag}$, que se verifica entre a constante de acidez de uma partícula e a de basicidade da sua conjugada.

SÍMBOLOS

Usa-se a seguinte notação:

- a, b — concentração de ácidos e bases, respectivamente (genéricamente designadas nas figuras por Con);
- K_a , K_b — constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente; no caso de partículas polipróticas, as constantes usadas são as macroscópicas e usa-se um índice numérico inferior para definir a protólise a que se refere a constante; nas figuras as constantes são designadas genéricamente por K;
- K_{ag} — constante de autoprotólise da água;
- pX — $-\log x$;
- |X| — concentração molar de X, M.

AGRADECIMENTOS

Repetem-se neste trabalho os agradecimentos formulados na ref. 5. Também se agradece ao Prof. Doutor J. de O. Cabral inúmeras discussões acerca deste assunto, assim como sugestões que muito permitiram melhorar a clareza do texto.

BIBLIOGRAFIA

1. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952.
2. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
3. Bruckenstein, S. e Kolthoff, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.
4. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
5. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
6. Sillen, L. G., «Graphic Presentation of Equilibria Data», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 277.
7. Dyrssen, D., Jagner, D. e Wengelin, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almqvist Wiksell, Stokholm, 1968.
8. Adams, E. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1503 (1916).

ABSTRACT

The validity of the calculation of the pH of solutions of weak mono- and diprotic acids by formulae has been determined by computation. Diagrams to determine whether the value given by the formula is within $\pm 0,05$ of the exact value are provided.



STRAY LIGHT IN ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

I—The analysis of the stray
light problem

II—The evaluation of stray
light levels and of stray
light corrections

A systematic analysis of the stray light problem, emphasizing the assumptions on which stray light corrections are based as well as the conditions required for their validity, is presented. A new method for estimating stray light levels and corrections, which potentially minimises the systematic error due to absorption of stray light by the absorbant, has been derived from this analysis. In Part II, current methods requiring no special instrumentation for evaluating stray light levels and corrections are reviewed and the new method is discussed in detail.

Recent progress in the construction of optical systems for spectrophotometers has brought about a considerable reduction in the stray light levels in the monochromatic beams provided by these instruments. Values as low as .1% at 200 nm have thus been achieved.

Nonetheless, the evaluation of stray light levels still remains an important matter, essentially for two reasons: (i), it contributes to defining the quality of a monochromator; (ii), situations may occur that are equivalent to those encountered in the case of high stray light levels. Such situations arise, for instance, when transmittance measurements are required near the limits of the wavelength scale (where both the emissivity of the light sources and the sensitivity of the detectors are low), or when transmittance measurements must be carried out against a strongly absorbing blank. Neglecting the stray light errors arising under these conditions generally leads to spurious maxima in absorption spectra. The literature offers numerous examples of false absorption maxima due to this cause; an instructive and classical example, and the subsequent polemic, may be found in the bibliography contained in the references given below.

Several methods have been proposed for the evaluation of stray light levels and of corrections due to stray light⁽¹⁾. They can be classified into two categories: those resorting to the use of filters, and those taking advantage of the deviations from the Beer-Lambert law that are caused by lack of monochromaticism. In both cases the evaluation of stray light levels and corrections necessarily involves simplifying assumptions whose validity must be confirmed in each particular situation. This point does not seem to have been given in the literature the attention it certainly deserves, probably owing to the absence of a convenient background such as could be provided by a general analysis of the stray light problem.

Such an analysis is attempted in Part I of this paper. In Part II we will review the methods to be found in the literature and discuss a new method

(1) References (1) to (8) give a selection of the literature on this subject; references (2) and (6) are still recommended by the U. S. Bureau of Standards, at the time of the present writing, as a basis for establishing procedures for the estimation of stray light levels.

for estimating stray light levels and corrections. Finally, a comparative experimental study of these methods will be reported in a forthcoming paper.

PART I—THE ANALYSIS OF THE STRAY LIGHT PROBLEM

1—THE STRAY LIGHT PROBLEM FROM A GENERAL POINT OF VIEW

The stray light problem may be formulated in the following terms: *Given a set of measured, apparent, transmittances of the samples relative to the blank, determine the corresponding absolute true transmittances of the absorbant, assuming that the stray light is the only cause of error.* We shall first demonstrate that this problem cannot have a general solution, and then analyse the particular cases of practical interest that may be submitted to a numerical treatment.

In order to avoid calculations involving negative absorbances, the concepts of absorbant, sample and blank are defined as follows:

Absorbant: system of chemical species whose absorbance is under consideration. An absorbant that follows Beer's law will be sometimes referred to as a Beer's absorbant.

Sample: body presenting to the spectrophotometer's beam a definite thickness, and consisting of a chemical system of which the absorbant is a sub-system.

Blank: body identical to the sample except for the absence of the absorbant (a blank corresponding to this definition to a high degree of approximation can always be obtained, except in the rare cases of concentrated solutions of a weakly absorbing absorbant in a strongly absorbing solvent).

Let t_a be the apparent transmittance of the sample (1) at the nominal wavelength λ_0 . By definition we have:

$$t_a = \frac{\int_{\lambda_m}^{\lambda_M} I(\lambda) t_s(\lambda) t(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_m}^{\lambda_M} I(\lambda) t_s(\lambda) d\lambda} \quad (\text{I.1})$$

where $t_s(\lambda)$ and $t(\lambda)$ are the absolute transmittances of the blank and of the absorbant, respectively, at the wavelength λ , and (λ_m, λ_M) is the wavelength range for which $I(\lambda) \neq 0$. Let λ_a and λ_b be the limits (2) of the monochromatic band of nominal wavelength λ_0 . The integration interval can be broken down into three intervals — $(\lambda_m, \lambda_a; \lambda_a, \lambda_b)$; and λ_b, λ_M — the first and the third corresponding to the stray light. Putting:

$$I_0 = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.2})$$

$$I_{01} = \int_{\lambda_m}^{\lambda_a} I(\lambda) t_s(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.3})$$

$$I_{02} = \int_{\lambda_b}^{\lambda_M} I(\lambda) t_s(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.4})$$

$$I_1 = \int_{\lambda_m}^{\lambda_a} I(\lambda) t_s(\lambda) t(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.5})$$

$$I_2 = \int_{\lambda_b}^{\lambda_M} I(\lambda) t_s(\lambda) t(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.6})$$

and considering $t_s(\lambda)$ and $t(\lambda)$ as constants within the monochromatic band, respectively equal to t_s and t_v (the blank and the absorbant true absolute transmittances at λ_0), the defining eqn. (I.1) may be given the more compact and convenient form:

$$t_a = \frac{t_s t_v + P}{t_s + P_0} \quad (\text{I.7})$$

with:

$$P = \frac{I_1 + I_2}{I_0} \quad P_0 = \frac{I_{01} + I_{02}}{I_0} \quad (\text{I.8})$$

P and P_0 will be designated as the sample and the blank stray light terms, respectively.

(1) The expressions «sample transmittance (absorbance)» and «absorbant transmittance (absorbance)» are to be understood as meaning relative and absolute transmittances (absorbances), respectively.

(2) Defined, for instance, as $\lambda_0 \pm 2\delta$ where δ is the half-intensity width of the band.

In order to evidence the general relationships between the sample and the absorbant transmittances, eqn. (I.7) may be written:

$$t_a - t_v = \frac{t_m - t_v}{t_s/P_0 + 1} \quad (\text{I.9})$$

where $t_m = P/P_0$ is the average transmittance of the sample for the stray light. It then becomes apparent that [P1] *the stray light contributions to the sample and the blank transmitted beams are not, in general, self-compensating: the transmittances of the sample and of the absorbant are equal if, and only if, the latter is equal to the average transmittance of the sample for the stray light.* Otherwise, [P2] *the transmittance of the sample is greater (smaller) than the transmittance of the absorbant if the latter is smaller (greater) than the average transmittance of the sample for the stray light.*

In eqn. (I.7) there are one measurable variable, t_a , and four unknown variables, t_s , t_v , P and P_0 . If the unknown variables were expressible as functions of constants and measurable variables, eqn. (I.7) could be utilised to calculate t_v and thus solve the stray light problem. Each one of the two first variables can indeed be transformed into a function of a constant (ϵ_s and ϵ respectively) and one measurable variable (c) by means of the Beer-Lambert law. As to the stray light terms, however, such a transformation would require that the absorption spectra of the blank and the absorbant, as well as the spectral distribution of the stray light, were known; but the stray light spectral distribution cannot be evaluated, however roughly, without resorting to another spectrophotometer. On the other hand, the defining eqn. (I.7), the Beer-Lambert law, the sample apparent transmittances, and the measurable variables characterising the sample and the blank as systems, constitute the totality of the information available for solving the stray light problem. Therefore, [P3] *it is impossible to calculate stray light corrections for the apparent transmittances measured with a given spectrophotometer without resorting to hypothesis concerning the stray light spectral distribution and the absorption spectra of the blank and the absorbant. Such hypothesis, which are necessarily*

particularising, must transform the stray light terms into constants or analytically defined functions of constants and measurable variables.

2 — PARTICULAR CASES

2.1 — THE STRAY LIGHT IS NOT ABSORBED BY THE ABSORBANT

Near an absorption maximum of the absorbant it is likely that the absorbance of the absorbant be greater than its average absorbance for the stray light. Let us suppose, as a limiting situation, that the stray light is transmitted by the absorbant without attenuation. We then have:

$$[\text{H1}] \quad t(\lambda) = 1 \quad \text{for} \quad \lambda \notin ((\lambda_m, \lambda_a) \cup (\lambda_b, \lambda_M)) \quad (\text{I.10})$$

This implies:

$$I_1 = I_{01} \quad \text{and} \quad I_2 = I_{02} \quad \text{and so} \quad P = P_0 \quad (\text{I.11})$$

and eqn. (I.7) becomes:

$$t_a = \frac{t_v t_s + P_0}{t_s + P_0} \quad (\text{I.12})$$

Let us further assume that:

2.1.1 — The absorbant follows Beer's law within the monochromatic band

In this case:

$$t_v = 10^{-\epsilon c l} \quad (\text{I.13})$$

If the measurable variable c is varied, ϵl , t_s and P_0 remain constant and the stray light problem can be solved (cf. P4) by choosing a minimum of three values of c and solving the resulting system of eqns. (I.12). In practice, the actual evaluation of t_s is not required for the calculation of t_v , and it is useful to introduce the *reduced stray light term* (of the blank), $P'_0 = P_0/t_s$. Eqn. (I.12) may then be written:

$$t_a = \frac{t_v + P'_0}{1 + P'_0} \quad (\text{I.14})$$

These considerations support the following propositions: [P4] *reduced stray light terms for a given blank can be calculated by means of eqns. (I.13) and (I.14), utilising a Beer's absorbant which does not absorb the stray light at the nominal wavelength considered.* And: [P5] *if the reduced stray light term is known at a wavelength where the absorbant does not absorb the stray light, it is possible to correct the apparent transmittance of the sample at this wavelength by means of eqn. (I.14). The absorbant does not need to follow Beer's law.*

The preceding discussion shows that [P6] *stray light terms rather than stray light levels have to be considered in connection with the stray light problem.*

The question may now arise as to whether or not the blank stray light term, a parameter depending both on the spectrophotometer and the blank, can be evaluated from the stray level, which is a purely instrumental parameter. Let us define the *stray light level* by:

$$L = \frac{I_p}{I_0 + I_p} \quad (\text{I.15})$$

where:

$$I_p = \int_{\lambda_m}^{\lambda_a} I(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_b}^{\lambda_M} I(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.16})$$

is the total stray light intensity. From eqn. (I.8), we have:

$$P'_0 = \frac{I_{01} + I_{02}}{I_p} \cdot \frac{1}{t_s} \cdot \frac{L}{1-L} \quad (\text{I.17})$$

The first factor in this equation is the average absolute transmittance of the blank for the stray light, $(t_s)_p$:

$$(t_s)_p = \frac{I_{01} + I_{02}}{I_p} \quad (\text{I.18})$$

Eqn. (I.17) may therefore be written:

$$P'_0 = \frac{(t_s)_p}{t_s} \cdot \frac{L}{1-L} \quad (\text{I.19})$$

As, in general, $(t_s)_p$ cannot be evaluated independently of P_0 and L , [P7] *the sole knowledge of*

stray light levels is not in general sufficient for the evaluation of stray light terms, and vice-versa if the blank absorbs the stray light at the nominal wavelength considered.

Failure to acknowledge propositions P6 and P7 may lead to serious miscalculations of stray light corrections.

Let us now establish a test to verify whether hypothesis H1 suits a given problem. If so, $t_m = 1$ (eqns. (I.11)). Therefore $t_v \leq t_m$ and $t_a \geq t_v$ (P2), or $A_a \leq A_v$. On the other hand, eqn. (I.14) may be given the form:

$$A_v - A_a = \log \left(\frac{1}{1 + P'_0} + \frac{P'_0}{1 + P'_0} \cdot \frac{1}{t_v} \right) \quad (\text{I.20})$$

which shows that the (positive) difference $A_v - A_a$ increases when t_v decreases, *i. e.*, when the absorbant concentration increases. Thus, [P8] *it is a necessary condition for the applicability of eqn. (I.14) to a problem involving a Beer's absorbant, that the curve $A_a = f(c)$ be not convex towards the concentration axis. This is not, however, a sufficient condition, since we may have $t_v \leq t_m$ without having $t_m = 1$.*

Combining eqns. (I.13) and (I.14), we have for n transmittance measurements corresponding to n absorbant concentrations the system of n transcendental equations:

$$10^{-\epsilon c_i} = (1 + P'_0) t_{a_i} - P'_0 \} _n \quad (\text{I.21})$$

This can be transformed into an algebraical system if we choose

$$c_i = ic_1 \quad (0 < i \leq n), \quad c_0 = 0, \quad t_{a_0} = 1 \quad (\text{I.22})$$

and divide equation i by equation $i - 1$; we then obtain:

$$t_{a_i} - \alpha t_{a_{i-1}} - \beta = 0 \} _n \quad (\text{I.23})$$

with

$$\alpha = 10^{-\epsilon c_1}, \quad \beta = (1 - \alpha) \frac{P'_0}{1 + P'_0} \quad (\text{I.24})$$

or

$$\epsilon l = - \frac{\log \alpha}{c_1} \quad P'_0 = \frac{\beta}{1 - \alpha - \beta} \quad (\text{I.25})$$

The curve $t_{a_i} = f(t_{a_{i-1}})$ — a straight line if the absorbant does not absorb the stray light — will be referred to as the successive transmittances curve. Thus, [P9] *if the absorbant does not absorb the stray light accompanying the nominal wavelength considered, the successive transmittances curve for a Beer's absorbant is a straight line whose parameters may be utilised to calculate the true absorptivity of the absorbant and the stray light term characteristic of the blank at this wavelength.* This method of solving the stray light problem will be designated as *the successive transmittances method, concentration mode.*

If hypothesis H1 were not verified, P would be a function of c and eqn. (I.21) would no longer be valid. The converse of proposition P9 is therefore true. This should not be taken, however, as an absolute test for hypothesis H1: it can be shown by considering hypothetical examples that the main consequence of the stray light being absorbed by the absorbant is, in certain cases, a rotation of the successive transmittances straight line which also undergoes some bending but as a lesser effect. As only the bending has an influence on goodness of fit tests, statistically acceptable straight lines may be obtained even if a non negligible absorption of stray light by the absorbant occurs.

The criteria given above to characterise situations wherein stray light corrections may be carried out, as well as the method we have developed to solve the stray light problem are applicable if we know *a priori* that we are dealing with a Beer's absorbant. Whilst it is possible to predict in many cases that the absorbant will follow Beer's law, the reverse situation is certainly equally important. We shall therefore now present a more general procedure.

2.1.2 — The absorbant may not follow Beer's law

Let us suppose that we choose a series of samples of the absorbant of different thicknesses $l_1, \dots, l_i, \dots, l_n$ but all with the same concentration, and that we determine with an auxiliary Beer's absorbant the stray light terms $P'_{01}, \dots, P'_{0i}, \dots, P'_{0n}$ of the

corresponding blanks. From eqn. (I.14) and the Lambert law we have:

$$A_i = \epsilon c l_i \quad (\text{I.26})$$

with

$$A_i = - \log [(1 + P'_{0i})t_{a_i} - P'_{0i}] \quad (\text{I.27})$$

Thus, [P10] *the samples of an absorbant which does not absorb the stray light follow Lambert's law when their apparent absorbances are corrected by means of the corresponding stray light terms of the blanks. The true absorptivity of the absorbant may be determined from the slope of the straight line (I.26).*

2.2 — THE STRAY LIGHT IS NOT ABSORBED BY THE SAMPLE

We now have:

$$[\text{H2}] \quad t(\lambda) = t_s(\lambda) = 1 \quad \text{for } \lambda \notin ((\lambda_m, \lambda_a) \cup (\lambda_b, \lambda_M)) \quad (\text{I.28})$$

With the exception of P7 which becomes irrelevant, propositions P4 to P10, inclusive, remain valid. Since eqn. (I.19) becomes:

$$P'_0 = \frac{1}{t_s} \cdot \frac{L}{1 - L} \quad (\text{I.29})$$

P7 must be replaced by: [P11] *if the stray light is not absorbed by the sample, the reduced stray light term is equal to the stray light ratio divided by the blank transmittance.* We call *stray light ratio* the fraction $L/(1-L)$, which is equal to I_p/I_0 . Let us further assume that

2.2.1 — The blank does not absorb the monochromatic band

It is now assumed that the blank is perfectly transparent from λ_m to λ_M (we shall simply say that *the blank is transparent*):

$$[\text{H3}] \quad t(\lambda) = t_s(\lambda) = 1 \quad \text{for } \lambda \notin ((\lambda_m, \lambda_a) \cup (\lambda_b, \lambda_M)); t_s = 1 \quad (\text{I.30})$$

Although more particularising, this hypothesis presents a greater practical interest than H2 because its validity may be more easily predicted, notably in situations which are frequently encountered (consider, *e. g.*, the case of water from 200 nm to the near infrared).

Equation (I.29) becomes:

$$P'_0 = \frac{L}{1-L} \quad (\text{I.31})$$

so, [P12] *if the blank is transparent, the stray light term is equal to the stray light ratio.*

As P'_0 does not depend anylonger on the sample thickness, c and l become mathematically equivalent in eqn. (I.14). Thus, [P13] *if the blank is transparent, the successive transmittances method may be applied to samples of constant concentration and varying thickness (successive transmittances method, thickness mode).* This has the advantage of being applicable to any absorbant provided it does not absorb the stray light. Eqns. (I.24) and (I.25) are then replaced by:

$$\alpha = 10^{-\epsilon c l}, \quad \beta = (1-\alpha)L \quad (\text{I.32})$$

and

$$\epsilon c = -\frac{\log \alpha}{l_1}, \quad L = \frac{\beta}{1-\alpha} \quad (\text{I.33})$$

Eqn. (I.14) itself may be given a simpler form:

$$t_a = (1-L)t_v + L \quad (\text{I.34})$$

Let us now consider a sample satisfying the following requirements: (i), it completely absorbs the monochromatic band of nominal wavelength λ_0 ; (ii), it does not absorb the stray light; (iii), its blank is transparent. Such a sample will be called an *ideal filter*. When applied to this sample, eqn. (I.34) gives $t_a = L$: [P14] *the transmittance of an ideal filter is equal to the stray light level.* This proposition, which constitutes the basis of the determination of stray light levels with filters, may seem rather too obvious and could be directly derived from the definition. Its being formulated

at this point, however, aims at drawing attention to the assumptions it involves by emphasizing its position in a context of successively more particularising hypothesis.

PART II — THE EVALUATION OF STRAY LIGHT LEVELS AND OF STRAY LIGHT CORRECTIONS

1 — THE DETERMINATION OF STRAY LIGHT LEVELS AND CORRECTIONS WITH FILTERS

This is by far the most widely employed method for evaluating stray light levels. However, real filters always present more or less broad absorption bands and, consequently, conditions (i) and (ii) (Part I, Sec. 2.2.1) cannot be simultaneously satisfied. In practice, more attention is paid to condition (i) which is easy to fulfill, and the evaluation of stray light levels with filters generally leads to values that ought to be considered as lower limit estimations. SLAVIN (7) has already drawn attention to this point but misuse of filters resulting in questionable stray light levels determinations seems to be a persistent practice. If conditions (i) and (ii) were fulfilled but (iii) were not, the apparent transmittance of the filter would be:

$$t_a = \frac{L}{t_s(1-L) + L} \quad (\text{II.1})$$

and a too high estimation of L would therefore be obtained if no consideration were given to the fact that the blank transmittance t_s is in this case less than 1.

Solid filters consisting of glass plates made of special glasses (1) are frequently employed, due to their stability and easy manipulation. SLAVIN (7) has compiled a useful list of different Corning, Jena and Chance glasses and of their operating wavelengths, ranging from 285 to 1100 nm; silicon and germanium are preconised for measurements

(1) Glass filters are often fluorescent and this unwelcome property introduces positive errors in stray light determinations (7).

at 900 and 1600 nm. Air can be taken as a blank in the measurement of the apparent transmittances of these filters. A perfectly transparent plate of some material matching the refractive index of the filter should in principle provide a better alternative, because reflection losses would be thus compensated. This, however, is a minor improvement since such losses are always small, a typical value being 5% or less for an air/silica interface.

For estimations of stray light levels near the lower end of the UV wavelength scale (*i. e.* in the neighbourhood of 200 nm), SLAVIN (7) and POULSON (8) propose alkali halide solutions. These have sharper cut-offs than solid filters, and the compromise between conditions (i) and (ii) is therefore more easily achieved. Aqueous sodium bromide .001 M and .1 M and sodium iodide 1 M (1 cm thickness) are advised for determinations at 200, 210 and 240 nm, respectively. At 190 and 170 nm, aqueous potassium chloride 2 M and water (.1 cm thickness) are respectively indicated. Good quality non absorbing cells, filled with water, can be used as blanks down to 200 nm. At shorter wavelengths water becomes too absorbing, and a silica plate provides a better blank (POULSON, *loc. cit.*): alternatively, corrections might be applied by means of eqn. (II.1).

Stray light levels, determined as described above, may be utilised for correcting the apparent transmittances of samples that do not absorb the stray light by means of the equation:

$$t_v = t_a - \frac{L}{1-L} \cdot \frac{1-t_a}{t_s} \quad (\text{II.2})$$

which is easily derived from eqns. (I.14) and (I.29). The precision of the t_v estimation can be evaluated without difficulty from the precision of t_a , L and t_s by the propagation of error equation. As to the accuracy, it depends on how closely the samples conform to the requirement that stray light be not absorbed. This can be tested by plotting the corrected absorptivities against cell thickness or concentration: a horizontal plot is obtained if no stray light absorption occurs, positive deviations are observed in the opposite case (fig. 1). In this case it must be realised that the extrapolation of A/c to $c = 0$ yields a biased estimation of ϵl : it can be easily shown that if the sample stray light term is given the

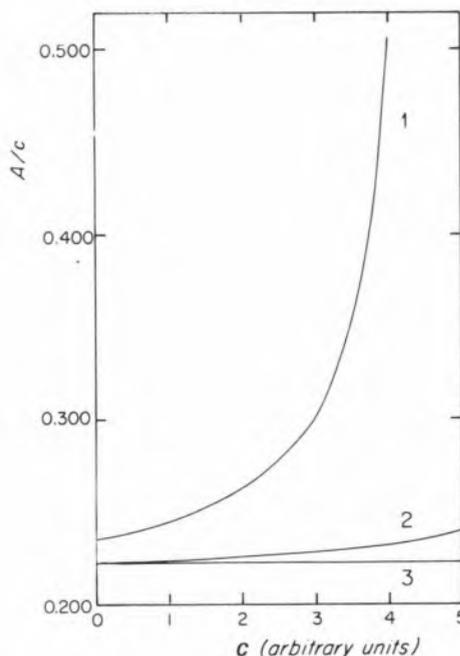


Fig. 1 — Effect of absorption of stray light by the absorbant (hypothetical cases). Curve 1, $\alpha = .6$ $P'_0 = .3$; curve 2, $\alpha = .6$ $P'_0 = .03$. Stray light absorption increasing linearly with absorbant concn. from zero for the blank up to 50% for the most absorbing sample. Curve 3: no stray light absorption.

form $P'_0 - f(c)$, then $\lim A/c = \epsilon l + f'(0) \log e$. When the amount of stray light absorbed is low (either intrinsically or because the stray light level itself is low), $f'(c)$ is small and good estimations of the absorptivity are possible, but inaccurate results are otherwise obtained (*cf.* fig. 1). Accuracy and precision of absorptivities obtained by extrapolation of nonlinear plots of A/c against c can hardly be quantitatively discussed in general and are difficult to assess in an objective manner in each particular case.

