

~~Sala A
Est. 2
Tab. 1
N.º 6~~

ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA

PARA

O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

QUARTO CONGRESSO

CELEBRADO NA CIDADE DO PÔRTO
DE 18 A 24 DE JUNHO DE 1942
JUNTAMENTE COM
O XVII CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO ESPANHOLA
PARA O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

TÔMO IV

3.^a SECÇÃO—CIÊNCIAS FÍSICO-QUÍMICAS



PÔRTO

IMP. INDUSTRIAL GRÁFICA DO PÔRTO, LDA
R. MÁRTIRES DA LIBERDADE, 178 — TEL. 2798

1945

ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA

PARA

O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

INV.- Nº.216

ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA

PARA

O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

QUARTO CONGRESSO

CELEBRADO NA CIDADE DO PÔRTO

DE 18 A 24 DE JUNHO DE 1942

JUNTAMENTE COM

O XVII CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO ESPANHOLA

PARA O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

TÔMO IV

3.^a SECÇÃO—CIÊNCIAS FÍSICO-QUÍMICAS



CENTRO CIÊNCIA VIVA
ROMULO DE CARVALHO

RC

MNCF

009

CON

PÔRTO

EMP. INDUSTRIAL GRÁFICA DO PÔRTO, L.DA
R. MÁRTIRES DA LIBERDADE, 178 — TEL. 2798

1944

MOVIMIENTO DE UN SÓLIDO SOMETIDO A UN PAR DE DIRECCIÓN FIJA EN EL ESPACIO

POR

JULIO PALACIOS

(Resumen)

Por dos caminos diferentes, a saber, utilizando el teorema del momento cinético y partiendo de las ecuaciones de Lagrange, se demuestran las siguientes proposiciones:

1.º Si a un sólido de revolución, dotado de un movimiento inicial cualquiera, se aplica un par constante en magnitud y dirección, acaba por ejecutar una precesión uniformemente acelerada en torno de dicho eje, y realiza una nutación cada vez que el eje de revolución da una vuelta en torno del eje del par. La amplitud de la nutación decrece paulatinamente y tiende a anularse.

2.º Si el sólido de revolución parte del reposo, no hay nutación, la precesión es uniformemente acelerada desde el primer instante, y el cuerpo gira en torno de su eje de revolución con aceleración proporcional al coseno del ángulo (constante) de nutación, y en uno u otro sentido según que el elipsoide inercial sea alargado o achatado.

3.º Si a un sólido cualquiera, de revolución o no, se aplica un par, constante o variable, pero que tenga la dirección del momento cinético inicial, el movimiento, en lo que a las trayectorias de los puntos se refiere, es el mismo que ejecutaría el cuerpo si estuviese abandonado a si mismo. Para conseguir que no cambie el eje instantáneo de rotación será preciso que la rotación inicial se verifique en torno del eje de máxima o del de mínima inercia (o que sea nula) y que el momento del par sea paralelo a dicho eje.

O texto deste trabalho foi publicado em *Las Ciencias*, Madrid, 1942. N.º 4, ano VII.

MOVIMIENTO DE UN SÓLIDO PUESTO EN ROTACION POR INTERMEDIO DE UNA UNIÓN ELÁSTICA

POR

JULIO PALACIOS

(Resumen)

Se describe un experimento que prueba que al establecer un acoplamiento elástico entre un arbol animado de un rápido movimiento de rotación y un cuerpo de forma cualquiera, el movimiento de éste tiende asintóticamente a convertirse en una rotación simple en torno de su eje de máxima inercia.

Para explicar este hecho en el caso de un cuerpo de revolución, se admite que la citada unión obra como una ligadura merced a la cual la velocidad angular del arbol es, en todo momento, igual a la suma de la precesión del eje de revolución del cuerpo en torno del eje del arbol, con la rotación del cuerpo en torno de su propio eje. Se supone, además, que de todas las formas de movimiento compatibles con la ligadura, es estacionaria la que corresponde al máximo de la energía cinética.

O texto deste trabalho foi publicado em *Las Ciencias*, Madrid, 1943.
N.º 1, ano VIII.

SOBRE LA FINITUD DE LA ENTROPIA Y LA ANULACION DEL CALOR ESPECIFICO AL TENDER AL CERO ABSOLUTO

POR

R. SAN JUAN

Según nos ha hecho notar el profesor Palacios en la Termodinámica de Planck pag. se afirma sin demostración que la finitud de la entropía S entraña la existencia de limite nulo del calor específico C al aproximarse al cero absoluto o sea para $T \rightarrow 0$; es decir, que la convergencia de la integral

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dt$$

entraña $C \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$

Fácilmente se ve que esto no es cierto. Para no poner otros ejemplos que pudieran parecer «mal intencionadamente preparados» (según la afortunada frase de Borel) fijémonos en las integrales de Fresnel

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{t^2} \operatorname{sen} \frac{1}{t^2} dt = \int_0^{\infty} \operatorname{sen} t^2 dt ;$$

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{t^2} \cos \frac{1}{t^2} dt = \int_0^{\infty} \cos t^2 dt$$

que se presentan alguna vez en la Física, por ejemplo en la teoría de la difracción y en el problema de la rotación de un cuerpo sólido sometido a un par de fuerzas constante en magnitud y

dirección resuelto por el Sr. Palacios. Estas integrales son convergentes como es sabido y, sin embargo, no tiende a cero para $t \rightarrow 0$, el producto por t de sus integrandos

$$\frac{1}{t^2} \operatorname{sen} \frac{1}{t^2} \text{ ó } \frac{1}{t^2} \cos \frac{1}{t^2} \quad (1)$$

La convergencia de una integral:

$$\int_0^{\infty} f(t) dt < \infty$$

entraña

$$f(t) t \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad t \rightarrow 0$$

si el producto $f(t) t^2$ decrece con t .

Esto puede verse sustituyendo $t = \frac{1}{t'}$ pues resulta otra integral convergente

$$\int_0^a f(t) dt = \int_{\frac{1}{a}}^{\infty} f\left(\frac{1}{t'}\right) \frac{dt}{t'^2}$$

cuyo integrando

$$f\left(\frac{1}{t'}\right) \frac{1}{t'^2} = f(t) t^2$$

decrece al crecer t' o decrecer t y en virtud de un teorema sobre convergencia de estas integrales, que se expone en las monografías (2), resulta:

$$f\left(\frac{1}{t'}\right) \frac{1}{t'^2} t' = f(t) t$$

(1) Otros contra-ejemplos con integrando positivo pueden verse en Goursat Cours d'Analyse T. I, o en nuestras lecciones de Analisis Matematico 2º curso.

(2) Véase por ejemplo en: BOREL—*Leçons sur les séries a termes positifs*. Paris 1902. pag. 18. Una condición suficiente para que tienda a cero $\text{cont } \rightarrow \infty$ el integrando de una integral convergente sobre (a, ∞) es que la derivada se conserve acotada desde un valor de t , segun hemos demostrado en otro lugar (Loc cit.), y aun podría generalizarse al caso de no haber derivada tomando acotados los cuatro números de Dini, pero esto nos apartaría de nuestro objeto en esta nota.

De los datos experimentales, se deduce que en todos los cuerpos estudiados no solo $\frac{C}{T} T^2 = CT$, sino simplemente C es decreciente con T en la proximidad del cero absoluto, y el resultado $C \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$ puede, por tanto, darse como cierto, pero no como consecuencia lógica del principio de Nerst sobre la finitud de la entropía sino además de una propiedad del calor específico comprobada experimentalmente.

Madrid, Mayo de 1942.

UNA APLICACIÓN DE LOS ESPACIOS ABSTRACTOS A LA REGLA DE LA TERMODINAMICA

POR

RICARDO SAN JUAN

La definición de *componentes* de un sistema puede darse rigurosamente si se forma con todos los cuerpos un espacio vectorial en que los ejes o base son los cuerpos simples, y el producto por un número real de un cuerpo se obtiene multiplicando la masa de este, siendo suma de dos cuerpos el que resulta de agregarlos, se combinen o no. En este espacio los cuerpos que se combinan conforme a la ley de Dalton representan rectas privilegiadas y componentes de un sistema. Son el menor número de estas que permiten expresar como combinaciones lineales los cuerpos del sistema y los de cada fase, es decir, una base de aquellos y estos. Esta última condición permite eliminar las dificultades que se presentan cuando hay productos de disociación y resulta número de componentes distintos de los que da la regla de Volterra, como puede verse en las obras de Planke y Palacios.

La noción de fase que también precisaba en esta comunicación definiendo los cuerpos *heterogeneos termodinamicamente* como aquellos que tienen dos partes tales que el potencial termodinámico del total es función no constante (con derivada no nula idénticamente) de la masa que entra en cada una; y entonces se toman como fase de un sistema el mayor número de partes homogéneas termodinamicamente.

La descomposición o distribución de la masa de los cuerpos dados entre las fases se transforma biunívocamente en una descomposición entre los componentes por la condición de base lineal impuesta a estos y la condición de termodinamicamente heterogéneos impuesta a la reunión de fases asegura que no son idénticas

las ecuaciones planteadas por la condición de mínimo potencial termodinámico en el estado de equilibrio. Aparecen así en la demostración las dos condiciones características de fase y componentes que no se venía utilizando con claridad.

La analogía de la regla con el teorema de Euler para los poliedros de 1.^a especie será objeto de otra comunicación.

LOS FENÓMENOS DE ADSORCIÓN COMO ORIGEN DE FUERZAS ELECTROMOTRICES

POR

JULIO PALACIOS Y RICARDO SALCEDO

(Resumen)

Partiendo del hecho de que en la superficie de separación entre una disolución electrolítica cualquiera, y un gas o un cuerpo sólido, son desigualmente adsorbidos los iones de uno y otro signo, se desarrolla una teoría que explica la génesis de la fuerza electromotriz en las pilas hidroeléctricas, y que ha conducido al descubrimiento de nuevos generadores de corriente, algunos de los cuales son utilizables como acumuladores.

O texto deste trabalho vai ser publicado na *Portugaliae Physica*.

RECTIFICACION DE LAS LEYES DE MAXWELL, AMPERE Y LAPLACE

POR

D. FELIX APRAIZ

En un artículo titulado «Una posible explicación mecánica de la electricidad», y publicado en la «Revista Matemática Hispano Americana, núm. 4 y 5, 1929» demostré la relación $\frac{\mu}{\varepsilon} = c^2$, en la que c es la velocidad de la luz, ε y μ la constante dieléctrica, y la permeabilidad magnética del vacío.

¿Como se concilia esa *relación* con la de Maxwell $\mu \varepsilon = \frac{1}{c^2}$?

La explicación de esta paradoja requiere un examen minucioso de las leyes eléctricas fundamentales.

I. La fórmula de Ampère

En los tratados de Electricidad se obtiene la relación de Maxwell deduciéndola de la célebre fórmula de Ampère, que en el caso particular de dos elementos de corriente, rectilíneos y paralelos, se expresa así

$$F = \mu \left(\frac{i, dl}{r} \right)^2$$

siendo $i dl$ cada elemento, F la fuerza que entre ellos se ejerce, r su distancia.

Dicha fórmula (mejor diríamos el problema de Ampère) está reconocida inexacta en la extensísima literatura que se le ha dedicado, mas a pesar de todo, no ha sido substituida por la verdadera.

En el caso particular de que me ocupo, solo haré entrar en litigio el factor μ . La fórmula dá para μ las dimensiones $L M Q^{-2}$. Pero esto conduce a atribuir, a la masa magnética $i \cdot dl$ las dimensiones $L M T^{-1}$, evidentemente absurdas, pues se trata de una carga eléctrica en movimiento, cuyas dimensiones, deben ser $Q L T^{-1}$. No es, pues, extraño que haya contraposición entre las fórmulas de Coulomb y de Ampère, que se expresan así,

$$F = \frac{1}{\mu} \frac{\varepsilon^2}{r^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{i \cdot dl}{r} \right)^2; \quad F = \mu \left(\frac{idt}{r} \right)^2$$

La Física *experimental* de Lang y Cabrera, t. II, paginas 176, 180 y 263, afirma, queriendo conciliar estas dos fórmulas, que la primera ha de aplicarse a las corrientes y la segunda a los imanes. Pero esto es inadmisibile, pues si algo hay establecido sólidamente en Electricidad es la idéntidad de carretes e imanes, aparte de que habria que preguntar cual de las dos fórmulas se aplicará para los electroimanes.

El citado libro se limita a decir: «No cabe en este libro una explicación de la razón de tal diferencia... pero su *origen está en que los carretes reciben del exterior la energia, mientras que los imanes son sistemas aislados*. Tampoco esto es admisible porque primeramente, ¿que misteriosa conexión puede haber entre la diferencia alegada y el efecto que se le supone?. Y, en segundo termino, tampoco es cierta esa diferencia.

Los imanes han recibido su energia del exterior, como las corrientes, y solo se diferencian de estas en la duración del fenómeno, mas el iman se desgasta y muere como estas. De otro lado, las corrientes en un medio supraconductor, (bajas temperaturas) duran mucho más, y son también *sistemas aislados*.

En consecuencia. la fórmula correcta es la de Coulomb, y no la de Ampère.

II. La fórmula de Laplace

Y volvemos, naturalmente a preguntarnos. Entonces ¿como se llega a la fórmula de Ampère? Se llega por la ley de Laplace

$$H = \frac{i \cdot dl}{r^2}$$

que dá el campo H producido por un elemento idl en el punto donde está el otro.

La fuerza será, en virtud de esto

$$F = H idl = \left(\frac{i \cdot dl}{r^2} \right)$$

Ampère añadió el factor μ que no debe existir según hemos visto.

¿Será pues, esta última la fórmula definitiva? Todavía no. Si así fuera las dimensiones de F serían $Q^2 T^{-2}$, lo que también es absurdo.

Y por 3ª vez nos encontramos en el mismo embarazo que con las leyes de Maxwell y Ampère. ¿Es cierta la ley de Laplace?

Si y no. Pues no hay que olvidar que viene expresada en U. E. M. con las que $\mu = 1$, y $H = H\mu$, por lo que puede ser muy bien $H\mu$ la que deba figurar en vez de H , en la verdadera fórmula de Laplace. Si es así, esta será

$$H = \dots\dots\dots (1)$$

que es la misma de Coulomb, con lo que se viene a confirmar que esta es la correcta.

III. La fórmula de Maxwell

Aunque parezca paradójico, la fórmula de Maxwell no está en contradicción con la mía. La de Maxwell es una *relación numérica*, y en este sentido es exacta, pues estando expresada en U. E. M., para las que $\mu = 1$, tanto dá escribir μ como $\frac{1}{\mu}$; $\frac{1}{\mu}$ como $\frac{\mu}{\varepsilon}$. Maxwell no atribuyó a su relación el carácter de *ley*, pues como tal resultaría falsa. La verdadera *ley* (independiente de las unidades empleadas) es la $\frac{\mu}{\varepsilon} = c^2$, y por eso precisamente pude demostrar, lo que no se lograba en las ecuaciones de Maxwell, que c es una *velocidad* y no un número.

Por eso también a la pregunta «*Cual de las dos fórmulas viene confirmada por la experiencia?*», contesto: *las dos*, porque las dos son ciertas, cada cual con su peculiar carácter.

En efecto, la prueba experimental de la fórmula de Maxwell es la que sigue (Ver *Traité de Physique* de Chwolson, t. V, fas. I, p. 154).

Sean ε_0 y μ_0 las constantes en el caso del vacío y c la velocidad de la luz en este medio. Según la fórmula de Maxwell se tendrá para un medio cualquiera $\frac{1}{\varepsilon\mu} = v^2$ y para el vacío $\frac{1}{\varepsilon_0\mu_0} = c^2$.

Por tanto, $\frac{c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - \frac{\mu}{\mu_0}$ y como μ difiere muy poco de μ_0 en casi todos los medios, se puede poner

$$\frac{c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (1)$$

Esta razón es fácil de medir, pues es el índice de refracción n del medio. Así, pues, se debe tener

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n^2$$

lo cual está plenamente confirmado por la experiencia.

Ahora bien; con mis relaciones $\frac{\mu}{\varepsilon} = v^2$; $\frac{\mu_0}{\varepsilon_0} = c^2$. Y ocurre lo mismo que antes, pues resulta también si $\mu = \mu_0$, $\frac{c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, que es la misma (1).

En resumen, tanto la fórmula de Laplace, como la de Ampère, deducida de la de Laplace, como la de Maxwell, deducida de la de Ampère, requieren ser modificadas en la forma expuesta para ser verdaderas leyes, y sólo la de Coulomb no necesita rectificación. Ni la mía.

Ahora bien, ¿cómo encontró Maxwell su famosa relación? Porque, aunque aquí la hemos deducido de la de Ampère, esto no quiere decir que Maxwell la encontrase de igual modo. Maxwell la dedujo de su teoría, y en esta hay que hacer la misma corrección tantas veces expuesta para que sus ecuaciones *sean independientes de las unidades empleadas*: cambiar μ por $1/\mu$. Lo cual no impide que esas ecuaciones sean exactas *en el sistema de unidades empleado por Maxwell*.

LAS ECUACIONES DEL ELECTROMAGNETISMO Y LAS UNIDADES ELÉCTRICAS

POR

JUAN CABRERÀ Y FILIPE

(Resúmen)

En esta nota presento al Congreso un resúmen de la exposición que sobre estas cuestiones vengo haciendo desde hace muchos años em mis cursos de Electricidad y Magnetismo de la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

Al comienzo de la Electrostática se encuentra la necesidad de una cuarta magnitud fundamental, quedando establecido el *sistema de unidades electrostáticas cegesimal*, fijando como dicha magnitud el *coeficiente dieléctrico*, para cuya medida se toma como unidad su valor para el vacío. Entonces se obtienen de una manera lógica las ecuaciones de dimensión y las unidades de las diversas magnitudes eléctricas.

En el estudio del Electromagnetismo se parte del hecho experimental de la acción sufrida por un pequeño imán en las proximidades de una corriente y definido el campo magnético creado por ésta en un punto se hace un desarrollo completo de todos los fenómenos, sin necesidad de introducir la noción de masa magnética. La expresión de la fuerza que actúa entre dos corrientes permite definir el llamado *sistema de unidades electromagnéticas cegesimal*, con la introducción como cuarta magnitud fundamental de la *permeabilidad magnética*, para cuya medida se toma como unidad en este sistema el valor que le corresponde en el vacío.

Al establecer la equivalencia de los solenoides e imanes, es necesario definir el momento magnético del imán equivalente para

el vacío, modificándose su valor al variar de medio, lo mismo que sucede con la masa pesante aparente de un cuerpo.

En vez de este sistema mixto tiende a generalizar-se el empleo del *sistema de Giorgi* (sistema G.), lo que no significa ninguna modificación en los conceptos de las magnitudes electromagnéticas y creemos de gran interés que los Congresos Internacionales terminen por establecerlo como *sistema universal*.

LA RELUCTIVIDAD VERDADERA CONSTANTE MAGNETICA

POR

LUÍS HURTADO ACERA

De todos los que a los estudios eléctricos y magnéticos se dedican, son conocidas alguna anomalías que se encuentran en las fórmulas y leyes magnéticas. Sin ir más lejos, la ley de Coulomb para las masas magnéticas ó polos se expresa así:

$$f = \frac{p \cdot p}{\mu \cdot r^2}$$

mientras que la misma ley aplicada a los solenoides ó carretes se formula así:

$$f = \mu \frac{p \cdot p}{r^2}$$

La explicación que de esto se da no es satisfactoria. Cabrera, en la Física de Lang, pag. 178, dice que la identidad entre imanes y carretes es solo cualitativa, cosa que repugna con la absoluta identidad por todos admitida para ambos.

Lo mismo ocurre con las leyes de Laplace y Ampere, en las que el coeficiente μ , ó permeabilidad, entra a formar parte de ellas en el numerador en oposición con la ley de Coulomb para las masas magnéticas en la cual entra en el denominador.

También notamos que no hay analogía entre la fórmula que nos da la resistencia eléctrica de un conductor, $R = f \frac{e}{s}$, y la que nos da la resistencia magnética de un circuito, $R = \frac{e}{\mu s}$.

Otra anomalía muy marcada se encuentra entre las fórmulas que nos dan la inducción, $D = E \cdot \epsilon$ y la inducción magnética,

$B = H \cdot \mu$, pues aquí, aunque parece a primera vista que la hay, no es cierta pues el campo eléctrico E es el efecto y la inducción D , ó desplazamiento de Maxwell, la causa, mientras que en la magnética la inducción B es el efecto y el campo H la causa. Parece ser, pues, que los términos están trastocados.

También parece que hay analogía entre las leyes de Coulomb aplicada a las masas eléctricas:

$$f = \frac{q \cdot q}{\epsilon \cdot r^2}$$

y a las magnéticas:

$$f = \frac{p \cdot p}{\mu \cdot r^2}$$

pero no es cierto, porque, si nos fijamos, vemos que en el caso de la primera ley la fuerza será directamente proporcional a las masas é inversa al cuadrado de la distancia que las separa, y a un coeficiente que es la capacidad específica del medio que se interpone entre ellas, mientras que en el caso de la segunda ley no es lógico que la fuerza sea inversamente proporcional a la permeabilidad del medio que las separa, pues a mayor permeabilidad mayor será la fuerza atractiva.

No hay más solución para aceptar esta ley, tal como fué enunciada por Coulomb, que admitir que el coeficiente por este indicado en el denominador debe ser el inverso del que nosotros conocemos como la permeabilidad magnética y así es efectivamente, pues si deducimos la ecuación de dimensiones del ν de la ley de Coulomb, admitiendo para la masa magnética ó polo las dimensiones $L T^{-1} Q$, es decir las de la carga eléctrica en movimiento, cosa que es perfectamente lógica y que se deduce de la fórmula de los solenoides $\frac{n I s}{e}$, tendremos:

$$f = \frac{p \cdot p}{\nu \cdot r^2}; \quad \nu = \frac{p \cdot p}{f \cdot r^2}, \quad \text{ó sea}$$

$$[\mu] = \frac{(L T^{-1} Q)^2}{L M T^{-2} L^2} = L^{-1} M^{-1} Q^2$$

Las dimensiones del ν de la ley de Coulomb son por tanto $L^{-1} M^{-1} Q^2$.

Pasemos ahora a determinar cuales son las dimensiones del ν de la fórmula $B = H \cdot \nu$ ó del de la reluctancia $R = \frac{l}{\nu S}$, es decir de la permeabilidad ν ; pero para ello necesitamos las dimensiones de B y H en el mismo sistema Giorgi; las de H las podemos deducir de la fórmula $H = \frac{n I}{e}$,

$$[H] = \frac{T^{-1} Q}{L} = L^{-1} T^{-1} Q$$

y las de la inducción B las podemos sacar de la fórmula $\Phi = B \times S$, determinando antes las del flujo de inducción $\Phi = L \times I$, siendo L la inductancia, é I la intensidad, tendremos que

$$[\Phi] = L^2 M Q^{-2} \cdot T^{-1} Q = L^2 M T^{-1} Q^{-1}$$

y por lo tanto

$$[B] = \frac{L^2 M T^{-1} Q^{-1}}{L^2} = M T^{-1} Q^{-1}$$

Obtenidas ya las dimensiones de H y B tendremos la de

$$\mu = \frac{B}{H}$$

$$[\mu] = \frac{M T^{-1} Q^{-1}}{L^{-1} T^{-1} Q} = L M Q^{-2}$$

Las dimensiones de la permeabilidad μ son por tanto $L M Q^{-2}$.

Es facil observar que este μ es el inverso del μ de la ley de Coulomb, como se comprueba por sus respectivas ecuaciones de dimensiones.

Por tanto, tenemos que admitir que en las formulas eléctricas se estan empleando dos μ distintos, uno el de la ley de Coulomb y otro el de la permeabilidad.

Esto nos aclara perfectamente la diferencia entre las dos fórmulas indicadas al principio de este artículo, referentes a los imanes y solenoides y que en realidad deben quedar reducidas a una sola :

$$f = \frac{p \cdot p}{\mu \cdot r^2}$$

siendo este μ el de la ley de Coulomb ó sea la verdadera constante magnética inversa de la actual permeabilidad, es decir, la que llamamos hoy día reluctividad.

Empleando este nuevo μ , las dos leyes de Coulomb quedan como hasta ahora análogas, siendo este μ la reluctividad.

Veamos si empleando este nuevo μ podemos eliminar, como sería lógico, las diferencias que hay entre las fórmulas eléctricas y las magnéticas. La inducción eléctrica es igual al producto del campo por la constante dieléctrica, es decir $D = E \cdot \epsilon$, en donde D es la causa y E el efecto. En cambio en la inducción magnética $B = H \cdot \mu$ resulta que H es la causa y B el efecto, es decir, los términos están cambiados; debía formularse $H = B \cdot \mu$ y así es en verdad si empleamos el nuevo μ , verdadera constante magnética.

La fórmula que nos da la reluctancia de un circuito magnético sería $R = \mu \frac{l}{s}$, análoga a la de la resistencia eléctrica.

La ley de Laplace la formularíamos:

$$f = \frac{p \cdot I dl}{\mu \cdot r^2}$$

y la de Ampere:

$$f = \frac{(I dl)^2}{\mu \cdot r^2}$$

análogamente a la ley de Coulomb, es decir, que la fuerza es inversamente proporcional a la reluctividad ó constante magnética.

El flujo eléctrico de inducción es igual a la inducción por la sección, es decir $\psi = D \cdot s$, y análogamente el nuevo flujo magnético de inducción sería igual a la inducción magnética por la sección, es decir, $\varphi = H \cdot s$.

Otra fórmula que necesitaba ser variada, si se quiere que satisfaga a la identidad de homogeneidad al aplicar la ecuación de dimensiones a sus componentes, es la de Lorentz, que nos da la fuerza que actúa sobre una carga en movimiento y que es:

$$f = q(E + (v \cdot H));$$

claro es que si en esta en lugar de H lo sustituimos por B , que es el verdadero campo, resulta una perfecta ecuación de homogeneidad al sustituir las magnitudes por sus dimensiones.

Por tanto debe quedar formulada:

$$f = q(E + (v \cdot B))$$

Por último, la relación de Maxwell $c = \sqrt{\frac{1}{\mu \varepsilon}}$, en la que μ es la permeabilidad y ε la constante dieléctrica que nos indica la velocidad de las ondas electromagnéticas, en un medio cuyas constantes son ν y ε , no tiene analogía con la fórmula:

$$V = \sqrt{\frac{E}{d}}$$

que nos da la velocidad de una ondulación a través de un medio elástico en el cual d es su densidad y E el coeficiente de elasticidad del mismo.

Ahora bien, si sustituimos la permeabilidad μ por el nuevo ν , la verdadera constante magnética, que no olvidemos es el inverso, tendremos:

$$C = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{\mu} \varepsilon}} \quad \text{ó sea} \quad C = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}$$

que es la verdadera expresión de Maxwell; claro es que por este cambio de expresión no varía ni desmerece nada la magnífica teoría electromagnética de la luz, sino al contrario, vemos la analogía con las fórmulas de propagación de las ondas, en Óptica y Acústica.

Como final, creo conveniente transcribir las principales fórmulas magnéticas de acuerdo con la aplicación del μ de la ley de Coulomb, la verdadera constante magnética.