2 — THE EVALUATION OF STRAY LIGHT CORRECTIONS AND OF STRAY LIGHT LEVELS BASED ON DEVIATIONS FROM THE BEER-LAMBERT LAW

2.1 — THE METHOD OF HOGNESS, ZSCHEILE AND SIDWELL

In a paper dealing with the description and the performance of one of the earliest photoelectric spectrophotometers, HOGNESS *et al.* (1) proposed

a method for the estimation of stray light levels. They assumed that stray light is not absorbed by the sample. Under this condition the apparent, measured, absorbance is:

$$A_a = \log \frac{I_0(1 + P'_0)}{I(1 + \frac{I_0}{I} P'_0)} \quad (\text{II.3})$$

and the relative error affecting A_a is:

$$e = \frac{A_a - A_v}{A_v} = \frac{\log(1 + P'_0) - \log(1 + I_0 P'_0/I)}{\log I_0/I} \quad (\text{II.4})$$

I_0 and I are, respectively, the intensities of the incident and of the transmitted monochromatic component of the beam. As to the other symbols, we employ here the same notation as in Part I, rather than the notation of HOGNESS *et al.*

The determination of P'_0 is carried out in two steps. First, a set of curves $e = f(A_a, P'_0)$ is drawn, by taking I_0/I as the independent variable and P'_0 as a parameter; corresponding values of A_a and e are calculated by means of eqns. (II.3) and (II.4). Next, e is experimentally determined at several values of A_a , and the plot of e against A_a is superposed to the set of calculated curves: P'_0 is then estimated by interpolation. The precision of the estimation depends on the density of the set of calculated curves. HOGNESS *et al.* have utilised the following values of the parameter P'_0 : .001, .002, .004, .006, .01, .02, .05, .1 and .2.

For the experimental determination of e , HOGNESS *et al.* measure the apparent absorbances of a given solution for several values of the thickness, l . $y = A_a/l$ is then plotted against $x = A_a$, and the curve $y = f(x)$ extrapolated to $x = 0$. The value thus obtained, y_0 , is considered as being equal to A_v/l . Therefore, $e = (y - y_0)/y_0$.⁽¹⁾

Actually, the assumption that $\lim_{A_a=0} (A_a/l) = A_v/l$

is not correct, even if it appeals to intuition, and in reality⁽²⁾,

$$y_0 = \lim_{A_a=0} \left(\frac{A_a}{l} \right) = \frac{A_v}{l} \cdot \frac{1}{1 + P'_0} \quad (\text{II.5})$$

We confirmed the validity of eqn. (II.5) by applying the HOGNESS method to a hypothetical case with $\epsilon l = 1$, $0 < l < 2$ and $P'_0 = .1$: The extrapolated A_a/l was found equal to .91, in good agreement with the value (.909) yielded by eqn. (II.5), and not equal to 1.00 as it would have been assumed by Hogness *et al.* Consequently, the corresponding «experimental» curve $e = f(A_a)$ plotted according to the directions of Hogness *et al.* lies between the $P'_0 = .05$ and $P'_0 = .1$ curves of their grid and falls below the .02 curve at $A_a \approx .2$. Similar discrepancies were observed for another hypothetical case with $\epsilon l = 1$, $0 < l < 2$ and $P'_0 = .005$.

It is thus apparent that the method of Hogness and co-authors should not be applied without suitable modifications: an iterative procedure could be devised that would lead to greater accuracy. Also, a denser grid of theoretical curves should be employed in order to increase precision. It may be argued, however, that the additional arithmetic work involved by such refinements is not justified since the estimation of P'_0 depends on extrapolating a non linear plot, a procedure of limited precision.

(1) The authors have only considered the case of a transparent blank. In fact, the method could be extended to problems involving blanks that are not transparent to the monochromatic component, by operating at constant thickness and varying concentration: provided that the absorbant follows Beer's law, P'_0 is then still a constant and eqns. (II.3) and (II.4) remain valid.

(2) In fact, eqn. (II.3) may be written

$$A_a = \epsilon c l + \log \frac{1 + P'_0}{1 + 10^{\epsilon c l} P'_0}$$

and it can be successively shown that: (i), $A_a(1)$ is a continuous function at $l = 0$; (ii), $1(A_a)$ is also a continuous function at $A_a = 0$; (iii), $\lim_{A_a=0} l = 0$, and $\lim_{l=0} A_a = 0$; and (iv), if

$\lim_{A_a=0} F(A_a, 1)$ exists, then $\lim_{A_a=0} F$ also exists and is

equal to $\lim_{l=0} F$. Thus:

$$\begin{aligned} \lim_{A_a=0} \left(\frac{A_a}{l} \right) &= \lim_{l=0} \left(\frac{A_a}{l} \right) = \\ &= \lim_{l=0} \left(\epsilon c + \frac{1}{l} \log \frac{1 + P'_0}{1 + 10^{\epsilon c l} P'_0} \right) = \\ &= \frac{c}{1 + P'_0} = \frac{A_v}{l} \cdot \frac{1}{1 + P'_0} \end{aligned}$$

2.2—THE LIMITING ABSORBANCES METHOD

SAIDEL, GOLDFABER and KALT (3) devised a method for evaluating stray light levels, based on the fact that for sufficiently high concentrations of the absorbant in the sample the monochromatic component of the beam is reduced to a negligible intensity. If the blank is transparent and if the sample is transparent to the stray light, its apparent transmittance is then equal to the stray light level. So, the method essentially consists in obtaining a filter with the absorbant itself.

The method could be extended to the case of samples whose blank is not transparent to the monochromatic component of the beam; the apparent transmittance, the stray light level and the blank transmittance would then be related by eqn. (II.2).

In practice, the absorbances of a series of samples of increasing concentrations are plotted against the concentration. The transmittance corresponding to the plateau of the curve thus obtained is equal to the stray light level. Actually, some difficulty in estimating the limiting t_a may be experienced because the plateau of the curve $A_a = f(c)$ is never perfectly horizontal. This is due to two causes: In the initial portion of the plateau a steady although small increase of the true absorbance does not fall below the photometric random errors. Further on, where this situation is achieved, the absorbance of the sample becomes so high that it extends more and more into the stray light wavelengths range. Saidel and co-authors suggest that the plateau of the $A_a = f(c)$ curve be extrapolated to $c = 0$. This might be expected to lead to high estimations but, on the contrary, low results may be obtained, as we shall see in Part III. (1)

For the determination of a low stray light level, e. g. .01, the true transmittance of the sample must be .001 or less if an estimation accurate to within 10 % is demanded. At such high absorbances it is likely that a non negligible fraction of the stray light gets lost by absorption in the sample. It thus seems reasonable to set a lower limit of about $L = .01$ for the usefulness of the method. No test is suggested for confirming that stray light is not absorbed by the sample, but, obviously, the same test we preconised for the results obtained by the filter method may be employed here.

2.3—THE SUCCESSIVE TRANSMITTANCES METHOD

2.3.1—The evaluation of true absorptivities and of stray light terms

We have shown in Part I that if a Beer's absorbant does not absorb the stray light, the successive apparent transmittance of a series of samples whose concentrations form the arithmetic progression $c_1, c_2 = 2c_1, \dots c_i = ic_1, \dots c_n = nc_1$ are related by the equation:

$$t_{a_i} - \alpha t_{a_{i-1}} - \beta = 0 \quad (\text{II.6})$$

with

$$t_{a_0} = 1 \quad \alpha = 10^{-\epsilon c_1} \quad \beta = (1 - \alpha) \frac{P'_0}{1 + P'_0} \quad (\text{II.7})$$

Thus, the true molar absorptivity of the absorbant, and the stray light term P'_0 corresponding to the blank can be simultaneously determined from the parameters of the straight line $t_{a_i} = f(t_{a_{i-1}})$.

We shall now consider the practical determination of α and β and the precision to be expected from evaluations based on eqns. (II.6) and (II.7). Other problems, such as the utilisation of stray light terms in calculating the true absorptivity of an absorbant which does not follow Beer's law (as outlined in Part I, sec. 2.1.2), or the practical application of the successive transmittances method, thickness mode, may be treated in a similar manner and do not need therefore to be considered here in particular.

The evaluation of the parameters α and β can be carried out either numerically, by a least squares adjustment, or graphically. The first alternative, which has the advantage of yielding more reliable and objective estimations of the parameters, involves however rather tedious calculations since the variables t_{a_i} and $t_{a_{i-1}}$ are both subject to random errors. Thus, the graphical resolution of the system of eqns. (II.6) is likely to be preferred in most cases. We shall nevertheless examine in some detail the least squares treatment of the data, as this leads to conclusions of general interest, also useful in connection with the graphical procedure.

(1) C. Miranda and P. Ponte, Appl. Spec. 25, 557 (1971).

2.3.1.1. — *The precision of the successive transmittances method*

Let us suppose that n apparent transmittances t_{a_i} have been measured and let τ_i and σ_i^2 be the expected value and the variance corresponding to t_{a_i} . We have the n condition equations:

$$F_i \equiv \tau_i - \alpha^i - \beta \sum_1^i \alpha^{(i-1)} = 0 \quad (\text{II.8})$$

and the least squares estimation of α and β amounts to minimising the sum S of the n squared weighted residues subjected to conditions (II.8):

$$S = \sigma_0^2 \sum_1^n \frac{\left[t_{a_i} - \alpha^i - \beta \sum_1^i \alpha^{(i-1)} \right]^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{II.9})$$

(σ_0^2 is the unit variance, arbitrarily chosen).

The problem can be solved by an iterative procedure (9), starting with approximate estimations α_0 and β_0 of α and β , obtained from the plot of t_{a_i} against $t_{a_{i-1}}$. S is calculated along with α and β , as well as the variances of α and β and their covariance. These are given by the expressions:

$$\sigma_\alpha^2 = \frac{\sum_1^n F_{\beta_i}^2 / \sigma_i^2}{\Delta} \quad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{-\sum_1^n F_{\alpha_i} F_{\beta_i} / \sigma_i^2}{\Delta}$$

$$\sigma_\beta^2 = \frac{\sum_1^n F_{\alpha_i}^2 / \sigma_i^2}{\Delta} \quad (\text{II.10})$$

with

$$\Delta = \left(\sum_1^n F_{\alpha_i}^2 / \sigma_i^2 \right) \left(\sum_1^n F_{\beta_i}^2 / \sigma_i^2 \right) - \left(\sum_1^n F_{\alpha_i} F_{\beta_i} / \sigma_i^2 \right)^2$$

and

$$F_{\alpha_i} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial \alpha} \right)_{(t_{a_i}, \alpha_0, \beta_0)} \quad F_{\beta_i} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial \beta} \right)_{(t_{a_i}, \alpha_0, \beta_0)} \quad (\text{II.11})$$

The standard deviations of ϵ and P'_0 can be subsequently calculated by means of the transmission of variance equation.

Their precision ultimately depends on P'_0 and on the σ_i , as well as on α . This is roughly equal to the transmittance of the less absorbing sample and can therefore be freely chosen, contrarily to the other parameters which are imposed by the spectrophotometer used. The variances may vary with t_{a_i} , but the hypothesis $\sigma_i = \text{const.}$ deserves being considered in particular, as it provides a guide for the general case; besides, this hypothesis may constitute a valid approximation as will be seen in Part III.

With $\sigma_i = \text{const.} = \sigma$, eqns. (II.10) become:

$$\sigma_\alpha^2 = \frac{\sum_1^n F_{\beta_i}^2}{\Delta} \sigma^2 \quad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{-\sum_1^n F_{\alpha_i} F_{\beta_i}}{\Delta} \sigma^2$$

$$\sigma_\beta^2 = \frac{\sum_1^n F_{\alpha_i}^2}{\Delta} \sigma^2 \quad (\text{II.12})$$

with

$$\Delta = \left(\sum_1^n F_{\alpha_i}^2 \right) \left(\sum_1^n F_{\beta_i}^2 \right) - \left(\sum_1^n F_{\alpha_i} F_{\beta_i} \right)^2 \quad (\text{II.13})$$

The relative standard deviations $\sigma_\epsilon \%$ and $\sigma_{P'_0} \%$ are then given by the expressions:

$$\sigma_\epsilon \% = - \frac{43.429}{\alpha |\log \alpha|} \sigma_\alpha$$

$$\sigma_{P'_0} \% = 100 \frac{\sqrt{[(1-\alpha)^2 \sigma_\beta^2 + \beta^2 \sigma_\alpha^2 + 2\sigma_{\alpha\beta}(1-\alpha)\beta]}}{(1-\alpha-\beta)\beta} \quad (\text{II.14})$$

In figs. 2 and 3 $\sigma_\epsilon \%$ and $\sigma_{P'_0} \%$, calculated for a series of five successive transmittances and $\sigma = .002$, are presented as functions of α for several values of the parameter P'_0 . The value .002 has been chosen as typical but the curves may be utilised for other values of σ since $\sigma_\epsilon \%$ and $\sigma_{P'_0} \%$ are proportional to σ .

Fig. II.2 shows that the relative standard deviation of P'_0 increases rapidly with decreasing P'_0 and increasing α , and that precision drops sharply for $\alpha > .7$. This sets the upper limit for a useful α .

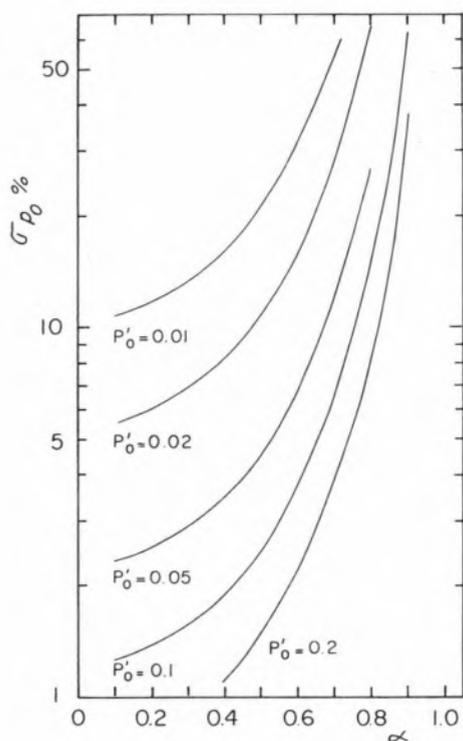


Fig. 2—Relative standard deviation of P'_0 as a function of α and P'_0 , in the case of five successive transmittances, all with a standard deviation of .002.

With $\alpha = .5$, precision becomes poor ($\sigma_{P'_0} \% > 10\%$) for $P'_0 < .03$. On the other hand (fig. II.3) the relative standard deviation of ϵ is almost independent of P'_0 , and lies between .6 and .9% for $\alpha < .6$ with a flat minimum at $\alpha = .4$; it reaches 1.5% at $\alpha = .7$ and then increases rapidly with α . $\alpha = .6$ seems therefore a good choice of experimental conditions.

The successive transmittances method thus appears as well suited to the determination of true absorptivities with an adequate precision, independently of the magnitude of the stray light term. A similar statement about the stray light term would seem abusive, although it is in fact correct. We must recall at this point the distinction between the concepts of stray light term and of stray light level: The former is exclusively concerned with the calculation of stray light corrections for a given experimental situation: small P'_0 's may therefore be adequately evaluated without high precision, since the corresponding corrections are small; the preceding paragraph shows that it is indeed pointless to estimate a $P'_0 = .03$ to within less

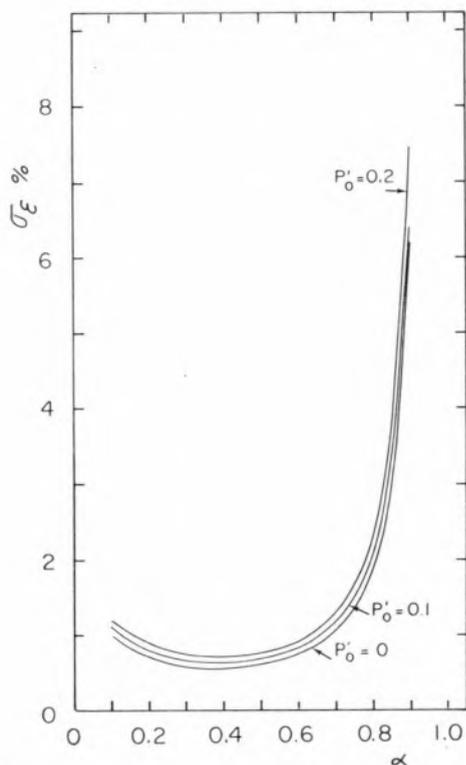


Fig. 3—Relative standard deviation of ϵ as a function of α and P'_0 in the case of five successive transmittances, all with a standard deviation of .002.

than 10%. On the contrary, the stray light level makes it possible to predict the magnitude of the stray light terms in a variety of circumstances, including those that correspond to large stray light terms. It is therefore justified to aim at determining stray light levels with a precision and accuracy as great as may be feasible. This problem is best solved by utilising data obtained from differential transmittance measurements, as described below.

2.3.2—The evaluation of stray light levels

Equation (I.19) gives the general relationship between the stray light level and the blank reduced stray light term. In the preceding Section we have seen how to evaluate the latter, and also that precision drops for low values of P'_0 . If low L 's are to be determined precisely, P'_0 should be therefore increased by decreasing t_s . This can be done by applying the successive transmittances method to the apparent transmittances of a series of samples of concentrations $c_i = ic_1 + c_0$, measured against a blank of concentration c_0 . It is to be expected

that the greater c_0 , the greater P'_0 , and thus the better the precision on L . The relative standard deviation of L is given by

$$\sigma_L \% = \frac{100}{(1-\alpha) + \beta(t_s - 1)} \sqrt{(a^2 \sigma_\alpha^2 + 2ab \sigma_{\alpha\beta} + b^2 \sigma_\beta^2)} \quad (\text{II.15})$$

with

$$a = \frac{(1-\beta)c_0/c_1 + (1-c_0/c_1)\alpha}{\alpha} \quad \text{and} \quad b = \frac{1-\alpha}{\beta} \quad (\text{II.16})$$

The relative standard deviation of L is plotted against c_0/c_1 in fig. 4, for several values of L , in the case of five successive transmittances with $\sigma = .002$, and for $\alpha = .6$. The adequate value of $r = c_0/c_1$ for obtaining a given precision on L may be estimated from the same figure for any σ , since $\sigma_L \%$ is proportional to σ . It is apparent that r should not be taken excessively high, as the curves pass through a minimum. Also, too high values of r may lead to a loss of stray light which increases with r : any gain in precision is then obtained at the cost of accuracy.

The above method, although leading to lower limit estimates of L , presents nevertheless some advantage over the other methods reviewed in the preceding Sections: For $L = .001$, for instance, the use of filters or the limiting absorbances method would require the filter or the solution having a transmittance less than 10^{-4} , if a precision of 10% were demanded. The same result is achieved by the method we propose here with $t_s = .028$, therefore with a «filter» absorbance of only 1.55 instead of 4 needed in the other cases. The successive transmittances method thus minimises the systematic error inherent to the evaluation of stray light levels based on the use of filters or the deviations from the absorption laws.

CONCLUSIONS

The stray light term concept provides a convenient basis for discussing the stray light problem. Indeed, this problem essentially consists in the evaluation of the stray light terms of the blank and of the

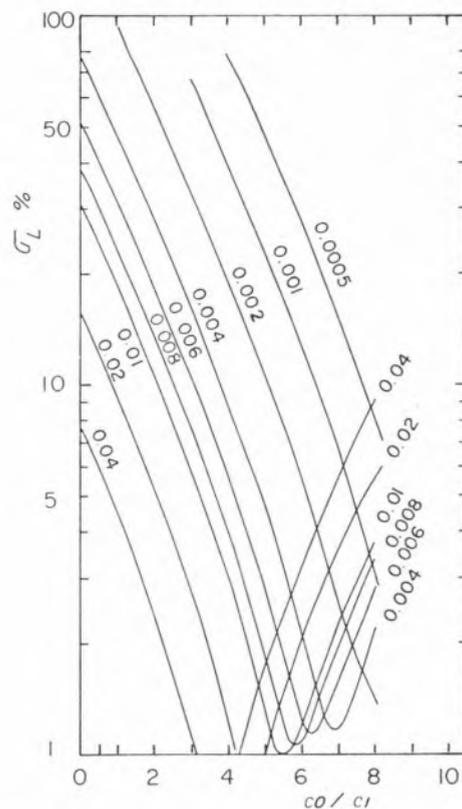


Fig. 4 — Relative standard deviation of L as a function of r and L for five successive transmittances of which the first is equal to .6, all with a standard deviation of .002.

sample, P_0 and P , respectively. The latter cannot be accurately determined, and the problem therefore lacks an exact solution, if the absorbant absorbs the stray light. If it does not, P_0 and P are then identical and can be easily evaluated.

Stray light levels are useful instrumental parameters inasmuch as they make it possible to predict the magnitude of the stray light term for a given blank. They can be calculated from the stray light terms and *vice versa*, but only if the blank does not absorb the stray light.

Two alternative ways of solving the stray light problem are possible: either by starting with stray light levels, and then proceeding to calculate the corresponding stray light terms and finally the corrections, or by directly estimating the corrections due to stray light.

The first approach has the advantage of depending on a set of instrumental parameters which are determined once and for all and can be applied to a

variety of problems. For each particular problem one must make sure that: (i), the set of stray light levels has remained unchanged; (ii), the values utilised are free from significant systematic errors due to the manner of their evaluation; (iii), stray light is not absorbed by the sample, and the correction formula is therefore applicable. Techniques based on the direct measurement of the spectrum of the spectrophotometer beam yield results that satisfy condition (ii) but they are available to the maker of spectrophotometers rather than to the utiliser. For such a reason we have only considered the evaluation of stray light levels by methods having in common the advantage of requiring no special instrumentation. As to condition (iii), it cannot be directly tested. An overall check of the corrected transmittances may be made *a posteriori* by verifying whether or not the corresponding absorbances obey Beer or Lambert laws.

The second approach is that of the successive transmittances method. This method has the advantage of minimising the systematic error arising from absorption of stray light by the sample. If the right experimental conditions are chosen, good precision and accuracy are to be expected and can be effectively achieved even when corrections amount to 100 %, as will be shown in Part III. The corrected absorbances necessarily follow the Beer or the Lambert laws in this case, and in order to make sure that errors due to stray light absorption are negligible it is advisable to compare the results of series of measurements carried out with different concentration ranges or against blanks of different absorbances.

Corrected absorptivities obtained near the cut-off or an important absorption edge of the blank should be considered with caution: blanks exactly matching the sample are then difficult to obtain, cell corrections become large and inaccurate, and the corrected absorbances may then at most serve to arrive at a qualitative opinion about the shape of the absorption spectrum of the absorbant. Another difficulty may arise in the middle of the wavelengths scale when stray light is likely to be significantly absorbed by the absorbant.