La fórmula del campo es por lo tanto:

$$B = \frac{P}{\mu \cdot r^2} \quad \text{ó} \quad B = \frac{f}{p}$$

la de la inducción: $H = B \cdot \mu$, y la de la masa magnética ó polo será:

$$p = \frac{f}{B} \quad \text{ó bien} \quad p = H \times r^2$$

y la del flujo magnético (no confundirlo con el flujo magnético de inducción φ), mencionado anteriormente y análogo al eléctrico sería:

$$\Phi = B \cdot s \quad \text{ó bien} \quad \Phi = V \cdot t$$

La del potencial magnético, ó fuerza magnetomotriz:

$$F = \Phi \cdot R$$

El momento de un imán ó polo es:

$$M = p \cdot l \quad \text{ó bien} \quad M = \frac{par}{B}$$

La imanación

$$J = \frac{M}{v}$$

$$z = \frac{J}{B}$$

Todas las fórmulas anteriores cumplen, como es lógico, con la ecuación de homogeneidad de dimensiones. La susceptibilidad resulta, como era de esperar, con las dimensiones de la constante magnética.

1.º — En que el campo magnético actual es la verdadera inducción magnética.

2.º — Que la inducción, por lo tanto, pasa a ser el verdadero campo magnético.

MAGNITUDES Y UNIDADES MECANICAS, ELECTRICAS Y MAGNETICAS

Recopiladas, y modificadas las magnéticas, por HURTADO ACERA

MAGNITUDES	Ecuación de definición	Ecuación de dimensiones	Sistema C. G. S. (electromagnético)	Sistema práctico Giorgi	Relación entre las unidades del sistema práctico Giorgi y del C. G. S.		Observaciones			
					E. M.	E. E.				
Fundamentales	Longitud	l	L	centímetro	metro	10 ²	10 ²	Las relaciones entre el sistema G. y el C. G. S. estan calculadas omitiendo la racionalización de Heaviside, asi pues el sistema Giorgi expuesto es el usual o práctico.		
	Masa	m	M	gramo-masa	kilógramo-masa	10 ³	10 ³			
	Tiempo	t	T	segundo	segundo	1	1			
	Carga eléctrica	q	Q		culombio	10 ⁻¹	3 × 10 ⁹		Masa eléctrica.	
Geométricas	Temperatura	t°	G		grado centígrado	1	1			
	Superficie	s = l.l	L ²	cm ²	m ²	10 ⁴	10 ⁴			
	Volumen	V = l.l.l	L ³	cm ³	m ³	10 ⁶	10 ⁶			
	Angulo		L ⁰ M ⁰ T ⁰ Q ⁰ G ⁰	radian	grado sexagesimal	0,017453	0,017453			
Mecánicas	Densidad absoluta	D = m/V	L ⁻³ M	gr/cm ³	Kg/m ³	10 ⁻³	10 ⁻³			
	Velocidad	v = e/t	L T ⁻¹	cm/seg	m/seg	10 ²	10 ²			
	Velocidad angular	ω = v/r	T ⁻¹	radian/seg	vuelta/seg	6,283	6,283			
	Aceleración	a = v/t	L T ⁻²	cm/seg ²	m/seg ²	10 ²	10 ²			
	Aceleración angular	aω = ω/t	T ⁻²	radian/seg ²	vuelta/seg ²	6,283	6,283			
	Cantidad de movimiento	= m.v	L M T ⁻¹	cm × gr/seg	m × Kg/seg	10 ⁵	10 ⁵			
	Momento de cant. de movimiento	= m.v.l	L ² M T ⁻¹	cm ² × gr/seg	m ² × Kg/seg	10 ⁷	10 ⁷			
	Momento de inercia	J = m.l ²	L ² M	cm ² × gr	m ² × Kg	10 ⁷	10 ⁷			
	Impulso de rotación	S = J.ω	L ² M T ⁻¹	cm ² × gr/seg	m ² × Kg seg	10 ⁷	10 ⁷		Momento estático de la cantidad de movimiento	
	Fuerza	f = m.a	L M T ⁻²	gr × cm/seg ² = dina	Kg × m/seg ² = newton	10 ⁵	10 ⁵		f = masa × campo	
	Momento de fuerza	M = f.d	L ² M T ⁻²	dina × cm	newton × m	10 ⁷	10 ⁷			
	Par de fuerza	= f.l	L ² M T ⁻²	dina × cm	newton × m	10 ⁷	10 ⁷			
	Impulso de fuerza	= f.t	L M T ⁻¹	dina × seg	newton × seg	10 ⁵	10 ⁵			
	Módulo elástico	E = f.l/s.l'	L ⁻¹ M T ⁻²	gr.cm × seg ²	Kg/m × seg ²	10	10			
	Térmicas	Trabajo ó energía	W = f.e	L ² M T ⁻²	dina × cm = ergio	newton × m = julio	10 ⁷		10 ⁷	
Potencia		P = W/t	L ² M T ⁻³	ergio/seg	julio/seg = watio	10 ⁷	10 ⁷			
Acción		h = W.t	L ² M T ⁻¹	ergio × seg	julio × seg	10 ⁷	10 ⁷			
Presión		p = f/s	L ⁻¹ M T ⁻²	dina/cm ² = baria	newton/m ²	10	10			
Constante gravitatoria		K = f.d/m.m	L ³ M ⁻¹ T ⁻²	dina × cm ² /gr ²	newton × m ² /Kg ²	10 ⁸	10 ⁸			
Energía térmica		Q = m.ce (t° - t°')	L ² M T ⁻²	ergio	julio	10 ⁷	10 ⁷			
Calor específico		ce = Q/m (t° - t°')	L ² T ⁻²	cm ² /seg ² × grado	m ² /seg ² × grado	10 ⁴	10 ⁴			
Conductibilidad térmica		k = Q.l/s.t (t° - t°')	L M T ⁻³	cm × gr/seg ³ × grado	m × Kg/seg ³ × grado	10 ⁵	10 ⁵			
Coefficiente de radiación		a = Q/s.T ⁴ .t	M T ⁻³	cm/seg ³ × grado ⁴	m/seg ³ × grado ⁴	10 ²	10 ²			
Constante de los gases perfectos		R = V.p/T	L ² M T ⁻²	ergio/grado	julio/grado	10 ⁷	10 ⁷			
Eléctricas		Intensidad	I = q/t	T ⁻¹ Q		amperio	10 ⁻¹	3 × 10 ⁹		
		Campo eléctrico	E = f/q	L M T ⁻² Q ⁻¹		voltio/m	10 ⁶	1/3 × 10 ⁴		
		Potencial	V = E.l	L ² M T ⁻² Q ⁻¹		voltio	10 ⁸	1/3 × 10 ²		
		Resistencia	R = V/I	L ² M T ⁻¹ Q ⁻²		ohmio	10 ⁹	1/9 × 10 ¹¹		
		Conductancia	G = 1/R	L ⁻² M ⁻¹ T Q ²		mho	10 ⁻⁹	9 × 10 ¹¹		
	Resistividad	ρ = R.s/l	L ³ M T ⁻¹ Q ⁻²		m × ohmio	10 ¹¹	1/9 × 10 ⁹			
	Conductividad	γ = 1/ρ	L ⁻³ M ⁻¹ T Q ²		mho/m	10 ⁻¹¹	9 × 10 ⁹			
	Capacidad	C = q/V	L ⁻² M ⁻¹ T ² Q ²		faradio	10 ⁻⁹	9 × 10 ¹¹			
	Constante dieléctrica	ε = q.q/f.d ²	L ⁻³ M ⁻¹ T ² Q ²		faradio/m	10 ⁻¹¹	9 × 10 ⁹			
	Inducción eléctrica	D = E.ε	L ⁻² Q		culombio/m ²	10 ⁻⁵	3 × 10 ⁵			
	Flujo eléctrico de inducción	ψ = D.s	L ⁻² Q		culombio	10 ⁻¹	3 × 10 ⁹			
	Inductancia	L = V.t/I	L ² M T ⁻² Q ⁻²	ergio	henrio	10 ⁹	1/9 × 10 ¹¹			
	Energía eléctrica	W = V.q	L ² M T ⁻²		julio	10 ⁷	10 ⁷			
	Momento eléctrico	M = q.l	L Q		m × culombio	10	3 × 10 ¹¹			
	Magnéticas	Intensidad de polarización	J = M/v	L ⁻² Q		culombio/m ²	10 ⁻⁵	3 × 10 ⁵		
Susceptibilidad eléctrica		X = J/E	L ⁻³ M ⁻¹ T ² Q ²		faradio/m	10 ⁻¹¹	9 × 10 ⁹			
Energía en un dieléctrico		W = ε.E ² .v/8π	L ² M T ⁻²	ergio	julio	10 ⁷	10 ⁷			
Campo magnético		H = n.I/l	L ⁻¹ T ⁻¹ Q	oersted	ampervuelta/m	10 ⁻³	3 × 10 ⁷			
Polo magnético		p = H.r ²	L T ⁻¹ Q		ampervuelta × m	10	3 × 10 ¹¹			
Potencial magnético		F = H.l	L T ⁻¹ Q	gilbert	ampervuelta	10 ⁻¹	3 × 10 ⁹			
Flujo de inducción		φ = L.I	L ² M T ⁻¹ Q ⁻¹	maxwell	weber	10 ⁸	1/3 × 10 ²			
Inducción		B = φ/s	M T ⁻¹ Q ⁻¹	gauss	weber/m ²	10 ⁴	1/3 × 10 ⁶			
Reluctancia		R = F/φ	L ⁻² M ⁻¹ Q ²		ampervuelta/weber	10 ⁻⁹	9 × 10 ¹¹			
Permeabilidad		μ = B/H	L M T ⁻¹ Q ⁻²		weber/m × ampervuelta	10 ⁷	1/9 × 10 ¹³			
Momento de un imán		M = p.l	L ² T ⁻¹ Q	ergio/gauss	watio × seg × m ² /weber	10 ⁹	3 × 10 ¹³			
Imanación		J = M/v	L ⁻¹ T ⁻¹ Q	oersted	ampervuelta/m	10 ⁻³	3 × 10 ⁷			
Flujo magnético		φ = H.s	L T ⁻¹ Q		ampervuelta × m	10	3 × 10 ¹¹			
Susceptibilidad		χ = J/H	L ⁰ M ⁰ T ⁰ Q ⁰ G ⁰							
Energía en un imán		W = μ.H ² .v/8π	L ² M T ⁻²	ergio	julio	10 ⁷	10 ⁷			
Magnéticas correctas	Inducción	H = n.I/l	L ⁻¹ T ⁻¹ Q	oersted	ampervuelta/m	10 ⁻³	3 × 10 ⁷			
	Polo magnético	p = n.I.s/l	L T ⁻¹ Q		ampervuelta × m	10	3 × 10 ¹¹			
	Campo magnético	B = f.p	M T ⁻¹ Q ⁻¹	gauss	weber/m ²	10 ⁴	1/3 × 10 ⁶			
	Constante magnética	μ = p.p/f.d ²	L ⁻³ M ⁻¹ Q ²		m × ampervuelta/weber	10 ⁻⁷	9 × 10 ¹³			
	Reluctancia	R = μ.l/s	L ⁻² M ⁻¹ Q ²		ampervuelta/weber	10 ⁻⁹	9 × 10 ¹¹			
	Flujo de inducción	φ = H.s	L T ⁻¹ Q		ampervuelta × m	10	3 × 10 ¹¹			
	Flujo magnético	φ = B.s	L ² M T ⁻¹ Q ⁻¹	maxwell	weber	10 ⁸	1/3 × 10 ²			
	Potencial magnético	F = φ.R	L T ⁻¹ Q	gilbert	ampervuelta	10 ⁻¹	3 × 10 ⁹			
	Momento de un imán	M = p.l	L ² T ⁻¹ Q	ergio/gauss	ampervuelta × m ²	10 ⁹	3 × 10 ¹³			
	Imanación	J = M/v	L ⁻¹ T ⁻¹ Q	oersted	ampervuelta/m	10 ⁻³	3 × 10 ⁷			
Susceptibilidad	χ = J/B	L ⁻¹ M ⁻¹ Q ²		m × ampervuelta/weber	10 ⁻⁷	9 × 10 ¹³				
Energía en un imán	W = μ.B ² .v/8π	L ² M T ⁻²	ergio	julio	10 ⁷	10 ⁷				

3.º — Que el actual flujo de inducción es el verdadero flujo magnético.

4.º — Que el flujo magnético actual pasa a ser el flujo magnético de inducción, y

5.º — Que la actual reluctividad debe ser la verdadera constante magnética, si queremos ser consecuentes con la completa identidad entre los campos electroestáticos (cargas en reposo) y los campos electromagnéticos ó electrodinámicos (cargas en movimiento), y con la concepción de que el magnetismo es una manifestación de las cargas eléctricas en movimiento, no existiendo, por tanto, en ausencia de estas ó de este. La anomalía de que el neutrón, constituyente de todos los núcleos atómicos, posea un momento magnético puede soslayarse admitiendo que este está constituido por un protón y un electrón intimamente ligados, es decir, es neutro pero tiene las dos cargas fundamentales, el positón y el negatón, unidas con la partícula de materia, hipotética, a la cual podríamos llamar materón.

Con esto tendríamos tres constituyentes elementales; uno de materia, el materón, y dos de energía, el positón y el negatón ó electrón, y dos constituyentes fundamentales, el protón y el neutrón.

Esto es una hipótesis gratuita y como tal la exponemos.

Resúmen.—Hasta ahora se han venido empleando en las fórmulas magnéticas dos μ distintos, inverso uno del otro; uno es el de la ley de Coulomb y el otro la permeabilidad este segundo, el más utilizado por un fatalismo absurdo, es el que ahora hay que desterrar, sustituyéndole por el valor inverso; la reluctividad, el μ de la ley de Coulomb, si queremos conseguir la completa y absoluta analogía entre el magnetismo y la electricidad, que, más que dos ramas de la física, son dos manifestaciones de la misma causa, el electrón, y juntas deben estudiarse para su perfecta comprensión. El sistema Giorgi, aceptado universalmente desde 1.935, ayuda grandemente con sus cuatro dimensiones fundamentales, y esta pequeña aclaración sobre los dos valores del μ creemos lo completa, aliminando unas anomalías que han dado lugar a grandes confusiones (1).

(1) Ver «Magnitudes electromagnéticas» por Julio Palacios, Revista de la Real Academia de Ciencias tomo XXXV pg. 148. y «Metalurgia y Electricidad» n.º 47 pg. 47, n.º 50 pg. 34, n.º 54 pg. 30-31, y n.º 56.

L'INFLUENCE DU SPIN SUR LES COLLISIONS NUCLÉAIRES

PAR

GUIDO BECK

(Résumé)

La physique nucléaire nous présente un problème qui montre beaucoup d'analogies avec celui que nous rencontrons en physique atomique, à savoir l'étude des états stationnaires d'un système de particules et de leurs caractéristiques: énergie, largeur et moment cinétique. Toutefois, nous rencontrons des différences essentielles entre les deux problèmes lorsque nous considérons leurs particularités.

La couche électronique d'un atome se comporte comme un gaz de particules dont le mouvement peut être décrit séparément. La largeur des états stationnaires est, en général, très considérable, à l'exception du cas où ne se produisent que des transitions radiatives. Les forces entre les spins des particules sont très petites et nous pouvons attribuer à chaque état des valeurs bien déterminées du moment orbital et du spin.

Dans le cas d'un noyau atomique, BOHR a montré qu'il s'agit d'un système qui se comporte plutôt comme une petite goutte liquide et que l'émission d'une particule ressemble à un processus d'évaporation où la particule subit, avant de pouvoir quitter le système, un grand nombre de collisions à l'intérieur de la goutte. C'est pourquoi nous trouvons dans le cas d'un noyau, des états stationnaires bien déterminés et de faible largeur, même s'il s'agit d'un système qui est susceptible de se décomposer par émission d'une particule.

L'influence du spin sur la structure et sur les processus

nucléaires n'a pu être étudiée que récemment, après un travail important de M. TSIEN, fait à l'Institut du Radium à Paris. L'analyse des résultats de M. TSIEN montre qu'un proton qui pénètre à l'intérieur d'un noyau avec une orientation du spin bien déterminée, aura une grande probabilité de quitter ce noyau, après une collision élastique, avec une direction du spin renversée.

Ce résultat est en accord avec les idées générales sur la structure des noyaux atomiques mais il implique une différence essentielle entre la spectroscopie des atomes et celle des noyaux : Un niveau nucléaire ne peut être caractérisé que par la valeur du moment cinétique total tandis que le moment cinétique orbital et le moment cinétique du spin, chacun pour soi, ne forment plus des intégrales du mouvement.

O texto desta comunicação foi publicada no vol. I do *Portugaliae Physica*. Lisboa, 1943.

SUR LA SENSIBILITÉ DE DÉTECTION D'UN ÉLÉMENT, PUR OU EN MÉLANGE, D'APRÈS SES SPECTRES DE RAYONS X. EXEMPLES.

PAR

YVETTE CAUCHOIS

L'emploi des spectres de rayons X comme test de détection d'un élément présente, par rapport à celui des spectres optiques, quelques avantages très importants.

Chaque élément, dans des conditions convenables, émet des séries spectrales dont les raies normales — les plus fortes — sont en petit nombre et constituent des spectres (K, L, M...) dont l'aspect global est typique et simple. Chaque fréquence d'émission particulière se déplace, d'un élément du système périodique au suivant, d'après une loi également simple: la loi, bien connue, de Moseley. Quant aux spectres X d'absorption, ils se réduisent à quelques discontinuités (1 discontinuité K, 3 discontinuités L, 5 discontinuités M) dont les fréquences varient, suivant une approximation encore plus rigoureuse de la loi de Moseley, très sensiblement comme le carré du numéro atomique. Par suite, en général, l'identification de quelques raies de l'une de ses trois premières séries spectrales: K, L ou M, ou encore de l'une de ses discontinuités d'absorption, suffit à déterminer le numéro atomique de l'élément à l'étude et à le reconnaître sans ambiguïté.

Le caractère atomique simple des spectres de rayons X en fait un instrument d'analyse élémentaire d'une rigueur incomparable, relativement aux spectres optiques dont on sait la complexité. Ce caractère atomique pur a, en outre, pour conséquence la possibilité de prévision, avec une approximation suffisante, des fréquences caractéristiques des atomes inconnus ou non encore étudiés, à partir des fréquences caractéristiques des éléments voisins; sauf

cas exceptionnels, cette faculté de prévision n'existe pas en optique ordinaire. Par ailleurs, alors que divers types de spectres optiques, qui peuvent être très différents, sont susceptibles de paraître pour un même élément suivant les conditions expérimentales, la nature et les intensités relatives des émissions X d'une série spectrale déterminée ne sont pratiquement pas influencées par le mode d'excitation, pourvu que le potentiel exciteur ait une valeur suffisante.

Ces quelques avantages essentiels devraient souvent inciter le chercheur ou le technicien à préférer aux spectres optiques les spectres de rayons X, en spectranalyse, spécialement pour la mise en évidence rapide et sûre de traces d'éléments dans les échantillons chimiques ou minéralogiques, les alliages etc. Effectivement, un certain nombre d'études particulières ont été faites avec son aide, dont, on le sait, de très importantes caractérisations d'éléments nouveaux. Cependant, son emploi n'est pas encore généralisé. Il semble que l'une des raisons qui découragent à priori les expérimentateurs non spécialisés, en dehors de l'apparente complexité des appareillages et techniques (N. B.), est la crainte que ce test ne soit beaucoup moins sensible que les émissions optiques.

Sans répondre à cette objection d'une manière générale, ce qui n'est guère facile dans l'état actuel des travaux sur cette question et sortirait du cadre qui m'est offert ici, je vais me permettre de rapporter les résultats d'une étude que j'ai faite il y a environ un an au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris. Cette étude est en relation étroite avec les recherches que M. H. Hulubei est moi-même poursuivons, dans ce laboratoire, depuis plusieurs années, sur l'élément 93 que nous avons pu mettre en évidence grâce à quelques-unes de ses émissions X caractéristiques (¹). Elle a été conduite avec un double souci : guider nos travaux ultérieurs, en nous indiquant les conditions les plus avantageuses pour la détection spectrale de l'élément 93 (Sequanium); obtenir, si possible, une première estimation des quantités déjà préparées par nos soins. Ce point de vue explique le choix de l'élément et des mélanges que j'ai étudiés. Je me bornerai à rendre compte des résultats relatifs aux spectres d'émission, laissant momentanément de côté ceux relatifs aux spectres d'absorption, d'un intérêt moins immédiat pour la recherche du 93.

Conditions expérimentales, Limite de la sensibilité de détection d'un élément pur. L'élément choisi est l'uranium (numéro atomique 92).

Il est ici soumis à l'*excitation cathodique*; l'analyse porte sur son spectre L d'émission, qui se situe dans une région spectrale commode, et plus spécialement sur la raie la plus forte: L α_1 , 909 u. X.

Le dispositif expérimental a été maintes fois décrit dans nos travaux (2): il comprend un petit tube à rayons X démontable, sur pompes à diffusion d'huile, et des spectrographes à cristaux courbés, de divers diamètres, travaillant dans l'air, par transmission.

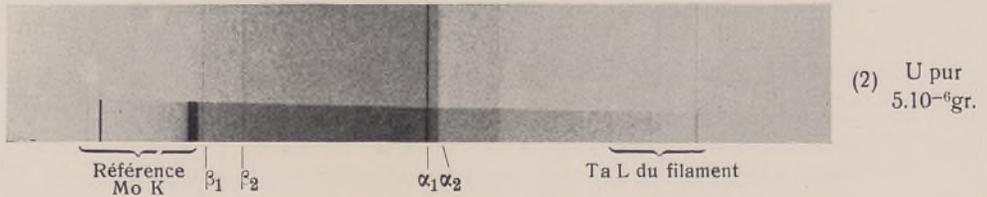
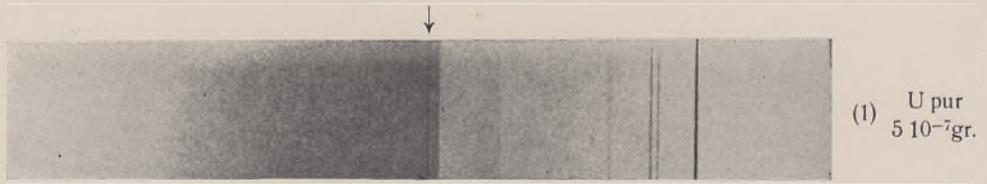
L'excitation se faisait sous 40 K. V. et 5 mamp.; le tube était monté avec une cathode incandescente de tantale. Sauf mention contraire, le spectrographe a 40 cm. de rayon et comporte un mica courbé dont on utilise les plans (201), qui donne une dispersion de 12 u. X./mm.

L'estimation des quantités d'éléments excités se fait à partir de solutions titrées de sels de ces éléments, (ici de nitrate d'uranyle), déposées par gouttes jaugées sur l'anticathode de cuivre, dans laquelle est ménagée une cavité très peu profonde, ayant à peu près mêmes dimensions que l'ouverture utile du cristal, par exemple environ 8×5 mm. L'évaporation laisse le produit sous forme de poudre cristallisée; on en augmente l'adhérence et la conductibilité électrique par addition d'une goutte très diluée de gomme laque qui charbonne dès le début de l'irradiation cathodique.

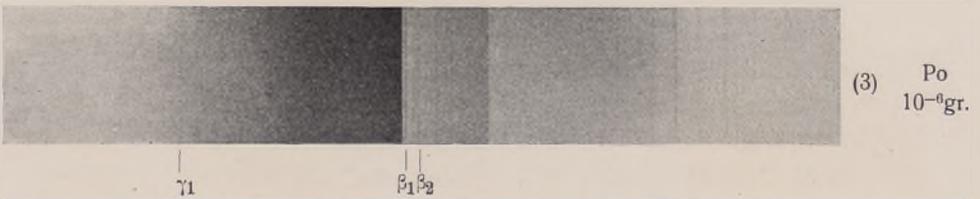
Les poses se succèdent, en général, dans l'ordre des quantités d'U croissantes; le tube à rayons X est nettoyé entre chaque pose. Si l'on doit revenir à une concentration plus faible, on contrôle qu'en l'absence de tout produit déposé, la raie la plus forte L α_1 de U qui pourra être due à des traces demeurées dans le tube, n'est absolument plus visible.

Dans les conditions de ces expériences, une quantité absolue de $5 \cdot 10^{-7}$ gr. d'uranium déposée sur l'anticathode donne une raie L α_1 déjà intense, comme on peut le voir sur la reproduction ci-contre: cliché N° 1. Une quantité absolue de 10^{-9} gr. est décelable par la raie L α_1 ; il est souvent possible de déceler des quantités encore plus faibles et jusqu'à 10^{-10} gr. environ, lorsque

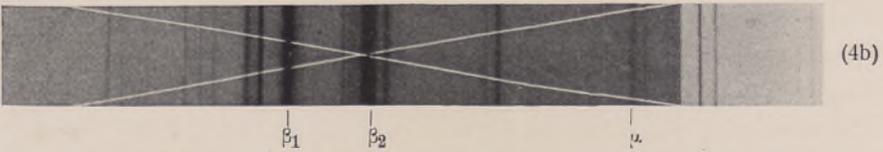
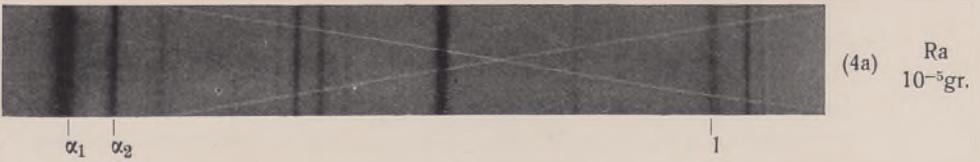
Planche I. Eléments purs.



Recherche de l'Uranium par son spectre L



Détermination du numéro atomique et étude du Spectre L du Polonium
(Réglage pour L β) d'après H. Hulubei et Y. Cauchois (3).



Étude du spectre L du Radium par H. Hulubei 1937 (4) [quartz courbé].

l'expérimentateur sait qu'il recherche l'uranium et peut ainsi localiser ses efforts. Avec d'aussi petites quantités, $L \alpha_1$ n'apparaît plus comme une fine ligne homogène, ainsi qu'on la voit à 10^{-7} gr. par exemple; mais elle se présente comme une file de grains discontinus. L'apparence de la raie ne s'améliore pas beaucoup lorsque les quantités présentes passent de 10^{-10} à 10^{-8} gr. environ. A partir de une ou plusieurs dizaines de microgrammes, α_1 est une raie déjà intense, β_1 et α_2 , sont nettement visibles. La recherche de l'U devient une tâche très facile; sa mise en évidence à partir d'une solution inconnue ne demande que quelques minutes et elle est indiscutable. Cependant, l'identification chimique de l'uranium ne devient possible que dans celle de nos solutions titrées dont une goutte correspond à 10^{-5} gr. d'U; 1 goutte de cette solution, préalablement diluée 2 fois, a donné le cliché N.º 2, qui est donc relatif à 5.10^{-6} gr. d'U; l'ensemble du spectre de l'U y apparaît après une pose de 10 minutes.

Les résultats cités ont été obtenus avec l'appareillage qui nous sert couramment au laboratoire; des précautions supplémentaires, en particulier la localisation de l'uranium sur une plus petite surface et l'amélioration des conditions d'excitation, pourraient, nous le savons, permettre d'aller plus loin encore.

Influence du diamètre du spectrographe.

L'influence du diamètre du spectrographe et, corrélativement, de la dispersion, sur la sensibilité limite, a été étudiée.

Les résultats extrêmes sont à peu près les mêmes avec un spectrographe de 20 cm. de diamètre (24 u. X./mm.): limite de sensibilité vers 10^{-9} gr. Mais ils sont nettement moins bons avec un petit spectrographe de 10 cm. de diamètre qui, par contre, d'un autre point de vue, présente l'avantage d'une plus grande luminosité; avec ce dernier on distingue à peine $L \alpha_1$ due à 5.10^{-7} gr. d'uranium.

Il faut donc constater qu'il existe, en vue d'un type de recherches déterminé, un diamètre optimum pour la courbure du cristal analyseur, toutes choses égales d'ailleurs. Ce résultat, assez surprenant à première vue, doit tenir en grande partie à la grosseur des grains de l'émulsion photographique par rapport à la largeur intrinsèque des raies spectrales qui peut lui devenir infé-



rieure dans le plus petit appareil; les conditions de contraste des raies fines à observer sur le noircissement général dû au fond continu et aux diffusions parasites, jouent également un rôle; ce noircissement est plus important dans les appareils de petit diamètre, vu les dimensions des grains photographiques. Des études en cours relatives à l'excitation par fluorescence font entrevoir des résultats un peu différents; dans ce cas le fond continu est pratiquement inexistant. Les choses sont différentes lorsqu'il s'agit d'observer des bandes ou des discontinuités d'absorption.

Au cours de notre travail sur le spectre L du polonium (3), H. Hulubei et moi-même avons déjà constaté avec étonnement que les mêmes quantités de cet élément nous donnaient des spectres de beaucoup moins intenses à 10 cm. qu'à 40 cm. Le contrôle que j'ai effectué sur l'uranium confirme cette constatation.

Conclusions relatives à la limite de sensibilité de détection d'un élément à l'état pur.

Dans l'ensemble, mes observations sur la détection de l'uranium par son spectre L sont en excellent accord avec nos conclusions antérieures, à la suite de nos recherches sur le polonium et de celles de H. Hulubei sur le radium (4), effectuées avec un dispositif expérimental analogue.

En effet, avec des précautions spéciales, 10^{-10} gr. de Po, dosé d'après son activité, nous avait suffi pour le déceler; avec un spectrographe de 40 cm., $2,5 \cdot 10^{-9}$ gr. nous donnait $L \alpha_1$; et 1 microgramme déposé électrochimiquement sur une anticathode de cuivre semblable à celle que j'ai utilisée pour l'U, nous a permis l'obtention et la mesure de précision des principales raies L. (Cliché N.º 3).

Quelques années plus tôt, H. Hulubei, avec un quartz courbé sous 40 cm. et 10^{-5} gr. de chlorure de radium déposé sur anticathode d'aluminium, étudiait pour la première fois et très complètement, le spectre L du radium, y compris les raies les plus faibles, interdites et satellites. (Clichés N.º 4).

Nos travaux apportent, je crois, à peu près les seules indications sur les possibilités de détection *d'un élément pur* par son spectre de rayons x. En effet les autres auteurs qui se sont intéressés à ces questions se sont occupés de la sensibilité relative seule. Toutefois Cierva et Rivoir (5) signalent la mise en évidence

Planche II. Mélanges.

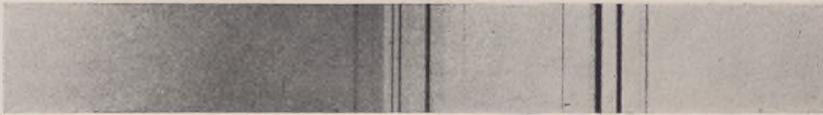
Pt L γ_4 γ_3 γ_2 γ_1
| | / |



(5)

UL α_1

Uranium dans platine, concentration: 10^{-3} ; U présent: $5 \cdot 10^{-7}$ gr



(6)

UL α_1

Uranium dans platine, concentration: 10^{-3} ; U présent: $5 \cdot 10^{-6}$ gr.



(7)

Pd K β_1

α_1, α_2 Référence Mo K

UL α_1

Pd K $\beta_2, \beta_1, \beta_3$

Uranium dans palladium, concentration: 10^{-3} ; U présent: $5 \cdot 10^{-7}$ gr.

Pb L γ_1

Pt L γ_4



(8)

93L α_1

Recherche du 93: entrainement au platine ($\times 3$)



(9)

Pd K

93L α_1

Recherche du 93: entrainement au palladium ($\times 2$)

Clichés (8) et (9) tirés du travail de H. Hulubei et Y. Cauchois (1).

de 10^{-6} gr. de nickel par son spectre K. La limite de sensibilité que nous atteignons est au moins 1000 fois meilleure.

La rigueur de l'identification atomique par les spectres X caractéristiques est probablement inégalable. Nos travaux montrent de plus que ceux-ci ne sont pas inférieurs aux spectres optiques lorsqu'il s'agit de la détection d'un élément pur. En effet, d'après Scheibe (6), par exemple, la quantité minima d'un élément décelable par les spectres de flamme serait de 10^{-4} à 10^{-7} gr. et, par les spectres d'étincelle, de 10^{-6} à 10^{-8} gr. Dans des expériences fort délicates, il aurait été possible de mettre en évidence les spectres d'étincelle de dépôts de 10^{-6} à 10^{-10} gr. d'Ag, Au, Pb ou Cu. On a vu que nous atteignons 10^{-9} à 10^{-10} gr.

Limite de la sensibilité de détection d'un élément présente dans un mélange binaire. Excitation cathodique.

Dans les exemples que j'ai étudiés, l'élément recherché est encore l'uranium; le dispositif expérimental est le même que précédemment.

1.º exemple: mélanges U: Pt. Cet exemple a été choisi par analogie avec nos préparés d'entraînement du 93 par le platine, pour les raisons exposées ci-dessus.

En lui-même cet exemple est défavorable pour une estimation générale de la sensibilité de détection d'un élément dans un mélange binaire, car: le « diluant » (Pt) est très dense; il donne lieu à l'émission simultanée d'un fond continu intense où les raies faibles à rechercher se perdent; de plus, il freine rapidement les électrons qui ne peuvent exciter que la masse superficielle du produit et ce qu'elle comporte seulement d'uranium; par ailleurs, les sels mis en solution et évaporés sur l'anticathode étaient le nitrate d'uranyle et le tétrachlorure de platine: le nitrate étant plus volatil, le mélange s'appauvrit en U pendant la pose. Il ne faut donc pas trop s'étonner de trouver une sensibilité limite assez médiocre.

De l'étude faite, qui a porté sur un grand nombre de dépôts, correspondant soit à une même quantité d'uranium mélangée à des quantités variables de Pt, soit à une même quantité de Pt contenant des proportions croissantes de U, jusqu'à apparition de UL α_1 , il se dégage les faits suivants:

La quantité relative décelable dépend beaucoup de la quan-

tité *absolue* d'éléments à déceler effectivement présente sur l'anticathode (donc corrélativement de la quantité totale de mélange présente). Il y a intérêt à la prendre aussi grande que possible. On atteint cependant assez vite un optimum qui doit correspondre à la limite après laquelle la quantité d'élément à doser réellement excitée n'augmente plus. Mais, en pratique, une limite est plutôt imposée par la nécessité de bon fonctionnement du tube à rayons X; il est difficile, dans ce montage, de placer sur l'anticathode plus que quelques milligrammes de mélange de sels; au-delà les dégagements gazeux sont trop importants et, le tube travaillant dans de mauvaises conditions, le contraste des émissions devient mauvais. Remarquons alors combien le cas où l'on étudie, par exemple, des alliages métalliques que l'on peut souder à l'anticathode pour constituer une anticathode massive, doit être avantageux par rapport à celui ici étudié.

Dans les mélanges étudiés: pour une quantité d'U présente sur l'anticathode égale à 5.10^{-7} gr. (qui donne à l'état pur une raie $L \alpha_1$ déjà intense) et sous une concentration relative en poids U/Pt de 10^{-4} , $UL \alpha_1$ n'est généralement pas encore visible; elle le devient pour une concentration relative juste supérieure. La sensibilité limite pour une détection certaine avec cette teneur de 5.10^{-7} gr. est d'environ $1/2.10^{-3}$. Avec 10^{-3} , $UL \alpha_1$ est très nette et β_1 devient visible. S'il y a 5.10^{-6} gr. d'U présent et une concentration relative de $1/2.10^{-3}$, $UL \alpha_1$ est bien plus forte qu'avec seulement 5.10^{-7} gr. Voir clichés (5) et (6).

L'influence très importante de la quantité absolue de produit effectivement présente sur l'anticathode ne semble pas avoir été dégagée par les autres auteurs qui se sont préoccupés, sur d'autres cas, d'estimer les concentrations relatives limites décelables. Ce fait mérite cependant d'être pris en considération et demanderait une étude photométrique approfondie, puisqu'il est susceptible de fausser les dosages en perturbant les intensités relatives des spectres simultanément émis par plusieurs éléments d'un même mélange, suivant la masse de ce mélange qui est offerte à l'excitation.

2.^o *Exemple: mélanges U/Pd.* Cet exemple a été choisi en vue de préciser, par comparaison avec l'exemple précédent (U/Pt), le sens de la variation de la concentration relative ultime décelable, en fonction du numéro atomique du constituant majeur.

Les conditions expérimentales étaient les mêmes. Le palladium,

chimiquement très analogue au platine, était employé lui aussi sous forme de tétrachlorure. Le seul changement notable par rapport au cas précédent est celui du numéro atomique qui passe de 78 à 46. Dans l'excitation cathodique employée, le fond continu émis simultanément est moins important relativement aux raies caractéristiques et l'on pouvait s'attendre à une amélioration de la sensibilité. C'est bien, en effet, ce qui se produit.

Pour une quantité d'uranium égale comme précédemment à 5.10^{-7} gr., $U L \alpha_1$ est encore nettement visible pour une concentration relative en poids de 10^{-4} seulement. A 10^{-3} on obtient des raies beaucoup plus intenses que dans le cas du Pt (cliché 7). Avec 5.10^{-6} gr. d'U présent dans 1000 fois plus de Pd, on obtient des raies bien plus intenses que dans le cas de 10^{-7} gr. d'U pur.

Donc, si l'on compare avec les mélanges U/Pt, on trouve que, pour une même quantité absolue d'uranium présente, la limite de sensibilité de détection est au moins de 10^{-4} par U/Pd et seulement de $1/2.10^{-3}$ par U/Pt. Ce qui, rapporté aux concentrations atomiques, représente $1/2.10^{-4}$ pour U/Pd et seulement $0,4.10^{-3}$ pour U/Pt,

3.^o Exemple: mélanges U/B. Cet exemple a été choisi à la suite de la comparaison des sensibilités respectives dans le Pt et dans le Pd; il était naturel de pendre un constituant majeur encore plus léger.

Le bore était dosé à l'état d'acide borique en solutions. Les solutions étaient titrées en B. Evidemment l'oxygène était aussi présent, mais dans cet exemple comme dans les 3 autres, on n'a pas tenu compte des éléments supplémentaires qui doivent s'éliminer rapidement sous l'action des électrons.

On constate ici que $U L \alpha_1$ est déjà visible avec seulement 10^{-8} gr. d'U, pour une concentration relative en poids de 10^{-3} . Avec 5.10^{-7} gr. d'U elle est très nette, beaucoup plus faible que lorsque l'uranium est présent à l'état pur, mais par exemple comparable à celle due à 5.10^{-8} gr. d'U pur.

Le fonctionnement du tube à rayons X devient rapidement très mauvais lorsque l'on cherche à augmenter la quantité d'U et par suite de B, présent. En conséquence, la sensibilité de détection est finalement moins bonne que pour U/Pd: elle reste aux environs de 10^{-3} en poids.

Conclusions

La comparaison des trois exemples cités montre que le cas le plus avantageux est celui des mélanges U/Pd ; puis viennent ceux U/B, et enfin ceux U/Pt. On comprend que la sensibilité de détection augmente lorsque le poids atomique du diluant diminue, mais que d'autres facteurs, telle la nécessité de maintenir un vide parfait à l'intérieur du tube à rayons X, viennent perturber la régularité de cette variation.

Il n'est pas dans mes intentions de considérer ici en détails l'application des conclusions de cette petite étude à notre travail sur l'élément 93. Je dirai seulement qu'elle nous a donné la certitude nécessaire pour la mise au point d'un traitement chimique un peu différent du traitement initial, dans lequel nous prenons comme entraîneur le Pd. Abstraction faite des qualités physicochimiques respectives du Pt et du Pd pour ces entraînements, nous présumons maintenant qu'une même quantité absolue de 93 donne des résultats spectroscopiques meilleurs lorsqu'elle est noyée dans une certaine quantité de Pd que si elle est présente dans la même masse de Pt. Nos premiers essais au Pd nous ont, en effet, donné de bons résultats, même à partir de minerais très pauvres en Sq, Clichés (8) et (9).

Je vais maintenant situer rapidement mes résultats par rapport à ceux antérieurement obtenus par d'autres auteurs.

Je citerai, tout d'abord, les conclusions très optimistes de Laby et de ses collaborateurs (7) (8) qui, dans des travaux datant déjà de dix ans, croyaient pouvoir affirmer que quelques parties d'un élément quelconque, de numéro atomique compris entre 26 et 82, sont décelables dans un million ! Ainsi ils rapportaient avoir décelé : 0,0003 % de fer dans Zn, 0,0007 % de Cu dans Zn, 0,00002 % dans Sn, 0,0001 % dans Pb ; et 0,00001 % d'arsenic dans le zinc ou encore 0,0006 % d'antimoine dans le fer. Tout ceci par l'intermédiaire des spectres K qui, étant environ 20 fois plus sensibles que les spectres L, dans des conditions d'excitation équivalentes, leur étaient préférés. D'ailleurs, par les spectres L, ils disent avoir observé encore 0,0007 % de Pb dans du fer et 0,0002 % de Bi dans Sn. Lorsqu'il se produisait une absorption sélective du rayonnement caractéristique de l'atome recherché, dans la substance anticathodique, la sensibilité se trouvait réduite ; mais ces auteurs l'estimaient encore meilleure que 1/100.000.

Cependant les chercheurs des autres écoles n'ont pu jusqu'ici confirmer ces conclusions. Elles furent aussitôt contestées par Hevesy⁽⁹⁾ qui ne pût dépasser la sensibilité relative 1/10.000 pour Ta et Ct dans le Zirconium, par Berg⁽¹⁰⁾ qui, pour le rhénium, indique également 1/10.000, et d'autres. Faessler⁽¹¹⁾, étudiant par excitation cathodique les alliages soudés à l'anticathode, n'a atteint que la sensibilité 1/100.000. Par exemple, dans un échantillon de fer Hilger, il a décelé le chrome, présent à 14.10^{-5} , le manganèse, présent à 22.10^{-5} , le cobalt, présent à 8.10^{-5} , le nickel, présent à 22.10^{-5} ; mais il n'a pu caractériser V, Zn, As, Sb, Pb, ni Bi présents à des concentrations inférieures ou égales à 10^{-6} . Pour des poudres, fixées sur l'anticathode, la sensibilité tombait à 1/20.000 seulement. (Dans l'excitation par fluorescence elle était encore moins bonne, quoique l'on pût prolonger les poses sans être gêné par le fond continu).

Des résultats analogues ont été obtenus par Mazza⁽¹²⁾: l'excitation cathodique d'oxydes de terres rares lui permettait d'atteindre, dans les meilleurs cas, une sensibilité de 1/10.000 par les spectres K et de 1/25.000 par les spectres L; à l'état métallique la sensibilité, un peu meilleure, ne dépassait pas cependant 1/50.000.

Rolla⁽¹³⁾ indique de même pour les terres rares, par la mise en évidence de L_{α_1} un pouvoir de détection de 1/25.000.

L'ordre de grandeur des sensibilités relatives que j'ai obtenues est en bon accord avec les données antérieures que je viens de rappeler, si l'on se souvient que j'ai été amenée à choisir un exemple peu favorable et que j'ai travaillé sur des poudres cristallisées. Il reste à comprendre, néanmoins, pourquoi nos appareillages et techniques ont pu nous conduire à des résultats largement supérieurs pour la détection d'éléments pur. (et aussi pour la détection atomique par les spectres X *d'absorption*), mais non pour la détection d'éléments en mélanges binaires.

En prenant en considération les conclusions quantitatives de l'analyse des mélanges étalonnés uranium-platine et en comparant les intensités respectives de $92 L_{\alpha_1}$ et de $93 L_{\alpha_1}$ sur des clichés où les spectres du platine ont des intensités peu différentes, nous avons dû reconnaître que nos préparés sont vraisemblablement plus riches en Sq que nous ne le pensions auparavant. Compte tenu de l'affaiblissement de $93 L_{\alpha_1}$ par l'absorption sélective L_1 du Pt (qui n'affaiblit pas UL_{α_1}) nous estimons que nos échantillons contiennent une proportion de 93 de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} .

Cette étude nous a, de plus, aidés à comprendre certains faits d'expérience qui restaient obscurs pour nous; en particulier nous voyons mieux que les concentrations successives, au-delà de la limite où elles ne permettent plus d'accroître la quantité réelle de 93 que l'on peut effectivement soumettre à l'excitation cathodique, ne peuvent améliorer nos résultats spectroscopiques.

Il me faut, pour terminer, admettre que les possibilités de la spectrographie aux rayons X restent encore inférieures à celles des spectres optiques, quant à la sensibilité de détection d'un élément dans un constituant majeur. Voici, en effet, quelques exemples numériques relatifs aux spectres, optiques :

D'après Scheibe (6), l'étincelle permet de déceler dans des solutions 10^{-2} à 10^{-3} ‰, dans les alliages 10^{-2} à 10^{-4} ‰; Gerlach (6) indique 0,0005 atome ‰ de Zn dans Mg et, par procédé puissant portant sur la pointe de l'électrode au rouge, 0,0002 atome ‰ de Pb dans Au. Récemment Gatterer et Junkes (14) ont pu reconnaître, par la méthode de Scheibe, Rivas (Angew. Chem. 49, 443, 1936; 50, 903, 1937) des teneurs de 0,0005 ‰ d'euporium dans du samarium ! On peut comparer ces résultats à ceux de Mazza et Rolla. Il est heureusement permis d'espérer que la diffusion même de la spectranalyse aux rayons X conduira peu à peu les spécialistes à améliorer sa puissance.

Ce petit travail se place dans un ensemble de recherches sur l'analyse chimique et la mise en évidence d'éléments rares d'après les spectres de rayons X auxquelles M. H. Hulubei et moi-même avons consacré une grande partie de notre activité, au laboratoire Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, depuis plusieurs années. M. Hulubei, actuellement en Roumanie en qualité de Recteur de l'Université de Bucarest, n'a pu participer effectivement à la rédaction de ce Mémoire; mais on a remarqué que j'ai fait ici souvent appel aux résultats qu'il a obtenus soit seul, soit dans des travaux auxquels j'avais collaboré. Je tenais à souligner ce fait et à l'en remercier amicalement. Je dois en outre de chaleureux remerciements à mon amie, Madame Branca Edmée Marques, professeur à la Faculté des Sciences de Lisbonne, qui, dans des circonstances difficiles, a su maintenir avec une patience inlassable, la liaison de notre laboratoire avec les milieux scientifiques portugais.

Aux organisateurs du Congrès qui ont bien voulu faire place

à mon mémoire, je ne saurais manquer d'exprimer ma sincère reconnaissance.

(N. B.) page I: Dans un petit livre actuellement sous presse aux Editions de l'Académie roumaine, H. Hulubei et moi-même avons exposé les notions fondamentales de la spectranalyse aux rayons X. J'ai fait à ce texte de larges emprunts. En outre on y pourra trouver des détails pratiques sur les montages et procédés expérimentaux utilisables.

Bibliographie :

- (¹) *H. Hulubei, Y. Cauchois, C. R. 207, 333, 1938 ; 209, 476, 1939.*
(²) Voir en particulier: *Y. Cauchois, Ann. de Phys. S. II, T. I, 215, 1934*
et référence (³) ci-dessous
(³) *H. Hulubei, Y. Cauchois, Disqu. Mat. et Phys. T. I, F. I, 141, 1940.*
(Bucarest).
(⁴) *H. Hulubei, Journ. de phys. S. 7, T. 8, 260, 1937.*
(⁵) *P. de la Cierva, L. Rivoir, An. Soc. Espan. Fis. Quim. 34, 770, 1936.*
(⁶) *G. Scheibe, « Phys. Meth. der analyt. Chemie » I, p. I, 1933.*
(⁷) *C. E. Eddy, T. H. Laby, A ; H. Turner, Proc. Roy. Soc. A. 124,*
250, 1929.
(⁸) *C. E. Eddy, T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. A, 135, 637, 1932.*
(⁹) *G. V. Hevesi, « Chemical analysis by X-Rays & its applications » 1932.*
(¹⁰) Voir (9) et *H. Mark, « Phys. Meth. der analyt. Chemie » I, p. 185 :*
Die chem. Analyse mit Röntgenstrahlen, 1936.
(¹¹) *A. Faessler, Zeits. f. Phys. 88, 342, 1934.*
(¹²) *L. Mazza, Gaz. Chim. Ital. 65, 724, 1935.*
(¹³) *L. Rolla, La Ric. Scient. IV, 2, 13, 1933.*
(¹⁴) *A. Gatterer, J. Junkes, Spectrochim. Acta, I, 31, 1939.*

Paris le 28 Mars 1942.

FACTORES DETERMINANTES DE LA EXACTITUD EN EL MÉTODO DE ANALISIS ESPECTROQUIMICO APROXIMADO DE PERSISTENCIA DE LAS RAYAS

POR

J. M. OTERO Y J. M. LOPEZ ARCONA

(Resumen)

El objeto de este trabajo es demostrar la posibilidad de aplicar en distintos laboratorios, las tablas de persistencia de las rayas de un elemento para distintas cantidades del mismo.

La parte experimental consistió en obtener espectrogramas de varios elementos, con excitación por arco, a partir de 0,05 gramos de diluciones, en las que los elementos entraban en las proporciones de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , etc., hasta el límite de sensibilidad de cada uno.

Para cada uno de los elementos, se hicieron variar las condiciones eléctricas, geométricas, y fotoquímicas y se pudo comprobar, que por lo general, con la variación de estos factores en las condiciones normales, varía la densidad de ennegrecimiento de las rayas para una misma concentración, pero lo que sí se ha podido demostrar, es, que por lo general el límite de concentración, para la que persiste cada raya, se mantiene y en algunos casos especiales en que esto no ocurre, se pueden introducir factores de corrección.

Queda puesta de manifiesto la utilidad de las tablas formadas para los distintos elementos químicos, en los laboratorios de este Instituto, pues con ellas, se puede obtener en cualquier otro laboratorio, una composición aproximada, de cualquier problema que se presente, así como, orientar en las concentraciones que se han de elegir, para obtener los espectrogramas tipos, que sirvan

para deducir por interpolación, la proporción en que están los elementos que vamos a valorar, ya que a este efecto los modelos de espectrografos sancionados por la industria, se pueden agrupar, desde el punto de vista de dispersión y condiciones geométricas, en un pequeño número de tipos, aunque proceden de distintos constructores.

ESTUDIO ESPECTROQUIMICO DE LAS BLENDAS DE LA PENINSULA IBERICA

POR

J. M. LOPEZ DE ARCONA Y M. C. FRAILE ALCARRAZ

(Resumen)

Como continuación de nuestro trabajo *Estudio geoquímico de los minerales de plomo*, presentamos este de las blendas en el que se han estudiado espectroquímicamente 86 ejemplares españoles y dos portugueses. De cada muestra, después de aislada totalmente de la ganga, así como de cualquier posible impureza, que se aprecie con 10 aumentos, se pulveriza y obtiene un espectrograma que se interpreta y hace simultáneamente una valoración semicuantitativa, ya que no es necesario que esta sea de mayor precisión para deducir las conclusiones de este trabajo, las cuales damos a continuación:

1.^a Entre todos los ejemplares estudiados hemos encontrado 26 elementos diferentes que impurifican a las blendas y entre estos los que se presentan con mayor frecuencia son los que corresponden en la tabla periódica al cruce de las columnas b numeradas del I al V con los períodos 4.^o, 5.^o y 6.^o.

2.^a Hay seis elementos que son, plomo, cadmio, plata, galio, germanio y estaño que los hemos encontrado en más de la mitad de las blendas que hemos analizado, y la frecuencia con que se presentan son respectivamente en el 93, 91, 85, 63, 58 y 52 % del número total de ejemplares de los que hemos obtenido los espectrogramas.

3.^a Algunos elementos químicos por lo general solo se encuentran en cantidades sensibles espectroquímicamente cuando el mineral contiene otro elemento, tal es el caso del indio que casi

siempre lo hemos encontrado en blendas que tenían estaño y el cobalto en las que tenían hierro.

Algunas de estas conclusiones son concordantes con las que obtuvimos al estudiar los minerales de plomo, tales son la 1.^a, la asociación indio-estaño y la que indicamos en aquel trabajo del cadmio con el cinc, pues vemos ahora que el 91 % de las blendas tienen cadmio.

LA FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS EN ESPAÑA

POR

MARÍA DOMÍNGUEZ ASTUDILLO

(Resumen)

En el presente trabajo se hace un estudio sistemático del estado de la flotación de minerales sulfurados en España, especialmente de los minerales sulfurados de la Sierra de Cartagena (Minas del Concilio y Regente — Lavadero Gorguel) y de los de la región minera de Reocín (Santander — Lavadero de Flotación de Torres), así como la Flotación del Oro en Riotinto.

Se ha estudiado experimentalmente la influencia de las sales solubles existentes en la ganga y específicamente la influencia del yeso en el caso de minerales sulfurados.

Se ha aplicado por primera vez el análisis espectrográfico al estudio de los diferentes concentrados, agrupando en una misma placa topos los fotogramas, que permiten en mirada de conjunto ver como queda hecha la separación.

Se proponen medios para evitar la influencia nociva del yeso en la Flotación de dichos minerales sulfurados.

SUBSÍDIO PARA A UNIFICAÇÃO DA NOMENCLATURA FÍSICO - QUÍMICA

POR

ÁLVARO R. MACHADO

Várias vezes, e já de longa data, a Sociedade Portuguesa de Química e Física, pelos seus núcleos em conjunto ou pela acção isolada dos seus membros, tem tratado de resolver o problema da *unificação da nomenclatura fisico-química portuguesa*. São testemunho disso as actas e artigos publicados na Revista de Química Pura e Aplicada, órgão daquela sociedade, devendo citar-se os seguintes: do prof. A. J. Ferreira da Silva, um artigo com o título — *Pequenas questões de nomenclatura química* ⁽¹⁾ —, em que se discute a propriedade dos têrmos aplicados a alguns instrumentos e utensílios de laboratório, e uma série de — *Notas sobre a nomenclatura portuguesa de elementos, compostos e funções químicas* ⁽²⁾ —; dos profs. Cardoso Pereira e F. Adolfo Coelho — *Nomenclatura química* ⁽³⁾. O prof. F. J. Sousa Gomes faz referência à doutrina dêste artigo nos seus livros didácticos ⁽⁴⁾.