Some experimenters try to eliminate these difficulties by discontinuing transmittance measurements as soon as a rapidly increasing slit width becomes necessary. Such a criterium is both overly pessimistic

and not infallible: On one hand, low beam intensity does not necessarily mean high stray light levels. On the other hand, in the presence of inordinately high stray light levels as may result from a bad alignment of mirrors, fairly narrow slit widths can suffice to obtain the 100 % transmittance adjustment with the blank.

REFERENCES

1. Hogness, T. R., Zcheile Jr., F. P. and Sidwell Jr., A. E., *J. Phys. Chem.*, **41**, 379 (1937).
2. Natl. Bureau of Standards (U. S.), Circ. 484, 1949.
3. Saidel, L. J., Goldfarb, A. R. and Kalt, W. B., *Science*, **113**, 683 (1951).
4. Goldering, L. S., Hawes, R. C., Hare, G. H., Beckman, A. O. and Stickney, M. E., *Anal. Chem.*, **25**, 869 (1953).
5. Cahn, L. and Henderson, B. D., *J. Opt. Soc. Am.*, **48**, 380 (1958).
6. Keegan, H. J., Schleiter, J. C. and Judd, D. B., *J. Res. Nat. Bur. Std.* **66A**, 203 (1962).
7. Slavin, W., *Anal. Chem.*, **35**, 561 (1963).
8. Poulson, R. E., *Appl. Opt.*, **3**, 99 (1964).
9. Wentworth, W. E., *J. Chem. Educ.*, **42**, 96 (1965). Deming, W. E., «Statistical Adjustment of Data», Dover Publications, New York, 1964.

RESUMO

Uma análise sistemática do problema da luz parasita põe em relevo as hipóteses em que se baseiam as correcções de luz parasita, assim como as condições necessárias para que tais hipóteses sejam válidas. Desta análise deriva um novo método para determinar taxas de luz parasita e transmittâncias corrigidas, capaz de minimizar a priori o erro sistemático devido à absorção parcial da luz parasita pelo absorbente. Na segunda parte discute-se em pormenor o método proposto, no contexto duma revisão crítica dos métodos que não requerem instrumentação especial.



UM CASO DE COMPLEXO DO TIPO «SANDWICH» DO BIFENILENO (1)

Interpreta-se o espectro de Ressonância Paramagnética Electrónica duma espécie formada por reacção do bifenileno com pentacloro de antimónio em diclorometano como devido à formação do radical $(C_{12}H_8)_2^+$ em solução.

A técnica mais usual na preparação de iões radicais positivos de hidrocarbonetos aromáticos para observação em ressonância paramagnética electrónica (RPE) tem sido a oxidação por ácido sulfúrico concentrado. Particularmente o espectro do ião-radical positivo do bifenileno ($C_{12}H_8$) assim obtido apresenta excelente resolução (1) permitindo até um estudo das constantes de separação hiperfinas devidas ao carbono-13 em abundância natural (2). LEWIS e SINGER (3) desenvolveram uma técnica de preparação de iões-radicais positivos de hidrocarbonetos utilizando como oxidante o pentacloro de antimónio no solvente diclorometileno. Esta preparação tem lugar numa linha de vazio, pois as espécies radicais assim formadas são instáveis em contacto com o ar e na presença de vestígios de água.

Em virtude de se verificar (1) que em ácido sulfúrico o espectro RPE do radical $C_{12}H_8^+$ apresenta constantes hiperfinas de separação relativa aos prótons ligados aos carbonos anormalmente elevadas em relação às correspondentes constantes para o ião $C_{12}H_8^-$, o que está em desacordo com a teoria das orbitais moleculares (2), pretendeu-se estudar o radical $C_{12}H_8^+$ preparado nas condições descritas por LEWIS e SINGER, com o fim de ajuizar da possível influência do solvente.

A preparação do radical pelo $SbCl_5$ é de técnica um pouco difícil por ser bastante instável. Só é possível observar o espectro RPE desde que a amostra esteja permanentemente a uma temperatura inferior a cerca de $-70^\circ C$, já que acima desta temperatura há evidente decomposição da espécie radical com desaparecimento da cor rósea da solução, a qual pode no entanto ser mantida quando a amostra é guardada na mistura anidrido carbónico sólido-alcool isopropílico. As observações no espectrómetro RPE Varian 100 Kc V4500 — 10A foram feitas com a utilização do acessório de temperatura variável.

O espectro RPE observado está apresentado na figura e consiste em nove riscas igualmente separadas de $1,72 \pm 0,02$ gauss. É evidente a disparidade entre este espectro e o observado (1) para o radical $C_{12}H_8^+$ em ácido sulfúrico.

Somos levados portanto a admitir a formação

(1) Comunicação apresentada ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências (Lisboa, Abril — 1970).

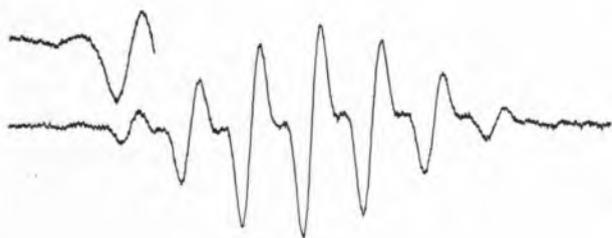


Fig. 1

dum radical diferente e, a exemplo do que foi postulado para os casos do naftaleno (3) e antraceno (4) e mais recentemente para o coroneno (4), analisámos a possibilidade da sua interpretação com base numa espécie dimérica.

A existência de nove riscas equidistantes no espectro RPE aponta para a presença de oito protões equivalentes na espécie radical, já que as suas intensidades estão na proporção binomial exigida.

Admitindo portanto a espécie $(C_{12}H_8)_2^+$ com distribuição espacial em que existam oito protões equivalentes podem fazer-se as seguintes observações: 1) Como explicar teoricamente o valor numérico da constante hiperfina de separação medida; 2) Por que razão não é observada a constante relativa aos outros oito protões equivalentes; e 3) Qual será a verdadeira composição da espécie catião-anião na solução?

Em primeira aproximação para o bifenileno é válida (1) a relação de McConnell, $a_H = Q\rho_c^\pi$, entre a constante hiperfina de separação protónica, a_H , para um protão ligado a carbono aromático e a densidade de spin π , ρ_c^π , no respectivo átomo de carbono. Os desvios ao teorema da paridade para hidrocarbonetos alternantes, quando se aplica aquela fórmula aos correspondentes iões radicais positivos e negativos do mesmo hidrocarboneto, foram estudados em pormenor por COLPA e BOLTON (6,7). Estes investigadores estabeleceram teoricamente a influência da carga e apresentaram a fórmula (I) $a_H = (A+B\varepsilon)\rho_c^\pi$ em que ε é o excesso de carga no átomo de carbono e A e B são constantes, cuja determinação semi-empírica, com base num grande número de resultados experimentais, levou a atribuir-lhes os valores -27 e -13 gauss respectivamente, com $\varepsilon = \pm \rho_c^\pi$ (sinal + no caso dos iões positivos e sinal - no caso dos iões negativos). Atendendo a que a maior constante hiperfina de separação protónica para o ião radical $C_{12}H_8^+$ é -3,58 gauss (2) o valor semi-empírico de ρ_c^π cor-

respondente será 0,124 e portanto teremos para o caso do dímero $(C_{12}H_8)_2^+$ o valor 0,062 em idêntica posição. Aplicando de novo a fórmula (I) concluímos que devemos ter para a forma dimérica uma constante hiperfina de separação igual a -1,73 gauss, o que está em perfeito acordo com o valor experimental de $-1,72 \pm 0,02$ gauss. Idêntico cálculo para a menor das constantes, que no monómero é $\pm 0,18$ gauss (2), conduziria no dímero ao valor $\pm 0,08$ gauss, e portanto difícil de resolver no espectro. É de notar que as riscas apresentam indicação de início de resolução.

Estas deduções respondem às duas primeiras questões apresentadas. Quanto à terceira é indispensável, pela equivalência dos oito protões, que o arranjo espacial do dímero seja de duas moléculas de bifenileno em planos paralelos com perda de um electrão. Daí o termo «Sandwich» embora seja de levantar a legitimidade do termo complexo em virtude de não se observar interacção hiperfina com o anião. A utilização de outros oxidantes poderá dar indicações sobre este problema.

AGRADECIMENTOS

O autor manifesta o seu reconhecimento ao Professor F. R. Bolton pelas discussões que manteve sobre este assunto e aos Directores do Laboratório Químico e do Centro de Estudos, Professores Doutores A. J. Andrade de Gouveia e F. Pinto Coelho, pelo interesse na realização deste trabalho, que faz parte dum plano de investigação subsidiado pela OTAN e Fundação Gulbenkian.

BIBLIOGRAFIA

1. Carrington, A. e Veiga, J. S., *Mol. Phys.*, **5**, 285 (1961).
2. Bolton, J. R. e Veiga, J. S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4703 (1968).
3. Lewis, I. C. e Singer, J. S., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2712 (1965).
4. Howarth, O. W. e Fraenkel, G. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4514 (1966).
5. Van Willigen, H., de Boer, E., Cooper, J. T. e Forbes, W. F., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1190 (1968).
6. Colpa, J. P. e Bolton, J. R., *Mol. Phys.*, **6**, 273 (1963).
7. Bolton, J. R., *J. Chem. Phys.*, **43**, 309 (1965).

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance spectrum of a species formed by reaction of biphenylene with antimony pentachloride in methylene dichloride is interpreted as due to the formation of the radical $(C_{12}H_8)^+$ in solution.

NOTA

SI E MAGNETOQUÍMICA

A adopção do «Système International d'Unités», SI, que é uma tendência recente na literatura científica (1 a 3), exige reformulação das expressões usadas em Magnetoquímica (4 a 7). Nesta nota, apresentam-se as novas fórmulas destas últimas e indica-se como se faz a conversão dos valores numéricos das grandezas magnéticas do sistema CGS electromagnético, usado até agora, para o SI, a qual será necessária, de futuro, para comparação de valores. Apresentam-se, também, tabelas de valores numéricos, no SI, de susceptibilidades magnéticas específicas de calibrantes, e das constantes de Pascal para o cálculo da correcção devida ao diamagnetismo da matéria, a fim de facilitar o uso do novo sistema.

A alteração fundamental resulta do facto de a relação entre campo magnético, \underline{H} , indução magnética, \underline{B} , e intensidade de magnetização, \underline{I} , ter sido escrita, até agora, na forma electromagnética (baseada em três grandezas independentes) não racionalizada, ao passo que o SI exige o uso da forma racionalizada baseada em quatro grandezas independentes (8,3). Neste último caso, a permeabilidade magnética do vazio tem as dimensões [(comprimento) (massa) (tempo)⁻² (corrente)⁻²] e o seu valor no SI é $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (Henrys/metro). No primeiro caso esta grandeza tem valor unitário e é adimensional. Na tabela I apresentam-se as equações vulgarmente usadas em Magnetoquímica (4 a 7), nas duas formas, bem como as unidades das respectivas grandezas no sistema CGS e no SI.

As equações 3 permitem fazer a conversão de valores entre os dois sistemas. Como μ_r tem o mesmo

valor numérico em ambos os sistemas, por definição, é: $\chi_{SI} = 4\pi\chi_{CGS}$. Usando esta relação na conversão dos valores das outras grandezas obtém-se os factores de conversão apresentados na tabela II. É de notar que o valor do momento magnético, quando expresso em magnetões de Bohr, como é uso em Magnetoquímica, não é afectado pela conversão.

Usando estes resultados, fez-se a conversão, para o SI, dos valores das susceptibilidades magnéticas específicas de algumas substâncias vulgarmente usadas na calibração de campo magnético e, ou, de temperatura, de balanças magnéticas. Os valores são dados na tabela III. Na tabela IV apresentam-se os valores, no SI, das constantes de PASCAL (13) para o cálculo das correcções diamagnéticas, bem como os valores destas últimas para catiões, aniões e algumas moléculas vulgarmente usadas como ligandos.

Os valores das susceptibilidades magnéticas molares de compostos inorgânicos paramagnéticos têm sido, geralmente, expressos na forma $k_M \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, com k_M entre 1 e 20.000. É interessante notar que esta forma é viciosa, pois o último algarismo, e, na maior parte dos casos, o penúltimo, não são significativos, e deveria ter sido substituída por $k_M \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (14) (a primeira forma resultou, provavelmente, de se escrever os valores da susceptibilidade específica na mesma forma $k_m \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que é aceitável, pois k_m raramente excederá a centena). No SI os valores da susceptibilidade magnética molar situar-se-ão no intervalo 1 a $250 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, pelo que é de preferir a unidade $\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que se usa na tabela IV. Para exprimir as susceptibilidades magnéticas específicas pode usar-se a unidade correspondente, $\text{mm}^3 \text{ kg}^{-1}$, pois os valores destas são da mesma ordem de grandeza que os das molares, devido à ocorrência do factor 10^{-3} na definição das últimas (tabela I). Na tabela III usou-se esta unidade.

Após a preparação desta nota foram publicados dois outros artigos^{15, 16} sobre o mesmo assunto. O primeiro¹⁵ engloba uma discussão mais pormenorizada de certos aspectos da matéria incluindo, por exemplo, pormenores de cálculos de grandezas magnéticas a partir dos valores medidos experimentalmente. No entanto, o assunto é encarado aqui sob um ponto de vista mais pragmático (em oposição à orientação didáctica seguido nos mesmos^{15, 16}) pelo que ainda se julga oportuna a publicação desta nota.

Tabela I

Equações e unidades em Magnetoquímica (1)

Grandeza	Equações na forma electromagnética não racionalizada/Unidades no sistema CGS electromagnético	Equações na forma racionalizada/Unidades no SI
1. Relação entre a indução magnética, \underline{B} , e a intensidade de magnetização, \underline{I} :	$\underline{B} = \underline{H} + 4\pi \underline{I}$	$\underline{B} = \mu_0(\underline{H} + \underline{I})$
\underline{B}	gauss, G	tesla, T (kg s ⁻² A ⁻¹)
\underline{H}	oersted, Oe	ampere/metro, A m ⁻¹
\underline{I}	G	A m ⁻¹
μ_0	1 (adimensional)	$4\pi \times 10^{-7}$ henry/metro, H m ⁻¹
2. Relação entre permeabilidade magnética, $\mu = B/H$, e susceptibilidade magnética, $\kappa = I/H$ (2)	$\mu = 1 + 4\pi \kappa$	$\mu = \mu_0 (1 + \kappa)$
μ	adimensional	H m ⁻¹
κ	adimensional	adimensional
3. Relação entre a permeabilidade magnética relativa, $\mu_r = \mu/\mu_0$, e susceptibilidades magnética, κ	$\mu_r = \mu = 1 + 4\pi \kappa$	$\mu_r = 1 + \kappa$
μ_r	adimensional	adimensional
4. Definição de susceptibilidade magnética específica	$\chi_m = \kappa/\rho$	$\chi_m = \kappa/\rho$
χ_m	cm ³ g ⁻¹	m ³ kg ⁻¹
5. Definição de susceptibilidade magnética molar	$\chi_M = \chi_m \times M = \kappa M/\rho$	$\chi_M = 10^{-3} \chi_m \times M = 10^{-3} \kappa M/\rho$ (3)
χ_M	cm ³ mol ⁻¹ (4)	m ³ mol ⁻¹
M	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹
6. Definição de momento magnético, μ_{ef} (equação de Langevin-Debye)	$\mu_{ef} = (3k/N)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$	$\mu_{ef} = (3k/N\mu_0)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$
N	mol ⁻¹	mol ⁻¹
k	erg K ⁻¹	joule/kelvin, J K ⁻¹
T	K	K
μ_{ef}	erg G ⁻¹	A m ²
7. Momento magnético em magnetões de Bohr (M.B.)	$\mu_{ef}/\beta = (3k/N\beta^2)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$	$\mu_{ef}/\beta = (3k/N\mu_0\beta^2)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$
β , M. B.	$0,92732 \times 10^{-20}$ erg G ⁻¹	$0,92732 \times 10^{-23}$ A m ²
μ_{ef}/β	adimensional	adimensional
	$(3k/N\beta^2)^{1/2} = 2,828$	$(3k/N\mu_0\beta^2)^{1/2} = 797,8$

(1) N, constante de Avogadro. k, constante de Boltzmann.

(2) As relações que se seguem referem-se a substâncias isotrópicas.

(3) O aparecimento do factor 10^{-3} nesta expressão resulta de a unidade de quantidade de substância, no SI, a mole, ser baseada em 12 g, e não 12 kg, de ¹²C (ver a discussão na ref.³, p. 15).

(4) Há uma tendência geral para omitir o nome desta unidade e indicar apenas que o sistema usado é o CGS.

Tabela II

Factores para conversão de valores de grandezas magnéticas no sistema CGS electromagnético para valores no SI

Grandeza	Factor de conversão
Susceptibilidade magnética	4π
Susceptibilidade magnética específica	$4\pi \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Susceptibilidade magnética molar	$4\pi \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Momento magnético	$10^{-3} \text{ A m}^2 / \text{erg gauss}^{-1}$
Momento magnético em M.B.	1

Tabela III

Valores de susceptibilidades magnéticas específicas de calibrantes no SI

Calibrante	$\chi_m(293 \text{ K})$ $\text{mm}^3 \text{ kg}^{-1}$	$\eta^{(1)}$ K	Ref.
HgCo(NCS) ₄	206,6 ($\pm 0,5\%$)	10 (90-300 K)	9
Ni(en ₃)S ₂ O ₃	136,0 ($\pm 1\%$)	-43 (274-323 K)	10
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	406	1 (?)	11,6
CuSO ₄ .5H ₂ O	76,03 ($\pm 1,5\%$)	0,7 (90-300 K)	12

(¹) Da lei de Curie-Weiss, $\chi_m = \text{Const}/(T + \eta)$; os intervalos de temperatura dados são os que foram usados experimentalmente.

Tabela IV

Constantes de Pascal e correcções constitutivas (¹). Correcções diamagnéticas para iões e ligandos.

Constantes de Pascal				Correcções constitutivas	
$\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$				$\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$	
H	-0,036	F	-0,079	C = C	0,069
C	-0,075	Cl	-0,252	C \equiv C	0,010
C (anel)	-0,072	Br	-0,384	C = N	0,103
N	-0,070	I	-0,560	C \equiv N	0,010
N (anel)	-0,058	S	-0,189	N = N	0,022
N (amida)	-0,019	Se	-0,289	N = O	0,021
N (imida)	-0,026	P	-0,331	C = C - C = C	0,133
O (éter, álcool)	-0,058	As (V)	-0,540		
O (cetona)	+0,022	As (III)	-0,262		
O ₂ (carboxilato)	-0,042	Si	-0,251		

(¹) A correcção diamagnética para uma molécula é $-\Sigma(\text{constantes de Pascal}) - \Sigma(\text{correcções constitutivas})$

Tabela IV (continuação)

Correcções diamagnéticas para iões e ligandos/mm ³ mol ⁻¹							
Catiões		Aniões		Ligandos			
Li ⁺	0,01	F ⁻	0,11	BF ₄ ⁻	0,47	H ₂ O	0,16
Na ⁺	0,09	Cl ⁻	0,29	BeF ₄ ⁻	0,47	NH ₃	0,23
K ⁺	0,19	Br ⁻	0,44	NO ₂ ⁻	0,13	CO	0,13
Rb ⁺	0,29	I ⁻	0,64	NO ₃ ⁻	0,24	Formato	0,21
Cs ⁺	0,44	CN ⁻	0,16	PtCl ₆ ²⁻	1,86	Acetato	0,38
NH ₄ ⁺	0,16	NCS ⁻	0,39	SO ₄ ²⁻	0,50	Glicinato	0,47
Mg ²⁺	0,06	ClO ₃ ⁻	0,38	C ₂ O ₄ ²⁻	0,31	Malonato	0,57
Ca ²⁺	0,13	ClO ₄ ⁻	0,40	CO ₃ ²⁻	0,35	Ureia	0,43
Ba ²⁺	0,30	BrO ₃ ⁻	0,49	OH ⁻	0,15	Tioureia	0,53
Zn ²⁺	0,19	IO ₃ ⁻	0,64	O ²⁻	0,09	Etilenodiamina	0,58
Hg ²⁺	0,50	IO ₄ ⁻	0,65			Propilenodiamina	0,73
Ag ⁺	0,35					Piridina	0,62
Tl ⁺	0,45					2,2'-dipiridil	1,32
M ²⁺ (1)	0,16					1,10-fenantrolina	2,44
						Acetilacetato	0,69

(1) Catiões da primeira série de transição.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo; e ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Departamento de Química do Imperial College, a hospitalidade recebida no seu laboratório.

BIBLIOGRAFIA

- The Chemical Society, Notice to Authors N.º 5/1969, *J. Chem. Soc.* (1969).
- Mullin, J. W., *Chem. Eng.* 176 (1967).
- McGlashan, M. L., «Physico-Chemical Quantities and Units», The Royal Institute of Chemistry, London, 1968.
- Figgis, B. N. e Lewis, J., «The Magnetochemistry of Complex Compounds», in «Modern Coordination Chemistry», ed. Lewis, J. e Wilkins, R. G., Interscience, New York, 1960, p. 400.
- Figgis, B. N. e Lewis, J., *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
- Figgis, B. N. e Lewis, J., *Techn. Inorg. Chem.*, **4**, 137 (1964).
- Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, New York, 1968.
- Page, C. H., *Am. J. Phys.*, **38**, 421 (1970).
- Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 4190 (1958).
Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 338 (1959).
- Curtis, N. F., *J. Chem. Soc.*, 3147 (1961).
- Selwood, P. W., «Magnetochemistry», Interscience, New York, 1956, p. 26.
- Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 331 (1959).
- Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **19**, 5 (1910).
Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **25**, 289 (1912).
Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **29**, 218 (1913).
- Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», University of London, 1971.
- G. Pass e H. Sutcliffe, *J. Chem. Ed.*, **48**, 181 (1971).
- N. H. Davies, *Chem. Brit.*, **7**, 331 (1971).

A. A. S. C. MACHADO (1)

Chemistry Department
Imperial College of Science and Technology
Londres S. W. 7

(1) Ausente, como bolsheiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, Portugal.



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 KH₃ e 2 MH₃ em misturas de gases poliatômicos: CH₄-H₂, CH₃Cl-Ar, CH₃Cl-He, C₂H₄-H₂, C₂H₄-He e C₂H₆-C₂H₄. Na parte I, já publicada, descreveu-se o aparelho de medida construído para estas medições. Na parte II, também já publicada, apresentou-se um tratamento teórico da dispersão de ultra-sons em misturas de gases poliatômicos. Referem-se, agora, os resultados experimentais obtidos no domínio de temperaturas de 0°C a 300°C e de pressões de 100 Torr a 760 Torr. Os valores das velocidades de propagação dos ultra-sons nas misturas gasosas, utilizadas, considerados em função de quociente da frequência pela pressão, permitem calcular os tempos de relaxação e os parâmetros dos potenciais das forças intermoleculares. O acordo entre a teoria apresentada na parte II e a experiência é bastante bom.

Por conveniência de paginação este trabalho não vai publicado integralmente neste número da Revista, tendo sido publicadas já as duas primeiras partes nos números 3 e 4 do volume 12, respectivamente nas páginas 164 e 219. Para facilidade de consulta a lista de bibliografia foi publicada no número 3 do volume 12, página 181.

11 — COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM A TEORIA

Na expressão (9.78) verificamos que a probabilidade de transição dum estado de vibração para outro devido a um choque é dependente do parâmetro a , que mede a inclinação do ramo repulsivo do potencial das forças intermoleculares.

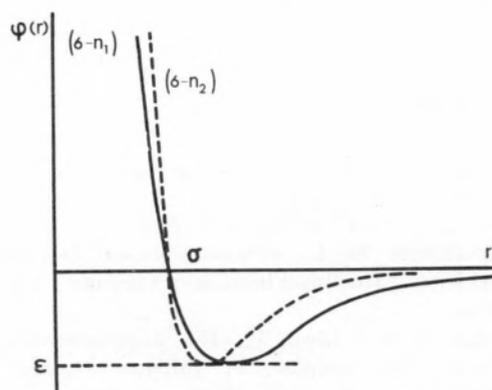


Fig. 11.1 — O potencial das forças intermoleculares de Lennard-Jones para dois valores do expoente n referente ao ramo repulsivo (eq. 11.2).

(1) Por lapso foi indicado num dos números anteriores outro local de trabalho.

Nós adoptamos o potencial de LENNARD-JONES (6-12)

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (12.1)$$

porque as constantes ε e σ respectivas existem tabeladas para as moléculas que nos interessam. A constante ε representa o valor mínimo da energia potencial entre duas moléculas e pode ser calculada em função da energia interna do cristal correspondente às moléculas consideradas, a zero graus Kelvin. Do mesmo modo, σ é a distância entre duas moléculas para a qual a energia potencial toma o mesmo valor que para uma distância infinita entre as moléculas. σ também pode ser relacionado com a energia interna e as propriedades elásticas do cristal.

É essencial para o estudo das forças intermoleculares admitir a existência de um ramo atractivo e outro repulsivo, pois só deste modo existe um mínimo que explica as forças de coesão em cristais de van der Waals e outras propriedades.

No estudo de fenómenos de transporte e do coeficiente de virial, é, no entanto, possível chegar a uma satisfatória concordância entre a teoria e os resultados experimentais, mesmo que se admita só a existência dum ramo repulsivo, se substituam as moléculas por esferas elásticas ou se adopte um potencial em poço quadrado, desde que os parâmetros de cada potencial sejam convenientemente escolhidos.

Tem, evidentemente, muito mais interesse usar um potencial que explique ao mesmo tempo todos os fenómenos e cujos parâmetros possam ser calculados de modo a permitirem uma concordância entre a teoria e a experiência.

No potencial de Lennard-Jones, como vimos, o expoente 6 do ramo atractivo é exigido pelo cálculo das forças de van der Waals entre moléculas neutras; as constantes ε e σ são determinadas pelas propriedades do cristal ao zero absoluto. Só o expoente 12 do ramo repulsivo foi introduzido arbitrariamente, sabendo-se só que as forças de repulsão seriam necessariamente muito mais fortes que as atractivas, e, portanto, o potencial correspondente deveria ter um gradiente elevado.

O estudo experimental do ramo repulsivo só pode ser feito através de fenómenos em que as moléculas choquem fortemente umas com as outras. Um dos métodos teoricamente possíveis é o estudo das interferências de raios moleculares, em que se leva um feixe monocromático e paralelo de moléculas a chocar com outras que funcionam como alvo (2). Outro método é utilizar moléculas cuja energia e momento possuam a distribuição de Maxwell e integrar o resultado que se obteria para um choque entre um par de moléculas sobre a distribuição estatística.

Este último método é precisamente o que nós usamos no cálculo das probabilidades de transição em choques inelásticos. Os choques só são inelásticos se as moléculas colidirem com energia elevada, o que nos interessa muito para o estudo do ramo repulsivo.

Parece-nos, pois, interessante fazer uma estimativa do expoente de r no ramo repulsivo dum potencial com a forma do de Lennard-Jones usando os resultados da dispersão de ultra-sons em gases.

Consideremos um potencial da forma:

$$V(r) = f(n) \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11.2)$$

Pretendemos determinar a função $f(n)$ de modo a que o mínimo de $V(r)$ seja $-\varepsilon$ (fig. 11.1). Dada a forma da função, verifica-se sempre:

$$V(\sigma) = 0 \quad (11.3)$$

A derivada de $V(r)$

$$\frac{dV}{dr} = f(n) \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \left(\frac{-n}{r} \right) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \left(\frac{-6}{r} \right) \right] \quad (11.4)$$

anula-se quando

$$\ln r_m = \frac{1}{n-6} \ln \left(\frac{n}{6} \sigma^{n-6} \right) \quad (11.5)$$

Designamos por r_m o valor de r para o qual (11.4) é nulo.

Vamos impor a condição de o valor mínimo da energia potencial ser $-\varepsilon$:

$$V(r_m) = f(n) \left[\left(\frac{\sigma}{r_m} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_m} \right)^6 \right] = -\varepsilon \quad (11.6)$$

donde se conclui:

$$f(n) = \varepsilon \left[- \left(\frac{\sigma}{r_m} \right)^n + \left(\frac{\sigma}{r_m} \right)^6 \right]^{-1} \quad (11.7)$$

Nas figs. 11.2.1-11.6.1 representamos curvas para a velocidade do som em função do quociente (frequência/pressão) para diferentes valores do expoente n em (11.2).

O cálculo do parâmetro a usado na função exponencial (9.3), que define as probabilidades de transição (9.78) foi obtido para o potencial de Lennard-Jones (6-12) de acordo com as expressões (9.85) e (9.87).

Para determinar o parâmetro a para o potencial de Lennard-Jones (6- n), indicado na equação (11.2), usamos expressões análogas a (9.85) e (9.87), obtidas igualando no ponto de abscissa r_c o potencial de Lennard-Jones (6- n) e o exponencial, assim como as respectivas derivadas, ou no método B, igualando nos pontos de abscissa r_c e σ os dois potenciais referidos.

O valor r_c é determinado, tal como no capítulo 9, pela distância de maior aproximação das duas moléculas num choque central com a energia óptima para um choque inelástico, considerando o potencial (11.2)

Os valores do 2.º coeficiente de virial e do integral de colisão $\Omega^{(2,2)}$ foram, evidentemente, sempre determinados usando o potencial de Lennard-Jones (6-12), mesmo quando a foi calculado usando outros potenciais de Lennard-Jones. Este procedimento pareceu-nos mais lógico, pois as constantes ε e σ que usamos foram obtidas para o potencial (6-12) a partir dos valores experimentais do coeficiente de virial e dos fenómenos de transporte relacionados com $\Omega^{(2,2)}$.

Na tabela 11.1 indicamos os parâmetros do potencial de Lennard-Jones (6-12) ou de Stockmeyer que usamos nos capítulos seguintes.

A difusão de feixes moleculares ainda não permite a determinação do ramo repulsivo das forças intermoleculares, por isso não podemos usar neste trabalho conhecimentos obtidos por este processo.

Poderia pôr-se a questão da validade das fórmulas (7.1.12) e (7.1.13) para o ramo repulsivo das forças intermoleculares, pois estas duas equações só foram estabelecidas para o ramo atrac-

tivo, como referimos no capítulo 7.1. A discordância entre resultados experimentais e teoria, que obtivemos para misturas em que uma das componentes é o hidrogénio ou o hélio e a outra um gás poliatómico, poderia talvez ser explicada pela não validade de (7.1.12 e 13) no caso de as duas moléculas de cada mistura possuírem constantes dos potenciais de Lennard-Jones muito diferentes.

Tabela 11.1

Massas moleculares e parâmetros do potencial das forças intermoleculares

M	ε/k (°K)	σ (Å)	μ (Debye)	Bibliografia	
CH ₄	16	137	3,822	0	(45)
CH ₃ Cl	50,5	414	3,94	1,87	(43)
C ₂ H ₄	28	205	4,232	0	(46)
C ₂ H ₆	30	230	4,418	0	(46)
H ₂	2	38	2,915	0	(47)
He	4	10,2	2,576	0	(44)
Ar	39,9	124	3,418	0	(44)

No entanto, parece-nos ser mais lógico aceitar a validade de (7.1.12 e 13) também nas misturas de H₂ e He indicadas, pois Hirschfelder (ref. 14, p. 579) mostra que o coeficiente de difusão nas misturas Ar-He, Ar-H₂, N₂-H₂, H₂-O₂, H₂-CO, H₂-CO₂, H₂-N₂O, H₂-SF₂, H₂-CH₄, H₂-C₂H₄, H₂-C₂H₆ é dado satisfatoriamente quando se usam as leis de combinação referidas para as forças intermoleculares. O desvio entre a teoria e a experiência obtido por Hirschfelder para as misturas indicadas é tão grande como o obtido para misturas de dois gases de massas moleculares e constantes das forças intermoleculares análogas, como N₂-O₂ e N₂-CO₂, por exemplo.

O coeficiente de difusão é particularmente interessante para estudar a validade de (7.1.12 e 13), pois só depende das forças intermoleculares 1-2 e não 1-1 e 2-2.

Neste trabalho não podemos, no entanto, decidir a validade de (7.1.12 e 13) para o ramo repulsivo, visto ser sempre possível encontrar um expoente n para o potencial (6- n) que dá um acordo satisfatório com a experiência. É necessário determinar n por um outro método experimental independente.

11.1 — Sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2$

Não fizemos determinações experimentais relativas a esta mistura, visto já terem sido feitas anteriormente por EUCKEN & AYBAR (10)

Estes autores mediram a velocidade do som em função do quociente (frequência/pressão) e calcularam o tempo de relaxação que se deveria usar na equação (8.9) para obter concordância com os pontos experimentais. Só este tempo de relaxação foi publicado, e não os valores da velocidade.

Pelo facto de o metano possuir várias frequências, seria, em princípio, de admitir a hipótese de existir uma certa diferença entre a curva teórica dada pela teoria esquematizada no capítulo 10 e a equação (8.9). Por isso nós calculamos a curva de acordo com o capítulo 10, e depois para vários pontos desta curva determinamos o tempo de relaxação que se deveria usar em (8.9), de modo a obter-se o mesmo valor para a velocidade do som. A cada valor da velocidade corresponde um tempo de relaxação segundo (8.9).

Tabela 11.1.1

Velocidade de propagação e tempo de relaxação em função do quociente (frequência/pressão)

$(V/p) \cdot 10^3$ Hz/atm	$V \cdot 10^4$ cm seg ⁻¹	$\tau \cdot 10^{-5}$ seg
5,00	4,513	1,151
6,25	4,515	1,151
7,69	4,518	1,151
10,0	4,523	1,150
12,5	4,529	1,150
15,6	4,534	1,148
20,0	4,540	1,146
25,0	4,545	1,143
33,3	4,550	1,137
41,7	4,553	1,129
50,0	4,555	1,119
62,5	4,556	1,102
76,9	4,557	1,080

Os valores da velocidade de propagação do ultra-som foram calculados segundo o capítulo 10 e os tempos de relaxação correspondentes a esta velocidade segundo (8.9), para o gás CH_4 a 300°K e 10kHz , usando o potencial de Lennard-Jones (6-12) e supondo o 2.º coeficiente de virial nulo.

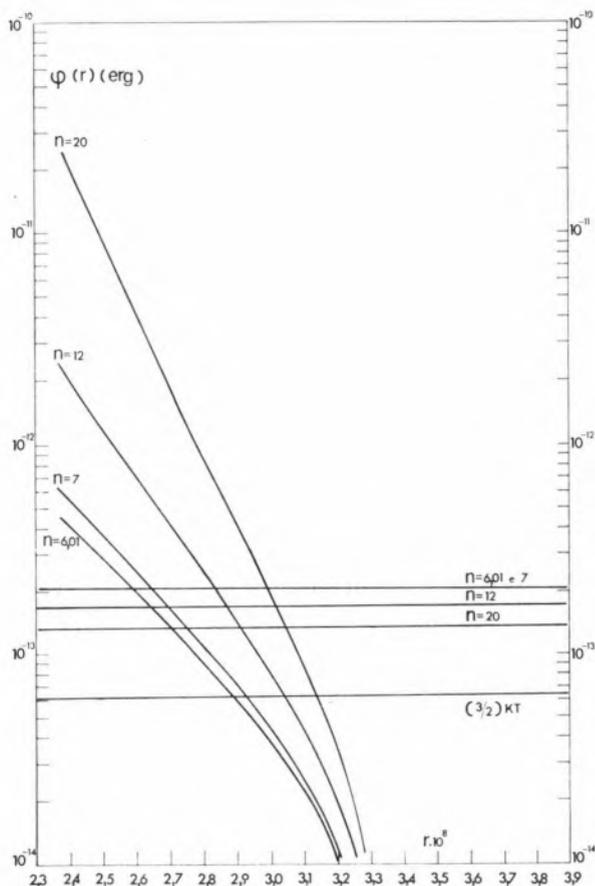


Fig. 11.1.1 — Potencial de Lennard-Jones (6-n) com $\epsilon_{12}/k = 72,1^\circ\text{K}$ e $\sigma_{12} = 3,37\text{Å}$ ($\text{CH}_4 - \text{H}_2$)

Indicamos na tabela 11.1.1 os valores da velocidade do som V calculados segundo o capítulo 10 em função do quociente ν/p e na coluna da direita os tempos de relaxação que se devem usar em (8.9) para obter o mesmo valor para a velocidade. Os valores de ambas as colunas da direita referem-se ao gás considerado ideal.

Vemos que estes tempos de relaxação não são constantes, o que mostra ser necessário considerar um mecanismo mais complexo para relaxação do que o dado pela equação (8.9).

Podemos, no entanto, comparar os resultados de Eucken com a teoria exposta neste trabalho se tomarmos como valor do tempo de relaxação equivalente à curva calculada segundo o capítulo 10, o valor de τ correspondente ao ponto médio do degrau da curva de dispersão.

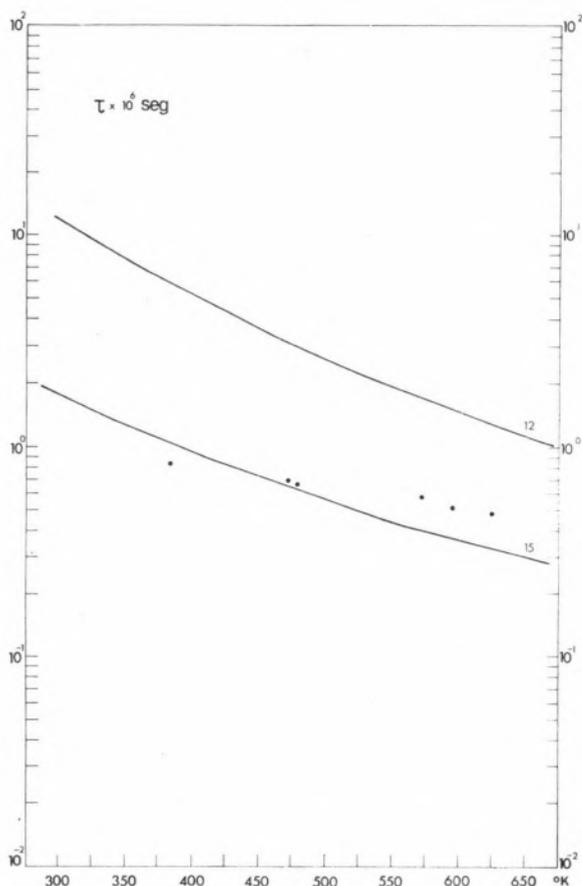


Fig. 11.1.2 — Tempo de relaxação em função da temperatura para o metano.

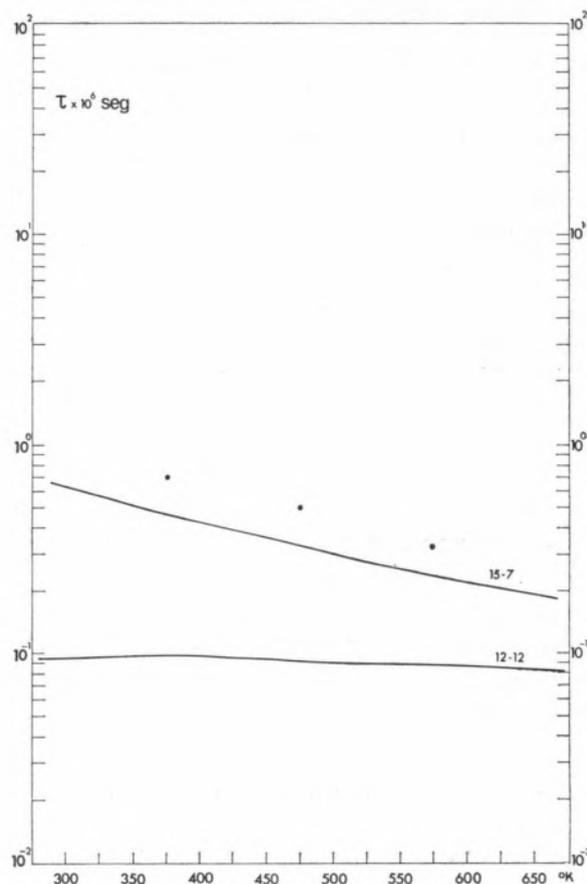


Fig. 11.1.3 — Tempo de relaxação em função da temperatura para a mistura CH_4-H_2 , com 7,3% H_2 .

Uma parte dos valores experimentais obtidos por Eucken referem-se a medidas de absorção, e não de dispersão do som (tabela 11.1.2). É fácil mostrar (5) que o valor de ν/p correspondente ao máximo da absorção corresponde também ao ponto médio do degrau da curva de dispersão.

Na tabela 11.1.3 indicamos alguns dos parâmetros relativos ao metano, usados no cálculo da curva de dispersão. Vemos, por exemplo, que certas probabilidades de transição com variação simultânea de dois números quânticos são maiores do que algumas probabilidades referentes a transições com variação de um único número quântico:

$$P_{01}^{10}(1,2) > P^{10}(1)$$

Isto mostra o interesse de aplicar a teoria do capítulo 8 em lugar de teorias mais simples, usadas em trabalhos anteriores, em que só se consideravam choques com alteração de um único número quântico.

É também interessante notar que o calor específico efectivo

$$C_{p,ef} = C_{p1} + iC_{p2}$$

tem um ângulo de fase negativo, visto $C_{p2} < 0$ e $C_{p1} > 0$. O calor específico efectivo é a derivada da energia das moléculas em relação à temperatura dos graus de liberdade de translação. A entalpia (ou energia interna) do elemento de volume do gás tem um atraso de fase em relação à pressão, e, portanto, à temperatura dos graus de liberdade da translação, o que implica, de facto, um ângulo de fase negativo para a derivada referida.

Notemos também que a energia mais eficaz para o choque, E_1 , é aproximadamente o dobro da energia térmica da translação (3/2) kT.

Será, portanto, de admitir que o expoente n a usar no ramo repulsivo do potencial de Lennard-Jones

seja diferente, segundo se calcula este expoente a partir de fenómenos de transporte ou coeficiente de virial, em que é a parte inferior da curva na vizinhança da energia térmica importante, ou se calcula o expoente a partir dum estudo do mecanismo dos choques inelásticos, em que é decisiva a parte superior da curva, correspondente a energias na vizinhança de E_1 , a energia mais eficaz para o choque.

Na fig. 11.1.1 representamos o potencial de LENNARD-JONES (6-n) para diferentes valores do expoente n. Só foi considerada a parte da curva correspondente a valores da energia na vizinhança da energia térmica (3/2) kT, sendo $T = 300^\circ\text{K}$.

As rectas horizontais indicam o valor da energia térmica e da energia mais eficaz para um choque inelástico calculada segundo (9.85), (9.87), (9.80) e (9.82) para os parâmetros n indicados. Verificamos na figura que uma mudança de $n=7$ para $n=6,01$ não altera muito o potencial, devido à condição imposta de o mínimo ser ϵ e de a abcissa correspondente à energia potencial nula ser σ .

O ponto de encontro de $\varphi(r)$ com a horizontal correspondente ao mesmo parâmetro n dá-nos a distância de maior aproximação referente a um cho-

que central. Assim, no caso de um choque entre uma molécula de metano e outra de hidrogénio, a distância mínima de aproximação correspondente ao parâmetro $n=7$ é 2,64 Å. A distância entre os centros de gravidade dos átomos C e H no metano é de 1,095 Å, e entre os dois átomos de hidrogénio na molécula H_2 é de 0,74 Å.

Se atribuirmos ao átomo H um raio de 0,37 Å e ao átomo C um raio igual a metade da distância C-C no etano, que é 1,544 Å, então resulta, como ordem de grandeza, que uma molécula de H_2 se pode aproximar duma molécula CH_4 até uma distância entre os centros de gravidade

$$d = (1,095 + 0,37) + 0,74 = 2,205 \text{ \AA}$$

Se os átomos forem considerados esferas rígidas com os raios indicados, as moléculas não se tocarão, se a distância entre elas for superior a d. Portanto, a distância de maior aproximação 2,64 Å obtida com o potencial de LENNARD-JONES (6-7) é aceitável.

Queremos ainda chamar a atenção para o facto de o potencial $\varphi(r)$ ser aproximadamente uma recta em papel semilogarítmico, para valores da energia superiores à energia térmica correspondente a 300°K , indicada na fig. 11.1.1. Isto significa que é uma boa aproximação substituir o potencial de Lennard-Jones por um potencial exponencial da forma (9.3), no domínio de energias considerado.

Quando a temperatura aumenta, torna-se maior a diferença entre as diversas curvas $\varphi(r)$. Como consequência, observa-se para temperaturas mais elevadas uma maior influência do valor tomado para o parâmetro n sobre a forma da curva de dispersão.

Usando os dados experimentais para o gás puro CH_4 , é possível (fig. 11.1.2) determinar qual o parâmetro n que dá uma melhor concordância com a teoria. Embora a curva referente a $n=15$ seja muito melhor do que a curva para $n=12$, a dependência da temperatura ainda não é correctamente dada pela teoria. Isso pode ser devido ao facto de a forma do ramo repulsivo do potencial das forças intermoleculares usado não ser suficientemente bem representado por um termo da forma αr^{-n} , mas precisar de vários termos deste tipo

$$\sum_i \alpha_i r^{-n_i}$$

Tabela 11.1.2

Valores experimentais do tempo de relaxação segundo Eucken & Aybar (10)

Temperatura $^\circ\text{K}$	Tempo de relaxação $\tau \cdot 10^6$ seg
100 % CH_4	
382	0,84
473	0,67
477	0,65 (*)
573	0,576 (*)
595	0,514
626	0,49
92,7 % CH_4 , 7,3 % H_2	
374	0,71
472	0,5
575	0,32

* valor obtido por medidas de dispersão. Todos os outros valores foram obtidos por medidas de absorção.

Vamos limitar-nos ao potencial de Lennard-Jones, para não complicar a discussão inútilmente. A inutilidade da discussão resultaria do facto de pretendermos neste trabalho estudar a validade de um modelo para o fenómeno da relaxação da energia de vibração e, ao mesmo tempo, calcular as forças intermoleculares que, segundo este modelo, dão a melhor concordância com a experiência. Depois de entre os vários potenciais de Lennard-Jones termos encontrado um parâmetro n que nos serve, então tem sentido comparar a forma deste potencial com um outro, obtido a partir de estudos de difusão com raios moleculares ou outro processo.

Só depois de provar a validade do modelo usando potenciais que diferem pouco dos conhecidos tem interesse usar o modelo para calcular potenciais novos.