Nós mesmo já há bastantes anos nos preocupamos com a desordem que existe na nomenclatura fisico-química portuguesa. Perseverantemente temos trocado impressões, orais e por escrito, com colegas, fazendo consultas a filólogos e agitando a questão em reuniões da Sociedade Portuguesa de Química e Física. No

(1) Rev. de Quím. P. e A., 1906, pág. 225.

(2) Rev. de Quím. P. e A., 1905, págs 401, 452, 501 e 533; 1906, págs. 26. 64 e 222.

(3) Rev. de Quím. P. e A., pág. 201.

(4) *Introdução à Química Geral*, de Alexander Smith, tradução do inglês, com inúmeras notas sobre nomenclatura químico-física.

órgão desta sociedade, publicámos dois artigos, sob os títulos — *Unificação da nomenclatura fisico-química* (1) e *Questões de nomenclatura fisico-química, sinonimia científica; Velocidade, rapidez e celeridade* (2).

Sempre pusemos como princípio, nas nossas exposições orais e escritas, que seria óptimo que passássemos da barafunda da linguagem científica, em que temos vivido, para uma linguagem perfeitamente correcta, e que, se isso não se pudesse alcançar em tôda a linha, devíamos dispôr-nos a sacrificar o que fôsse oportuno, para se resolver alguma coisa de definitivo que seja aceitável por todos os que cultivam ou aplicam as ciências ou usam a sua linguagem, prevalecendo a razão da origem, a filológica, o uso inveterado, ou a opinião do maior número das pessoas que interviessem na votação. O que era para desejar, a todo o transe, era a uniformização.

Confessando a nossa pouca competência para resolver questões de linguagem, apelámos para a dos colegas da Sociedade P. de Q. e F. que se prontificassem a tomar responsabilidades desta ordem, prestando-nos a associarmo-nos às resoluções competentes que tomassem sôbre a questão.

Mas, dada a magnitude da questão, exprimimos a opinião de que a solução não seria viável e eficaz, para o fim em vista, se fôsse ditada só pela Sociedade P. de Q. e F., pois que havia outras colectividades e individualidades que nela se interessavam e nela deviam interferir, umas no período da preparação ou da instrução do processo e outras no período da resolução ou julgamento.

Êstes princípios foram geralmente aceites pelas pessoas com quem mais de perto tratámos do assunto. Na Sociedade P. de Q. e F. (Núcleo do Pôrto) foram nomeadas comissões, de que fazíamos parte, para a recolha de termos de física e química, sôbre que houvesse reparos ou dúvidas quanto à origem, etimologia, grafia ou pronúncia. Pelos presidentes das secções de física e de química foram dirigidas circulares a vários institutos científicos e escolas, oficiais e particulares, e a individualidades competentes, pedindo-lhes o seu concurso para a obra cuja impor-

(1) Rev. de Quím. P. e A., 1927.

(2) Rev. de Quím. P. e A., 1935.

tância e necessidade de resolução se impunha, tanto para os cultores das ciências físico-químicas e doutras com elas relacionadas ou que delas dependem, ou para os autores respectivos, como para os lexicólogos e dum modo geral para os que primam em usar a língua portuguesa correcta. Infelizmente não se pode dizer que o apêlo fôsse correspondido por todos como devia ser. As pessoas interessadas, especialmente professores a quem foi dado conhecimento da iniciativa para a unificação da nomenclatura físico-química, não puderam deixar de reconhecer a necessidade imperiosa de a fazer, mas, quando se tratava da organização dos verbetes com os têrmos em litígio, foram relativamente poucos aquêles que se resolveram a efectivar trabalho, como citámos nas nossas publicações referidas. No entanto, com a dedicação e esforço de alguns dêstes, bastantes verbetes foram preparados, que fizemos passar pela vista de colegas que a isso se prestaram, para os completarem e darem a sua opinião. Entendendo-se que a fixação dos têrmos de física e de química deve obedecer a certas convenções internacionais, os verbetes com têrmos e sinónimos portugueses, correctos ou defeituosos, além dos elementos etimológicos, foram acompanhados dos têrmos correspondentes em espanhol, italiano, francês, inglês e alemão, que foram encontrados consagrados nos tratados científicos das respectivas nacionalidades ao nosso alcance.

Êsse trabalho de normalização da nomenclatura científica portuguesa devia sobretudo fazer-se harmònicamente com as línguas mais afins da nossa e, por isso, o prof. A. A. de Sousa Pinto tratou do assunto numa das sessões da Secção de Físico-Química do Congresso Científico Luso-Espanhol, realizado no Pôrto em 1921, frisando a necessidade de portugueses e espanhóis se entenderem para estabelecerem regras para a nomenclatura de física e química, que seriam applicadas em cada país, respeitando as particularidades da sua língua. O assunto teve plena aceitação e constituiu um dos votos saídos do Congresso. Cada uma das associações para o progresso das ciências, portuguesa e espanhola, devia realizar trabalhos preparatórios para apresentarem aos congressos seguintes e aí se estabelecerem as bases de trabalhos futuros mais desenvolvidos e definitivos. O assunto passou em claro no Congresso de Salamanca de 1923, mas foi tratado em parte, no de Coimbra de 1925, apresentando na secção Electro-

técnica o prof. L. Couto dos Santos uma comunicação com o título — *Subsídio para a normalização da terminologia electrotécnica em língua portuguesa* (1) —, em que expôs a sua maneira de ver quanto à formação, escrita e pronúncia dalguns termos de electricidade, geral e aplicada. Na Secção de Físico-Química do mesmo Congresso, o prof. H. Teixeira Basto, anunciou uma proposta geral no sentido da do Pôrto, obtendo aprovação idêntica. Em officio para a mesma secção do Congresso de Lisboa, de 1931, lembrámos nós o assunto, obtendo em princípio, aprovação idêntica (2).

O prof. H. Amorim Ferreira, numa reunião da Sociedade P. de Q. e F. (Núcleo de Lisboa), de 1939, fez uma comunicação sobre os esforços que tinha realizado para normalizar a nomenclatura de — *Grandezas e unidades da Física* —, que foi apoiada por todos os sócios presentes, sendo esse trabalho depois publicado em volume (3). O mesmo prof. tem publicado outros trabalhos didácticos ou de vulgarização, em que intercorrentemente faz referência ao seu modo de ver sobre terminologia.

Não nos consta que se tenha realizado trabalho de conjunto, no sentido da nossa proposta originária, com discussão necessária nas colectividades competentes e a que se tenha resolvido, por votação dos interessados ou decisão governativa, de modo a serem as conclusões aceites por todos os que têm de usar os termos.

Apenas, desde 1929, uma Comissão de electrotécnicos, nomeada pelo Ministério do Comércio, se tem pronunciado sobre a formação de nomes de grandezas de unidades e aparelhos eléctricos, segundo a orientação da Comissão Electrotécnica Internacional, sendo os ditames dessa comissão tornados officiais pela portaria n.º 6409 (4). Embora as resoluções derivassem duma comissão restrita, sem prévio inquérito entre os cultores da física pura e conselho dos organismos filológicos, ela é official e tivemos

(1) Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, Congreso de Coimbra, 1927.

(2) *El XII Congreso de la Asociación para el Progreso de las Ciencias realizado en Lisboa*, por Ignacio Puig, p. 6.

(3) H. Amorim Ferreira — *Grandezas e unidades físicas*, Lisboa, 1940.

(4) «Diário do Governo», 1 s. de 23-9-1929.

que sujeitar-nos à lei, usando, no campo restrito em que a comissão se pronunciou de termos, que nem todos estavam de acôrdo com os que se vinham usando, e com certa justificação.

Para ultimar êsses trabalhos de unificação de nomenclatura científica, está indicada, mais que qualquer outra colectividade portuguesa, a Academia das Ciências de Lisboa, pela competência das suas diferentes secções. Efectivamente, aí a questão tem sido posta várias vezes e sempre com aplauso dos sócios nas respectivas secções, a principiari em 1906, pelo prof. Aquiles Machado; em 1921, pelo Gen. Oliveira Simões; finalmente, em 1937, pelo presidente dr. Júlio Dantas, num parecer sôbre — *As nomenclaturas científicas no Dicionário da Academia* (1) —, que foi aprovado por unanimidade em sessão plenária. Nesse magistral relatório se preconizava que o primeiro trabalho devia consistir em cada secção daquele alto corpo científico, com a agregação de pessoas estranhas competentes, proceder ao inventário das palavras científicas que deviam figurar no Vocabulário Geral da Língua Portuguesa, que estava para ser publicado, como preparatório do Dicionário Etimológico e Histórico, de que a Academia trata há muitos anos, e possivelmente dum Vocabulário ou Dicionário Tecnológico. Feito o trabalho preliminar do inventário de termos de cada ramo da ciência ou técnica, a respectiva secção da Academia, de colaboração com a Secção filológica e a Comissão do Dicionário, faria dêles o estudo cuidadoso de vernaculização, para corrigir erros de formação ou de etimologia e hibridismos, arcaísmo, neologismos, estrangeirismos, etc. Só depois de feito êsse trabalho de selecção e correcção, a Assembleia Geral da Academia devia resolver a incorporação das palavras científicas no léxico da nossa língua como palavras portuguesas, incorporando também as estrangeiras que fôsem necessárias.

Ora, êstes trâmites, tam sensatamente apontados, parece que não foram rigorosamente seguidos, ou porque se não fizessem as diligências junto das pessoas competentes, ou porque estas não correspondessem a elas com o seu trabalho efectivo, resolvendo a Academia das Ciências publicar, talvez apressadamente,

(1) Memórias da Academia, Classe de letras, tōmo II, ano 1937, pág. 301.

no Ano Áureo de 1940, o *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*.

Folheando-o e trocando impressões com vários colegas no professorado e na Sociedade Portuguesa de Química e Física, notamos que era omisso em muitos termos de uso corrente entre físicos e químicos e sobre que há bastantes dúvidas quanto à sua vernaculidade, e que continha uns com a diversidade de grafias que até aqui tem reinado e outros com derivação, grafia e pronúncia verdadeiramente chocantes para certas tradições estabelecidas entre nós.

Em sessão da Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) de 19-3-1942, o assunto foi tratado, exprimindo-se o desgosto por não estar considerado no Vocabulário da Academia, o trabalho preparatório dos cultores das ciências físico-químicas e considerou-se que manter o desacôrdo com o que estava publicado pela Academia seria contribuir para aumentar o caos na linguagem científica. Entendíamos dever continuar o trabalho preparatório para os termos omissos no Vocabulário da Academia e procurar firmá-los correctamente, ou coerentemente, em futura edição dessa obra.

Tivemos conhecimento de que se tinham ocupado do assunto outras colectividades, como a Associação dos Engenheiros de Portugal e a própria Academia de Ciências, pela voz autorizada do prof. Aquiles Machado, em sessão de 3-4-1941, e que havia a esperança de o assunto ser reconsiderado em globo, por aquêl alto corpo científico.

Quiseram os consócios presentes na reunião referida da Sociedade P. de Q. e F. que nos incumbissemos de apresentar trabalho concreto para ser discutido oportunamente, segundo os princípios assentes entre nós. O prof. Aquiles Machado, como presidente geral da Sociedade P. de Q. e F., comunicou à Academia das Ciências que estavam prontos a fornecer a lista dos termos colhidos, com indicação das preferências dos físicos e químicos que nesse trabalho quiseram colaborar, a fim de ser devidamente estudado e ser fixado para cada caso um único nome, com uma determinada grafia, ou pelo menos para ser nitidamente recomendado a preferência em cada caso.

Resolvemos então publicar, em Março p. p., um artigo no órgão da Sociedade P. de Q. e F., em que apresentámos de novo

a tese — *Necessidade da colaboração dos cientistas com os filólogos para a uniformização da nomenclatura científica* (1). Tiramos separatas e distribuimos pelos colegas do grupo de ciências físico-químicas, naturais e matemáticas do ensino superior, liceal e técnico, pelo pessoal técnico da meteorologia, bem como por professores de letras, lexicólogos e directores da imprensa diária, pois que julgamos conveniente que todos se interessassem pelo assunto, e pedimos-lhe a colaboração para se completarem, quanto possível, os verbetes com termos e locuções de física e química em litígio, das iniciais A. B. C., para a sua elucidação etimológica, termos correspondentes doutras línguas, etc.

Tivemos manifestação de apoio e incitamento para o prosseguimento desta obra da parte de categorizados cultores das ciências e das letras, com o concurso efectivo de alguns, em parte já citados em publicações anteriores. É-nos grato mencionar de novo, especialmente, o dr. José I. Louro, o prof. A. Ferreira Botelho e o eng. Manuel Correia de Barros, que com os seus conhecimentos lingüísticos, clássicos e modernos, nos deram, valioso auxilio sobre as derivações gregas e latinas das palavras portuguesas, termos estrangeiros usados e nos habilitaram à escolha dos termos usados em cada caso, o mais harmónico com a índole da nossa língua.

Sobre os verbetes assim preparados com termos e locuções da física e química em dúvida ou litígio, foram tomadas em consideração as reflexões das pessoas que pelo assunto realmente se interessavam, tirando nós de tudo os elementos possíveis para podermos submeter à apreciação e votação da Secção de Física-química do Congresso Luso-Espanhol, realizado no Pôrto de 18 a 24 de Junho de 1942, o presente. — *Subsidio para a unificação da nomenclatura fisico-química portuguesa.*

Foi apresentado, em provas, para emendar e anotar, na 1.^a sessão científica do dia 19, para ser discutido em 22. Foi apreciado pelo presidente, prof. Alberto de Aguiar, e pelo prof. espanhol J. Palacios, que consideram o assunto da maior importância, concordando com o apresentante em que a sua resolução pode firmar a nomenclatura científica pertencida às respectivas academias, mas com preparação dos cientistas. Como os

(1) Rev. de Quím. P. e A., 1942.

congressistas se não considerassem ainda habilitados para a discussão, ficou combinado que, os que pelo assunto se interessassem, mandassem ao apresentante o exemplar das provas, com as anotações e emendas que entendessem.

Nesta fase do trabalho, além das pessoas já citadas, os profs. Charles Lepierre e Giovani Costanzo prestaram valiosa colaboração, os quais já se tinham pronunciado com princípios gerais na fase de preparação dos verbetes.

Depois de feita esta revisão, e segundo o que estava combinado, o nosso trabalho foi apresentado à Academia das Ciências de Lisboa, satisfazendo o apêlo atrás referido.

Se êste trabalho tiver a aceitação que esperamos e o reconhecimento de utilidade, continuaremos a dar para a solução completa e definitiva a nossa modesta contribuição.

CONSIDERAÇÕES SÔBRE UM NOVO SISTEMA COERENTE DE UNIDADES, BASEADO NA EQUIVALÊNCIA ENTRE A MASSA E A ENERGIA, E NA RELAÇÃO DE PLANCK

POR

JOSÉ SARMENTO DE VASCONCELOS E CASTRO

PRIMEIRA PARTE

Considerações gerais sôbre o convencionalismo das definições das grandezas físicas

Antes de entrar no assunto proposto, convém fixar um pouco a atenção sôbre o que se entende por grandezas físicas e como se definem. As referidas grandezas são qualidades que atribuímos aos seres que formam o mundo físico; para as medirmos com outras grandezas, temos de estabelecer certas convenções que, reunidas, constituem a chamada definição física da grandeza considerada.

Muitas vezes o nosso espírito abstrai a qualidade, imaginando até que ela tem uma realidade própria, independente do ser que qualifica. Isto já por mais duma vez tem dificultado a aceitação de novas idéias sôbre o mundo físico, por nos parecerem contrárias àquilo que julgávamos a realidade. Assim, a noção de espaço, independente da matéria e do tempo, é uma pura concepção do nosso espírito, que não está de acôrdo com os resultados experimentais.

A definição da grandeza com o significado que lhe acabamos de dar nada nos indica sôbre a sua essência; diz-nos sòmente como poderemos medi-la indirectamente, e isto, debaixo do ponto de vista físico, é muitas vezes o suficiente. Vamos dar dois exemplos para concretizar as afirmações feitas.

1.º Exemplo: Grandeza superfície.

Todos os corpos têm uma certa superfície em contacto com o exterior. Em alguns, essa superfície é maior; noutros, é menor; a sua medição directa facilmente se pode realizar. Poderíamos então verificar experimentalmente que a superfície das figuras semelhantes é directamente, proporcional ao quadrado dos lados homólogos e escreveríamos:

$$S = k l^2$$

S , superfície; l , comprimento dum lado; k , coeficiente de proporcionalidade.

[Os símbolos representativos das grandezas representam-nas de facto e não se limitam a indicar sòmente os números que as medem].

Se escolhermos para unidade de superfície a superfície duma figura que possui certo lado com o comprimento unitário, vem para essa figura e êsse lado:

$$[S]_u = k [L]_u^2$$

representando por $[S]_u$ a unidade de superfície e por $[L]_u$ a unidade de comprimento.

Se fizermos $k = 1$, isto é, se representarmos a unidade de superfície pelo produto de duas unidades de comprimento, vem:

$$[S]_u = [L]_u^2$$

e, portanto, a fórmula que nos dá a área daquela figura, quando se conhece o comprimento do lado referido, será:

$$S = l^2. \quad (\text{equação de definição da superfície})$$

Em geral, a figura escolhida é o quadrado e o lado homólogo o lado do quadrado. Podia-se ter escolhido qualquer outra figura geométrica, como, em vez de se escolher o lado do quadrado, podia-se ter escolhido, por exemplo, a diagonal.

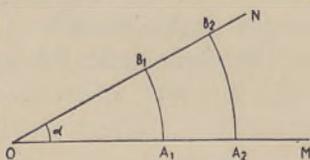
Estabelecidas estas convenções, passa-se a definir a super-

fície duma figura pelo quadrado do lado dum quadrado que possui a mesma superfície. Por outras palavras: para medir uma superfície, não temos mais do que arranjar um quadrado da mesma superfície, medir o lado e, em seguida, elevá-lo ao quadrado. Ao quadrado do lado chama-se por definição superfície.

Esta definição leva-nos a atribuir às dimensões duma superfície o quadrado das dimensões dum comprimento, mas esta nada nos adianta sôbre o conhecimento que já tínhamos da grandeza superfície.

2.º Exemplo: Grandeza ângulo.

Para definir uma grandeza, não temos mais do que procurar uma relação entre esta e outras grandezas já definidas. Seja MON um ângulo e A_1B_1, A_2B_2, \dots os arcos de circunferência de centro O e de raios $\overline{OA_1}, \overline{OA_2}, \dots$. Verifica-se experimentalmente que o ângulo α é directamente proporcional aos arcos de A_1B_1, A_2B_2 e inversamente proporcional aos raios $\overline{OA_1}, \overline{OA_2}, \dots$.



Isto é, se representarmos os arcos por s e os raios por r , vem:

$$\alpha = k \frac{s}{r}$$

Se agora escolhermos para unidade de ângulo o ângulo cujo comprimento do arco s é igual ao raio r , vem:

$$[\alpha]_u = k \frac{[s]_u}{[r]_u}$$

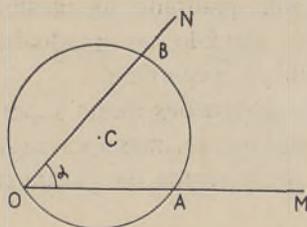
isto é,

$$[\alpha]_u = k$$

e, se agora representarmos essa unidade pelo número abstracto 1, vem:

$$\alpha = \frac{s}{r} \quad (\text{equação de definição de ângulo})$$

Estabelecida esta convenção, define-se o ângulo pela razão entre o comprimento do arco, cujo centro coincide com o vértice, e o raio respectivo. Assim definido, o ângulo passa a ter as dimensões dum comprimento a dividir por um outro comprimento, isto é, não tem dimensões. Isto não indica uma característica especial da grandeza α , se agora me refiro a ela, é somente pelos reparos que me poderão vir a fazer, quando mais tarde definir a velocidade e a acção como grandezas sem dimensões.



Poderíamos ter escolhido uma outra relação para definir ângulo. Assim verifica-se experimentalmente que o ângulo MON é directamente proporcional a \overline{AB} e inversamente proporcional a \overline{CA} .

Representando BA por s' e CA por r , vem:

$$\alpha = k \frac{s'}{r}.$$

Se escolhêssemos para unidade de ângulo o ângulo para o qual $BA = CA$, e, se representássemos por 1 a respectiva unidade, viria:

$$k = 1 \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{s'}{r}.$$

Debaixo do ponto de vista lógico, qualquer das definições indicadas serve; mas, debaixo do ponto de vista prático, só a primeira é de aconselhar, visto ser de uso corrente.

Estas considerações têm particular interêsse, pois esclarecem e justificam certas convenções que teremos de adoptar no sistema que vamos apresentar. Estas poderão chocar o nosso espírito, visto, pelos hábitos adquiridos, considerarmos certas definições como fazendo parte da realidade física; ora, como acabamos de ver, as definições são puras convenções que poderemos escolher arbitrariamente, conquanto não estejam em desacôrdo com as leis da física.

SEGUNDA PARTE

Influência do primeiro princípio da termo-dinâmica sôbre o número de grandezas fundamentais. Sistema de unidades geométricas, mecânicas e caloríficas, definido a partir de três grandezas fundamentais

Indiquemos o que se poderia ter passado, debaixo do ponto de vista das dimensões das grandezas, antes e depois do estabelecimento do primeiro princípio da termo-dinâmica. Antes da descoberta dêste princípio, podiam-se considerar fundamentais as cinco grandezas: massa, comprimento, tempo, calor e diferença de temperatura; e, a partir destas, podiam-se definir tôdas as grandezas geométricas, mecânicas e caloríficas.

Depois de estabelecido o primeiro princípio, o número de grandezas fundamentais podia-se ter reduzido a quatro, visto o calor não ser mais do que uma forma de energia; esta virá a ter então as dimensões dum trabalho.

$$[\textit{Calor}] = [ML^2T^{-2}].$$

Ainda se poderia ter levado mais longe a redução do número de grandezas fundamentais, pois fâcilmente se poderia considerar a temperatura como uma grandeza derivada, quer por considerações de ordem cinética, quer por outras, baseadas nas leis dos gases perfeitos. Segundo a teoria cinética da matéria, a temperatura absoluta é directamente proporcional à energia cinética média de translação duma molécula. Poderíamos, portanto, medir a temperatura pela respectiva energia cinética molecular, e então esta viria a ter as dimensões dum trabalho.

$$[\textit{Temperatura}] = [W] = [ML^2T^{-2}]$$

Independentemente desta teoria, poderíamos chegar a um resultado semelhante a partir da equação dos gases perfeitos, $p\nu = RT$ referida à molécula-grama, pois o produto $p\nu$ só depende da temperatura.

Logo,

$$[Temperatura] = [PV] = [ML^2T^{-2}];$$

mediríamos então a temperatura pelo produto PV da molécula-grama dum gás perfeito à temperatura a que se encontra o corpo cuja temperatura queremos medir.

Nesta ordem de idéias, e como consequência do primeiro princípio da termo-dinâmica e da equação dos gases perfeitos, poderíamos definir um sistema coerente de unidades geométricas, mecânicas e caloríficas a partir sòmente das três grandezas fundamentais: comprimento, massa e tempo; e, se tomarmos para unidades destas grandezas o centímetro, o grama e o segundo, ficará o sistema completamente determinado.

Neste sistema, as unidades das grandezas geométricas e mecânicas são evidentemente as mesmas das do sistema *C.G.S.*; as unidades caloríficas e as suas respectivas dimensões fàcilmente se deduzem a partir das equações de definição das respectivas grandezas.

Indiquemos as equações das dimensões de algumas grandezas caloríficas neste sistema e relacionemos as suas unidades com as unidades geralmente empregadas.

Calor Q — Do princípio da equivalência $W = JQ$, vem, fazendo $J = 1$,

$$Q = W;$$

logo,

$$[Q] = [W] = [ML^2T^{-2}].$$

A unidade de quantidade de calor $[Q]_u$ será:

$$[Q]_u = [W]_u = \text{erg (calor)}.$$

Quando se mede Q em calorias e W em *ergs*, J é numérica-mente igual a $4,18 \times 10^7$. Logo, fazendo $Q = 1$ cal., vem para W o valor $4,18 \times 10^7$ *ergs*; ora, como se fêz $Q = W$, vem:

$$1 \text{ cal.} = 4,18 \times 10^7 \text{ ergs (calor)}$$

logo,

$$\text{erg (calor)} = 0,24 \times 10^7 \text{ cal.}$$

Temperatura θ — Da equação dos gases perfeitos referida à molécula-grama, fazendo $R = 1$ ou, por outras palavras, se medirmos a temperatura pelo produto $p\nu$, vem:

$$\theta = p\nu$$

logo,

$$[\theta] = [p\nu] = [W] = [ML^2 T^{-2}].$$

A unidade de temperatura será:

$$[\theta]_u = [W]_u = \text{erg (temperatura)}.$$

Quando se mede $p\nu$ em *ergs*, θ em $1^\circ K$, R é numéricamente igual a $8,32 \times 10^7$; logo, fazendo $\theta = 1^\circ K$, vem $p\nu = 8,32 \times 10^7 \text{ ergs}$; ora, como se fêz $\theta = p\nu$, vem:

$$1^\circ K = 8,32 \times 10^7 \text{ ergs (temperatura)}$$

logo,

$$1 \text{ erg (temperatura)} = 0,120 \times 10^{-7} 1^\circ K.$$

Capacidade calorífica C — Por definição $C = \frac{Q}{\Delta t}$, em que Q é o calor fornecido ao corpo para lhe provocar o aumento de temperatura Δt .

$$[C] = \left[\frac{Q}{\Delta t} \right] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1.$$

A unidade de capacidade calorífica $[C]_u$ será:

$$[C]_u = \frac{\text{erg (calor)}}{\text{erg (temperatura)}} = 1.$$

Como o *erg* (calor) é igual $0,24 \times 10^{-7}$ cal. e, como o *erg* (temperatura) é igual $0,120 \times 10^{-7} 1^\circ K$, vem:

$$[C]_u = \frac{0,24 \times 10^{-7}}{0,12 \times 10^{-7}} \frac{\text{cal}}{1^\circ K} = 2 \frac{\text{cal}}{1^\circ K}.$$

Esta unidade vale, portanto, aproximadamente duas vezes a caloria por grau.