Tabela 11.1.3

Parâmetros usados no cálculo da curva de dispersão

	300°K	650°K		300°K	650°K
$P^{10}(1)$	$1,814.10^{-5}$	$3,692.10^{-4}$	$P_{01}^{20}(2,3)$	$1,853.10^{-5}$	$3,765.10^{-5}$
$P^{10}(2)$	$3,097.10^{-6}$	$8,190.10^{-5}$	$P_{01}^{20}(3,2)$	$3,562.17^{-10}$	$5,571.10^{-15}$
$P^{10}(3)$	$3,410.10^{-10}$	$2,818.10^{-8}$	$P_{01}^{20}(4,2)$	$7,043.10^{-18}$	$1,192.10^{-15}$
$P^{10}(4)$	$1,394.10^{-10}$	$1,228.10^{-8}$	$P_{01}^{20}(1,4)$	$3,459.10^{-7}$	$4,274.10^{-6}$
$P_{01}^{10}(1,2)$	$7,761.10^{-4}$	$3,794.10^{-3}$	$P_{01}^{20}(2,4)$	$1,260.10^{-5}$	$1,565.10^{-5}$
$P_{01}^{10}(2,1)$	$2,316.10^{-3}$	$6,285.10^{-3}$	$P_{01}^{20}(3,4)$	$2,754.10^{-14}$	$2,015.10^{-12}$
$P_{01}^{10}(3,1)$	$2,438.10^{-8}$	$6,794.10^{-7}$	$P_{01}^{20}(4,3)$	$3,593.10^{-15}$	$3,187.10^{-13}$
$P_{01}^{10}(4,1)$	$8,763.10^{-9}$	$2,717.10^{-7}$	C_1 (erg °K ⁻¹ mole ⁻¹)	$1,870.10^7$	$1,298.10^8$
$P_{01}^{10}(1,3)$	$1,085.10^{-11}$	$1,929.10^{-8}$	C_2	$5,749.10^6$	$6,880.10^7$
$P_{01}^{10}(2,3)$	$1,342.10^{-10}$	$1,029.10^{-7}$	C_3	$1,378.10^4$	$5,474.10^6$
$P_{01}^{10}(3,2)$	$1,010.10^{-7}$	$2,187.10^{-6}$	C_4	$2,692.10^4$	$1,398.10^7$
$P_{01}^{10}(4,2)$	$3,518.10^{-8}$	$8,575.10^{-7}$	C_{p1}	$3,496.10^8$	$5,496.10^8$
$P_{01}^{10}(1,4)$	$2,369.10^{-12}$	$6,128.10^{-9}$	C_{p2}	$-1,154.10^7$	$-1,544.10^7$
$P_{01}^{10}(2,4)$	$2,839.10^{-11}$	$3,204.10^{-8}$	a_{11} (cm)	$2,076.10^{-9}$	$2,104.10^9$
$P_{01}^{10}(3,4)$	$4,896.10^{-4}$	$1,091.10^{-3}$	Z_{1-1} (seg ⁻¹)	$5,710.10^9$	$3,181.10^9$
$P_{01}^{10}(4,3)$	$8,063.10^{-4}$	$1,374.10^{-3}$	E_i (erg)	$1,719.10^{-13}$	$2,903.10^{-13}$
$P_{02}^{10}(1,2)$	$3,782.10^{-14}$	$1,134.10^{-10}$	r_c (cm)	$3,264.10^8$	$3,153.10^{-8}$
$P_{02}^{10}(2,1)$	$1,738.10^{-10}$	$4,029.10^{-8}$	(3/2) kT (erg)	$6,212.10^{-14}$	$1,346.10^{-13}$

Estes valores foram calculados segundo o capítulo 10, para o CH₄ a 1 atm, 10 kHz e para um potencial de LENNARD-JONES (6-12)

Na fig. 11.1.3 mostramos que as leis de combinação (7.1.12) e (7.1.13) para obter um potencial de Lennard-Jones (6-12) para forças entre moléculas CH_4 e H_2 a partir dos potenciais de Lennard-Jones também (6-12) entre as moléculas CH_4 - CH_4 e H_2 - H_2 não dá resultados conformes com a experiência.

Na figura, os dois números 12-12 indicam o parâmetro n para o potencial de LENNARD-JONES (6- n) entre moléculas CH_4 e o parâmetro n para o potencial (6- n) entre moléculas CH_4 e H_2 , respectivamente.

Entre as moléculas CH_4 - CH_4 sabemos já, da fig. 11.1.2 que o parâmetro $n=15$ é o mais correcto; por isso variamos o parâmetro n referente às forças entre CH_4 - H_2 de modo a chegar à melhor concordância com a experiência. Como não interessa fazer n menor que 7, como concluímos da fig. 11.1.1, fixamos a curva (15-17) como a «melhor».

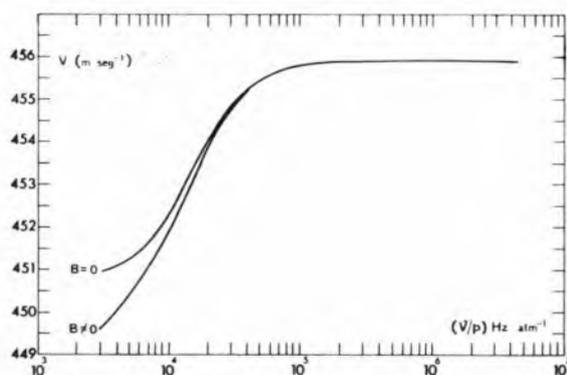


Fig. 11.1.4 — Curva de dispersão para o CH_4 , a 300°K e com $\nu=10^4\text{Hz}$.

Este resultado mostra-nos que as moléculas CH_4 e H_2 se aproximam mais durante um choque central do que seria de esperar, de acordo com as expressões (7.1.12) e (7.1.13). Isto é plausível, visto a molécula do metano ser tetraédrica e, portanto, a pequena molécula de hidrogénio poder facilmente aproximar-se, principalmente nas direcções correspondentes ao ponto médio de cada face do tetraedro.

As curvas das figs. 11.1.2 e 11.1.3 foram calculadas supondo que o segundo coeficiente de virial é nulo, pois os valores experimentais foram por Eucken corrigidos, de modo a corresponderem a um gás ideal.

A correcção feita por Eucken consiste em admitir que a velocidade do som num gás ideal V_{ideal}

e no gás real correspondente V_{real} estão relacionadas pela expressão

$$V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} \left(1 + \frac{Sp}{RT} \right)$$

em que p é a pressão e

$$S = B + \frac{TR}{C_v} \frac{dB}{dT} + \frac{R^2 T^2}{2C_v C_p} \frac{d^2 B}{dT^2} \quad (11.1.1)$$

C_v e C_p são os valores estáticos dos calores específicos a volume e a pressão constante, respectivamente (5).

Nós não usamos a equação (11.1.1) no nosso trabalho, visto nos interessarmos pela forma da curva de dispersão e pela possibilidade de admitir a existência de vários tempos de relaxação para as diversas frequências. Ora o valor efectivo do calor específico C_v depende da frequência e pode oscilar entre $3R$ para frequências elevadas e $5R$ para frequências baixas e para uma molécula poliatómica com o calor específico de vibração $2R$.

Portanto, a correcção (11.1.1) deveria ser diferente para valores da velocidade do som correspondentes a diversos valores de C_v . O facto de não se considerar esta dependência e de se fazerem também várias aproximações na dedução de (11.1.1) leva a um erro da ordem de 0,3 % no valor da velocidade do som. Como nos interessamos pelo degrau de dispersão correspondente a uma variação da velocidade do som de 3 %, o erro introduzido pela fórmula (11.1.1) é de 10 %, o que nos parece excessivamente grande, tanto mais que em condições favoráveis é possível medir a velocidade do som com uma precisão de 0,1 %.

Na dedução da fórmula (6.24) introduzimos a não idealidade do gás numa forma que nos parece ser mais correcta, e, por isso, contra o que é habitual, preferimos comparar os valores não ideais experimentais e teóricos, para os gases que nós próprios medimos. Na fig. 11.1.4 mostramos a influência do coeficiente de virial B sobre a forma da curva de dispersão.

11.2 — Sistema CH_3Cl -Ar

Neste sistema chegamos a uma concordância entre a teoria e a experiência para um valor do expoente do ramo repulsivo da curva de Lennard-Jones igual a 22, tanto para as forças entre duas moléculas de CH_3Cl como entre uma molécula de

CH_3Cl e outra de árgon. A dependência da temperatura é também dada correctamente pelo expoente 22.

O cloreto de metilo interessou-nos por possuir um momento dipolar e ser de admitir que este tornasse maior a interacção entre as moléculas e, portanto, maior a probabilidade de transição dum estado de vibração para outro.

Vemos que o efeito do momento dipolar é satisfatoriamente descrito pelo potencial de Stockmeyer (eq. 7.1.3), com a condição de se usar para o potencial de Lennard-Jones equivalente (eq. 7.1.8 e 9) o expoente 22 no ramo repulsivo.

Os resultados experimentais encontram-se na tabela 11.2.1 e a sua comparação com as curvas teóricas nas figs. 11.2.1-9.

Nestas figuras indicamos junto de cada curva os valores de n no expoente do ramo repulsivo do potencial de Lennard-Jones. No caso de misturas, indicamos dois números, o primeiro refere-se ao expoente do ramo repulsivo correspondente às forças entre moléculas $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3\text{Cl}$ e o segundo número é o expoente relativo às forças entre moléculas CH_3Cl e Ar.

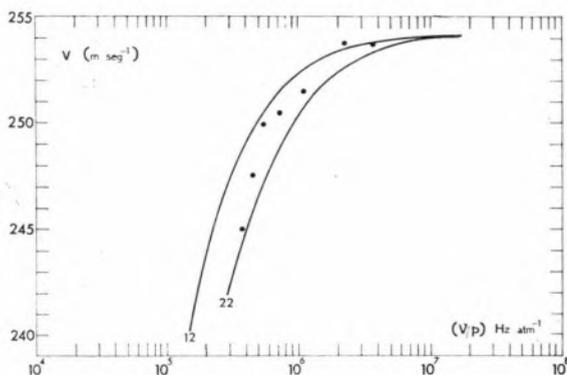


Fig. 12.2.1 — Curva de dispersão do CH_3Cl . $T=294,7^\circ\text{K}$; $\nu=293,2\text{kHz}$.

De acordo com a discussão feita anteriormente da fig. 11.1.1, verificamos para temperaturas elevadas uma maior disparidade entre as curvas de dispersão relativas aos parâmetros 12 e 22 do que para temperaturas menores. Isto mostra o interesse das medições a altas temperaturas na determinação das forças intermoleculares.

Não nos foi possível realizar medidas a temperaturas mais elevadas do que 150°C no caso do CH_3Cl , pois este gás corroía fortemente a célula de medida.

Tabela 12.2.1

Velocidade de propagação do som em função do quociente (ν/p) . Valores experimentais

$(\nu/p) \cdot 10^5$ Hz atm $^{-1}$	$V \cdot 10^4$ (cm seg $^{-1}$)
100 % CH_3Cl ,294,7°K , $\nu=293,2$ kHz	
3,71	2,450
4,47	2,475
5,56	2,500
7,30	2,504
11,1	2,515
22,3	2,538
37,1	2,537
95 % CH_3Cl ,5 % Ar ,294,7°K , $\nu=293,2$ kHz	
3,73	2,489
4,58	2,500
5,52	2,495
7,50	2,512
11,34	2,539
23,66	2,563
60,10	2,553
90 % CH_3Cl ,10 % Ar ,294,7°K , $\nu=293,2$ kHz	
3,71	2,514
4,44	2,513
5,67	2,523
7,80	2,539
11,52	2,568
23,66	2,568
63,54	2,581
100 % CH_3Cl ,370,5°K , $\nu=292,5$ kHz	
4,20	2,736
5,63	2,770
7,49	2,764
11,35	2,809
22,26	2,821
61,82	2,849

Tabela 11.2.1 (continuação)

$(\nu/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^4$ (cm seg ⁻¹)
95 % CH ₃ Cl , 5 % Ar , 370,5°K . $\nu=292,5$ kHz	
3,73	2,775
4,51	2,772
5,65	2,773
7,47	2,780
11,53	2,796
23,70	2,851
65,5	2,893

 90 % CH₃Cl , 10 % Ar , 370,5°K , 2952, kHz

3,73	2,782
4,51	2,810
5,65	2,820
7,57	2,849
11,59	2,889
24,5	2,904
67,4	2,874

 100 % CH₃Cl ; 417,3°K ; 292,8 kHz

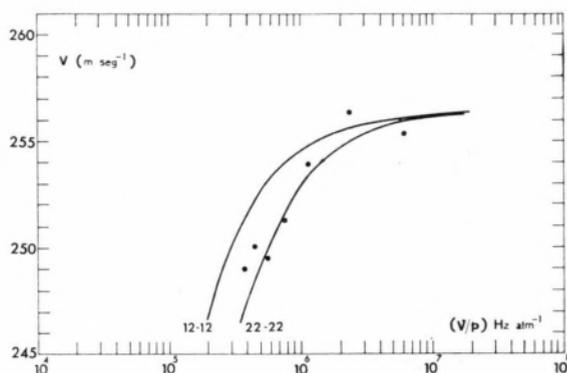
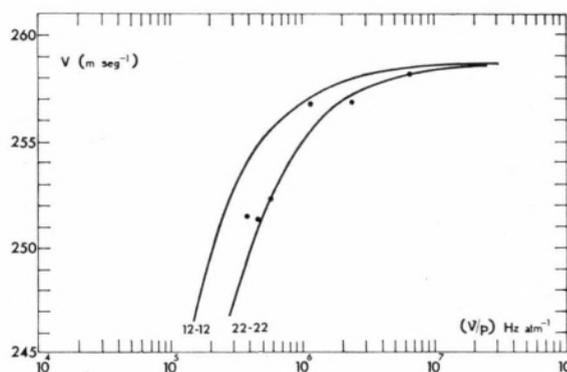
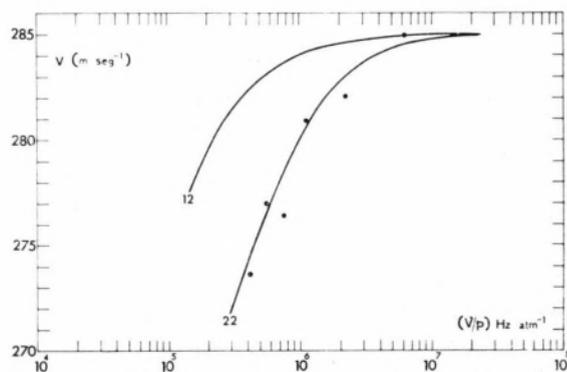
3,61	2,899
5,58	2,914
11,3	2,938
22,7	2,977
65,5	3,032

 95 % CH₃Cl , 5 % Ar ; 417,3°K ; 292,8 kHz

3,64	2,940
5,59	2,935
11,18	3,003
23,7	3,045
61,8	3,038

 90 % CH₃Cl , 10 % Ar ; 417,3°K ; 292,8 kHz

3,67	2,961
5,61	2,990
10,96	3,015
23,4	3,046
60,1	3,065


 Fig. 11.2.2 — Curva de dispersão para a mistura CH₃Cl-Ar , 5 % Ar ; T=294,7°K ; $\nu=293,2$ kHz

 Fig. 11.2.3 — Curva de dispersão para a mistura CH₃Cl-Ar , 10 % Ar ; T=294,7°K ; $\nu=293,2$ kHz.

 Fig. 11.2.4 — Curva de dispersão para o CH₃Cl. T=370,5°K ; $\nu=292,5$ kHz

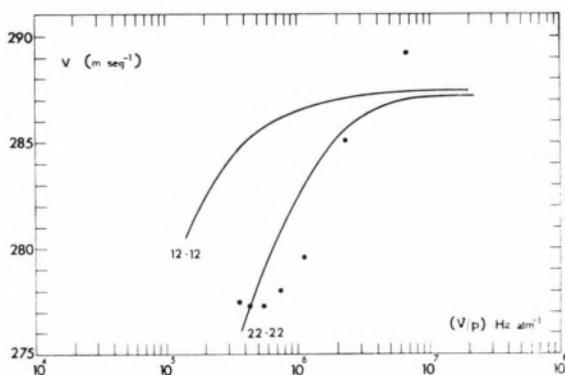


Fig. 11.2.5 — Curva de dispersão para o sistema $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, 5% Ar; $T=370,5^\circ\text{K}$; $\nu=292,5$ kHz

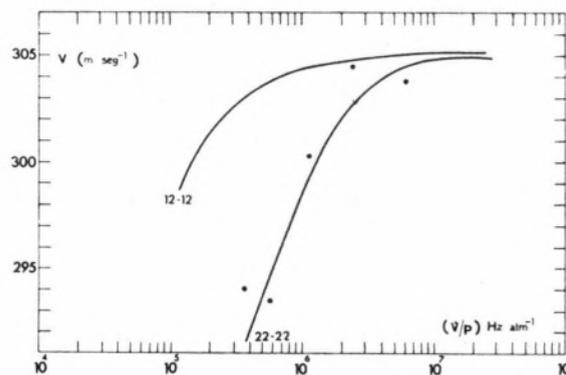


Fig. 11.2.8 — Curva de dispersão para a mistura $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, 5% Ar; $T=417,3^\circ\text{K}$; $\nu=292,8$ kHz

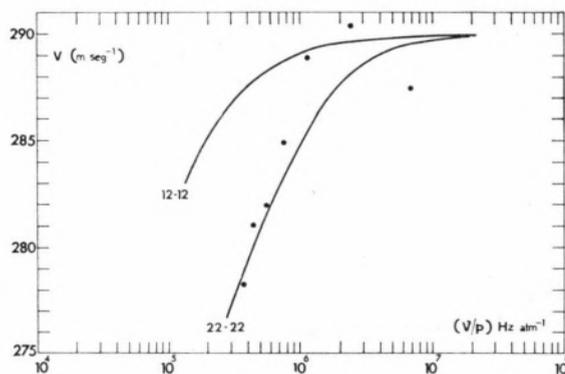


Fig. 11.2.6 — Curva de dispersão para o sistema $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, 10% Ar; $T=370,5^\circ\text{K}$; $\nu=292,5$ kHz

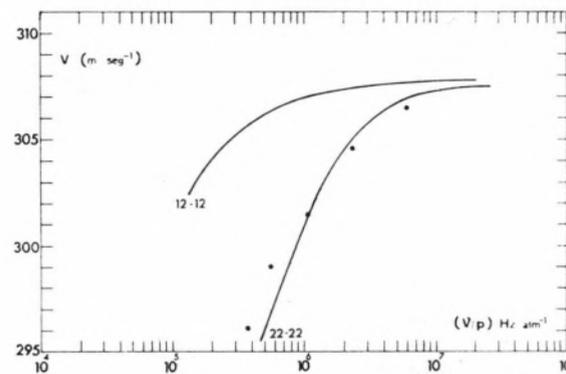


Fig. 11.2.9 — Curva de dispersão para o sistema $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, 10% Ar; $T=417,3^\circ\text{K}$; $\nu=292,8$ kHz

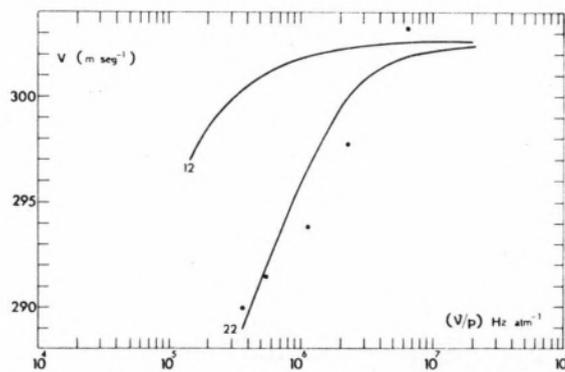


Fig. 11.2.7 — Curva de dispersão para o CH_3Cl $T=417,3^\circ\text{K}$; $\nu=292,8$ kHz

11.3 — Sistema $\text{CH}_3\text{Cl-He}$

Este sistema tem o interesse de uma das componentes da mistura possuir uma massa atômica muito pequena, e, portanto, nos permitir verificar se aparece o mesmo efeito que no sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2$. O momento dipolar do cloreto de metilo é considerado, tal como no sistema $\text{CH}_3\text{Cl-Ar}$, através do potencial de Stockmeyer. Para as forças entre duas moléculas de CH_3Cl usamos o expoente 22, tal como é exigido pelo comportamento do cloreto de metilo puro. Para as forças entre CH_3Cl e He adoptamos o expoente 7.

Tabela 11.3.1

Velocidade de propagação do som em função do quociente (ν/p) . Valores experimentais

$(\nu/p) \cdot 10^6$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^3$ (cm seg ⁻¹)
95 % CH ₃ Cl, 5 % He ; 293,1°K ; 291,4 kHz	
3,73	2,521
4,02	2,522
4,32	2,535
4,88	2,528
5,56	2,546
6,24	2,551
7,03	2,552
8,08	2,553
9,47	2,571
12,3	2,577
23,1	2,609
32,1	2,599
45,2	2,604
90 % CH ₃ Cl, 10 % He ; 293,1°K ; 291,4 kHz	
3,71	2,599
4,01	2,606
4,37	2,608
4,79	2,608
5,54	2,612
6,24	2,622
7,36	2,627
8,72	2,630
14,6	2,656
21,1	2,664
34,1	2,664
55,4	2,673

Embora a curva com os expoentes 12 para as forças CH₃Cl-CH₃Cl e 12 para as forças CH₃Cl-He seja melhor (figs. 11.3.1 e 11.3.2), não é devido a uma compensação entre os dois expoentes usados. De facto, para as forças CH₃Cl-CH₃Cl deve usar-se 22, o que desloca a curva fortemente para a direita, na direcção das altas frequências. Para a deslocar de novo para a esquerda, de modo a concordar a curva com os pontos experimen-

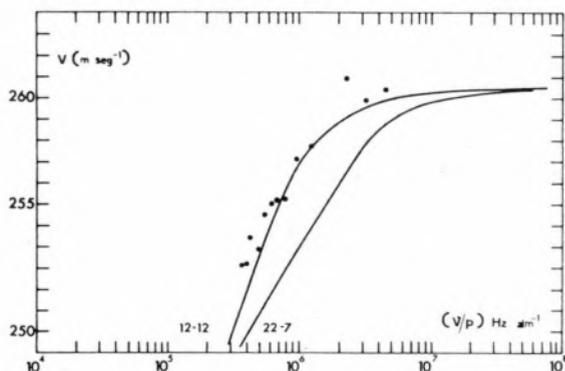


Fig. 11.3.1 — Curva de dispersão para a mistura CH₃Cl-He, 5 % He ; T=293,1°K ; $\nu=291,4$ kHz

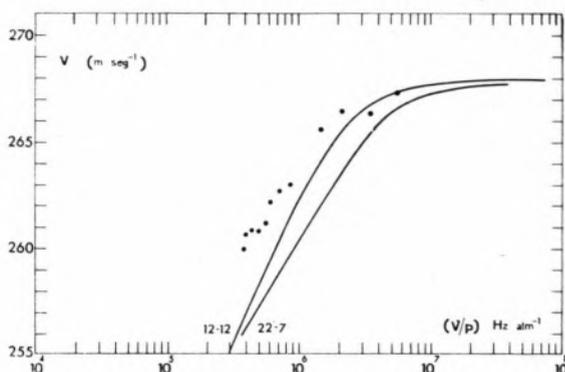


Fig. 11.3.2 — Curva de dispersão para a mistura CH₃Cl-He, 10 % He ; T=293,1°K ; $\nu=291,4$ kHz

tais indicados por cruces, temos de diminuir o expoente relativo às forças CH₃Cl-He, e o valor mínimo para este expoente é 7.

Um valor maior que 6 e menor que 7 daria praticamente o mesmo resultado que o expoente 7, tal como mostramos na discussão do sistema CH₄-H₂.

No caso de uma das componentes da mistura ser o hélio, verifica-se, portanto, o mesmo efeito que tínhamos encontrado para o hidrogénio. A distância de menor aproximação num choque central é menor do que seria de esperar de acordo com as equações (7.1.12) e (7.1.13) porque o ramo repulsivo do potencial possui uma derivada menor, isto é, as forças repulsivas são menos intensas.

11.4 — Sistema $C_2H_4-H_2$

Tanto neste sistema como no seguinte, C_2H_4-He , procuramos estudar em que medida seria possível escolher forças intermoleculares com uma forma plausível, de modo a chegar a um acordo entre a teoria e a experiência num domínio maior de temperatura do que nos foi possível no caso do CH_3Cl .

Conseguimos medir satisfatoriamente até $250^\circ C$, mas já não podemos aproveitar as medições efectuadas a $350^\circ C$, devido ao aparecimento de carbono na célula de medida, causado pela decomposição do etileno, catalisada provavelmente pelos metais usados na construção do interferómetro.

A todas as temperaturas é o expoente 20 o mais adequado para o ramo repulsivo das forças intermoleculares no etileno puro. Contrariamente ao que sucedeu com o CH_4 , foi aqui possível encontrar entre os potenciais de Lennard-Jones um que representa relativamente bem a dependência da temperatura.