Calor específico c — Por definição $c = \frac{C}{M}$, em que C é a capacidade calorífica do corpo de massa M .

$$[c] = \left[\frac{C}{M} \right] = [M^{-1}].$$

Neste sistema, a unidade de calor específico será: $1/g$.

$$[c]_u = \frac{1}{g} = \frac{[C]_u}{g} = 2 \frac{\text{cal.}}{g \times 1^\circ K}.$$

Calor latente de mudança de estado c_l — O calor latente, é medido pela quantidade de calor que se tem de fornecer à unidade de massa para, a temperatura constante, realizar a mudança de estado.

$$c_l = \frac{Q}{m}.$$

Q é a quantidade de calor fornecida ao corpo de massa m para, a temperatura constante, realizar a mudança de estado.

$$[c_l] = \left[\frac{Q}{m} \right] = [WM^{-1}] = [L^2 T^{-2}].$$

Neste sistema, a unidade de calor latente é o *erg* (calor) por grama ou seja o $\frac{cm^2}{s^2}$. Como

$$\text{erg (calor)} = 0,24 \times 10^{-7} \text{ cal.},$$

vem:

$$[c_l]_u = \frac{\text{erg (calor)}}{g} = 0,24 \times 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{g}.$$

Calor latente de dilatação l — O calor latente de dilatação é medido pela quantidade de calor que se deve fornecer à unidade

de massa dum corpo para, a temperatura constante, lhe aumentar o volume de uma unidade.

$$l = \frac{Q}{m \Delta v}$$

Q é a quantidade de calor fornecida ao corpo de massa m para, a temperatura constante, lhe aumentar o volume de Δv .

$$[l] = \left[\frac{W}{ML^3} \right] = \left[\frac{ML^3 T^{-2}}{ML^3} \right] = [L^{-1} T^{-2}]$$

Neste sistema, o calor latente de dilatação mede-se em *ergs* por grama e cm^3 .

$$[l]_u = \frac{\text{erg}}{\text{g. cm.}^3} = \frac{1}{\text{cm.s.}^2}$$

A relação entre esta unidade e a unidade $\frac{\text{cal.}}{\text{g. cm.}^3}$, em geral adoptada, será:

$$[l]_u = \frac{\text{erg (calor)}}{\text{g. cm.}^3} = 0,24 \times 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{g. cm.}^3}$$

Calor latente de compressão h —O calor latente de compressão é medido pela quantidade de calor que se tem de fornecer a um corpo de massa unitária para, a temperatura constante, lhe aumentar a pressão de uma unidade.

$$h = \frac{Q}{m \Delta p}$$

Q é a quantidade de calor fornecida ao corpo de massa m , para, a temperatura constante, lhe aumentar a pressão de Δp .

$$[h] = \left[\frac{W}{MP} \right] = \left[\frac{PV}{MP} \right] = [VM^{-1}] = [L^3 M^{-1}]$$

Neste sistema, o calor latente de compressão mede-se em:

$$[h]_u = \frac{\text{ergs}}{g \times \text{bária}} \quad \text{ou em} \quad \frac{\text{cm.}^3}{g}.$$

A relação entre esta unidade e a caloria por grama e bária será:

$$[h]_u = \frac{\text{erg (calor)}}{g \times \text{bária}} = 0,24 \times 10^{-7} \frac{\text{cal}}{g \times \text{bária}}.$$

Entropia S — Da fórmula bem conhecida da termo-dinâmica

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

em que dQ é a quantidade de calor fornecido reversivelmente a um sistema, para lhe aumentar a entropia de dS , tira-se:

$$[S] = \left[\frac{\theta}{\theta} \right] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1.$$

A entropia, como a capacidade calorífica, é uma grandeza sem dimensões. A sua unidade será:

$$[S]_u = \frac{\text{erg (calor)}}{\text{erg (temperatura)}} = \frac{0,24 \times 10^{-7} \text{ cal}}{0,12 \times 10^{-7} 1^\circ K}$$

$$[S]_n = 2 \frac{\text{cal}}{1^\circ K}.$$

As dimensões e as unidades das restantes grandezas caloríficas que não mencionamos facilmente se estabeleceriam.

TERCEIRA PARTE

Sistema de unidades geométricas, mecânicas e caloríficas, definido a partir da grandeza energia

Bases do sistema — Do princípio da equivalência entre a massa e a energia

$$W = mc^2$$

em que W é a energia que o corpo de massa m possui e c uma constante universal (velocidade da luz no vázio), vê-se que a energia é directamente proporcional à massa. Se medirmos a massa dum corpo pela energia que êle possui (definição de massa), isto é, se fizermos $c^2 = 1$, vem:

$$m = W.$$

A relação de Planck, $W = h\nu$, dá-nos o valor mínimo da energia de frequência ν ; h é uma constante universal igual numéricamente a $6,55 \times 10^{-27}$ quando se mede W em *ergs* e a frequência em ciclos por segundo.

Se medirmos a frequência pela energia que o oscilador elementar possui, isto é, se fizermos $h = 1$, vem:

$$\nu = W.$$

É a partir destas duas expressões $m = W$ e $\nu = W$, que vamos estabelecer um novo sistema de unidades, baseado numa única grandeza fundamental.

Massa — Da equação $W = mc^2$, define-se a massa fazendo $c^2 = 1$. Isto é, mede-se a massa pela energia que o corpo possui.

$$m = W$$

logo,

$$[M] = [W].$$

Neste sistema a massa será medida em *ergs*.

$$[M]_u = \text{erg (massa)}.$$

A constante de proporcionalidade c^2 entre a massa e a energia é igual, numéricamente, a 9×10^{20} , quando se mede a massa em gramas e a energia em *ergs*.

Logo, para $m = 1 \text{ g}$, $W = 9 \times 10^{20} \text{ ergs}$; mas, por definição,

$$m = W$$

logo,

$$1 \text{ g} = 9 \times 10^{20} \text{ ergs},$$

ou

$$1 \text{ erg (massa)} = \frac{1}{9} \times 10^{-20} \text{ g}.$$

Freqüência ν — Da equação de Planck, $W = h\nu$, define-se a freqüência, fazendo $h = 1$. Isto é, mede-se a freqüência, pela energia do oscilador elementar que possui a mesma freqüência.

$$\nu = W \quad \text{logo,} \quad [\nu] = [W].$$

A freqüência terá, portanto, as dimensões duma energia, e a sua unidade será o *erg* (freqüência).

$$[\nu]_u = \text{erg (freqüência)}.$$

A constante de proporcionalidade, entre a freqüência e a energia, $\frac{1}{h}$ é expressa numéricamente pelo número $\frac{1}{6,55} \times 10^{27}$, quando a energia se exprime em *ergs* e a freqüência em ciclos por segundo.

Isto é, se $W = 1 \text{ erg}$, vem $v = \frac{1}{6,55} \times 10^{27} \frac{\text{ciclos}}{s}$; mas, por definição,

$$v = W$$

logo,

$$\frac{1}{6,55} \times 10^{27} \text{ ciclos/s} = \text{erg. (frequência)}$$

O *erg* frequência vale $1,53 \times 10^{26} \frac{\text{ciclos}}{s}$. Esta unidade de frequência, extremamente elevada, é igual à frequência do oscilador elementar que possui uma energia de 1 *erg*.

Tempo — Como a grandeza tempo é inversamente proporcional à frequência, poderemos medir o tempo pelo inverso da frequência; isto é, representando por t o tempo e por v a frequência,

$$t = k \frac{1}{v}; \text{ fazendo } k=1,$$

vem

$$[T] = [v^{-1}] = [W^{-1}].$$

A unidade de tempo será:

$$[T]_u = \frac{1}{\text{erg (freq.)}} = \frac{1}{1,53 \times 10^{26} \frac{\text{(cicl.)}}{s}}$$

$$[T]_u = 6,55 \times 10^{-27} \text{ s.}$$

Esta unidade, extremamente pequena, é igual ao período do oscilador elementar que possui uma energia de 1 *erg*.

Velocidade — Como a energia cinética é directamente proporcional ao quadrado da velocidade e à massa, podemos utilizar esta relação para definir a velocidade

$$W_c = k \frac{mV^2}{2}$$

logo,

$$V^2 = k \frac{2 W_c}{m};$$

se fizermos $k = 1$, isto é, se medirmos o quadrado da velocidade pelo dôbro da energia cinética da unidade de massa, vem:

$$V^2 = \frac{2 W_c}{m};$$

logo,

$$[V^2] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1 \quad [V] = 1.$$

Neste sistema, a velocidade é a razão entre o dôbro da energia cinética que o corpo possui e a sua energia total.

A unidade de velocidade será:

$$[V]_u = \frac{2 \left(\frac{1}{2} \text{erg} \right)}{\text{erg (massa)}} = \frac{\text{erg}}{1} = 9 \times 10^{20} \frac{\text{erg}}{\text{g}} = 9 \times 10^{20} \frac{\text{cm.}^2}{\text{s}^2}$$

logo,

$$[V]_u = 3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}.$$

A unidade de velocidade neste sistema será, portanto, a velocidade da luz no vazio. Esta aproxima-se duma unidade absoluta, como vamos ver.

Uma unidade de facto absoluta seria aquela que representasse a menor porção possível de grandeza considerada. Isto é, só possuíam unidades absolutas as grandezas descontínuas; mas se a grandeza considerada fôr limitada superiormente, como sucede com a velocidade (a teoria da relatividade não admite velocidade superior à da luz no vazio), podemos tomar como unidade natural de velocidade a velocidade máxima.

Comprimento L — Como o espaço percorrido por um móvel animado duma velocidade constante, v , durante o tempo, t , é directamente proporcional a v e a t , podemos definir o comprimento pelo produto vt ,

$$l = kv t,$$

logo,

$$[L] = [VT] = [T] = [W^{-1}].$$

Neste sistema, a unidade de comprimento é o espaço percorrido pela luz no vazio durante o período do oscilador elementar que possui uma energia de um *erg*.

$$\begin{aligned} [L]_u &= \frac{1}{\text{erg}} \text{ (comprimento)} = [V]_u [T]_u = \\ &= 3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 6,55 \times 10^{-27} \text{ s.} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\text{erg}} \text{ (comprimento)} = 19,65 \times 10^{-17} \text{ cm.}$$

Grandezas geométricas — Definido o comprimento, as outras grandezas geométricas definem-se a partir desta, utilizando as equações de definição do sistema *C.G.S.*

Superfície

$$[S] = [L^2] = [W^{-2}]$$

$$[S]_u = \frac{1}{\text{erg}^2} = [L]_u^2 = (19,65 \times 10^{-17} \text{ cm})^2 = 385 \times 10^{-34} \text{ cm}^2.$$

Volume.

$$[V] = [L^3] = [W^{-3}]$$

$$[V]_u = \text{erg}^{-3} = [L]_u^3 = (19,65 \times 10^{-17})^3 \text{ cm}^3 = 7,85 \times 10^{-48} \text{ cm}^3.$$

etc.

Aceleração — Neste sistema, a aceleração define-se precisamente da mesma maneira como se define no sistema *C.G.S.* Isto é, na expressão que relaciona a aceleração com o aumento de velocidade e com o tempo,

$$a = k \frac{\Delta v}{\Delta t},$$

faz-se $k = 1$. Mede-se então a aceleração pelo aumento de velocidade na unidade de tempo

$$a = \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

$$[a] = \left[\frac{V}{T} \right] = [T^{-1}] = [W].$$

Neste sistema, a unidade de aceleração será:

$$[a]_u = \text{erg (aceleração)} = \frac{[V]_u}{[T]_u} = \frac{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}}{6,55 \times 10^{-27} \text{s}}$$

$$[a]_u = 0,458 \times 10^{37} \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}.$$

O *erg*-aceleração vem a ser a aceleração dum movimento no qual, durante o intervalo de tempo correspondente ao período do oscilador elementar de um *erg*, a velocidade passa do valor 0 à velocidade da luz no vazio. Esta unidade, como se vê, é extraordinariamente grande.

Fôrça — Neste sistema, a fôrça também se define da mesma maneira como se define no sistema *C.G.S.* Na expressão que relaciona a fôrça com a massa e a aceleração faz-se $k = 1$.

$$f = k m a$$

logo,

$$f = m a;$$

isto é, mede-se a fôrça pela aceleração que o corpo de massa unitária adquire quando submetido a essa fôrça.

$$[F] = [M] [a] = [W] [W] = [W^2].$$

Neste sistema, a unidade de fôrça será o erg^2 (fôrça).

$$erg^2 \text{ (fôrça)} = [M]_u [a]_u = \frac{1}{9 \times 10^{30}} g \times 0,458 \times 10^{37} \frac{cm}{s^2}$$

$$erg^2 \text{ (fôrça)} = 5,08 \times 10^{15} \text{ dines.}$$

As restantes grandezas mecânicas não referidas tratar-se-iam precisamente da mesma maneira.

Calor, temperatura, capacidade calorífica e entropia — Estas grandezas e as suas respectivas unidades definem-se neste sistema precisamente da mesma maneira como se definiram, quando estudamos o sistema de unidades, definido a partir das três grandezas fundamentais: comprimento, massa e tempo. Vimos então que:

$$a) \quad [Q] = [W] \quad [Q]_u = erg \text{ (calor)}$$

$$erg \text{ (calor)} = 0,24 \times 10^{-7} cal.$$

$$b) \quad [\theta] = [W] \quad [\theta]_u = erg \text{ (temperatura)}$$

$$erg \text{ (temp.)} = 0,12 \times 10^{-7} 1^\circ K.$$

$$c) \quad [C] = \left[\frac{Q}{\Delta t} \right] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1 \quad [C]_u = 1$$

$$1 \text{ (cap. calorif.)} = \frac{erg \text{ (calor)}}{erg \text{ (temp.)}} = 2 \frac{cal}{1^\circ K}.$$

$$d) \quad [S] = \left[\frac{Q}{\theta} \right] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1 \quad [S]_u = 1$$

$$1 \text{ (entropia)} = 2 \frac{cal}{1^\circ K}.$$

Calor específico.

$$c = \frac{C}{M}$$

em que C é a capacidade calorífica do corpo de massa M .

$$[c] = [M^{-1}] = [W^{-1}]$$

A unidade de calor específico será $\frac{1}{erg}$ (cal. especif.).

$$[c]_u = \frac{1}{erg} = \frac{[C]_u}{[M]_u} = \frac{1}{\frac{1}{9 \times 10^{20} g}} = 9 \times 10^{20} \frac{1}{g};$$

ora vimos já que $\frac{1}{g}$ (calor específico) era igual a

$$2 \frac{cal}{g \times 1^\circ K}$$

logo,

$$[c]_u = 18 \times 10^{20} \frac{cal}{g \times 1^\circ K}.$$

Calor latente de mudança de estado c_l .

$$c_l = \frac{Q}{m};$$

Q é a quantidade de calor fornecido ao corpo de massa m para, a temperatura constante, efectuar a mudança de estado.

$$[c_l] = \left[\frac{W}{W} \right] = 1.$$

A unidade de calor latente será o número 1.

$$[c_l]_u = 1 = \frac{erg \text{ (calor)}}{erg \text{ (massa)}} = \frac{0,24 \times 10^{-7} cal}{1} = 2,16 \times 10^{15} \frac{cal}{g}.$$

Calor latente de dilatação l.

$$l = \frac{Q}{m \Delta V};$$

Q é a quantidade de calor fornecida ao corpo de massa m , para, a temperatura constante, lhe aumentar o volume de ΔV .

$$[l] = \left[\frac{W}{ML^3} \right] = \left[\frac{W W^3}{W} \right] = [W^3].$$

Neste sistema, a unidade de calor latente de dilatação é o *erg* cúbico.

$$[l]_u = \text{erg}^3 = \frac{\text{erg (calor)}}{\text{erg (massa)} \left(\frac{1}{\text{erg}} \right)^3 \text{ comp.}} = \frac{0,24 \times 10^{-7} \text{ cal.}}{9 \times 10^{20} \text{ g} (19,65 \times 10^{-17} \text{ cm})^3}$$

$$[l]_u = \frac{9 \times 10^{20} \times 0,24 \times 10^{-7}}{19,653} \times 10^{54} \frac{\text{cal.}}{\text{g cm}^3}$$

$$[l]_u = 2,86 \times 10^{80} \frac{\text{cal.}}{\text{g cm}^3}.$$

Calor latente de compressão h.

$$h = \frac{Q}{m \Delta p};$$

Q é a quantidade de calor fornecido ao corpo de massa m , para lhe aumentar a pressão de Δp .

$$[h] = \left[\frac{W}{W \frac{F}{S}} \right] = \left[\frac{W}{W \frac{W^2}{W^{-2}}} \right] = [W^{-4}].$$

Neste sistema, a unidade de calor de compressão será o

$$\left(\frac{1}{\text{erg}}\right)^4.$$

$$[h]_u = \frac{1}{\text{erg}^4} = \frac{\text{erg (calor)}}{\text{erg (massa)} \frac{\text{erg}^2 \text{ (fôrça)}}{\left(\frac{1}{\text{erg}}\right)^2 \text{ comp.}}} =$$

$$= \frac{0,24 \times 10^{-7} \text{ cal.}}{\frac{1}{9 \times 10^{20}} \text{ g} \times \frac{5,08 \times 10^{15} \text{ dines}}{385 \times 10^{-34} \text{ cm}^2}}$$

$$[h]_u = \frac{0,24 \times 10^{-7} \times 9 \times 10^{20} \times 385 \times 10^{-34} \times 10^{-15}}{5,08} \frac{\text{cal.}}{\text{g} \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2}}$$

$$[h]_u = 1,64 \times 10^{-34} \frac{\text{cal.}}{\text{g} \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2}}.$$

QUARTA PARTE

Conclusões finais

Não pretendo de modo algum, com êste meu trabalho, preconizar a substituição dos sistemas de unidades actualmente adoptadas pelo sistema apresentado, a-pesar-de, sob o ponto de vista lógico, ser óptimo, pois, além de fazer depender tôdas as unidades de uma única, considera como fundamental a grandeza energia.

Debaixo do ponto de vista prático, êste sistema não é pior nem melhor do que qualquer outro; poder-se-á objectar que certas unidades são muito grandes e outras extremamente pequenas; mas isso não é vantagem nem desvantagem, pois o domínio a que temos de estender as diferentes medidas físicas é muito extenso; no espaço, vai desde o diâmetro duma nebulosa até ao diâmetro dum núcleo; no tempo, vai desde o período da radiação cósmica até ao intervalo de tempo para o qual, na nossa escala especial, o segundo princípio da termo-dinâmica se não verifica.

Além disso, tanto custa escrever 10.000 como 10^{100} , 0,0001 como 10^{-100} e, sendo assim, tanto importa que a unidade seja grande como pequena.

Mas, se o sistema tem vantagens e não apresenta defeitos, por que razão se não há-de adoptar?

Acho que se não devem preconizar mais sistemas de unidades, em virtude de serem já muitos os sistemas parcial ou completamente utilizados. O aparecimento dum novo sistema viria aumentar ainda mais o número, já grande, das unidades utilizadas para medir a mesma grandeza. Assim, a fôrça, mede-se hoje frequentemente, quer em gramas e seus múltiplos e sub-múltiplos, quer em libras, quer em dines, quer em stenos, quer em newtons, etc...., etc.... Que vantagem colheríamos em aumentar esta já extensa colecção? Se ao menos a sua introdução automaticamente fizesse

desaparecer algumas das outras unidades... Mas a experiência tem mostrado que os sistemas até hoje propostos têm-se sobreposto aos anteriores, pois não é fácil, é quasi impossível, modificar brusca-mente, e apenas por razões lógicas, os hábitos adquiridos.

Não quero com isto dizer que não seria de maior vantagem haver um único sistema internacional de medidas, como também seria da maior vantagem haver uma língua universal por todos conhecida, na qual tôdas as obras científicas ou técnicas seriam redigidas.

Não preconizando o uso do sistema indicado, para que serve afinal de contas o trabalho apresentado? Êste não tem senão em vista mostrar o puro convencionalismo das definições das grandezas físicas e mostrar, ao mesmo tempo, que o chamado sistema *C. G. S.* não tem particularidades lógicas para se impor. Hoje, se se impõe, como de facto se impõe, isto provém sòmente de ser conhecido e utilizado por quasi todos os físicos. A sua grande divulgação é a sua incontestável superioridade sôbre os outros sistemas.

Antes de concluir, lembro que não há necessidade, para se fazer um estudo sério e cômodo dum ramo da fisica, de utilizar um sistema corrente de unidade. Assim, nas aplicações da termo-dinâmica, mede-se muitas vezes a pressão em atmosferas, o volume em litros, o calor em calorias, a massa em kg, a temperatura em 1° C, e nem por isso os cálculos se tornam mais complicados, se prèviamente se fizerem certas considerações sôbre as grandezas físicas, suas unidades e representações.

Muitas vezes mesmo, os sistemas correntes de unidades são utilizados muito anti-pedagògicamente, pois não permitem, em geral, a quem os utiliza, acompanhar fisicamente os cálculos em que intervêm as grandezas físicas.

NOTA SÔBRE A NATUREZA DA VELOCIDADE ADOPTADA EM MECÂNICA RELATIVISTA

PELO

ALMIRANTE GAGO COUTINHO

Há já duas dezenas de anos que o Prof. Albert Einstein divulgou, em um conhecido folheto, a sua *Teoria da Relatividade*, a qual constituiria progresso sôbre a *Mecânica clássica*.

Pondo de parte a Realidade Absoluta, a Nova Mecânica fundava-se no *aspecto* dos objectos, tais como nós o vemos, isto é, deformados em consequência de a Luz se não propagar instantaneamente. A Relatividade, apoiada na interpretação de algumas experiências de óptica, criava também o princípio da constância da velocidade de propagação da luz, a qual se faria segundo as mesmas leis, independentemente do movimento dos objectos, quando uniforme. Em uma palavra: no caso de um móvel correndo ao longo de uma estrada recta, as coisas teriam de passar-se no móvel, relativamente à estrada, como nesta a respeito do carro. E estes princípios seriam válidos a respeito de todos os móveis que percorressem a mesma estrada, embora com velocidades diferentes. Surgia assim, logo de origem, indicação sôbre a impossibilidade dessa múltipla *Reciprocidade*.

Êste novo princípio, de considerar só movimentos relativos — aos quais, contudo, a Luz teria de se adaptar — chamou as atenções gerais, especialmente pelas novas propriedades da *velocidade* dos móveis, a qual já se não poderia *compor* por soma algébrica, nem poderia nunca exceder materialmente 300.000 k. s., velocidade da luz, à qual tôda a Mecânica passaria a obedecer, não se considerando *reais* as dimensões *rígidas* dos objectos, mas só as suas dimensões *aparentes*.

Uma outra consequência misteriosa da Relatividade, não citada por Einstein, mas deduzida dos princípios relativistas pelo

Prof. Langevin, veio chamar sôbre a Nova Teoria a curiosidade geral, mesmo dos leigos em Mecânica: se um viajante fôsse instalado dentro de um vagão especial, animado de velocidade ligeiramente inferior à da luz, êle poderia, sem o perceber, — porque o seu relógio lho não denunciaria — viver um ano enquanto na Terra, pelos seus relógios, tivesse decorrido um século!

Tratava-se de um absurdo material; porém, é certo que, em lugar de êle provocar a condenação da *Teoria da Relatividade Restrita*, tal maravilha não abalou a crença dos seus adeptos. E, contudo, ela evidenciava a impossibilidade de se applicarem as fórmulas relativistas aos casos em que fôsse necessário considerar a velocidade entre mais de dois móveis. De resto, a chamada *Relativamente Restrita*, limitava-se a estudar a Mecânica do movimento uniforme, raro, se não impossível na Natureza.

A Relatividade criou uma concepção especial acêrca da propagação da luz, que se traduz em admitir que, ao longo de *sistemas* rectilíneos — ou réguas de comprimento indefinido — deslizando uns sôbre os outros com movimento uniforme, a Luz tem a velocidade relativa do valor constante,

300.000 k. s.

Esta concepção impõe *reciprocidade*, ou simetria, na propagação da luz: o que fôr observado em um sistema a respeito de outro terá de ser, exactamente, aquilo que dêste outro se observou a respeito do primeiro.

A Relatividade não abandonou a hipótese clássica sôbre *distâncias* invariáveis, ou *rígidas*. Os *comprimentos*, base dos cálculos, são reais e correspondem a uma medição efectuada *em repouso* com um padrão *rígido*, ou, por convenção, indeformável.

Quanto à medição do *tempo*, foi necessário aceitar, para garantia da velocidade da luz, que — ao contrário da norma seguida em Mecânica Clássica — os relógios em contacto, pertencentes a diferentes sistemas, a-pesar-de serem todos de marcha idealmente regular, terão de indicar no mesmo instante absoluto horas diferentes, e tanto mais diferentes quanto maior fôr a velocidade relativa dos sistemas. Êles estarão, assim, sincronizados de acôrdo com a hipótese da constância da velocidade da luz.

Desta imposição de *reciprocidade* e *tempo* conclui-se ime-

diatamente a impossibilidade material de aplicar as fórmulas da Relatividade Restrita ao caso corrente da concorrência de mais de dois sistemas.

Se a Luz obedecer aos movimentos relativos dos sistemas, um observador situado a meio de uma régua, ou *comparador*, registrará simultaneamente a chegada de relâmpagos produzidos nos seus extremos, à mesma hora dos respectivos relógios; e, em ambos os sistemas, concluirá que os extremos do comparador, de comprimento d , estarão, *ao mesmo tempo*, em contacto com um comprimento d' , do outro sistema, maior e tal que, medindo-o em repouso, será:

$$d' = \frac{d}{\sqrt{1-v^2}},$$

sendo v o valor da velocidade, em decimal, considerando unidade a distância 300.000 km. e a velocidade 300.000 k. s.

Será partindo dêste novo princípio que se sincronizarão os relógios dispostos ao longo de todos os sistemas.

A Relatividade substituiu a distância rígida, d , única que a Mecânica Clássica considerava, pela distância d' variável com a velocidade, e calculada partindo da distância d .

Notemos já que esta *distância aparente*, d' , indo diminuindo à medida que aumentar a velocidade, anular-se-á quando o comparador alcançar a Luz. Se o móvel passasse além da luz, a distância d' aparecer-nos-á negativa. Como se vê, a mesma régua móvel, que em Mecânica Clássica tem uma só dimensão, terá na Mecânica Relativista tantos comprimentos aparentes quantos forem os sistemas de referência, ou movimentos relativos que lhe pudermos atribuir.

Ora, é certo que, quando em um ponto de contacto comum a vários sistemas rectilíneos, deslizando uns sôbre os outros, se produzir um relâmpago luminoso, a Luz se irá propagando ao longo dêles, percorrendo no mesmo intervalo de tempo — contado à maneira comum — *caminhos diferentes*. O valor da velocidade absoluta da luz variará então em cada sistema, sendo menor ou maior que 300.000 k. s. conforme a Luz se fôr propagando no mesmo sentido ou em sentido contrário ao do seu movimento.

Daqui resultou que, para manter o princípio relativista da

constância de velocidade da luz, se impôs, em princípio, o abandono da norma aceite em Mecânica Clássica, sôbre a sincronização dos relógios pela coincidência das suas indicações quando em contacto. O tempo relativista terá de passar a ser contado de maneira diferente, a-fim-de poder dar a *impressão* daquele valor de 300.000 k. s. na velocidade da luz.

No caso elementar de um só par de sistemas móveis — único considerado por Einstein e, em geral, por todos os autores que adoptaram a Nova Mecânica — essa alteração *não parece* impor alteração na *marcha* dos relógios: êles deveriam ter o mesmo andamento dos relógios comuns, de regularidade ideal, em nada afectada pelo seu estado de deslocamento ou repouso. Mas cada relógio só indicará as horas correspondentes àquêl ponto dos sistemas onde tiver sido sincronizado.

É claro que os relógios afastados que, para comparação, levarmos a contacto, apresentarão entre si diferenças constantes. Assim, para obedecer à base óptica da Relatividade, os relógios dispostos ao longo dos sistemas indicarão horas *escaladas*, de modo que, seja qual fôr a velocidade absoluta da luz, a sua velocidade de propagação, em relação a cada sistema, terá sempre o valor fixado de 300.000 k. s. E, em virtude do princípio de reciprocidade, a condição de *escala* ao longo dos sistemas obedecerá ao coeficiente

$$\alpha = \frac{m - n}{m + n},$$

no qual

$$m^2 = l + v \quad \text{e} \quad n^2 = l - v.$$

Êste coeficiente só é idêntico a respeito dos dois sistemas que constituem o *par*, cuja velocidade relativa fôr v .