Para as forças $C_2H_4-H_2$ usamos o parâmetro 7, como se indica. Nalgumas das figuras (11.4.1-12) indicamos também as curvas referentes ao expoente 12, para mostrar em que medida discorda com os pontos experimentais.

Tabela 11.4.1

Valores experimentais da velocidade de propagação do som em função do quociente v/p

$(v/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^4$ (cm seg ⁻¹)
100 % C_2H_4 ; 294,0°K ; 291,9 kHz	
3,69	3,305
3,95	3,302
4,30	3,301
4,65	3,304
5,11	3,311
5,69	3,318
6,38	3,322
7,60	3,332
9,24	3,346
11,38	3,367
14,79	3,371
20,5	3,383
36,4	3,400
85,3	3,424

Tabela 11.4.1 (continuação)

$(v/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^4$ (cm seg ⁻¹)
95 % C_2H_4 , 5 % H_2 ; 294,8°K ; 291,7 kHz	
3,68	3,390
4,27	3,393
5,09	3,398
6,26	3,405
8,06	3,409
11,55	3,414
14,12	3,398
19,45	3,470
29,96	3,494
41,06	3,488
63,35	3,492
90 % C_2H_4 , 10 % H_2 ; 294,8°K ; 291,7 kHz	
3,69	3,478
4,23	3,478
5,16	3,485
6,56	3,492
8,69	3,497
11,43	3,511
14,21	3,527
19,11	3,555
25,20	3,567
38,23	3,580
100 % C_2H_4 ; 365,8°K ; 290,7 kHz	
4,52	3,614
5,51	3,624
7,06	3,644
9,52	3,642
11,3	3,668
14,3	3,692
16,5	3,704
20,1	3,716
26,6	3,738
36,8	3,755

Tabela 11.4.1 (continuação)

$(\gamma/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻⁵	$V \cdot 10^1$ (cm seg ⁻¹)
95 % C ₂ H ₄ ; 5 % H ₂ ; 363,0°K ; 291,7 kHz	
4,52	3,715
5,57	3,718
6,91	3,731
9,36	3,736
11,31	3,746
14,49	3,801
19,11	3,781
23,6	3,813
29,56	3,893
42,64	3,895

Tabela 11.4.1 (continuação)

$(\gamma/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^1$ (cm seg ⁻¹)
95 % C ₂ H ₄ ; 5 % H ₂ ; 420,6°K ; 292,4 kHz	
3,68	3,932
5,06	3,940
6,14	3,948
7,91	3,983
10,9	4,004
14,2	4,009
19,5	4,059
24,7	4,176
31,8	4,163
39,7	4,158

90 % C₂H₄ ; 10 % H₂ ; 363,0°K ; 291,7 kHz

4,51	3,804
5,38	3,806
6,58	3,817
8,37	3,816
11,20	3,878
14,4	3,882
19,45	3,939
24,4	3,934
30,8	3,921
40,3	3,930

90 % C₂H₄ ; 10 % H₂ ; 420,6°K ; 292,4 kHz

3,63	4,054
4,85	4,060
5,82	4,072
7,22	4,082
9,18	4,088
11,5	4,112
14,3	4,155
18,83	4,176
23,4	4,205
41,9	4,298

100 % C₂H₄ ; 420,6°K ; 292,4 kHz

3,67	3,839
5,10	3,844
6,21	3,844
7,99	3,882
11,6	3,894
14,4	3,925
20,0	3,954
24,2	4,003
29,6	4,010
35,8	3,999
48,3	4,061

100 % C₂H₄ ; 532,3°K ; 290,1 kHz

3,63	4,268
4,66	4,273
5,51	4,270
6,74	4,268
9,26	4,271
11,1	4,298
12,9	4,301
15,1	4,294
18,2	4,356
23,2	4,388
30,6	4,363

Tabela 11.4.1 (continuação)

$(\nu/p) \cdot 10^5$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^3$ (cm seg ⁻¹)
95 % C ₂ H ₄ ; 5 % H ₂ ; 540,2°K ; 290,1 kHz	
2,92	4,403
3,63	4,420
4,59	4,430
6,21	4,432
7,99	4,434
10,2	4,508
12,6	4,504
14,3	4,473
16,9	4,491
20,4	4,518

90 % C ₂ H ₄ ; 10 % H ₂ ; 540,2°K ; 290,1 kHz	
3,64	4,518
4,52	4,536
5,61	4,543
6,99	4,542
8,68	4,568
10,2	4,581
12,9	4,607
14,6	4,597
17,1	4,656

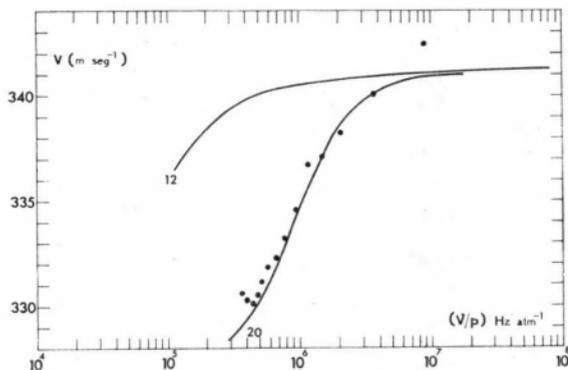


Fig. 11.4.1 — Curva de dispersão para o C₂H₄ ; T=294,0°K ; $\nu=291,9$ kHz

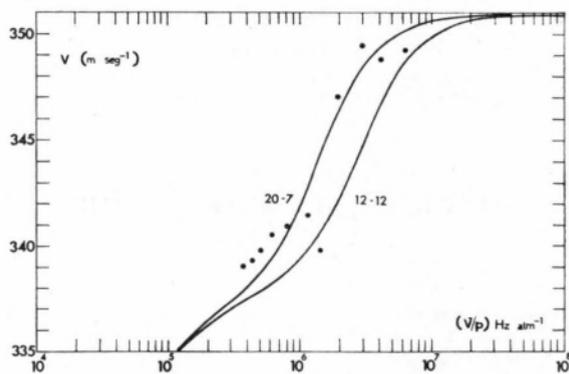


Fig. 11.4.2 — Curva de dispersão para a mistura C₂H₄-H₂ ; 5 % H₂ ; T=294,8°K ; $\nu=291,7$ kHz

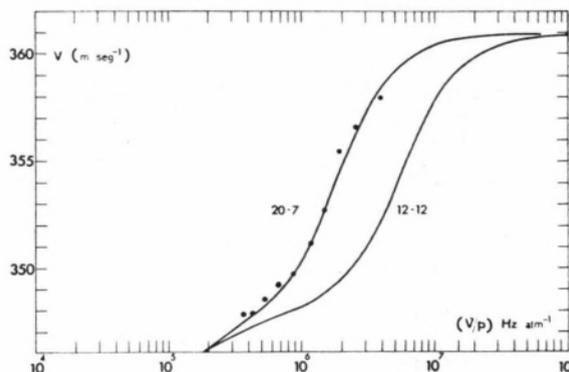


Fig. 11.4.3 — Curva de dispersão para a mistura C₂H₄-H₂ ; 10 % H₂ ; T=294,8°K ; $\nu=291,7$ kHz

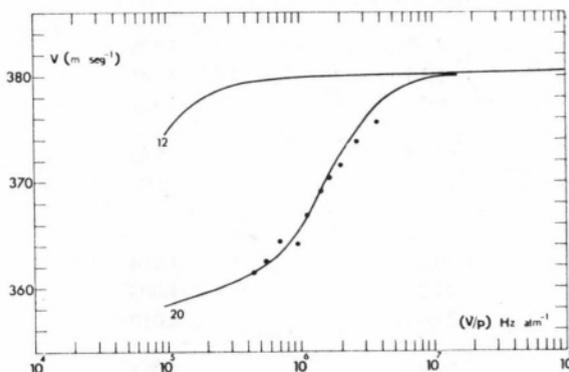


Fig. 11.4.4 — Curva de dispersão para o C₂H₄ ; T=365,8°K ; $\nu=290,7$ kHz

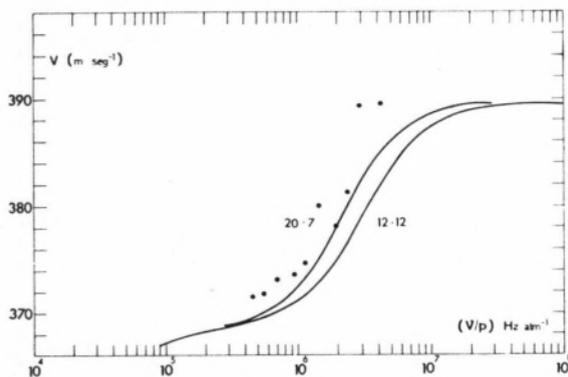


Fig. 11.4.5 — Curva de dispersão para a mistura $C_2H_4-H_2$; 5% H_2 ; $T=363,0^\circ K$; $\nu=291,7$ kHz

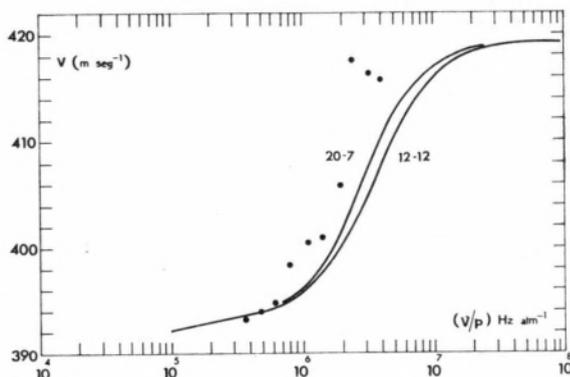


Fig. 11.4.8 — Curva de dispersão para o sistema $C_2H_4-H_2$; 5% H_2 ; $T=420,6^\circ K$; $\nu=292,4$ kHz

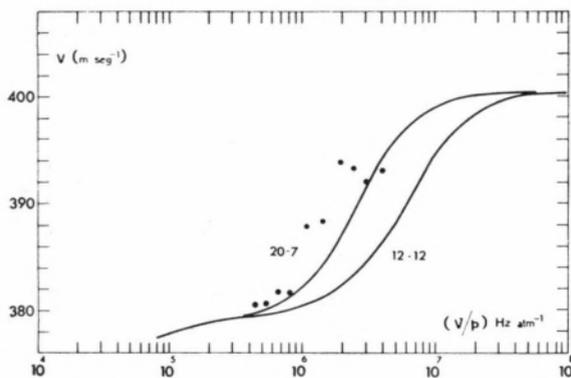


Fig. 11.4.6 — Curva de dispersão para o sistema $C_2H_4-H_2$; 10% H_2 ; $T=363,0^\circ K$; $\nu=291,7$ kHz

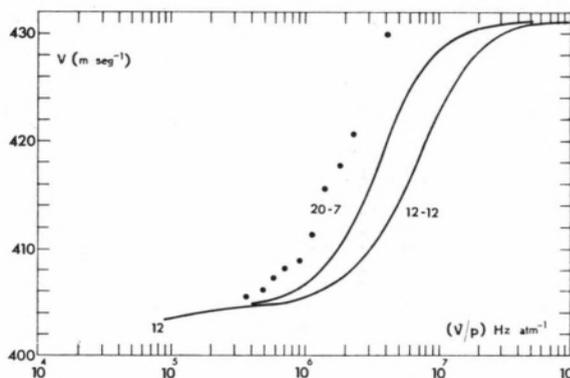


Fig. 11.4.9 — Curva de dispersão para a mistura $C_2H_4-H_2$; $T=420,6^\circ K$; $\nu=292,4$ kHz

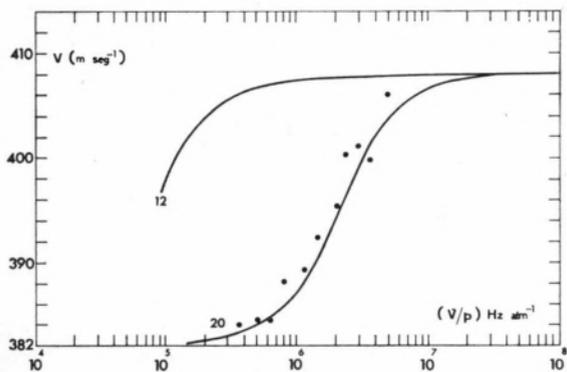


Fig. 11.4.7 — Curva de dispersão para o C_2H_4 ; $T=420,6^\circ K$; $\nu=292,4$ kHz

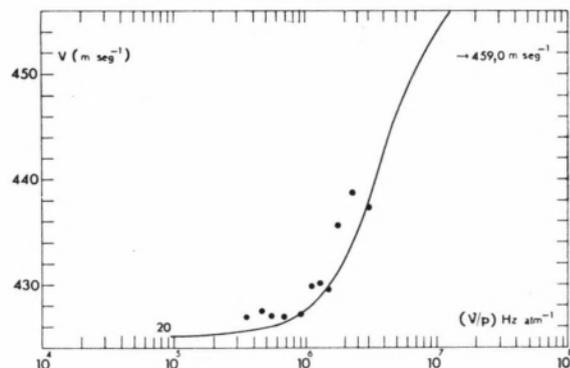


Fig. 11.4.10 — Curva de dispersão para o C_2H_4 ; $T=532,3^\circ K$; $\nu=290,1$ kHz

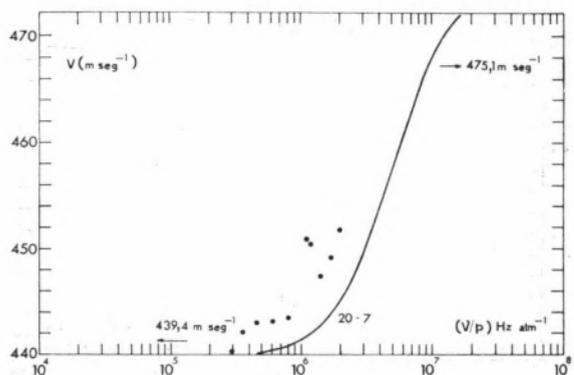


Fig. 11.4.11 — Curva de dispersão para a mistura $C_2H_4-H_2$; 5 % H_2 ; $T=540,2^\circ K$; $\nu=290,1$ kHz

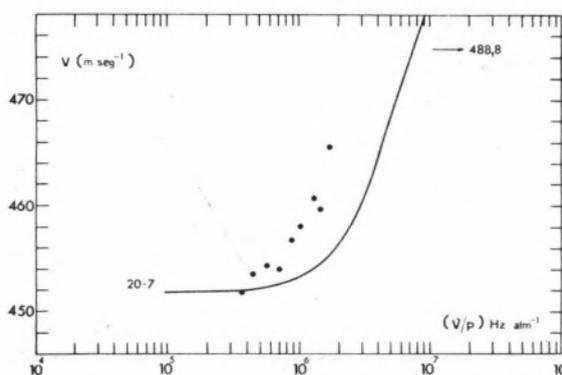


Fig. 11.4.12 — Curva de dispersão para a mistura $C_2H_4-H_2$; 10 % H_2 ; $T=540,2^\circ K$; $\nu=290,1$ kHz

11.5 — Sistema C_2H_4-He

As observações feitas a propósito da mistura $C_2H_4-H_2$ aplicam-se neste caso. O facto de usarmos o expoente 7, tanto para o hidrogénio como para o hélio, não significa que as forças intermoleculares nos dois casos tenham alguma analogia que explique o expoente comum. Se fizéssemos entrar na discussão formas mais gerais do potencial das forças intermoleculares do que a de Lennard-Jones, então talvez obtivéssemos parâmetros diferentes para os dois gases e com certeza uma melhor concordância entre teoria e experiência.

Tabela 11.5.1

Valores experimentais da velocidade de propagação do som em função do quociente (ν/p)

$(\nu/p) \cdot 10^3$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^3$ (cm seg ⁻¹)
95 % C_2H_4 , 5 % He ; 294,8°K ; 291,7 kHz	
3,70	3,397
4,33	3,406
5,06	3,412
6,30	3,417
7,92	3,438
11,3	3,460
14,2	3,470
19,4	3,478
23,1	3,502
29,2	3,490
42,6	3,499

11.5.1 (continuação)

$(\nu/p) \cdot 10^3$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^3$ (cm seg ⁻¹)
90 % C_2H_4 , 10 % He ; 294,8°K ; 291,7 kHz	
3,66	3,467
4,38	3,492
5,33	3,495
6,64	3,508
8,69	3,529
11,7	3,538
14,5	3,564
19,5	3,571
23,6	3,593
30,4	3,580
42,6	3,607
95 % C_2H_4 , 5 % He ; 363,0°K ; 291,7 kHz	
4,49	3,709
5,37	3,733
6,60	3,738
8,87	3,770
11,43	3,795
14,4	3,773
19,1	3,805
24,1	3,859
29,6	3,866
41,1	3,877

Tabela 11.5.1 (continuação)

$(\nu/p) \cdot 10^6$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^4$ (cm seg ⁻¹)
90 % C ₂ H ₄ , 10 % He ; 363,0°K ; 291,7 kHz	
4,48	3,814
5,32	3,820
6,74	3,847
8,66	3,830
11,31	3,850
14,0	3,839
19,5	3,992
23,8	4,006
30,8	3,995
41,1	4,003

Tabela 11.5.1 (continuação)

$(\nu/p) \cdot 10^6$ Hz atm ⁻¹	$V \cdot 10^4$ (cm seg ⁻¹)
95 % C ₂ H ₄ ; 5 % He ; 540,2°K ; 290,1 kHz	
3,63	4,389
4,59	4,401
5,71	4,403
6,22	4,401
7,08	4,412
8,26	4,412
9,83	4,424
12,0	4,464
14,4	4,517
16,6	4,571
19,7	4,542

95 % C₂H₄ , 5 % He ; 420,63°K ; 292,4 kHz

3,62	3,947
4,79	3,957
5,88	3,965
7,46	3,933
10,4	4,037
14,3	4,075
19,2	4,056
23,4	4,079
30,4	4,150
35,8	4,136
46,3	4,204
63,5	4,238
92,6	4,230

90 % C₂H₄ ; 10 % He ; 540,2°K ; 290,1 kHz

3,59	4,494
4,46	4,516
5,37	4,516
6,42	4,551
7,69	4,563
8,96	4,546
11,2	4,572
12,9	4,571
14,9	4,601
17,6	4,693
20,6	4,692

90 % C₂H₄ , 10 % He ; 420,6°K ; 292,4 kHz

3,70	4,049
5,05	4,056
6,17	4,060
7,82	4,092
11,1	4,117
14,3	4,162
19,5	4,196
23,6	4,257
29,2	4,292
35,8	4,270

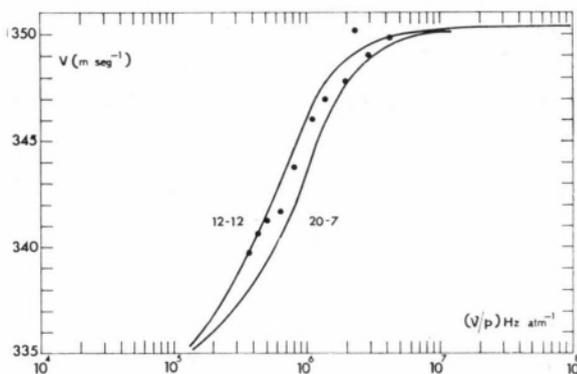


Fig. 11.5.1 — Curvas de dispersão para a mistura C₂H₄-He ; 5 % He ; T=294,8°K ; $\nu=291,7$ kHz

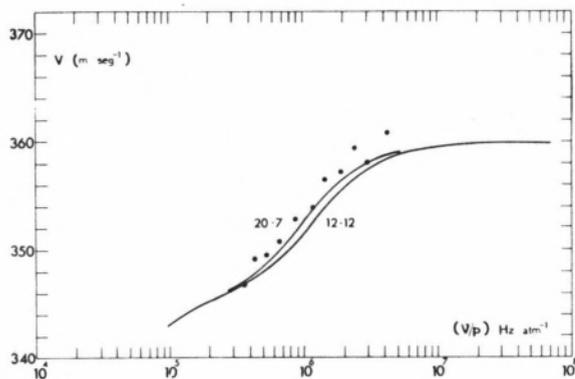


Fig. 11.5.2 — Curva de dispersão para a mistura C_2H_4-He ; 10 % He ; $T=294,8^\circ K$; $\nu=291,7$ kHz

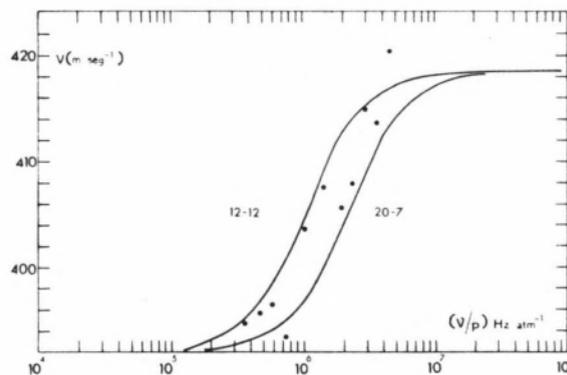


Fig. 11.5.5 — Curva de dispersão para o sistema C_2H_4-He ; 5 % He ; $T=420,6^\circ K$; $\nu=292,4$ kHz

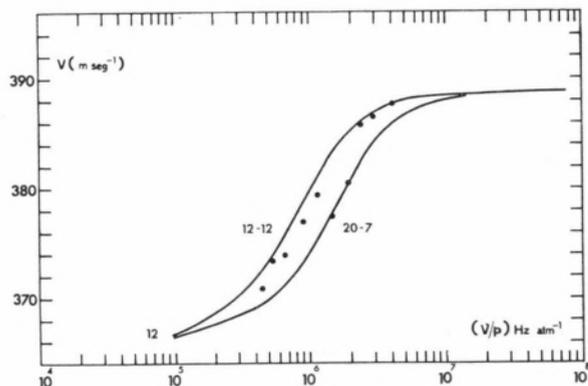


Fig. 11.5.3 — Curva de dispersão para a mistura C_2H_4-He ; 5 % He ; $T=363,0^\circ K$; $\nu=291,7$ kHz

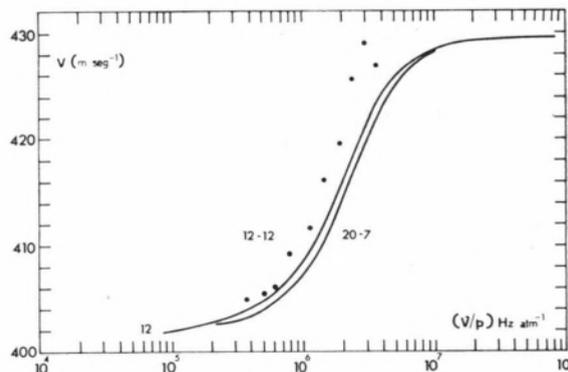


Fig. 11.5.6 — Curva de dispersão para a mistura C_2H_4-He ; 10 % He ; $T=420,6^\circ K$; $\nu=292,4$ kHz

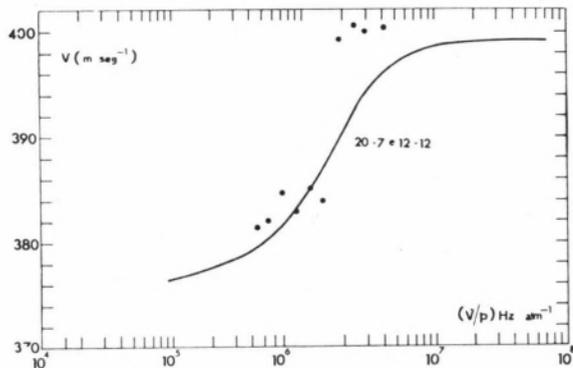


Fig. 11.5.4 — Curva de dispersão para a mistura C_2H_4-He ; 10 % He ; $T=363,0^\circ K$; $\nu=291,7$ kHz

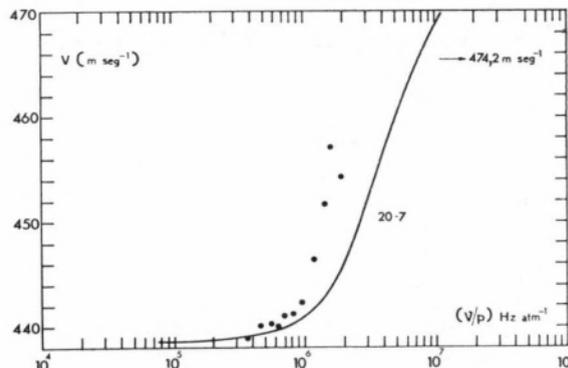


Fig. 11.5.7 — Curva de dispersão para a mistura C_2H_4-He ; 5 % He ; $T=540,2^\circ K$; $\nu=290,1$ kHz

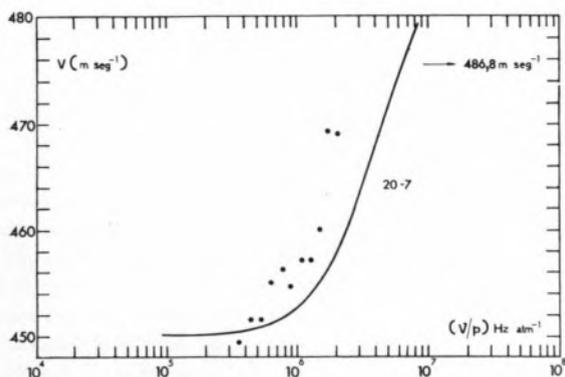


Fig. 11.5.8 — Curva de dispersão para o sistema C_2H_4-He ; 10% He; $T=540,2^\circ K$; $\nu=290,1$ kHz

11.6 — Sistema $C_2H_4-C_2H_6$

A mistura de etileno e etano tem o interesse de apresentar vários tempos de relaxação, suficientemente diferentes entre si para a curva de dispersão possuir vários degraus.

Na fig. 11.6 mostramos os pontos experimentais de VALLEY & LEGVOLD (51) e as curvas teóricas calculadas segundo a teoria dos capítulos anteriores. Verificamos que os expoentes n do ramo repulsivo do potencial de LENNARD-JONES ($6-n$) deveriam ser 20 para o C_2H_4 , 23 para o C_2H_6 e 22 para as forças $C_2H_4-C_2H_6$.

Para valores do quociente (frequência/pressão) superiores a 10^8 não é aplicável directamente o modelo exposto. Com efeito, na dedução das expressões para a velocidade do som partimos do princípio de que o comprimento de onda do ultrassom era muito superior à distância média percorrida por uma molécula entre dois choques consecutivos. Só neste caso é aplicável o método estatístico da Termodinâmica.

Para um gás de esferas rígidas de diâmetro σ a distância média entre dois choques é dada pela expressão (53):

$$\Lambda = \frac{v}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2}$$

em que N é o número de Avogadro e v o volume molar. Admitindo que o gás é perfeito, será, portanto:

$$\Lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} N p \pi \sigma^2} \quad (11.6.1)$$

em que p é a pressão. O comprimento da onda sonora é

$$\lambda = \frac{V}{\nu} \quad (11.6.2)$$

V é a velocidade de propagação e ν a frequência. O quociente de (12.6.1) e (12.6.2) é:

$$\frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{RT\nu}{\sqrt{2} N p \pi \sigma^2 V} \quad (11.6.3)$$

donde se conclui, como ordem de grandeza, à temperatura de $0^\circ C$ e com $\sigma = 4 \text{ \AA}$:

$$\frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{1}{6.10^9} \frac{\nu}{p}$$

Ora a Termodinâmica só é aplicável quando $\lambda \gg \Lambda$; portanto, deve considerar-se como limite:

$$\frac{\nu}{p} \approx 10^8 \text{ Hz atm}^{-1} \quad (11.6.4)$$

Note-se, além disso, que, embora a teoria da relaxação da energia de vibração dos capítulos 6-9 preveja dois degraus, o primeiro à volta de $(\nu/p) = 5.10^7 \text{ Hz atm}^{-1}$ e o segundo para $(\nu/p) = 10^9 \text{ Hz atm}^{-1}$, só o primeiro pode ser observado experimentalmente dum modo directo.

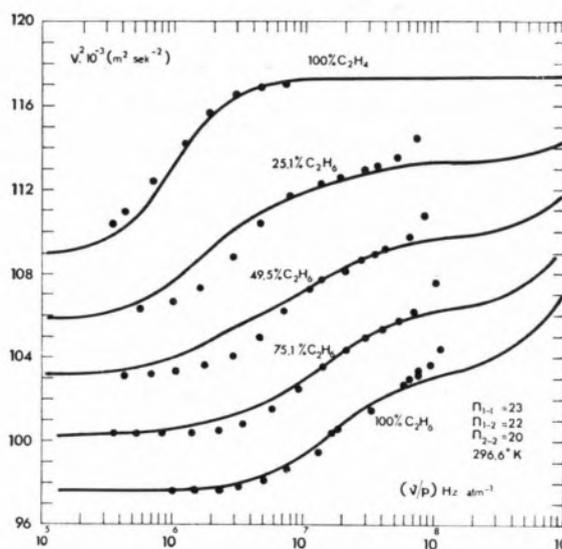


Fig. 11.6 — Curva de dispersão

No segundo degrau, não só aparece a dificuldade do limite (11.6.4), como ainda surge a relaxação dos graus de liberdade de rotação da molécula e a dispersão clássica, condicionada pela viscosidade transversal e pela condutividade térmica do gás.

A dedução da expressão (6.24) para a velocidade do som foi feita com a aproximação de desprezar a viscosidade e a condutividade térmica, como foi referido. Esta aproximação só é aplicável para valores de ν/p inferiores a 10^8 , como ordem de grandeza. O valor exacto do quociente (ν/p) limite que legitima a aproximação varia de gás para gás.

Até ao valor $(\nu/p)=10^8$ Hz atm⁻¹ o acordo entre a teoria e a experiência é satisfatório.

Os autores Valley e Legvold corrigiram os valores experimentais de acordo com a expressão (11.1.1.), o que, como mostramos, introduz um erro não desprezável. As curvas teóricas da fig. 11.6 foram, conseqüentemente, calculadas para os gases supostos ideais, portanto com o 2.º coeficiente de virial nulo.

ABSTRACT

A study is presented about the dispersion of ultrasound with frequency equal to 100 KH₃ and 2 MH₃ in polyatomic gas mixtures: CH₄—H₂, CH₃Cl—Ar, CH₃Cl—He, C₂H₄—H₂, C₂H₄—He and C₂H₆—C₂H₄. In part I the apparatus constructed for these measurements was described. In part II a theoretical treatment of the ultrasound dispersion in polyatomic gas mixtures was presented. Now we consider the experimental results obtained in the temperature range 0°C to 300°C and pressure 100 Torr to 760 Torr. Values of the ultrasound velocities in the gaseous mixtures measured, considered as a function of the ratio frequency/pressure, permit the calculation of the relaxation time and the parameters of the intermolecular force potential. The theory of part II agrees perfectly with experimental results.

AGRADECIMENTOS

A parte experimental deste trabalho foi realizado no Instituto de Química-Física e os cálculos no computador do Instituto Astronómico da Universidade de Heidelberg.

Agradeço ao Prof. Dr. K. Schäfer, director do Instituto de Química-Física e um dos precursores dos estudos sobre relaxação de energia interna das moléculas, a possibilidade de ter utilizado os seus laboratórios, assim como o interesse com que seguiu os trabalhos. Ao Dr. M. Schneider e ao Dr. B. Schramm, assim como a outros colegas, agradeço sugestões e ideias surgidas em numerosas discussões.

Quero agradecer ainda ao Instituto de Alta Cultura a bolsa concedida, à firma Badische Anilin und Soda Fabrik (B.A.S.F.) e ao Fonds der Deutschen Industrie os produtos químicos e os aparelhos oferecidos e ao Fonds der Forschungsgemeinschaft a possibilidade de utilizar o computador do Instituto Astronómico.

À Revista Portuguesa de Química agradeço as facilidades concedidas na publicação deste trabalho.

**Au Portugal,
"La Recherche"
n'a encore que 124 abonnés.**

Vous êtes peut-être le 125^e.



Chaque mois, les meilleurs spécialistes du monde entier font le point dans **La Recherche** des développements scientifiques les plus récents dans les laboratoires français et étrangers. Pour le chercheur, l'ingénieur, l'universitaire, **La Recherche** constitue une synthèse mensuelle de l'actualité dans tous les domaines, de la biochimie à l'informatique, de l'astronomie à la linguistique.

Il y a des lecteurs de **La Recherche** dans 78 pays. Il y en a même au Portugal : 124 exactement. Nous remercions ces 124 pionniers. Mais à l'échelle du Portugal, c'est encore peu. Alors, nous avons décidé de vous inviter à faire connaissance avec **La Recherche** : les 3 pages suivantes vous présentent quelques-uns de nos sommaires.

les derniers numéros de la Recherche



nuages, grêle et pluie

par John Latham

le corps humain et les vibrations

par Alain Berthoz

la biochimie aux basses températures

par Pierre Douzou et Michael Michelson

la recherche du zéro absolu

par Bruno Maraviglia et Albert Lacaze



● L'expérience cubaine la recherche au service du développement socialiste ● La relativité générale : science (enfin) expérimentale ● La NASA, Apollo et la science ● Gargamelle au CERN ● Alice au pays des ions lourds ● L'effet Kondo : un pas de plus dans la compréhension du magnétisme ● Des « gouttes » dans le germanium ● Un outil efficace : le séquenceur de protéines ● Les procédures de comptage globulaire ● protéines primitives : catalyse par les argiles ● Interféron l'inducteur idéal est-il en vue ? ● La sporulation des bactéries ● Un généticien chez les Indiens ● L'alimentation artificielle, clef de l'aquaculture ● Industrie mécanique la recherche piétine encore ●



l'origine des oiseaux

par Armand de Ricqlès

la réparation du matériel génétique

par James E. Cleaver

le bilan des expéditions lunaires

par D.Y. Jérôme, J. Lancelot et G. Perrier

les rythmes biologiques

par Alain Reinberg et Th. Vanden Driessche



● La science et le langage ● Rayons X et cosmologie ● Guides de lumière en couches minces ● Les satellites de navigation aérienne ● La France et le programme de géodésie spatiale international ● Des matériaux composites pour la NASA ● Les cryptates ● L'oxydation photosensibilisée et son rôle biologique ● Les océanographes se retrouvent en mer Noire ● Fusion des gènes et évolution des protéines ● L'élaboration d'une membrane cellulaire, la myéline ● La téléinformatique et les réseaux concurrents ● L'ordinateur et le philosophe ● Le jeu de go : secret de la stratégie révolutionnaire ? ●



les planètes géantes

par S.I. Rasool et Th. Encrenaz

théorie linguistique et apprentissage

par Noam Chomsky

le "message" des arbres

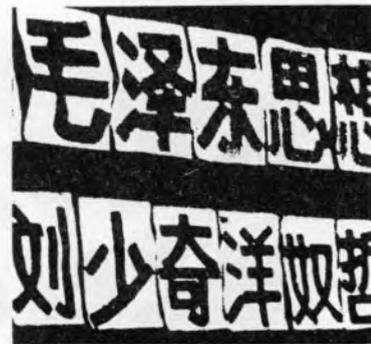
par Hubert Polge

la recherche en Chine

par Alain Jaubert

les macromolécules

par Giulio Natta



● Des étoiles invisibles : les collapsars ● Une ou deux nouvelles galaxies ? ● Lasers : de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet ● Turboréacteurs : thermiciens contre métallurgistes ● Synthèse de la vitamine B₁₂ : un rendez-vous hasardeux ● L'immunologie affine ses concepts ● Des virus d'origine cellulaire ? ● L'inventaire des hormones végétales s'achève ● Laboratoire à vendre ● Ethnologie dans l'hexagone : le berger de village ● L'industrie pédagogique en crise ● Nixon entre les militaires et les chômeurs de la science ● L'information des spécialistes aux Etats-Unis ●

les derniers numéros de la Recherche



les catastrophes glaciaires

par L. Lliboutry

structure et origine des anticorps

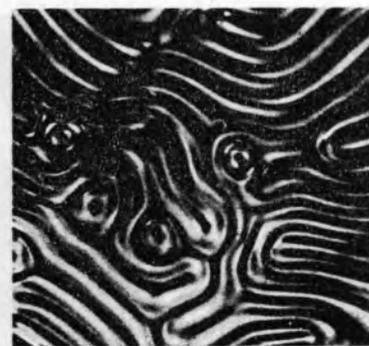
par Rodney R. Porter

les cristaux liquides

par le groupe des cristaux liquides d'Orsay

les motivations animales et humaines

par R.A. Hinde et J.G. Stevenson



• Comment user des mathématiques modernes ? • Tester l'environnement terrestre • La foudre globulaire, illusion d'optique ? • L'élément 112 • La contre-offensive des métallurgistes • La mer à la « une » • L'histoire de la Manche • En copiant les micro-organismes • La cellule végétale artificiellement dérégulée • Hépatites virales • Des profils biologiques automatiques • Un bébé potto chez les humains • Une société d'engineering au CEA • Les transports dans les villes nouvelles • « Université ouverte » en Grande-Bretagne • Les agios des banques de données •



les microscopes électroniques géants

par Jacques Trinquier

les plantes sans mère

par Jean-Paul Nitsch

les éléments légers dans l'univers

par Hubert Reeves

comment se constituent les théories scientifiques

par Pierre Thuillier



• A la découverte du vent interstellaire • Au CERN : la planification de l'imprévisible • Les mémoires optiques • Quand s'est formé l'Atlantique-Sud • Les réactions narcissiques • Le 9^e Salon de la chimie • Les enzymes stabilisées sur supports insolubles • La fluorescence en biologie • Où et comment la sérotonine agit-elle dans le cerveau ? • Engineering génétique : un espoir prudent • Etes-vous un bon producteur d'anticorps ? • Ethnocide en Terre d'Arnhem • La recherche britannique sous les Conservateurs • Un système mondial d'information scientifique • Aéronautique : le débat sur la rentabilité de la recherche rebondit •



la liaison chimique dans les cristaux

par James C. Phillips

la carte chromosomique de l'homme

par Jean de Grouchy

les matériaux composites fibreux

par Anthony Kelly

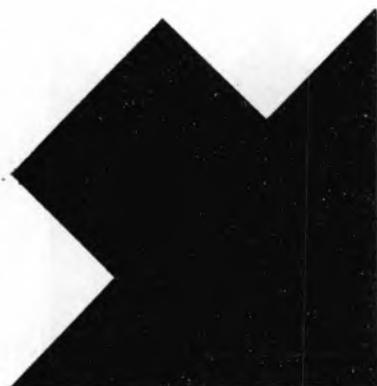
les héritiers de Géronimo

par Shirley Keith



• Univers et antimatière • Localiser les quasars • Les partons, nouveau-nés des hautes énergies • Des superlourds dans la nature ? • La structure interne de la Terre • Lyon : des journées animées pour les chimistes • Les aléas de l'essence sans plomb • Des hormones marquées pour la recherche médicale • Le bronzage • Le fonctionnement de l'hémoglobine • La « transhumance » des bactéries • Cancer : la fin des joutes traditionnelles • La faune fossile du lac Rodolphe • Les performances d'Archæopteryx • Des oiseaux dans la forêt • Pollution maritime et droit international • La recherche à l'heure allemande •

les derniers numéros de la Recherche



boletim de assinatura **LA RECHERCHE**

Desejo beneficiar de uma assinatura de um ano (11 números) de **LA RECHERCHE** ao preço especial de 390 S00 (em vez de 470 S00), para o que enviarei a respectiva importância em cheque ou vale de correio para **LIVRARIA BERTRAND - Apartado 37 - Amadora.**

oferta valida até 31-1-72

Exclusivamente destinado aos não-assinantes

NOME _____

PROFISSAO _____

FUNÇÃO OU ESPECIALIDADE _____

ENDEREÇO _____

XXVI



prédiction et contrôle des tremblements de terre

par Louis C. Pakiser et John H. Healy

les débuts de la fonction sémiotique chez l'enfant

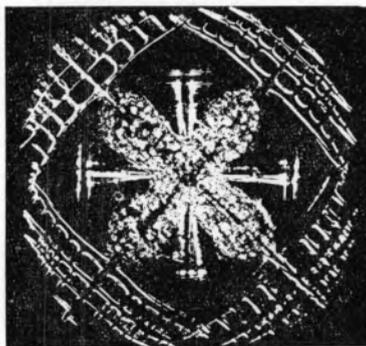
par Irène Lézine

le visiophone

par Claude G. Davis

la mitochondrie, centrale énergétique de la cellule

par Pierre Volfin



● Les « blue stragglers » ● L'interaction superfaible ● La miniaturisation des aimants permanents ● Le retour de la banquise ● Des lingots purs ● La chimie de la vision ● Des hommes en tubes ● Diagnostic prénatal et avortement ● L'australopithèque, ancêtre ou cousin ? ● Sociologie chez les lémuriens ● Wittgenstein entre la science et la philosophie ● Les chances du plan électro-nucléaire français ● La coopération franco-soviétique ● Le christianisme et le développement des sciences ●



les molécules de l'espace

par A. A. Penzias et P. Encrenaz

gènes, langage, évolution

par Roger D. Masters

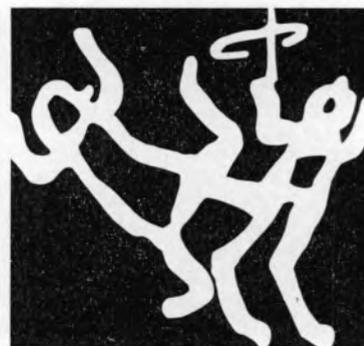
la catalyse de contact

par Jean-Eugène Germain

le comportement sexuel

des mammifères

par Jean-Pierre Signoret



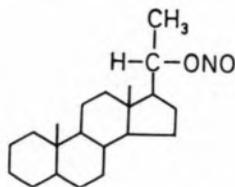
● La lumière se propage-t-elle... à la vitesse de la lumière ? ● La fusion contrôlée en France ● Les lasers mesurent la pollution de l'air ● Un nouveau départ pour le magnésium ● Mouvements des mers et champ magnétique terrestre ● Comment la morphine bloque le système nerveux ● Coopération cellulaire ● Les virus, agents de l'évolution ? ● Menaces sur la perdrix grise ● Vers une muséographie scientifique ● La grande offensive des mini-calculateurs ● La science et la technologie britanniques face à l'Europe.

Rev. Port. Quím., 13, (1971)

ACTUALIDADES

ORD E CD

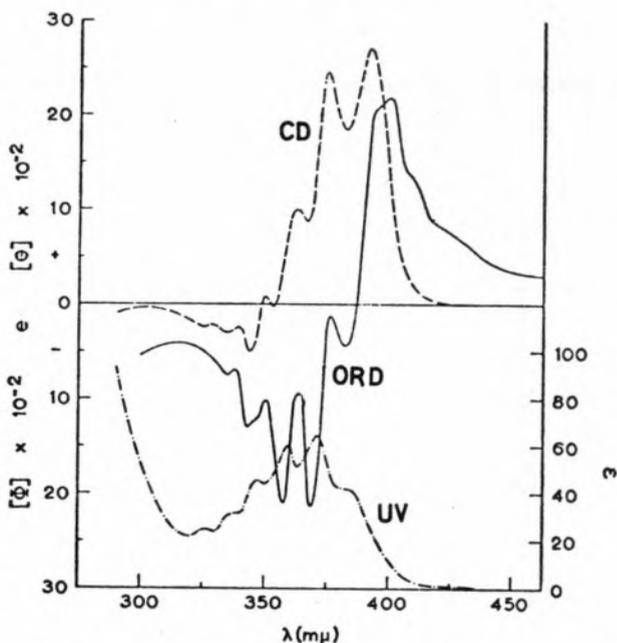
Tivemos, em Setembro passado, a oportunidade de assistir, em Tirrenia (Pisa) a um «Advanced Study Institute on Fundamental Aspects and Recent Development in Optical Rotatory Dispersion (ORD) and Circular Dichroism (CD)» sob o patrocínio da NATO. Tratou-se dos progressos obtidos sobre variação da actividade óptica em função do comprimento de onda das radiações.



O primeiro fenómeno resulta do facto da velocidade da luz (índice de refração) ser diferente para os dois enantiómeros (antípodas, por exemplo) (dispersão rotatória óptica) enquanto que, no segundo, os compostos quirais se distinguem pela diferença de absorção da luz polarizada circularmente para a direita e para a esquerda, permitindo medir o dicroísmo circular (CD). É importante que neste caso, a curva correspondente a cada «cromóforo»

pode ser apreciada isoladamente, ao passo que, no primeiro (ORD), se faz sentir o efeito dos grupos existentes na vizinhança daquele cromóforo.

Os dois processos têm grande importância para o estudo da estrutura das moléculas quirais isto é, dos compostos assimétricos no sentido mais lato do termo. Aplicam-se, nomeadamente, na análise conformacional, por exemplo na dos esteróides e dos complexos. Também no estudo de polímeros sintéticos, em especial dos naturais, como os polipeptidos e os ácidos nucleicos, se realizaram progressos, mediante as novas técnicas, pouco conhecidas entre nós. Por outro lado, também já é possível prever a actividade óptica de compostos cuja conformação seja conhecida.



Curvas correspondentes ao espectro U.V.(UV), dispersão rotatória óptica (ORD) e dicroísmo circular (CD) do 20 α -hidroxi-5 α -pregnano-nitrito, cuja fórmula está representada $\phi = \frac{[\alpha] \times M}{100}$; $\theta = f(\Delta\varepsilon)$ em que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$

(Citado de Pierre Crabbé, *An Introduction to Optical Rotatory Dispersion*)

São pioneiros dos estudos de ORD e de CD, Djerassi e Moskowitz (U. S. A.) Sneath (Alemanha), Mason (U. K.), Crabbé (México) e outros. Quanto à Península Ibérica, estava representada em Tirrenia apenas pelo autor desta nota.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

CONSELHO INTERNACIONAL DAS UNIÕES CIENTÍFICAS (ICSU)

COOPERAÇÃO INTERNACIONAL

Os resultados práticos da cooperação internacional não são, normalmente, de grande vulto. No entanto, a recente greve dos correios no Reino Unido forneceu uma oportunidade para ilustrar a cooperação que se formou em relação aos grandes serviços internacionais de informação sob os auspícios da ICSU AB.

Quando o serviço internacional de informação de física, electrotecnologia, computadores e controle, da Institution of Electrical Engineers (ISPEC), verificou que a greve continuaria por um longo período, teve de procurar fontes alternativas de fornecimento dos 125 000 novos assuntos adicionados anualmente aos seus dados básicos classificados. Uma das contribuições consistiu na obtenção de elementos fornecidos pela American Institute of Physics e Institute of Electrical and Electronics Engineers como carga aérea, quando são normalmente enviados por correio aéreo. Foram estabelecidos outros acordos com organizações dentro e fora do país (em especial com o Institute for Industrial Research and Standards, Dublin). No entanto, estas contribuições não podiam fornecer mais que uma pequena fracção do número total de periódicos — cerca de 2000 — de que se extrai uma grande parte dos dados básicos.

Uma vez que o INSPEC dá grande importância à actualização de elementos, foi necessário procurar uma outra fonte para o fornecimento de número significativo destes periódicos. Isto foi conseguido graças à cooperação do Centro Francês de Documentação do CNRS, que publica o boletim classificado, e com o qual o INSPEC, como editor dos Physics Abstracts, tem tido há muito contactos constantes e amigáveis.