* * *

Para legitimar os seus princípios, a Relatividade considera — gratuitamente — de existência impossível aquêl *Observador Absoluto*, ou exterior, que sempre constituía a base em que se apoiava o estudo da *Mecânica Clássica*. Contudo, êste observador ideal

não deixa de poder considerar, tão teòricamente como o faz o *Observador Óptico*, ou relativista, o aspecto dos sistemas no mesmo *instante absoluto*, isto é, como êles ficariam depois de uma paragem instantânea, a qual não é absurda visto tratarmos de sistemas não-matérias.

Aquêlê exame fornecerá, praticamente, indicações idênticas às de um observador relativista que fôsse animado de uma velocidade comum, digámos, de um quilómetro por minuto.

Êsse observador começaria por verificar que os relógios dos sistemas não marcam, no mesmo instante, a *mesma hora*.

Assim, a *simultaneidade* relativista —noção análoga à comum, por corresponder à mesma hora dos relógios afastados — corresponde a considerar passados no mesmo instante acontecimentos que se passaram em instantes absolutos diferentes, ou seja, em posições relativas dos sistemas rígidos também diferentes. Assim se explica a coincidência de comprimentos diferentes e de horas diferentes, às quais os físicos chamam *deformação aparente* e *tempo aparente* ou *óptico*.

Dêste critério novo sôbre simultaneidade resultará que a *velocidade* relativa, seja dos objectos, *seja da luz*, poderá ser calculada de duas maneiras:

— Ou pela relação entre a *distância aparente*, percorrida por um *ponto* de um sistema, e o *tempo* indicado pelo relógio dêsse ponto;

— Ou pela relação entre a *distância rígida* percorrida e o *tempo* correspondente à diferença entre as horas indicadas pelos relógios dos pontos de partida e de chegada, no sistema de referência, relógios que se aceita marcarem, *ao mesmo tempo*, a mesma hora.

O valor v , da *velocidade relativista*, obtido por estes dois processos é idêntico.

Como se sabe, a *velocidade clássica* obtém-se dividindo o caminho rígido percorrido, pela diferença de horas lida no relógio único do móvel. Mas os físicos relativistas, por distracção ou propósito, têm-se abtido de acentuar esta capital diferença entre as duas *velocidades*, a comum e a relativista.

* * *

Para melhor compreensão da natureza desta *velocidade aparente*, analisemos o caso material de *dois sistemas* de comprimento indefinido, um *carro* correndo ao longo de uma *estrada*.

Segundo o *critério comum*, a *velocidade* do carro será a relação entre duas grandezas medidas:

O caminho d , indicado pela quilometragem da estrada — ou seja, uma distância rígida, equivalente ao produto da circunferência de uma das rodas pelo número das suas voltas, contadas dentro do carro — caminho êste a dividir pelo intervalo de tempo, t , indicado pelo relógio transportado pelo carro. Seja v essa *velocidade* comum, ou *clássica*.

Segundo o *critério relativista*, a *velocidade* v — tanto do carro a respeito da estrada, como da estrada a respeito do carro — será determinada, como disse, por uma análoga relação entre o caminho aparente d' , deduzido do caminho rígido d , percorrido pelo móvel, segundo a fórmula :

$$d' = d \sqrt{1 - v^2},$$

e aquêlê mesmo intervalo de tempo t , indicado pelo relógio do carro.

Vê se logo que, entre estes dois valores *teóricos* da *velocidade*, comum e relativista, há a seguinte relação :

$$V = v \frac{1}{\sqrt{1 - v^2}} \quad \text{e} \quad v = V \frac{1}{\sqrt{1 + V^2}}.$$

Daqui se conclui que, por exemplo, a um valor $v = 0,5$ — ou 150.000 k. s. — corresponderá o valor da velocidade comum

$$V = 0,577 \quad \text{ou} \quad 173.200 \text{ k. s.},$$

ao passo que, ao valor $V = 1 = 300.000 \text{ k. s.}$, corresponderá, como velocidade relativista, só

$$v = 0,707 \quad \text{ou} \quad 212.100 \text{ k. s.}$$

Suponhamos agora que, do carro, se dispara um projectil na mesma direcção do seu andamento e, ainda, levando a respeito do carro a mesma velocidade de 150.000 k. s.

A velocidade w deste projectil, calculada pela conhecida fórmula relativista de composição de velocidades,

$$w = \frac{v + v'}{1 + \frac{v v'}{c^2}}$$

não será dupla de 150.000 k. s. mas apenas

$$w = 0,8c = 240.000 \text{ k. s.},$$

à qual corresponderá o valor clássico

$$W = 400.000 \text{ k. s. e não } W = 2 \times 173.200 \text{ k. s.},$$

como era de esperar, visto tratar-se de velocidades *clássicas*. Adiante se explicará esta divergência.

Examinando este caso, o Observador Exterior verificará que, no mesmo intervalo de tempo absoluto, a luz vai percorrendo nos dois sistemas, carro e estrada, comprimentos diferentes: decorrido um segundo, contado nos relógios de ambas as origens de coordenadas, teremos que, de acôrdo com as fórmulas,

$$X = \frac{T}{1 + \alpha} \text{ e } X' = \frac{T}{1 - \alpha},$$

a luz terá caminhado, a favor do movimento,

$$X = 0,789 \text{ ou } 236.600 \text{ km.}$$

e, em sentido contrário

$$X' = 1.366 \text{ ou } 409.800 \text{ km.}$$

O mesmo se passará no projectil a respeito do carro.

Se, porém, fizermos idêntico cálculo, a respeito do par projectil-estrada, os caminhos percorridos pela Luz serão,

$$X = 200.000 \text{ km. e } X' = 600.000 \text{ km.}$$

Em virtude do princípio de *reciprocidade*, que presidiu fundamentalmente à dedução das fórmulas da Relatividade, estes caminhos e velocidades observar-se-ão em cada grupo de dois sistemas; porém, as *velocidades* serão calculadas pelas horas de sucessivos relógios, situados ao longo dos sistemas, e que, por convenção, se supõe marcarem todos a mesma hora ao mesmo tempo. Assim, a velocidade dos relâmpagos luminosos terá sempre o valor relativista de 300.000 *k. s.*, ou unidade.

Acontecerá, porém, que o relâmpago, produzido no instante e ponto de encontro das origens de coordenadas daqueles três sistemas, caminhará ao longo de cada sistema segundo as coordenadas X e X' , dependentes, como se disse, de coeficiente indicado

$$\alpha = \frac{m - n}{m + n'}$$

o qual cresce com a velocidade relativa, v , de cada sistema. De modo que, no caso de um dos sistemas — o projectil, por exemplo, — ter vários movimentos relativos, o relâmpago original terá de se decompor em tantos relâmpagos, caminhando destacados, quantos forem êsses movimentos relativos.

* * *

Assim, no exemplo proposto, se o projectil atingir, a respeito do carro, a velocidade relativista de 200.000 *k. s.* sucederá que, no instante absoluto em que os relógios das origens dos três sistemas *devam* marcar todos um segundo (contado desde a coincidência comum) o projectil terá avançado sobre o sistema-carro a distância rígida de 268.360 km., ao passo que o relâmpago luminoso, destinado a sincronizar os relógios do par de sistemas carro-estrada, estará avançado sobre o carro apenas 236.600 km. O projectil teria pois caminhado a respeito do carro mais que um relâmpago luminoso e, assim, teria sido *mais veloz que a luz*.

Porém, é certo que o outro relâmpago parcial, partido como todos êles da coincidência das três origens, e destinado a sincronizar os relógios do par projectil-estrada, êsse relâmpago teria, convencionalmente avançado sôbre o carro, para além do projectil 217.100 km.

Como se vê, pelo processo especial de propagação da luz, que a Relatividade atribui à influência dos *movimentos relativos* de cada par de sistemas, nunca um objecto poderá caminhar mais veloz, ou sequer alcançar, o relâmpago luminoso, destinado a sincronizar os relógios *dêsse* par de sistemas. Enfim, como se disse, o móvel só poderá acompanhar o seu respectivo relâmpago quando a sua velocidade, V , medida pelos processos absolutos, atingir o valor *infinito*.

A estranha subdivisão do relâmpago sincronizador dos relógios de um mesmo sistema sujeito a vários movimentos relativos, a qual a Relatividade impõe à Luz, dá em resultado o terem de existir, no mesmo ponto de cada sistema, tantos relógios marcando no mesmo instante horas diferentes, quantos forem aqueles movimentos relativos.

A *simultaneidade* ao logo de cada sistema resultará, pois, vaga, por ser múltipla.

Alguns relativistas, na resolução dos seus problemas novos — como é o do viajante super-rápido — confundem os resultados indicados pelas fórmulas e, além de considerarem *simultâneo* aquilo que se passa à mesma hora dos relógios dispostos ao longo de um sistema dotado de um *único* movimento relativo, consideram também *simultâneo* aquilo que se passa no mesmo ponto de um sistema, à mesma hora de vários relógios que lá impõe a multiplicidade de outros tantos movimentos relativos. Êles são, por isso, levados a conclusões absurdas.

Assim, no grupo de três sistemas, apresentado como exemplo numérico, quando o relógio da origem do sistema-carro marcar um segundo, esta origem estará em contacto com um ponto do sistema-estrada, afastado da sua origem.

$$X = 173.200 \text{ km.},$$

no qual ponto haverá dois relógios: um dêles, sincronizado para o movimento carro-estrada, marcará 1^s, 155; além dêste, o outro

relógio do mesmo ponto, sincronizado para o movimento do projectil relativamente à estrada, *teria* de marcar, no mesmo instante de contacto com a origem do sistema-projectil,

1^s, 289.

Assim, as velocidades relativistas terão os valores

Carro-estrada	150.000 k. s.
Projectil-estrada	240.000 k. s.

Estudado ainda o exemplo apresentado, notar-se-á que da aplicação das fórmulas relativistas a cada um dos pares de sistemas, se deduzirá contacto entre coordenadas de comprimentos diferentes da proporção a esperar de sistemas rígidos animados de movimento uniforme. Assim, à hora 1^s dos relógios das origens, o cálculo indicará contacto entre as coordenadas

Projectil	0
Carro	173.200 km.
Estrada	400.000 km.;

porém, este último ponto de contacto da origem-projectil com a estrada deverá fazer-se na coordenada

346.400 k. m.,

visto ambos serem, por convenção, sistemas rígidos.

O exame desta questão torna-se fácil, por se tratar da composição de duas velocidades iguais.

A fórmula que traduz a relação entre as velocidades comum e relativista

$$V = \frac{v}{\sqrt{1 - v^2}}$$

aplicada à velocidade comum, W , composta por duas velocidades com o valor comum V , dá-nos

$$W = \frac{w}{\sqrt{1 - w^2}} = \frac{2v}{1 - v^2}$$

Como êste valor da velocidade comum, composta de duas velocidades comuns iguais a V , deverá ser duplo, teremos ainda

$$W' = 2V = \frac{2v}{\sqrt{1-v^2}},$$

donde resulta que a relação entre os dois valores da velocidade comum composta será

$$\frac{W'}{W} = \frac{2v}{\sqrt{1-v^2}} \cdot \frac{1-v^2}{2v} = \sqrt{1-v^2},$$

valor êste que só será unidade no caso de v , ou V , serem zero.

A explicação desta divergência está em que, na posição relativa dos sistemas correspondente à hora 1 segundo de um relógio comum, os relógios relativistas não indicam tempo comum; porque, obedecendo aquêle coeficiente

$$\sqrt{1-v^2},$$

terão de facto um andamento tanto mais lento quanto maior fôr a velocidade. No limite, com $v = 1$ e $V = \infty$, êsses relógios estariam *parados*. Êles não podem, pois, ser relógios comuns, ou vulgares como a Relatividade pretende (folheto de Einstein, pág. 31, «horloge à secondes»).

Esta imposição extraordinária, denunciada pelo exame do Observador Exterior do problema de mais de dois sistemas — que os relativistas se têm absterido de empreender — revela o resultado de, na dedução da fórmula fundamental

$$X = X' \sqrt{1-v^2} + vt,$$

se ter imposto a condição de *reciprocidade* entre os sistemas, sem reparar que ela arrastava uma alteração na *marcha* dos relógios empregados para o cálculo, ou determinação, da velocidade v .

Eis o que seria verificado pelo Observador Exterior, percorrendo os sistemas munido do seu relógio comum, *ou de segundos* iguais aos do Observatório Astronómico.

Assim se explica a divergência, encontrada no exemplo em questão, já citada: no mesmo ponto do mesmo sistema — a estrada — havia dois relógios, indicando horas diferentes: um dêles, sincronizado para a velocidade relativista,

$$v = 0,5$$

e outro para a velocidade relativista

$$v = 0,8;$$

a mesma hora, 1 segundo, dêses dois relógios, corresponderia pois a instantes diferentes e posição relativa diferente dos sistemas. Foi daqui que resultaram, para a velocidade clássica, os dois valores

$$V = 173.200 \text{ k. s.} \quad \text{e} \quad V = 400.000 \text{ k. s.},$$

porque a coincidência dos sistemas, no instante absoluto em que o relógio do sistema-carro marcava 1.^s deu-se em posição relativa anterior àquela em que o relógio da origem do sistema projectil, mais lento, marcou também um segundo.

O processo relativista — ou óptico — de sincronização dos relógios dispostos ao longo de cada sistema arrasta, pois, uma multiplicidade de *horas locais*, donde resulta que a *simultaneidade*, sendo relativa, se torna noção vaga e artificial, ao contrário do que acontece em Mecânica Clássica, cujos relógios obedecem à condição de, quando comparados em contacto, indicarem todos êles a mesma hora, e não o «temps optique» dos físicos franceses.

Só assim, horas, distâncias, pontos de contacto e velocidades, resultam possíveis.

* * *

Como se acaba de mostrar, na tentativa da aplicação da hipótese da constância da velocidade da luz — ou isotropia — a um grupo de mais de dois sistemas rectilíneos, surgem impossibili-

dades materiais, absurdos, como são a subdivisão dos relâmpagos e a multiplicidade das horas locais. Um sistema teria várias sincronizações de relógios a definirem a simultaneidade de acontecimentos passados, tanto em pontos afastados, como até no mesmo local.

Esta confusão é consequência de se terem aplicado às fórmulas da Mecânica Relativista, deduzidas só para dois sistemas *recíprocos*, ao movimento relativo de mais de dois sistemas.

Porém, não eram precisos cálculos para, de facto, se constatar tal confusão.

Assim, no caso elementar de um vagão correndo sobre uma via férrea, êle deveria, segundo a Relatividade, ir encontrando os relógios das estações sucessivamente adiantados; como, porém, outro vagão, que corra em sentido contrário, precisará encontrar os mesmos relógios da mesma estrada também se adiantando, caímos logo na impossibilidade material da sincronização dos relógios pelo processo relativista de relâmpagos dotados de constante velocidade de propagação, visto que a estrada, a respeito dos vagões, terá ao mesmo tempo movimentos em sentidos opostos.

Neste caso corrente é evidente que a sincronização dos relógios só é praticável à maneira clássica, segundo a qual os relógios da via férrea acusariam, sempre, horas em concordância com as dos relógios transportados pelos combóios. Assim desapareceria a ficção da reciprocidade de deformações ópticas relativistas, para cairmos na natural *realidade*.

O observador de cada sistema não poderá pois — de acôrdo com a afirmação de Einstein de que «um relógio em movimento» ou *transportado*, marcha mais lentamente que um repouso» — não deverá, dizia, ter a ilusão de que o seu relógio, por hipótese perfeito, *se atrasa*. Ao contrário, êsse mesmo observador será levado a concluir que são os vários relógios relativistas que se lhe vão apresentando *adiantados*, e tanto mais adiantados quanto maior fôr a sua velocidade relativa, convencendo-se definitivamente de que êles não foram *realmente* sincronizados uns pelos outros. De modo que aquela simultaneidade, definida pelos vários relógios dos sistemas será, depois desta prova elementar, para os seus habitantes pura ilusão.

* * *

Em resumo, submetida a Mecânica Relativista à análise de um *Observador Exterior*, ou *Absoluto*, concluir-se-á que a novidade de a Luz dever obedecer aos movimentos relativos de cada sistema — embora algum dêles esteja absolutamente imóvel — arrastará conseqüências, ou conclusões, absurdas.

Para conseguir a impressão da constância da velocidade da luz, esta teria de dividir-se em tantos relâmpagos destacados, dotados de velocidade absoluta diferente, quanto os vários movimentos relativos dos sistemas. Essa constância da velocidade de propagação — base da Teoria da Relatividade Restrita — só seria obtida mercê de uma sincronização artificial dos relógios situados ao longo dos sistemas. Esta confusão de horários seria verificada pela intervenção do Observador Exterior — que a Relatividade exclui — transportando um relógio tão perfeito como os que aceita a Relatividade, e que ela, de resto, também transporta sem alteração de *marcha*.

O mesmo Observador Exterior, transportando um aparelho fotográfico, verificará qual a deformação óptica das *dimensões*; porém, se de facto a Luz, obedecendo à teoria relativista, se dividiu em vários fachos destacados, a fotografia registaria a conseqüente multiplicidade das imagens, como a multiplicidade das horas dos relógios locais, sincronizados de acôrdo com a teoria relativista.

Ora, valerá a pena, sequer, tentar demonstrar experimentalmente essa adaptação extraordinária da Luz a todos os movimentos *relativos* dos objectos?

Tais são as conclusões que, praticamente, se deduzem do exame do Observador Exterior, especialmente na comparação do *tempo*, indicado pelo seu relógio *padrão*, com o *novo tempo*, medido por relógios cuja sincronização fôr feita pelo processo relativista dos relâmpagos, e não pelo processo *clássico* do *transporte da hora* por meio de um cronómetro idealmente perfeito. Êste processo é geral, pois se pode aplicar independentemente do número de sistemas, e dos seus movimentos, sejam absolutos, relativos, ou acelerados. Além disso, como a Luz se não propaga instantâneamente, os objectos não deixarão de apresentar — é claro — deformações ópticas, variáveis com a velocidade, sem que tais imagens deformadas se devam aceitar como *reais*.

De resto, a discussão elementar do famoso problema do viajante, cuja *super-velocidade* lhe dará a impressão de viver lentamente, por êle acreditar que, embora o seu relógio o não acusasse, a sua vida tinha um andamento cem vezes mais lento que o dos relógios do sistema-Terra — problema êste que se reduz ao caso dos *três sistemas*, Terra, projectil de ida e projectil de volta — essa discussão, dizíamos, revelando conseqüências legítimas, mas absurdas, da *Teoria da Relatividade*, manifesta de maneira transparente a impossibilidade de tratar pela *Mecânica Óptica*, sequer os movimentos uniformes vulgares, quanto mais os movimentos acelerados, tão freqüentes na Mecânica comum.

Neste problema do viajante surgia a dificuldade de ter de se atender à *reciprocidade*, mas os relativistas concordaram em aceitar que, se o viajante tinha a impressão de viver lentamente, essa imposição recíproca da Relatividade não se estenderia aos habitantes da Terra, os quais se não poderiam — afinal como o viajante — fiar nas horas dos relógios, sincronizados à maneira relativista, que, da Terra, iríamos vendo distribuídos ao longo do sistema indefinido, constituído pelo vagão que transportaria o viajante, e, sucessivamente, tão adiantados como o viajante vira os da Terra...

* * *

É certo que se costuma apresentar como «brilhante confirmação» da Teoria da Relatividade, o sucesso de algumas observações astronómicas — o *desvio* da luz, ao passar perto do Sol, e a *rotação* da órbita dos planetas.

Mas também é certo que a êsse fenômenos — aliás constatados pelo Observador Exterior — já foi dada outra explicação clássica, mais lógica, qual é a de que a Teoria Newton não previu que a *Gravitação* se não podia propagar instantâneamente, e tinha *aberração*. Em ambos aquêles casos, verificados pelos astrónomos, a mesma causa produz idênticos efeitos, deformação das órbitas teóricas, tanto da luz como dos planetas.

Além disso, a-pesar-de Einstein reconhecer no seu folheto que «é praticamente impossível verificar experimentalmente» os resultados da sua teoria, contudo êle apresenta o exemplo do

conhecido tubo de Fizeau, onde a água parece arrastar a Luz. Seria o caso de três sistemas o tubo como a via, o *fluido*, como o carro e a *luz*, como o viajante. Porém, êste caso reduz-se ao de *dois sistemas*, visto a Luz, com a sua velocidade de 300.000 k. s. não ser sistema; além disso, não há vários relógios sincronizados por relâmpagos, como no problema relativista, visto que a hora é sempre lida no mesmo relógio, e as velocidades medidas não são relativistas mas comuns.

Contudo, mesmo a carência de outra explicação física, não conseguirá justificar os absurdos que revela a aplicação das fórmulas da Teoria da Relatividade ao caso elementar dos sistemas retilíneos, deslizando uns sôbre os outros com movimento uniforme. Como vamos aplicá-la aos complicados movimentos acelerados que nos apresenta a Natureza?

A Nova Mecânica aceitou como *reais* certas hipotéticas contrações *aparentes* de comprimentos *rígidos*, e também as contrações do *tempo*, deduzidas de leituras de vários relógios que não foram acertados em contacto, nem regulados pela *marcha* dos relógios comuns, ou pêndulas do Observatório.

Da combinação dêsses dois elementos deformados resultaram *velocidades* com propriedades diferentes das das velocidades comuns ou materiais, resultantes da maneira especial de as calcular. Estas *velocidades relativistas*, têm valor diferente, e não se podem *compôr* por soma algébrica, porque, por princípio, são determinados por meio de relógios cujas indicações variam com a própria velocidade. Além disso, as novas velocidades relativistas nunca poderão atingir o limite de 300.000 k. s. porque, pelo princípio especial de constância da velocidade de propagação da luz, esta teria sempre que avançar mais rápida que o sistema ao longo do qual se propagasse, embora excedendo, segundo o processo comum de medição, aquêle valor de 300.000 k. s. A *velocidade* de propagação da Luz não é, pois, contra o que afirmam os relativistas, «independente do movimento do objecto ao longo do qual ela fôr medida». Enfim, quando a *velocidade* intervier no cálculo de efeito materiais, como o da *fôrça-viva*, ela lhes atribui valores *óticos* e não materiais.

Como se viu, bastará a comparação entre as duas naturezas de velocidades — uma delas, a relativista, apoiada em hipóteses que a experiência não podia confirmar — bastará essa comparação

para negar qualquer vantagem, teórica ou prática, ao abandono dos princípios simples sobre medição de *distâncias* e de *tempo*, e determinação de *velocidades*, nos quais se apoia a *Mecânica Clássica*, ou *Absoluta*, a qual, durante tantos séculos, foi aceite por todos os Cientistas.

Lisboa, Abril, 1942.

DILATAÇÃO E COMPRESSIBILIDADE DOS GASES

POR

H. AMORIM FERREIRA

1. Quando uma massa gasosa no estado (p, v, T) sofre uma transformação elementar, o estado final do gás é $(p + dp, v + dv, T + dT)$, no caso geral.

Se a transformação for isobárica, entre a variação dv do volume, o volume inicial v e a variação dT da temperatura do gás há a relação:

$$dv = \alpha v \cdot dT,$$

na qual α é, em geral, uma função de p, v e T . Esta equação define a grandeza positiva α , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *coeficiente de dilatação cúbica* ou *coeficiente de dilatação com pressão constante* do gás à pressão p e temperatura T . Da equação anterior tira-se:

$$\alpha = dv/v \cdot dT;$$

ou, para indicar explicitamente que é uma transformação com pressão constante:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Se a transformação for isocórica, pode escrever-se:

$$dp = \beta p \cdot dT;$$

e esta equação define a grandeza positiva β , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *coeficiente*

de dilatação com volume constante do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se análogamente:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Se a transformação for isotérmica, pode escrever-se:

$$dp = -\chi \cdot dv/v;$$

e esta equação define a grandeza positiva χ , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *módulo de compressibilidade isotérmica* do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se, análogamente:

$$\chi = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T.$$

Se a transformação for adiabática, pode escrever-se:

$$dp = -\chi' \cdot dv/v;$$

e esta equação define a grandeza positiva χ' , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *módulo de compressibilidade adiabática* do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se, para indicar explicitamente que é uma transformação sem variação da energia calórica Q :

$$\chi' = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_Q.$$

É evidente que os valores dos coeficientes de dilatação α e β se exprimem na unidade (grau^{-1}); e que os valores dos módulos de compressibilidade χ e χ' se exprimem nas unidades de pressão. As quatro derivadas parciais que figuram nas equações de definição das grandezas α , β , χ , χ' tiram-se da equação de estado do gás considerado, a qual tem a forma geral $F(p, v, T) = 0$.

Das equações anteriores tira-se:

$$\alpha \chi = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Mas, qualquer que seja a função F da equação de estado, tem-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v;$$

e portanto:

$$\partial \chi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p \beta;$$

o que quer dizer que entre os coeficientes de dilatação α e β e o módulo de compressibilidade isotérmica χ de um gás, à pressão p e temperatura T , há a relação $\alpha \chi = p \beta$, seja qual for a função F da equação de estado $F(P, v, T) = 0$.

2. A equação de estado de uma massa gasosa no estado perfeito é

$$pv = m r T,$$

sendo m a massa do gás, e r a constante dos gases referida à unidade de massa do gás considerado; e a temperatura T está expressa na escala absoluta. Desta equação tira-se:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}; \text{ e portanto } \alpha = \frac{1}{T};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}; \text{ e portanto } \beta = \frac{1}{T};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v}; \text{ e portanto } \chi = p;$$

e estes valores de α , β e χ satisfazem, de facto, a relação geral $\alpha \chi = p \beta$.

Para determinar a derivada que figura na equação de definição de χ' , é mais imediato considerar a fórmula de Laplace para as transformações adiabáticas:

$$p v^\gamma = k \quad (Q = \text{const.}),$$

na qual γ é o cociente dos calores específicos do gás, com pressão constante e com volume constante, e k é uma constante. Desta equação tira-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) Q = -\gamma \frac{p}{v}; \text{ e portanto } \gamma' = \gamma p.$$

Comparando os valores das quatro grandezas, tem-se imediatamente:

$$\alpha = \beta = 1/T; \gamma = p; \gamma' = \gamma p.$$

A equação do estado dos gases perfeitos pode também dar-se a forma:

$$p = \rho r T,$$

sendo ρ a densidade do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se então:

$$\alpha \gamma = \rho r; \alpha \gamma' = \gamma \rho r.$$

Dêstes resultados conclue-se:

1.^a) Quando se faz variar a temperatura de um gás no estado perfeito, o coeficiente de dilatação com pressão constante é igual ao coeficiente de dilatação com volume constante, e independente da natureza e da pressão do gás. O coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito à temperatura T é $1/T$.

A primeira parte desta conclusão é a lei de Gay-Lussac (lei de Charles).

Adoptando para valor mais provável da temperatura de fusão do gelo à pressão de 1 atmosfera o valor indicado em 1939 pela Comissão internacional de Pesos e Medidas, que é $273^{\circ},15\text{K}$., tem-se que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito a $0^{\circ},00\text{ C}$. é $1/273,15\text{ grau}^{-1}$; a $10^{\circ},00\text{ C}$. é $1/283,15\text{ grau}^{-1}$; etc., seja qual fôr a pressão.