A reacção do Editor principal, Madame Dusoulier e seus colaboradores, foi imediata, generosa e prática. No prazo de 48 horas após receber pedido de auxílio pelo telefone, foi montado um sistema de microfilmagem dos periódicos apropriados, cujas primeiras cópias foram transportadas de Paris a Londres por um enviado do INSPEC. Em Londres, os microfilmes foram reproduzidos e as cópias entraram no sistema normal de classificação de dados básicos.

O sistema funcionou de modo excelente durante todo o período de greve, devido à boa vontade e auxílio do pessoal do CNRS. Em consequência, o INSPEC pôde manter os planos de produção dos seus dados básicos, incluindo o serviço de gravação, três revistas de resumos, três publicações de conferências e serviços de Tópicos.

Este foi um exemplo prático do valor da cooperação que foi organizada entre todos os membros do ICSU AB.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

A 55.ª FEIRA SUIÇA DE AMOSTRAS

O trabalho inventivo está na base de todos os produtos que se podiam encontrar nesta Feira, realizada em Basileia, de 17 a 27 de Abril de 1971. Será portanto adequado começar por fazer uma referência, no nosso resumo sobre esta manifestação, ao primeiro salão dos inventores suíços, que fez parte da Feira. De todas as regiões do país inscreveram-se como participantes nesta apresentação inventores dos mais diversos domínios profissionais; foi no sector técnico-mecânico que se encontrava o centro de interesse dos projectos e aperfeiçoamentos apresentados.

Os produtos prontos para venda, as máquinas já experimentadas e os aparelhos e construções de um génio inventivo múltiplo, podiam-se encontrar nos pavilhões da indústria, integrados nos grupos dos transportes, técnica de soldadura e da construção metálica, construção mecânica pesada e indústria metalúrgica, aparelhagem para a indústria metalúrgica, aparelhagem pra indústria química, técnica da ventilação e metais não ferrosos. Apareceram este ano, pela primeira vez neste sector, produtos de relojoaria. Os grupos de mecânica de precisão de instrumentos de medida e de tratamento de superfícies tiveram larga representação, assim como as ferramentas para trabalho manual e artesanato.

Os pavilhões da indústria química da Basileia, Sandoz e Ciba-Geigy, estavam bem apresentados. Aqui, não é o produto em si que conta; são as informações sobre os seus domínios que constituem o conteúdo destas representações.

Se a invenção e a investigação impuseram a sua influência sobre a parte técnica da Feira houve, no entanto, grupos que apresentaram os frutos os frutos do pensamento criador. Foi particularmente o caso dos têxteis cujo desenho, qualidade e apresentação nos encantaram nas exposições especiais «Création», «Madame-Monsieur» e «Centre du

Tricot); foi também o caso do calçado, dos tapetes, da porcelana, de cerâmica e das artes aplicadas, e dos móveis que apresentaram um sentido muito avançado de formas.

Aqui, as portas estão largamente abertas à fantasia criadora, e aquilo que as casas expositoras criaram e apresentaram foi um novo estímulo à composição e criação. Quer seja na alta costura, quer seja na constituição do guarda-roupa pessoal ou no mobiliário doméstico.

A visita à Exposição do livro dava conta, uma vez mais, do nível elevado da produção suíça do livro.

Os equipamentos domésticos para cozinha, hotéis e restaurantes, os aparelhos térmicos e a técnica do frio aplicado, estiveram largamente representados na Feira.

A Exposição especial «Communauté du Gaz du Mittel-land» no pavilhão 10, subordinada ao tema «chegada do gás natural» era de um interesse extraordinariamente actual, quanto às possibilidades deste combustível.

Uma vasta área foi consagrada à construção civil e a tudo que se lhe relacione; aqui, o elemento construtivo tinha um aspecto dominante, sobretudo por este grupo se ter apresentado, ainda, mais ampliado este ano. O material apresentado era de uma variedade que ia desde os aparelhos de iluminação, material de instalação eléctrica, materiais de construção e revestimentos, até aos produtos de caldeiraria pesada.

Uma sala foi dedicada ao equipamento para o exterior de habitações, tal como móveis de jardim, guardas-sol, piscinas, cortadoras de relva, etc.

Foram também apresentadas nesta secção as numerosas aplicações da madeira, material sempre muito apreciado. Noutras secções foram apresentadas as últimas produções de móveis e máquinas apropriadas para escritório, enquanto noutra sala se podia apreciar uma exposição de livros dedicados à administração das explorações industriais.

No exterior encontravam-se os grupos dedicados ao desporto e campismo, com uma nota curiosa: a apresentação de uma secção especial dedicada à protecção do ambiente humano ameaçado pela poluição.

O centro comercial de relojoaria e o centro dos móveis, situados no edifício principal, estavam reservados aos compradores profissionais que encontravam aí uma extraordinária gama de produtos para escolha.

Esta Feira que teve a participação de cerca de 2600 expositores e ocupou uma área próximo a 170 000 m², pode ser considerada uma das mais interessantes manifestações do seu género que se realizam actualmente.

**AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
— CLXII REUNIÃO NACIONAL**

Realizou-se em Washington, de 12 a 17 de Setembro de 1971, a CLXII Reunião Nacional da American Chemical Society.

A organização desta Reunião esteve a cargo de:

Meetings Manager
American Chemical Society, 1155 16th St., N. W.
Washington, D. C. 20036 — Estados Unidos da América

**CONFERÊNCIA SOBRE ESPECTROSCOPIA
MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO**

Dijon, 13 de Setembro de 1971

Patrocinadores: Société Française de Physique.

Secretaria:
Société Française de Physique
33 Rue Croulebarbe, Paris 13 — França

**A ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS
— V SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MATERIAIS**

Berkeley, Califórnia, 13 a 17 de Setembro de 1971

Este simpósio tratou essencialmente de técnicas e aplicações da microscopia de alta resolução e aplicações da microscopia electrónica.

Patrocinadores: Inorganic Materials Research Division; Lawrence Radiation Laboratory; University of Califórnia at Berkeley e College of Engineering.

Secretaria:
Mr. C. V. Peterson, Arrangements Chairman
5th International Materials Symposium
Inorganic Materials Research Div.
Lawrence Radiation Laboratory, Bldg. 62 — Room 205
Berkeley, Calif. 94720 — U. S. A.

**V SIMPÓSIO SOBRE DISPOSITIVOS
DE IMAGEM FOTOELÉCTRICA**

Londres, 13 a 17 de Setembro de 1971

Tópicos: Intensificadores e detectores de imagens; válvulas ou dispositivos geradores de sinais de imagem; aperfeiçoamentos técnicos importantes para tais dispositivos (i.e. preparação e propriedades dos fotocátodos, fósforos, emissores secundários de electrões, etc.); aplicações destes dispositivos (i.e. na astronomia, física nuclear, intensificação de Raio X, fotografia de alta velocidade, investigação espacial, etc.).

Secretaria:
Dr. B. L. Morgan
Physics Dept.
Imperial College of Science and Technology
Prince Consort Rd., London, S. W. 7 — Inglaterra

FENÓMENOS EM GASES IONIZADOS
— X CONFERÊNCIA INTERNACIONAL

Oxford, 13 a 18 de Setembro de 1971

Patrocinadores: The Institute of Physics e The Physical Society.

Secretaria:
Prof. A. Von Engel
Department of Engineering Science
University of Oxford, Parks Rd., Oxford — Inglaterra

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE DADOS PARA A QUÍMICA NUCLEAR
— MEDIDAS E APLICAÇÕES

Canterbury, Kent, 20 a 22 de Setembro de 1971

Patrocinadores: British Nuclear Energy Society.

Secretaria:
The Secretary
The British Nuclear Energy Society
1-7 Great George St., Londo S. W. 1 — Inglaterra

V CONFERÊNCIA SOBRE ESPECTROSCOPIA
MOLECULAR

Brighton, 20 a 24 de Setembro de 1971

Patrocinadores: The Hydrocarbon Research Group, the Institute of Petroleum.

Secretaria:
Mr. C. H. Maynard
Administrative Secretary, The Institute of Petroleum
61 New Cavendish St., London, W. 1 — Inglaterra

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE FÍSICA DOS PLASMAS QUIESCENTES

Roskilde, Dinamarca, 20 a 24 de Setembro de 1971

Patrocinadores: Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment Riso.

Secretaria:
Mr. V. O. Jensen
Research Establishment Riso
4000, Roskilde — Dinamarca

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE APERFEIÇOAMENTOS TÉCNICOS
MODERNOS NA MEDIÇÃO DE CAUDAIS

Oxford e Harwell, 21 a 23 de Setembro de 1971

Com relevo para os modernos aperfeiçoamentos, tais como o laser, ultrasónicos, medidas termodinâmicas de caudal e N. M. R. e técnicas de detecção.

Patrocinadores: Atomic Energy Research Establishment, Harwel e National Engineering Laboratory, East Kilbride.

Secretaria:
Mr. C. Preuveneers
AERE, Bldg. 455, Harwell, Didcot, Berks — Inglaterra

CONFERÊNCIA SOBRE FÍSICA
DAS PARTÍCULAS NUCLEARES

Oxford, 22 a 24 de Setembro de 1971

No programa das sessões previstas para esta Conferência estiveram incluídos os seguintes assuntos:

- Física das partículas — interacção intensa com energias elevadas, amplitudes de interacção intensa e amplitudes fracas;
- Física nuclear — reacções nucleares, estrutura nuclear e o efeito de campos exteriores nos processos nucleares.

Patrocinadores: The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:
The Meetings Officer
The Institute of Physics and the Physical Society
47 Belgrave Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

III CONGRESSO INTERNACIONAL
DE ESPECTROMETRIA ATÓMICA
E DE FLUORESCÊNCIA

Paris, 27 de Setembro a 1 de Outubro de 1971

Tópicos: Teoria e metodologia; fluorescência atómica; metalurgia; geologia — geoquímica; biologia e toxicologia; agricultura; produtos industriais — óleos e petróleos; aperfeiçoamento de aparelhos.

Patrocinadores: Groupement pour l'Avancement des Methodes Physiques d'Analyse.

Secretaria:
Secrétariat du 3ème C. I. S. A. F. A.
Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse, 1, Rue Gaston-Boissier
75-Paris 15e — França

III EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL
SOBRE SEGURANÇA E PROTECÇÃO
DA HUMANIDADE, AMBIENTE E SALUBRIDADE
E REUNIÕES TÉCNICAS

Paris, 28 de Setembro a 2 de Outubro de 1971

Patrocinadores: Société de Relations Publiques, d'Organisation et de Représentation d'Expositions, Salons et Congrès de Techniques de Pointe.

Secretaria:

Association PROSEC

14, Rue des Renaudes, Paris 17e — França

CONFERÊNCIA SOBRE CONTROLE DA POLUIÇÃO
DA ÁGUA NA EUROPA

Copenhague, Dinamarca, Setembro/Outubro de 1971

Patrocinadores: World Health Organization.

Secretaria:

Mr. G. Ponghis

Chief, Environmental Health, WHO Regional Office

8, Sherfigsvej, DK-2100, Copenhague

Dinamarca

IPHARMEX

Basileia, 1 a 5 de Outubro de 1971

Esta exposição foi dedicada ao campo especializado da farmácia e incluirá instalações, equipamento, matérias-primas químico-farmacêuticas, drogas e preparações, especialidades farmacêuticas, ligaduras e artigos de enfermagem, preparações dentárias, medicina veterinária e pesticidas. Foi patrocinada pelas associações farmacêuticas da Suíça, Alemanha, França e Itália.

Secretaria:

IPHARMEX, CH-4000 — Basel 21 — Suíça

XVI COLÓQUIO INTERNACIONAL
SOBRE ESPECTROSCOPIA

Heidelberg, 4 a 9 de Outubro de 1971

Patrocinadores: Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Secretaria:

Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 119075

6 Frankfurt/Main 8 — Alemanha

V CONGRESSO INTERNACIONAL E EXPOSIÇÃO
SOBRE A TÉCNICA DE MEDIDAS E AUTOMAÇÃO

INTERKAMA 1971

Dusseldorf, 14 a 20 de Outubro de 1971

A INTERKAMA 71 foi o acontecimento especializado mais importante no campo da tecnologia das medidas, controle e automação, constituindo uma combinação de Congresso, Exposição e Demonstração de Instrumentos, que ofereceu uma completa informação para os especialistas na indústria e cientistas.

Precedendo imediatamente esta manifestação, de 11 a 13 de Outubro de 1971, teve lugar também o II IFAC-Symposium sobre Sistemas de Controle Multivariáveis.

O Congresso tratou os seguintes assuntos:

- Técnica metódica;
- Planificação da instalação com base em calculadoras electrónicas;
- Problemas de construção de sistemas integrados;
- Novos meios de técnicas de medidas de precisão;
- Construção com base em calculadoras electrónicas;
- Antropotécnica nos lugares de chefia;
- Novos meios na técnica de regulação;
- Condução de operações com o auxílio de regulação;
- Condução de operações com o auxílio de máquinas calculadoras digitais;
- Automação de campos de ensaio e de laboratório;
- Técnica de comando binário para aplicações simples, novos meios da técnica de medidas em fábrica.

A Exposição realizou-se pela primeira vez nas novas instalações de Dusseldorf, e compreendeu também serviços típicos, tais como planificação, instalação e manutenção de mecanismos complexos de automatização.

Realizaram-se conferências e demonstrações que permitiram aos expositores dirigir-se aos visitantes de uma maneira particularmente intensiva e orientada para a aplicação prática. Os temas foram fundamentalmente práticos, o que facilitou, em especial aos técnicos e engenheiros, a obtenção das informações mais recentes possíveis.

Tratou-se fundamentalmente das aplicações da técnica de automação em:

- Produção e distribuição de energia;
- Indústrias de base e transformadoras;
- Emprego, distribuição e eliminação de substâncias sólidas, líquidas e gaseiformes;
- Economia rural e florestal;
- Piscicultura e comércio;
- Actividade profissional e publicidade dos trabalhos de investigação.

Secretaria:

Messegesselschafth mbH

NOWEA, 4000 Dusseldorf, Postfach 10203 — Alemanha

XVI EXPOSIÇÃO DE LABORATÓRIO

6 a 11 de Dezembro de 1971

Esta Exposição teve sucesso ainda maior que a anterior, dado o nível dos patrocinadores e o facto de se realizar integrada na LXIII Exposição de Física.

As entidades patrocinadoras foram as seguintes: Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire (C.I.F.L.); Fédération des Industries Mécaniques et Transformatrices des Métaux (F.I.M.T.M.); Société de Chimie Industrielle (S. C.I.); Union des Industries Chimiques (U.I.C.).

A Exposição apresentou principalmente:

- Aparelhos, processos e métodos de Laboratório;
- Materiais, produtos, móveis e equipamentos de Laboratório;
- Instrumentos científicos, de medidas, de precisão e de cálculo, para a investigação, análise, controle e ensino;
- Materiais e processos de Laboratório para frio, aquecimento e vácuo;
- Equipamentos, instalações, segurança, higiene e documentação utilizados no Laboratório, em geral.

A Exposição de Física agrupou, por seu lado, os materiais mais recentes, aperfeiçoados pela indústria para os físicos.

Secretaria:

10 Avenue Hoche, Paris — França

9TH RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE

Blacksburg, Virginia, 10 a 14 de Outubro de 1971

Patrocinadores: Rare Earth Research Conference Committee.

Secretaria:

Dr. A. F. Clifford
Dept. of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute
Blacksburg, Va. 24061 — U. S. A.

**III CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE DOSIMETRIA E LUMINESCÊNCIA**

Risø, Dinamarca, 11 a 14 de Outubro de 1971

Tópicos: Principais aplicações da termoluminescência, radiofotoluminescência e dosimetria de exoelectrão.

Patrocinadores: Danish Atomic Energy Commission.

Secretaria:

Mr. Vagn Mejdahl
Atomic Energy Research Establishment, Risø — Dinamarca

V CONGRESSO INTERNACIONAL DE VÁCUO

Boston, Massachusetts, 11 a 15 de Outubro de 1971

Patrocinadores: International Union for Vacuum Science, Technique and Applications e American Vacuum Society.

Secretaria:

American Vacuum Society
335 East 45th St., New York, N. Y. 10017 — U. S. A.

**CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE SUPERFÍCIES SÓLIDAS**

Boston, Massachusetts, 11 a 15 de Outubro de 1971

Tópicos: Distribuição dos electrões nos sólidos; distribuição dos átomos e iões sólidos; propriedades electrónicas das interfaces dos metais; propriedades electrónicas das interfaces dos semi-condutores; fenómenos de absorção nas superfícies bem definidas; reacções gás-sólido; reacções catalíticas de superfície a baixa pressão. Patrocinadores: Surface Science Division, American Vacuum Society, National Bureau of Standards.

Secretaria:

Dr. T. E. Madey
Conference Secretary
Int. Conference on Solid Surfaces
Surface Chemistry Section
Institute for Materials Research
National Bureau of Standards
Washington, D. C. 20234 — U. S. A.

**V SIMPÓSIO DE INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS
SOBRE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO
— MATERIAIS NOVOS PARA ALTA TEMPERATURA**

Gaithersburg, Maryland, 18 a 21 de Outubro de 1971

Patrocinadores: National Bureau of Standards, Institute for Materials Research.

Secretaria:

Dr. R. S. Roth
B214 Materials Buildings
National Bureau of Standards
Washington, D. C. 20234 — U. S. A.

III SIMPÓSIO SOBRE MICRO-DOSIMETRIA

Stresa, Itália, 18 a 22 de Outubro de 1971

Patrocinadores: Commission of European Communities.

Secretaria:

Mr. H. G. Ebert

Direction Générale

Centre Commun de Recherche

C. C. E.

Rue de la Loi, 200

1040 Bruxelles — Bélgica

10TH NATIONAL MEETING OF THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY

St. Louis, Missouri, 18 a 22 de Outubro de 1971

Secretaria:

Dr. Emmett F. Kaelble

Monsanto Company, Inorganic Research Dept.

800 North Lindberg Blvd., St. Louis, Mo. 63166 — U. S. A.

4TH INTERNATIONAL FERMENTATION SYMPOSIUM

Kyoto, Japão, 19 a 25 de Março de 1972

Esta manifestação será patrocinada por Science Council of Japan, Fermentation Industries Section/IUPAC e Society of Fermentation Technology of Japan em cooperação com a International Organization for Biotechnology and Bioengineering e Agricultural Chemical Society of Japan. O Simpósio tem por fim estudar o futuro desenvolvimento da tecnologia da fermentação, salientando o progresso recente nos campos de ciência afins, fundamentos e engenharia, tendo como consequência constituir um forum para discussões científicas sobre a situação actual e perspectivas da fermentação industrial.

O programa científico será subordinado aos seguintes assuntos fundamentais:

1. Fermentation Dynamics;
2. Mass Transfer and Scale-up;
3. Continuous Culture;
4. Process Design and Instrumentation for Process Control;
5. Genetics Applied to Process Improvement;
6. Amino Acids and Nucleic Acid-Related Products by Fermentation;
7. Microbial Enzymes;
8. Water-Insoluble Enzyme Derivatives;
9. Physiologically Active Substances by Fermentation;

10. Biomass from Noncarbohydrate Organic Substances;
11. Utilization of Autotrophic Microbes;
12. Microbiological Waste Treatment;
13. Recent Progress in Traditional Fermentation Industries;
14. Tissue Culture;
15. Novel Fermentation Products;
16. Production and Use of Enzymes Active in Hydrolyzing Cell Walls and Related Substances.

No entanto são aceites para discussão quaisquer trabalhos de carácter geral, incluindo os referentes aos fundamentos da fermentação.

Secretaria:

Prof. Gyoza Terui

Chairman of the Organizing Committee

4th International Fermentation Symposium

c/o Department of Fermentation Technology

Osaka University, Yamada-kami, Suita-shi

Osaka 565 — Japão

CORROSION AND FOULING PROBLEMS ON METALS IN SEA WATER AND BRACKISH WATERS

Travemunde, Alemanha, 22 a 24 de Março de 1972

Com este título está em organização a Conferência sobre Corrosão de 1972, da Arbeitsgemeinschaft Korrosion — LX manifestação da Federação Europeia de Corrosão. Será dado especial relevo aos problemas de corrosão nos mares europeus do norte e métodos adequados de protecção.

A organização está a cargo da Schiffbautechnische Gesellschaft e.V., Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Sociedades membros da Arbeitsgemeinschaft Korrosion e membros alemães e escandinavos da Federação Europeia de Corrosão.

Secretaria:

Schiffbautechnische Gesellschaft e.V.

Neuer Wall 54, D-2 Hamburg 36 — Alemanha

IV CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE QUÍMICA ATÓMICA E MOLECULAR

Sussex, 16 a 20 de Abril de 1972

Patrocinadores: Atomic and Molecular Physics Sub-Committee, The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:

Tre Meetings Officer

The Institute of Physics and the Physical Society

47 Belgrave Sq., London, S. W. — Inglaterra

CONFERENCE ON LOW ENERGY PHYSICS

Birmingham, 17 a 19 de Abril de 1972

Patrocinadores: Nuclear Physics Sub-Committee, The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:

The Meetings Officer

The Institute of Physics and the Physical Society

47 Belgrave Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

**5TH EUROPEAN SYMPOSIUM
ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING**

Amsterdam, 2 a 4 de Maio de 1972

O Grupo de Trabalho da Engenharia das Reações Químicas da Federação Europeia de Engenharia Química, que está a preparar este Simpósio, com a participação dos grupos correspondentes da American Chemical Society e American Institute of Chemical Engineers, dirigiu um cordial convite a todos os interessados para apresentarem trabalhos subordinados aos seguintes temas:

1. Physical Aspects of Processes in Chemical Reactors;
2. Applied Reaction Kinetics;
3. Modelling of Chemical Reactors;
4. Case Histories of Industrial Reactors.

As conferências e discussões serão somente em inglês.

Para mais informes dirigir-se a:

Dr. J. M. H. Fortuin (Editorial Secretary)

Central Laboratory DSM, P. O. Box 18, Geleen — Holanda

REUNIÃO SOBRE ESPECTROMETRIA DE MASSA

Dallas, Texas, 4 a 9 de Junho de 1972

Patrocinadores: Committee E-14 on Mass Spectrometry, American Society for Testing and Material.

Secretaria:

American Society for Testing and Materials

1916 Race St., Philadelphia, PA. 19103 — U. S. A.

VIII CONGRESSO «INTERFINISH»

Basileia, 5 a 9 de Setembro de 1972

Realizado sob o patrocínio da «Union Internationale du Dépôt Electrolytique et du Traitement des Surfaces» e organizado pela Société Galvanotechnique Suisse (SGT), este Congresso será ao mesmo tempo uma manifestação da Federação Europeia da Corrosão.

O seu tema principal será: Progresso dos tratamentos de superfície, considerando, em particular, a resistência à corrosão e outras propriedades dos revestimentos protectores.

O programa está dividido nas seguintes secções:

A — Revestimentos metálicos;

B — Outros tratamentos inorgânicos;

C — Revestimentos orgânicos;

D — Tratamentos preliminares

E — Tratamentos de acabamento;

F — Contrôlo de qualidade: métodos de ensino;

G — Águas residuais (sessão especial).

Simultaneamente com o Congresso haverá o Salão Internacional de Tratamentos de Superfície, SURFACE.

Secretaria:

INTERFINISH

Caixa Postal CH-4000, Basileia 21 — Suíça

**THE III INTERNATIONAL CONGRESS
OF PESTICIDE CHEMISTRY**

Helsínquia, 1974

Foi dirigido a esta Revista um amável pedido, pela Secretaria deste Congresso, para que sejam indicados os nomes de eventuais participantes, quer de particulares, quer de organizações dedicadas ao assunto.

Pedimos, portanto, aos leitores interessados que se dirijam aos organizadores nesse sentido.

Secretaria:

Kemian Keskusliitto

P. O. Box 13 028, Helsínquia 13 — Finlândia