2.^a) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado perfeito, mantendo constante a temperatura, o módulo de compressibilidade (isotérmica) é independente da natureza e da temperatura do gás, e igual à pressão do gás.

Isto quer dizer que o módulo de compressibilidade isotérmica dos gases no estado perfeito à pressão de 1 atm. é 1013,25 milibars; à pressão de 2 atm. é 2026,50 milibars; etc., seja qual fôr a temperatura.

3.^a) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado perfeito, o módulo de compressibilidade adiabática é maior que o módulo de compressibilidade isotérmica, e igual ao produto dêste pelo cociente dos calores específicos do gás, com pressão constante e com volume constante. É, portanto, independente da temperatura do gás, e igual ao produto da pressão do gás pelo cociente γ .

Admitindo que o ar sêco, por exemplo, se comporta como um gás no estado perfeito, isto quer dizer que o módulo de compressibilidade adiabática do ar sêco à pressão de 1 atm. é $1,403 \times 1013 = 1421$ milibars; à pressão de 2 atm. é $1,403 \times 2026 = 2842$ milibars; etc., seja qual fôr a temperatura.

3. Quando uma massa gasosa no estado (p, v, T) sofre uma transformação finita, o estado final do gás é (p', v', T) ou $(p + \Delta p, v + \Delta v, T + \Delta T)$, no caso geral.

Se a transformação fôr isobárica, pode admitir-se que entre a variação Δv do volume, o volume inicial v e a variação ΔT da temperatura do gás há a relação:

$$\Delta v = \alpha_m v \cdot \Delta T;$$

e esta equação define a grandeza positiva α_m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *coeficiente médio de dilatação cúbica*, ou *coeficiente médio de dilatação com pressão constante* do gás à pressão p e entre as temperaturas T e T .

Se a transformação fôr isocórica, pode escrever-se análogamente:

$$\Delta p = \beta_m p \cdot \Delta T,$$

e esta equação define a grandeza positiva β_m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *coeficiente médio de dilatação com volume*

constante do gás entre as pressões p e p' e entre as temperaturas T e T' .

Se a transformação for isotérmica, pode escrever-se análogamente:

$$\Delta p = -\gamma_m \cdot \Delta v/v;$$

e esta equação define a grandeza positiva γ_m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *módulo de compressibilidade isotérmica médio* do gás à temperatura T e entre as pressões p e p' .

Não interessa definir o módulo de compressibilidade adiabática médio do gás entre as pressões p e p' e entre as temperaturas T e T' .

Se o gás estiver no estado perfeito, entre os valores p , v , T , p' , v' , T' das variáveis que definem o estado da massa gasosa há a relação

$$p v/T = p' v'/T'.$$

Se a transformação for isobárica, tem-se;

$$v/T = \Delta v/\Delta T; \text{ e portanto } \alpha_m = 1/T;$$

se a transformação for isocórica tem-se:

$$p/T = \Delta p/\Delta T; \text{ e portanto } \beta_m = 1/T;$$

e se a transformação for isotérmica, tem-se:

$$v/p' = -\Delta v/\Delta p; \text{ e portanto } \gamma_m = p'.$$

Destes resultados conclue-se:

1.^a) Quando se faz variar a temperatura de um gás no estado perfeito, o coeficiente médio de dilatação com pressão constante é igual ao coeficiente médio de dilatação com volume constante entre as temperaturas inicial e final, e igual ao coeficiente de dilatação do gás à temperatura inicial. É portanto independente da natureza e da pressão do gás, e igual a $1/T$, sendo T a temperatura *inicial* do gás.

Isto quer dizer que o coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, entre $0^{\circ},00$ C. e qualquer outra temperatura é $1/273,15$ grau $^{-1}$; entre $10^{\circ},00$ C. e qualquer outra temperatura é $1/283,15$ grau $^{-1}$; etc., seja qual fôr a pressão.

2.^a) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado perfeito, mantendo constante a temperatura, o módulo de compressibilidade (isotérmica) médio é independente da natureza e da temperatura do gás, e igual à pressão *final* do gás.

Isto quer dizer que o módulo de compressibilidade médio dos gases no estado perfeito, numa transformação isotérmica, é 1013,25 milibars se a pressão final fôr 1 atm.; é 2026,50 milibars se a pressão final fôr 2 atm.; etc., seja qual fôr a temperatura.

4. Viu-se, no § 2, que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito, à temperatura T , é $1/T$. Esta conclusão não aparece assim enunciada por todos os autores. Por exemplo, no *Recueil de Constantes Physiques*, da Sociedade Francesa de Física (Paris, 1913, pág. 242), escreve D. Berthelot: «Les expériences très précises de dilatation et de compressibilité de P. Chappuis sur les gaz azote et hydrogène ont conduit, pour ce coefficient (de dilatation des gaz dans l'état gazeux parfait) à la valeur $\alpha = 0,0036618 = 1/273,09$ ». E não se faz referência à temperatura do gás.

Não há aqui erro, nem incorrecção de linguagem; mas os coeficientes de dilatação são definidos pelas equações

$$\alpha' = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v;$$

nas quais v_0 é o volume da massa gasosa à pressão p e a 0_0 C.; e p_0 é a pressão da massa gasosa quando ocupa o volume v a 0_0 C. As definições diferentes correspondem, naturalmente, propriedades diferentes da grandeza definida.

Com efeito, na dilatação com pressão constante a massa gasosa passa pelos estados (p, v_0, T_0) , e (p, v, T) , sendo T_0 a temperatura que corresponde a 0_0 C.; e tem-se, por ser um gás perfeito:

$$pv_0/T_0 = pv/T; \text{ ou } v_0 = vT_0/T.$$

Na dilatação com volume constante, a massa gasosa passa

pelos estados (p_0, v, T_0) e (p, v, T) ; e tem-se, por ser um gás perfeito:

$$p_0 v / T_0 = p v / T; \text{ ou } p_0 = p T_0 / T.$$

Substituindo nas equações de definição de α' e β' , e notando que são (§ 1):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T};$$

obtém-se:

$$\alpha' = \beta' = 1/T_0 = 1/273,15 \text{ grau}^{-1};$$

o que quer dizer que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito, *referido ao seu estado a $O_0 C.$* , é uma constante universal, e portanto independente da natureza e das condições físicas do gás.

Pelo que respeita ao coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, viu-se no § 3 que é igual a $1/T$, se fôr T a temperatura inicial do gás na escala absoluta. Em regra, os tradistas não consideram os coeficientes médios de dilatação dos gases entre T e T ; e limitam-se a considerar os coeficientes médios de dilatação entre $O_0 C.$ e T . Vamos ver as propriedades dos coeficientes α'_m e β'_m , definidos pelas equações

$$\Delta v = \alpha'_m v_0 \Delta T; \quad \Delta p = \beta'_m p_0 \Delta T.$$

Fazendo nas equações anteriores:

$$v_0 = v T_0 / T; \quad p_0 = p T_0 / T; \quad \Delta v / v = \Delta T / T; \quad \Delta p / p = \Delta T / T;$$

obtém-se:

$$\alpha'_m = \beta'_m = 1/T_0 = 1/273,15 \text{ grau}^{-1};$$

o que quer dizer que o coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, entre duas temperaturas e pressões quaisquer, é igual ao coeficiente de dilatação dos gases perfeitos, se fôr todos referidos ao seu estado a $O_0 C.$

5. Temos assim dois grupos de equações de definição dos coeficientes de dilatação dos gases :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ \alpha_m = \frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_p \\ \beta_m = \frac{1}{p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v \end{array} \right\} \text{1.º grupo} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha' = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \beta' = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ \alpha'_m = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_p \\ \beta'_m = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v \end{array} \right\} \text{2.º grupo}$$

Qualquer destes grupos não aparece completo, em regra. Mas o critério correspondente ao primeiro grupo é adoptado, por exemplo, por R. Fortrar (*Introduction à l'étude de la Physique théorique*, fasc. III; Paris, 1927; pág. 6); por J. K. Roberts (*Heat and Thermodynamics*; Londres, 1935; pág. 203); e por J. Cabrera (*Introducción a la Física teórica*; Saragoça, 1941; pág. 43).

O. D. Chwolson (*Traité de Physique*, trad. franc, t. III; Paris, 1909; pág. 16) adopta o critério correspondente ao segundo grupo de equações; mas na pág. 96 refere-se às grandezas definidas pelo primeiro grupo, considerando-as «interessantes do ponto de vista matemático».

H. Bouasse (*Cours de Thermodynamique*, I parte; Paris, 1913; pág. 49) adopta o critério correspondente ao segundo grupo. O mesmo faz G. Bruhat (*Cours de Thermodynamique*; Paris, 1933; pág. 43); mas adiante (pág. 53) diz: «... on peut calculer les coefficients de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v,$$

ou plutôt les *coefficients thermodynamiques* :

$$\alpha' = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta' = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v,$$

qui diffèrent des précédents en ce qu'ils sont rapportés à l'état

actuel du gaz, au lieu d'être rapportés à son état à $0^{\circ} C.$ » estes *coeficientes termodinâmicos* (nome, aliás, sem significado) são os coeficientes de dilatação definidos pelo primeiro grupo de equações.

Dos dois grupos, qual deve ser adoptado? Parece-nos preferível adoptar o primeiro, porque é mais lógico fazer intervir, na definição dos coeficientes de dilatação à temperatura T ou a partir de T , o volume v e a pressão p da massa gasosa a esta temperatura. No segundo grupo de equações interveem, para definir os coeficientes de dilatação, o volume v_0 da massa gasosa à pressão p e a $0^{\circ} C.$, e a pressão p_0 da massa gasosa que ocupa o volume v a $0^{\circ} C.$ A verdade é que, do ponto de vista termodinâmico, $0^{\circ} C.$ não é uma temperatura especial, que se distinga das outras por qualquer circunstância particular. Não há razão que a faça escolher para entrar na definição de grandezas físicas, a não ser que haja necessidade de fixar condições convencionais de referência.

Além disso, o critério que leva a fixar as equações:

$$dv = \alpha v. dT; \quad dp = \beta p. dT;$$

é o mesmo que preside à definição de muitas outras grandezas, por exemplo, dos módulos de compressibilidade γ e γ' de uma substância à temperatura T :

$$v. dp = -\gamma. dv; \quad v. dp = -\gamma'. dv;$$

do calor específico c de uma substância à temperatura T :

$$dQ = c m. dT;$$

dos calores latentes de dilatação e de compressão, dos coeficientes calorimétricos, etc.

Poderá dizer-se que a adopção do segundo grupo de equações de definição tem a vantagem de, para os gases no estado perfeito, serem:

$$\alpha' = \beta' = \alpha'_m = \beta'_m = 1/273,15 \text{ grau}^{-1},$$

seja qual fôr a temperatura T . Mas parece que não chega a cons-

tituir um embaraço dizer que $1/273,15$ grau $^{-1}$ é o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito a $O^o C$. Além disso, quando na prática se quere calcular o volume final v' de uma massa gasosa no estado perfeito, que se dilata com pressão constante, as expressões empregadas são:

$$v'/v = T'/T; \text{ e portanto } v' = \alpha v T' \text{ ou } \Delta v = \alpha v \cdot \Delta T;$$

e quando se quere calcular a pressão final p' de uma massa gasosa no estado perfeito, que se dilata com volume constante, as expressões empregadas são:

$$p'/p = T'/T; \text{ e portanto } p' = \beta p T' \text{ ou } \Delta p = \beta p \cdot \Delta T;$$

e estas expressões correspondem, como se vê, a adoptar o coeficiente de dilatação $\alpha = \beta = 1/T$. Quem quisesse, *na prática*, adoptar o coeficiente de dilatação $\alpha' = \beta' = 1/273,15$ grau $^{-1}$ para calcular v' ou Δv , e p , ou Δp pelas expressões

$$v' = \alpha' v_o T' \text{ ou } \Delta v = \alpha' v_o \cdot \Delta T;$$

e

$$p' = \beta' p_o T' \text{ ou } \Delta p = \beta' p_o \cdot \Delta T;$$

seria obrigado a fazer o cálculo prévio do volume v_o e da pressão p_o a $O^o C$., que não são conhecidos.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SÔBRE: A FORMA COMPLEXA DAS LEIS DE KIRCHOFF APLICÁVEL AOS CIRCUITOS, EM CORRENTE ALTERNADA

POR

MÁRIO AUGUSTO DA SILVA

O texto desta comunicação foi publicada no n.º 1 do Vol. X da *Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra*. Coimbra, 1942.

LARGURA DA RISCA K_{α_1} DO COBRE

POR

FRANCISCO MENDES

Na maioria dos trabalhos sobre espectrografia de Raio X, reconhece-se a necessidade de obter riscas espectrais tão finas quanto possível.

É uso definir a largura de uma risca espectral pela diferença entre os comprimentos de onda máximo e mínimo, correspondentes a metade da intensidade máxima da risca; chama-se a esta largura, largura a meia altura. Muitos autores indicam ainda metade da largura acima definida chamando-lhe meia largura a meia altura.

A largura de uma risca espectral está ligada a factores que respeitam, quer à emissão quer à detecção da radiação considerada, sendo estes últimos dependentes do método espectrográfico empregado.

Dos trabalhos realizados no Laboratório de Física da Universidade de Lisboa sobre riscas satélites, resultou a necessidade de um melhor conhecimento das condições experimentais para um espectrógrafo de cristal curvo. É sobre as pesquisas dessas condições que se baseia o nosso trabalho.

De entre os vários espectrógrafos empregados em espectrografia de Raio X, aquele que apresenta maior luminosidade é o de cristal curvo. Este espectrógrafo praticamente realizado por Y. Cauchois em 1934, depois de uma série de tentativas às quais se encontram ligados nomes de entre os melhores experimentadores, permite obter feixes intensos de Raio X, monocromáticos e convergentes, a partir de feixes incidentes largos e não canalizados.

Fundamentalmente a sua realização consiste no seguinte:

um feixe largo de Raio X incidindo sobre uma lâmina cristalina pouco espessa e curvada, de modo a formar uma porção de superfície cilíndrica circular, vai encontrar uma série de planos recticulares, paralelos à geratriz do cilindro, segundo ângulos pouco diferentes e se o feixe incidente for orientado de modo a atingir um desses planos segundo o ângulo de Bragg para uma dada radiação, como se trata de um feixe largo, teremos uma série de planos recticulares sobre os quais incidem feixes segundo o ângulo citado. Todos esses planos focalizam a radiação reflectida, sobre uma mesma linha que será uma geratriz de um cilindro tangente interiormente ao cilindro definido pelo cristal e cujo diâmetro é igual ao raio da superfície cilíndrica do cristal. Uma placa fotográfica ou uma câmara de ionização ali colocadas permite detectar os espectros produzidos.

O espectrógrafo utilizado é um espectrógrafo construído em Roma e oferecido ao Doutor Manuel Valadares que ali o utilizou durante a sua estadia.

O porta-cristal está cortado de modo a dar uma curvatura de 35cm à lâmina cristalina que no nosso caso era uma lâmina de quartzo talhada paralelamente ao eixo dos XX e dos ZZ, com $0,1\text{mm}$ de espessura e da qual se aproveita uma porção de cristal com $0,5 \times 2,0\text{cm}$, dimensões da janela aberta no porta-cristal.

Os planos recticulares utilizados são definidos cristalográficamente pelos índices 100; a distância recticular para estes planos é de 4245 U. X.

A ampola é uma ampola de gás (modelo Shearer) de anticátodo desmontável e substituível, com arrefecimento feito por água corrente.

A ampola trabalhava em média sob a tensão, não rectificad nem estabilizada, de $40 \text{ KV}_{\text{max}}$ e a intensidade de 4 mA.

O método fotográfico foi o adoptado, tendo sido os espectros obtidos em 2.^a ordem e as placas empregadas Barnet Press Ortho Plate H&D 700. A distância ampola espectrógrafo foi variando desde 25cm até 150cm . Foram obtidos valores da largura da risca $K\alpha_1$ do cobre para as distâncias de 25cm , 100cm e 150cm , variando os tempos de pose que são: de 2^{h} para os 25cm , de 3^{h} para os 100cm e de 20^{h} para os 150cm .

Os espectros assim obtidos, foram estudados com um micro-fotómetro Zeiss, empregando objectivas microscópicas, para as

quais uma abertura de fenda correspondente a 10 divisões do tambor regulador da fenda superior corresponde sobre a chapa fotográfica à distância entre duas riscas espectrais que estivessem a $0,01^{\text{mm}}$ uma da outra.

Damos em seguida os resultados obtidos, que devem ser considerados como preliminares.

A chapa obtida à distância de 150^{cm} (cristal-ampola) passada ao microfotómetro, dá para a risca $K\alpha_1$ do cobre, para a altura máxima da $K\alpha_2$, o valor de 1,20 U. X. com uma largura de fenda de $0,020^{\text{mm}}$.

Se considerarmos as correcções devidas à largura da fenda, à altura a que a medição deve ser feita, pois a altura da risca $K\alpha_2$ por ser mais larga do que a $K\alpha_1$ é inferior a meia altura da $K\alpha_1$; e ainda a correcção devida à divergência do feixe cristal-placa, obtemos o valor de 0,69 U. X.

Temos ainda a notar que o espectrógrafo com que trabalhamos não permitia fazer a correcção da orientação do cristal.

Para as distâncias (ampola-cristal) de 100^{cm} e de 25^{cm} encontramos, com a mesma largura de fenda, os valores não corrigidos de 1,40 U. X. e 2,00 U. X. para a largura da risca $K\alpha_1$.

Os valores obtidos para a largura a meia altura, com espectrógrafos de cristal duplo e espectrógrafos simples por diversos autores são citados no quadro que se segue:

Enrenberg e von Susich	0,70 U. X.
Purks	0,63 U. X.
Valasek	0,38 U. X.
Spencer	0,60 U. X.
	0,61 U. X.
	0,69 U. X.
Alisson	0,58 U. X.
Parratt	0,48 U. X.

Só dentro de certa medida estes valores podem ser comparáveis, pois que os vários autores empregaram diferentes cristais, a que correspondem correcções ainda mal conhecidas. Em particular, no nosso caso não fizemos correcção alguma relativamente a este factor.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Física da Uni-

versidade de Lisboa onde funciona o Centro de Física criado pelo I. A. C. ao qual pertence o autor, como bolseiro do mesmo Instituto.

Ao Director do Centro, Prof. Doutor A. Cyrillo Soares, apresentamos os nossos agradecimentos pelas facilidades dadas e pela maneira como ali sempre nos recebeu. Ao Doutor Manuel Valadares cuja orientação deste trabalho se deve chamar antes colaboração, agradecemos os seus constantes e sempre úteis conselhos.

OS VALORES DA ENERGIA DO COBALTO NA CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA $3d^8 4p$

POR

M. T. ANTUNES

Abstract.

The energy matrix of electrostatic and magnetic spin-orbit interactions is set up for $d^8 p$. The secular equation is fitted approximately to the experimental values of the energy levels of this configuration in Co I. The calculated energy values are given. The interaction parameters are compared with those of the «deep» configurations of Co I and Ni I. The calculated values of the energy are compared with the empirical ones published by Russell, King and Moore, the conclusion being drawn that there are agreement between them good enough to confirm the assignments of these authors.

Os níveis energéticos ímpares dos espectros atômicos têm resistido às tentativas realizadas para os associar em termos e para os atribuir a configurações electrónicas. Este facto é devido, entre outras razões, à grande quantidade de termos ímpares que existem na maioria dos espectros.

Russell, King e Moore apresentam na sua análise do espectro de arco do cobalto (1) os valores dos níveis energéticos da configuração electrónica $3d^8 4p$ devidamente associados em termos.

O objectivo do presente trabalho foi o de tentar confirmar,

(1) Henry Norris Russell, Robert B. King e Charlotte E. Moore, Phys. Rev. 58, 407, 1940.

pelo cálculo, as atribuições feitas por Russell, King e Moore nesta configuração.

Nunca esperámos resolver rigorosamente a equação secular da energia; mas confiámos em que quaisquer valores da energia, mesmo sem grande precisão, podiam contribuir valiosamente para que se viesse a fazer tal confirmação. Esta nossa confiança fundamentava-se no bom resultado já obtido por Catalán e Antunes (¹) no caso das configurações profundas $d^m - 2s^2$, $d^{m-1}s$ e d^m .

A matriz da energia

Os elementos de matriz da energia de interacção electrostática de $d^8 p$ são os seguintes:

A) *Elementos diagonais* (referidos a 5G como zero)

$$\begin{array}{ll}
 {}^2H: & 12 F_2 + 10 F_4 - 3 F'_2 + 45 G_3 \\
 {}^2G_a: & \frac{225}{2} G_3 \\
 {}^2G_b: & 12 F_2 + 10 F_4 + 12 F'_2 + \frac{15}{2} G_3 \\
 {}^4F & \quad \quad \quad 4 F'_2 \\
 {}^2F_a: & 12 F_2 + 10 F_4 - \frac{48}{7} F'_2 + \frac{54}{7} G_1 + \frac{9}{14} G_3 \\
 {}^2F_b: & 5 F_2 + 45 F_4 + \frac{13}{7} F'_2 + \frac{2}{7} G_1 + \frac{216}{7} G_3 \\
 {}^2F_c: & \quad \quad \quad 4 F'_2 + 6 G_1 + \frac{81}{2} G_3 \\
 {}^4D_a: & F_2 - 5 F_4 + \frac{10}{3} F'_2 \\
 {}^4D_b: & 14 F_2 - 70 F_4 - \frac{7}{3} F'_2 \\
 {}^2D_a: & \quad \quad \quad - \frac{7}{5} F'_2 + \frac{84}{5} G_1 + \frac{27}{5} G_3 \\
 {}^2D_b: & 5 F_2 + 45 F_4 - 2 F'_2 + \frac{7}{2} G_1 + 18 G_3
 \end{array}$$

(¹) M. A. Catalán und M. T. Antunes, Zeits. f. Phys., 102, 432, 1936.

$${}^2D_c: 15 F_2 - 75 F_4 + \frac{12}{5} F'_2 + \frac{27}{10} G_1 + \frac{378}{5} G_3$$

$${}^4P: 15 F_2 - 75 F_4 - 6 F'_2$$

$${}^2P_a: 15 F_2 - 75 F_4 - 6 F'_2 + \frac{27}{2} G_1 + 63 G_3$$

$${}^2P_b: 22 F_2 + 135 F_4 + F'_2 + 2 G_1 + 21 G_3$$

$${}^2P_c: 5 F_2 + 45 F_4 + 4 F'_2 + \frac{7}{2} G_1 + 3 G_3$$

$${}^4S: 15 F_2 - 75 F_4 + 15 F'_2$$

$${}^2S: 15 F_2 - 75 F_4 + 15 F'_2$$

B) *Elementos não diagonais*

$$({}^2G_a | e^2 | r_{ij} | {}^2G_b) = -\frac{15\sqrt{15}}{2} G_3$$

$$({}^2F_a | e^2 | r_{ij} | {}^2F_b) = \frac{6\sqrt{3}}{7} \left\{ -4 F'_2 + G_1 + 3 G_3 \right\}$$

$$({}^2F_b | e^2 | r_{ij} | {}^2F_c) = \sqrt{\frac{3}{7}} \left\{ G_1 - 27 G_3 \right\}$$

$$({}^2F_c | e^2 | r_{ij} | {}^2F_a) = \frac{4}{\sqrt{7}} \left\{ 2 G_1 - \frac{3}{2} G_3 \right\}$$

$$({}^4D_a | e^2 | r_{ij} | {}^4D_b) = \sqrt{14} \left\{ -F_2 + 5 F_4 - \frac{7}{3} F'_2 \right\}$$

$$({}^2D_a | e^2 | r_{ij} | {}^2D_b) = \frac{\sqrt{30}}{5} \left\{ -7 G_1 + 9 G_3 \right\}$$

$$({}^2D_b | e^2 | r_{ij} | {}^2D_c) = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{21}{5}} \left\{ G_1 - 12 G_3 \right\}$$

$$({}^2D_c | e^2 | r_{ij} | {}^2D_a) = \frac{3}{5} \sqrt{\frac{7}{2}} \left\{ 4 F'_2 - 3 G_1 - 9 G_3 \right\}$$

$$({}^2P_a | e^2 | r_{ij} | {}^2P_b) = 3\sqrt{3} \left\{ G_1 - 7 G_3 \right\}$$

$$({}^2P_b | e^2 | r_{ij} | {}^2P_c) = \sqrt{7} \left\{ 4 F'_2 - G_1 - 3 G_3 \right\}$$

$$({}^2P_c | e^2 | r_{ij} | {}^2P_a) = 3\sqrt{21} \left\{ -\frac{1}{2} G_1 + G_3 \right\}$$

Nestas expressões é, na notação empregada por Condon e Shortley (1).

$$F_2 = F_2(n2, n2); F_4 = F_4(n2, n1); F'_2 = F_2(n2, n'1); G_1 = G_1(n2, n1); G_3 = G_3(n2, n1)$$

Os elementos de matriz da energia de interação órbita-spin são os seguintes, agrupados por valores sucessivos do número quântico interno J :

$J = 5 \frac{1}{2}$		2H	4G		
	2H	$\frac{1}{2}b$			$-a$
	4G	$-a$	$-\frac{1}{2}(3a-b)$		

$J = 4 \frac{1}{2}$		2H	4G	2G_a	2G_b	4F
2H	$-\frac{3}{5}b$	$-\frac{2}{\sqrt{15}}a$	$-\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$\frac{\sqrt{11}}{5}b$	0	
4G	$-\frac{2}{\sqrt{15}}a$	$-\frac{1}{24}(3a-b)$	$-\frac{\sqrt{11}}{12}(3a+2b)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$\frac{\sqrt{11}}{8}(a+b)$	
2G_a	$-\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$-\frac{\sqrt{11}}{12}(3a+2b)$	$-\frac{1}{6}(6a+b)$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}a$	$-\frac{1}{4}(a-2b)$	
2G_b	$\frac{\sqrt{11}}{5}b$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}a$	$\frac{1}{10}b$	$-\frac{\sqrt{15}}{4}a$	
4F	0	$\frac{\sqrt{11}}{8}(a+b)$	$-\frac{1}{4}(a-2b)$	$-\frac{\sqrt{15}}{4}a$	$-\frac{1}{8}(11a-b)$	

(1) Veja-se Condon (E. U.) e Shortley (G. H.), The Theory of Atomic Spectra, 1935, pág. 177.

$J = 3\frac{1}{2}$	4G	2G_a	2G_b	4F	2F_a	2F_b	2F_c	4D_a	4D_b
4G	$\frac{1}{3}(3a-b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{24}(3a+2b)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{7}}(a+b)$	$-\frac{1}{96}\sqrt{\frac{5}{3}}a$	$\frac{3}{7}\sqrt{5}a$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{15}{7}}(a-2b)$	0	0
2G_a	$-\frac{\sqrt{35}}{21}(3a+2b)$	$\frac{5}{24}(6a+b)$	$\frac{5}{8\sqrt{15}}a$	$-\frac{1}{8}(a-2b)$	$\frac{1}{8\sqrt{21}}a$	$-\frac{3}{\sqrt{7}}a$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(2a-b)$	0	0
2G_b	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{2}{3}}a$	$\frac{5}{8\sqrt{15}}a$	$-\frac{1}{8}b$	$-\frac{\sqrt{15}}{8}a$	$\frac{\sqrt{35}}{8}b$	0	$-\frac{3\sqrt{5}}{8}a$	0	0
4F	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{7}}(a+b)$	$-\frac{1}{8}(a-2b)$	$-\frac{\sqrt{15}}{8}a$	0	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{3}{7}}a$	$\frac{1}{\sqrt{7}}a$	$-\frac{1}{8\sqrt{3}}(11a+2b)$	$\frac{\sqrt{2}}{3}(a+b)$	$\frac{1}{3\sqrt{7}}(a+b)$
2F_a	$-\frac{1}{56}\sqrt{\frac{5}{3}}a$	$\frac{1}{8\sqrt{21}}a$	$\frac{\sqrt{35}}{8}b$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{3}{7}}a$	$-\frac{3}{8}b$	0	$-\frac{3}{8\sqrt{7}}a$	$-\sqrt{\frac{6}{7}}a$	$-\frac{\sqrt{3}}{7}a$
2F_b	$\frac{3}{7}\sqrt{5}a$	$-\frac{3}{\sqrt{7}}a$	0	$\frac{1}{\sqrt{7}}a$	0	$\frac{1}{2}b$	$-\frac{1}{\sqrt{21}}a$	$\frac{5}{3\sqrt{14}}a$	$-\frac{29}{21}a$
2F_c	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{15}{7}}(a-2b)$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(2a-b)$	$-\frac{3\sqrt{5}}{8}a$	$-\frac{1}{8\sqrt{3}}(11a+2b)$	$-\frac{3}{8\sqrt{7}}a$	$-\frac{1}{\sqrt{21}}a$	$-\frac{1}{24}(22a+b)$	$\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}(-a+2b)$	$\frac{\sqrt{3}}{9\sqrt{7}}(-a+2b)$
4D_a	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{3}(a+b)$	$-\sqrt{\frac{6}{7}}a$	$\frac{5}{3\sqrt{14}}a$	$\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}(-a+2b)$	$-\frac{1}{18}(23a+5b)$	$-\frac{\sqrt{14}}{18}(a+b)$
4D_b	0	0	0	$\frac{1}{3\sqrt{7}}(a+b)$	$-\frac{\sqrt{3}}{7}a$	$-\frac{29}{21}a$	$\frac{\sqrt{3}}{9\sqrt{7}}(-a+2b)$	$-\frac{\sqrt{14}}{18}(a+b)$	$-\frac{1}{9}(5a-4b)$

$$J = 2\frac{1}{2}$$

	4G	4F	2F_a	2F_b	2F_c	4D_a	4D_b	2D_a	2D_b	D_c^2	4P
4G	$\frac{5}{8}(3a-b)$	$\frac{15}{8\sqrt{35}}(a+b)$	$-\frac{1}{28}a$	$\frac{6\sqrt{3}}{7}a$	$\frac{3}{4\sqrt{7}}(a-2b)$	0	0	0	0	0	0
4F	$\frac{15}{8\sqrt{35}}(a+b)$	$\frac{7}{72}(11a-b)$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}a$	$\frac{2\sqrt{15}}{9\sqrt{7}}a$	$-\frac{\sqrt{5}}{36}(11a+2b)$	$\frac{16}{9\sqrt{15}}(a+b)$	$\frac{16}{9\sqrt{210}}(a+b)$	$\frac{2}{9}(a-2b)$	$-\frac{16}{3\sqrt{30}}a$	0	0
2F_a	$-\frac{1}{28}a$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}a$	$\frac{1}{2}b$	0	$\frac{1}{2\sqrt{7}}a$	$-\frac{2}{\sqrt{21}}a$	$-\frac{\sqrt{6}}{21}a$	$-\sqrt{\frac{5}{7}}a$	0	0	0
2F_b	$\frac{6\sqrt{3}}{7}a$	$\frac{2\sqrt{15}}{9\sqrt{7}}a$	0	$-\frac{2}{3}b$	$\frac{4}{3\sqrt{21}}a$	$\frac{5}{9\sqrt{7}}a$	$-\frac{29\sqrt{2}}{63}a$	$\frac{2}{3\sqrt{105}}a$	$-\frac{\sqrt{7}}{3\sqrt{2}}b$	$\frac{7}{\sqrt{30}}a$	0
2F_c	$\frac{3}{4\sqrt{7}}(a-2b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{36}(11a+2b)$	$\frac{1}{2\sqrt{7}}a$	$\frac{4}{3\sqrt{21}}a$	$\frac{1}{18}(22a+b)$	$-\frac{2}{9\sqrt{3}}(a-2b)$	$-\frac{2}{9\sqrt{42}}(a-2b)$	$\frac{\sqrt{5}}{9}(2a-b)$	$\frac{8}{3\sqrt{6}}a$	0	0
4D_a	0	$\frac{16}{9\sqrt{15}}(a+b)$	$-\frac{2}{\sqrt{21}}a$	$\frac{5}{9\sqrt{7}}a$	$-\frac{2}{9\sqrt{3}}(a-2b)$	$\frac{1}{108}(23a+5b)$	$\frac{\sqrt{14}}{108}(a+b)$	$-\frac{14}{9\sqrt{15}}(2a-b)$	$-\frac{7}{18\sqrt{2}}a$	$-\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{30}}(a+2b)$	$-\frac{\sqrt{7}}{12\sqrt{5}}(a+b)$
4D_b	0	$\frac{16}{9\sqrt{210}}(a+b)$	$-\frac{\sqrt{6}}{21}a$	$-\frac{29\sqrt{2}}{63}a$	$-\frac{2}{9\sqrt{42}}(a-2b)$	$\frac{\sqrt{14}}{108}(a+b)$	$\frac{1}{54}(5a-4b)$	$-\frac{2\sqrt{7}}{9\sqrt{30}}(2a-b)$	$-\frac{5\sqrt{7}}{18}a$	$\frac{7}{6\sqrt{15}}(a+2b)$	$\frac{7}{6\sqrt{10}}(a+b)$
2D_a	0	$\frac{2}{9}(a-2b)$	$-\sqrt{\frac{5}{7}}a$	$\frac{2}{3\sqrt{105}}a$	$\frac{\sqrt{5}}{9}(2a-b)$	$-\frac{14}{9\sqrt{15}}(2a-b)$	$-\frac{2\sqrt{7}}{9\sqrt{30}}(2a-b)$	$-\frac{1}{9}(8a-b)$	$\frac{4}{3\sqrt{30}}a$	0	0
2D_b	0	$-\frac{16}{3\sqrt{30}}a$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{3\sqrt{2}}b$	$\frac{8}{3\sqrt{6}}a$	$-\frac{7}{18\sqrt{2}}a$	$-\frac{5\sqrt{7}}{18}a$	$\frac{4}{3\sqrt{30}}a$	$\frac{1}{6}b$	$-\frac{7a}{2\sqrt{3.5.7}}$	$\frac{3\sqrt{7}}{2\sqrt{10}}a$
2D_c	0	0	0	$\frac{7}{\sqrt{30}}a$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{30}}(a+2b)$	$\frac{7}{6\sqrt{15}}(a+2b)$	0	$-\frac{7a}{2\sqrt{3.5.7}}$	$-\frac{1}{6}(2a+b)$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a-2b)$
4P	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{7}}{12\sqrt{5}}(a+b)$	$\frac{7}{6\sqrt{10}}(a+b)$	0	$\frac{3\sqrt{7}}{2\sqrt{10}}a$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a-2b)$	$-\frac{1}{4}(a-b)$

$J = 1\frac{1}{2}$

	4F	4D_a	4D_b	2D_a	2D_b	2D_c	4P	2P_a	2P_b	2P_c	S^4
4F	$\frac{1}{6}(11a-b)$	$\frac{\sqrt{210}}{45}(a+b)$	$\frac{1}{3\sqrt{15}}(a+b)$	$\frac{1}{3}(a-2b)$	$-\frac{8}{\sqrt{30}}a$	0	0	0	0	0	0
4D_a	$\frac{\sqrt{210}}{45}(a+b)$	$\frac{1}{18}(23a+5b)$	$\frac{\sqrt{14}}{18}(a+b)$	$-\frac{14}{3\sqrt{210}}(2a-b)$	$-\frac{\sqrt{7}}{12}a$	$-\frac{1}{4\sqrt{15}}(a+2b)$	$-\frac{1}{3\sqrt{15}}(a+b)$	$-\frac{1}{12\sqrt{3}}(a-2b)$	$-\frac{1}{3}a$	$-\frac{5\sqrt{7}}{12}a$	0
4D_b	$\frac{1}{3\sqrt{15}}(a+b)$	$\frac{\sqrt{14}}{18}(a+b)$	$\frac{1}{9}(5a-4b)$	$-\frac{1}{3\sqrt{15}}(2a-b)$	$-\frac{5}{6\sqrt{2}}a$	$\frac{7}{2\sqrt{210}}(a+2b)$	$\frac{14}{3\sqrt{210}}(a+b)$	$\frac{7}{6\sqrt{42}}(a-2b)$	$\frac{\sqrt{14}}{3}a$	$-\frac{1}{6\sqrt{2}}a$	0
2D_a	$\frac{1}{3}(a-2b)$	$-\frac{14}{3\sqrt{210}}(2a-b)$	$-\frac{1}{3\sqrt{15}}(2a-b)$	$\frac{1}{6}(8a-b)$	$-\frac{2}{\sqrt{30}}a$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{6}{5}}a$	0
2D_b	$-\frac{8}{\sqrt{30}}a$	$-\frac{\sqrt{7}}{12}a$	$-\frac{5}{6\sqrt{2}}a$	$-\frac{2}{\sqrt{30}}a$	$-\frac{1}{4}b$	$\frac{3\sqrt{7}}{4\sqrt{15}}a$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{5}}a$	$\frac{\sqrt{21}}{4}a$	0	$\frac{3}{4}b$	0
2D_c	0	$-\frac{1}{4\sqrt{15}}(a+2b)$	$\frac{7}{2\sqrt{210}}(a+2b)$	0	$\frac{3\sqrt{7}}{4\sqrt{15}}a$	$\frac{1}{4}(2a+b)$	$\frac{1}{12}(a-2b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{12}(2a-b)$	$\frac{5}{\sqrt{15}}a$	$\frac{7}{4\sqrt{105}}a$	0
4P	0	$-\frac{1}{3\sqrt{15}}(a+b)$	$\frac{14}{3\sqrt{210}}(a+b)$	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{5}}a$	$\frac{1}{12}(a-2b)$	$\frac{1}{6}(a-b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{12}(a+2b)$	$\frac{5}{\sqrt{15}}a$	$-\frac{7\sqrt{5}}{4\sqrt{21}}a$	$\frac{\sqrt{10}}{6}(a+b)$
2P_a	0	$-\frac{1}{12\sqrt{3}}(a-2b)$	$\frac{7}{6\sqrt{42}}(a-2b)$	0	$\frac{\sqrt{21}}{4}a$	$-\frac{\sqrt{5}}{12}(2a-b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{12}(a+2b)$	$-\frac{1}{12}(2a+b)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}a$	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{3}}a$	$-\frac{\sqrt{2}}{6}(a-2b)$
2P_b	0	$-\frac{1}{3}a$	$\frac{\sqrt{14}}{3}a$	0	0	$\frac{5}{\sqrt{15}}a$	$\frac{5}{\sqrt{15}}a$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}a$	$\frac{1}{2}b$	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}a$
2P_c	0	$-\frac{5\sqrt{7}}{12}a$	$-\frac{1}{6\sqrt{2}}a$	$\sqrt{\frac{6}{5}}a$	$\frac{3}{4}b$	$\frac{7}{4\sqrt{105}}a$	$-\frac{7\sqrt{5}}{4\sqrt{21}}a$	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{3}}a$	0	$-\frac{1}{4}b$	$\frac{7}{\sqrt{42}}a$
4S	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{10}}{6}(a+b)$	$-\frac{\sqrt{2}}{6}(a-2b)$	$\frac{2}{\sqrt{6}}a$	$\frac{7}{\sqrt{42}}a$	0

$J=1/2$	4D_a	4D_b	4P	2P_a	2P_b	2P_c	2S
4D_a	$\frac{1}{12}(23a+5b)$	$\frac{\sqrt{14}}{12}(a+b)$	$-\frac{1}{12\sqrt{3}}(a+b)$	$-\frac{1}{6\sqrt{6}}(a-2b)$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}a$	$-\frac{5\sqrt{14}}{12}a$	0
4D_b	$\frac{\sqrt{14}}{12}(a+b)$	$\frac{1}{6}(5a-4b)$	$\frac{7}{6\sqrt{42}}(a+b)$	$\frac{\sqrt{21}}{18}(a-2b)$	$\frac{2\sqrt{7}}{3}a$	$-\frac{1}{6}a$	0
4P	$-\frac{1}{12\sqrt{3}}(a+b)$	$\frac{7}{6\sqrt{42}}(a+b)$	$\frac{5}{12}(a-b)$	$-\frac{1}{6\sqrt{2}}(a+2b)$	$\frac{2}{\sqrt{6}}a$	$-\frac{7}{2\sqrt{42}}a$	$-\frac{1}{3}(a-2b)$
2P_a	$-\frac{1}{6\sqrt{6}}(a-2b)$	$\frac{\sqrt{21}}{18}(a-2b)$	$-\frac{1}{6\sqrt{2}}(a+2b)$	$\frac{1}{6}(2a+b)$	$\frac{2}{\sqrt{3}}a$	$-\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}a$	$-\frac{1}{3\sqrt{2}}(2a-b)$
2P_b	$-\frac{\sqrt{2}}{3}a$	$\frac{2\sqrt{7}}{3}a$	$\frac{2}{\sqrt{6}}a$	$\frac{2}{\sqrt{3}}a$	$-b$	0	$-\frac{10}{3\sqrt{6}}a$
2P_c	$-\frac{5\sqrt{14}}{12}a$	$-\frac{1}{6}a$	$-\frac{7}{2\sqrt{42}}a$	$-\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}a$	0	$\frac{1}{2}b$	$-\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{2}}a$
2S	0	0	$-\frac{1}{3}(a-2b)$	$-\frac{1}{3\sqrt{2}}(2a-b)$	$-\frac{10}{3\sqrt{6}}a$	$-\frac{\sqrt{21}}{3\sqrt{2}}a$	0

Nestas matrizes a e b representam os integrais da interacção órbita-spin na configuração $d^8 p$ respectivamente dum electrão d e dum electrão p .

Os valores da energia

Os elementos da matriz completa da energia são a soma dos elementos electrostáticos com os correspondentes elementos da interacção órbita-spin (desprezando a interacção entre configurações).

A equação secular, obtida subtraindo a energia incógnita, W , aos elementos diagonais da matriz completa e igualando a zero o determinante correspondente, foi tratada da maneira seguinte: Foram substituídos por zeros todos os elementos dependentes exclusivamente da energia de interacção órbita-spin. A equação secular assim simplificada fraccionou-se num certo número de equações, a maioria delas linear em W . Foram substituídos nas equações lineares os valores empíricos da energia, dados por Russell, King e Moore, referidos a ${}^4G 5^{1/2}$ como zero; e determinados pelo método dos mínimos quadrados os valores de todos os parâmetros F_2, F_4, \dots, a, b , com excepção de G_1 ; este último foi obtido a partir das equações não lineares. Os parâmetros F_2, \dots, a, b , existentes em tôdas as equações, foram substituídos pelos valores numéricos obtidos. Finalmente as equações foram resolvidas em ordem à energia W . Obtiveram-se assim os valores da energia (referidos a ${}^4G 5^{1/2} = 32431 \text{ cm}^{-1}$) que se encontram na Tabela I juntamente com os valores empíricos dados por Russell, King e Moore.

Tabela I. Valores calculados e valores empíricos da energia do Cobalto na configuração 3d⁸ 4p.

Termo	Observado	Calculado	Termo	Observado	Calculado
${}^4G_5 \cdot 1/2$	32431	32431	${}^4D_{b3} 1/2$	45971	44534
${}^4G_4 1/2$	32465	32919	${}^4D_{b2} 1/2$	46330	44734
${}^4G_3 1/2$	33173	33318	${}^4D_{b1} 1/2$	46260	44877
${}^4G_2 1/2$	33674	33629	${}^4D_b 1/2$	46502	44964
${}^4F_4 1/2$	32842	32449	${}^4P_3 1/2$	44480	44648
${}^4F_3 1/2$	33467	32963	${}^4P_1 1/2$	44658	44774
${}^4F_2 1/2$	33946	33363	${}^4P 1/2$	44858	44850
${}^4F_1 1/2$	34196	33649			
${}^4D_{a3} 1/2$	32027	33501	${}^4S_1 1/2$	46563	47291
${}^4D_{a2} 1/2$	32654	34101	${}^2\dot{H}_5 1/2$	50703	50846
${}^4D_{a1} 1/2$	33151	34529	${}^2H_4 1/2$	50903	50760
${}^4D_a 1/2$	33449	34785			
${}^2G_{a4} 1/2$	33440	34176	${}^2D_{b3} 1/2$	43922	45494
${}^2G_{a3} 1/2$	34134	35067	${}^2D_{b1} 1/2$	43911	45496
${}^2G_{b4} 1/2$	53276	52502	${}^2D_{c2} 1/2$	45688	47453
${}^2G_{b3} 1/2$	53374	52480	${}^2D_{c1} 1/2$	46455	47840
${}^2F_{a3} 1/2$	35451	34919	${}^2P_{a1} 1/2$	43538	45585
${}^2F_{a2} 1/2$	36330	35730	${}^2P_a 1/2$	43130	45330
${}^2F_{b3} 1/2$	47225	45473	${}^2P_{b1} 1/2$	48334	48660
${}^2F_{b2} 1/2$	47129	45378	${}^2P_b 1/2$	48160	49157
${}^2F_{c3} 1/2$	50579	51217	${}^2P_{c1} 1/2$		78755
${}^2F_{c2} 1/2$	50712	51301	${}^2P_c 1/2$		78663
${}^2D_{a2} 1/2$	36092	35742	${}^2S 1/2$	47978	47291
${}^2D_{a1} 1/2$	36875	36496			

Os valores dos parâmetros estão compendiados na *Tabela II*.

Tabela II. Parâmetros de interacção da configuração $3d^8 4p$ do Cobalto

$F_2 (n2, n2)$	1380,4
$F_4 (n2, n2)$	107,46
$F_2 (n2, n, 1)$	147,63
$G_1 (n2, n, 1)$	199,89
$G_3 (n2, n, 1)$	14,385
a	381,0
b	77,84

Seria certamente interessante resolver mais rigorosamente a equação secular. Porém, os valores da energia que apresentamos já confirmam as atribuições feitas por Russell, King e Moore. Com efeito notemos que a diferença entre os valores calculados e os empíricos atinge, quando muito, 2000 cm^{-1} (2P_a) o que representa já uma restrição notável das regiões nas quais pode estar cada termo. Além disso há nada menos de 16 valores calculados da energia que estão mais próximos dos respectivos valores empíricos que de quaisquer outros (separando os níveis por grupos de igual valor de J). Os valores dos parâmetros são bastante parecidos com os de outras configurações, como se vê na Tabela III; os parâmetros de $3d^7 4s^2$ do Co I, $3d^8 4s$ do Co I, $3d^9$ do Co I e $3d^8 4s^2$ do Ni I são os indicados por Marvin (1).

Tabela III. Parâmetros de interacção das configurações profundas do Co I, do Ni I e de $3d^8 4p$ do Co I

	$3d^7 4s^2$ Co I	$3d^8 4s$ Co I	$3d^9$ Co I	$3d^8 4s^2$ Ni I	$3d^8 4p$ Co I
$F_2 (n2, n2)$	1522	1225		1653	1380
$F_4 (n2, n2)$	112,3	110,9		124,0	107,5
a	-520	-465	-493	-655,8	381,0 _a)

(a) A discrepância no tocante ao sinal explica-se pelo facto de Marvin ter representado por a o integral dum electrão d com sinal contrário, enquanto nós representamos por a o próprio integral.

(1) H. H. Marvin, Phys. Rev., 47, 521, 1935.

Note-se de passagem que os valores dalguns dos parâmetros devem poder variar entre limites relativamente extensos sem que daí advenham variações demasiado consideráveis da energia, adentro do grau de aproximação dos nossos cálculos. Finalmente notemos que um cálculo deste tipo já denuncia necessariamente aquelas grandes separações entre termos que, por inesperadas, despistam por vezes os classificadores empíricos, induzindo-os em erro; desde logo torna-se agora evidente a razão pela qual Russell, King e Moore não encontraram o termo 2P_c ; o presente cálculo mostra que este termo é muito alto.

Expresso a minha sincera gratidão ao Professor Henry Norris Russell, da Universidade de Princeton, U. S. A., pelo seu carinhoso interesse e pelo encorajamento que me dispensou. Agradeço igualmente ao Instituto para a Alta Cultura de Portugal a ajuda pecuniária que me concedeu.

Lisboa, Outubro de 1941.

ANÁLISE DE ESPECTROS β DE RISCAS

POR

ARMANDO GIBERT

Depois de apontar alguns factos, de ordem experimenta, que não parecem fáceis de explicar se se considerar um efeito foto-eléctrico interno como única causa dos espectros β de riscas, citam-se as observações de Stahel sôbre um efeito de «couplage» entre o núcleo e os electrões extra-nucleares para as transformações β -radioactivas. Indica-se em seguida que existem ainda outras anomalias, resumindo-se num quadro os casos cuja existência se verificou — riscas: $h\nu$ -Ex, $h\nu$ -Ex-Ey (emissões β e α), $h\nu/2$ -Ex, em que $h\nu$ é a energia de excitação do núcleo e Ex o trabalho de arrancamento dum electrão da órbita X.

Faz-se então uma análise detalhada do trabalho de Stahel, mostrando-se que os seus resultados numéricos não são invalidados pelas medições mais recentes.

Dão-se em seguida exemplos, convenientemente documentados, de cada um dos restantes casos atrás apontados.

O texto desta comunicação foi publicado em francês no Vol. I de «*Portugaliae Physica*». Lisboa, 1943.

ANÁLISE DE TRANSMUTAÇÃO RADIOACTIVAS POR SEPECTROGRAFIA DE RAIOS X

POR

MANUEL VALADARES

Descreve-se um processo para a análise de pequenas quantidades de elementos radioactivos (da ordem de 10^{-8} do grama) permitindo ainda avaliar o período de semi-desintegração dos elementos. Como o método se baseia no exame dos espectros de raios X de riscas é possível determinar, por aplicação da lei de Moseley, os números atómicos dos elementos que intervêm nas transmutações.

Estuda-se, em particular, o depósito da vida longa do radão.

O texto desta comunicação foi publicada no Vol. I de «*Portugaliae Physica*». Lisboa, 1943.

RELAÇÃO ENTRE OS ESTADOS ENERGÉTICOS NUCLEARES E OS NÍVEIS ELECTRÓNICOS

POR

ARMANDO GIBERT E MANUEL VALADARES

Os autores põem em relêvo certas relações numéricas simples existentes entre as energias dos electrões nas órbitas K, L, M... e quer os espectros alfa (estrutura fina e longo percurso) quer os espectros gama.

Apresentam uma tentativa de interpretação das relações numéricas apontadas mas chamam a atenção para a dificuldade que há, do ponto de vista teórico, em aceitar tal interpretação.

O texto desta comunicação foi publicada no Vol. I de «*Portugaliae Physica*», Lisboa, 1943.

INTERACÇÃO DE DUAS PARTÍCULAS NUCLEARES

POR

JOSÉ LUÍS RODRIGUES MARTINS

Experiências recentes sôbre a difusão protão-protão, e protão-neutrão, certos dados sôbre a estrutura do Deutão, e, em especial a existência de um momento quadripolar neste último, revelaram que as teorias recentes fornecem uma representação inadequada dos fenómenos que envolvem a interacção neutrão-protão. As fôrças entre duas partículas nucleares deverão depender consideravelmente do spin, ao contrário dos 4 tipos até agora considerados (WIGNER, MAJORANA, HEISENBERG e BARTLET), que de certo modo se assemelham a fôrças centrais. Por outro lado, o estudo teórico da difusão de ressonância de protões pelo Hélio, revelaram a existência de fenómenos de inversão de spin. Por estas razões se nos afigurou importante estudar as propriedades gerais de um sistema de duas partículas nucleares sujeitas a uma interacção do tipo

$$V(r) + f(r) \cdot (\vec{1}_\tau \cdot \vec{2}_\tau) + g(r) \cdot \frac{(\vec{1}_\tau \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{2}_\tau \cdot \vec{r})}{r^2}$$

em que \vec{r} é a distância relativa entre as duas partículas, $V(r)$ uma função potencial, $g(r)$ e $f(r)$ funções arbitrárias a determinar, e $\vec{1}_\tau$ e $\vec{2}_\tau$ são as conhecidas matrizes de Pauli, correspondentes a cada partícula.

Aproveitando certas condições de simetria espacial, e o facto de o momento cinético total

$$\vec{J} = \vec{M} + 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot (\vec{1}_\tau + \vec{2}_\tau)$$

ser um integral do movimento para a interacção considerada, conseguimos resolver a equação de ondas correspondente e mostrar que o último termo da interacção é o responsável pelo fenómeno da inversão do spin.

ULTRAFILTROS DE POROSIDADE GRADUADA, HOMO- GÊNEOS E REPRODUTÍVEIS. NOTA PRELIMINAR

POR

J. A. DE LOUREIRO

Depois dos trabalhos de Asheshov e Elford, que permitiram a realização de ultrafiltros sem suporte de tôdas as porosidades, os principais progressos no conhecimento das condições que regulam essa porosidade devem-se a trabalhos realizados pelo autor de colaboração com Pierre Grabar. Apesar desses progressos, não tinha sido ainda possível obter filtros resistentes que fôssem perfeitamente homogêneos e cuja porosidade pudesse ser reproduzida com uma relativa fidelidade. Foi êsse o problema que o autor resolveu atacar, baseado nas conclusões dos trabalhos anteriores.

Para se obter ultrafiltros homogêneos é necessário suprimir os polígonos de evaporação. Consegue-se isto pela aplicação de um diafragma de papel pouco poroso de modo a que a evaporação a 23° dure 18 a 24 horas. A evaporação das mesmas soluções ao ar livre levaria em certos casos menos de 1 hora.

Membranas resistentes obtêm-se pela escolha do álcool isobutílico como gelificante na proporção de 20 para 4 de nitrocelulose e 76 de solvente (em peso). Menos incômodo que o álcool amílico, usado por Elford, dá uma retracção suficiente do gel para que as membranas sejam resistentes.

A evaporação sob papel reduz muito os efeitos da variação da umidade atmosférica e permite obter resultados reprodutíveis, mas exige que se junte precipitante às soluções, sendo a glicerina o mais favorável.

A variação da porosidade obtêm-se pela mistura de duas soluções contendo solventes de efeito oposto. Uma contém acetona e dá membranas muito porosas, outra contém acetato de etilo e

dá membranas pouco porosas. As membranas muito porosas têm tendência à formação de precipitados e ao aparecimento de um resto de estrutura poligonal. Um e outro inconveniente se remediavam pela adição de um pouco de ácido láctico às soluções. Cada solução fica pois com cinco constituintes, cada um com seu efeito próprio, mas todos necessários para a realização de membranas perfeitas.

TOERIA DOS MÉTODOS CONDUCTIMÉTRICOS, DE ANÁLISE

POR

RUI COUCEIRO DA COSTA

Deduz a forma das curvas de variação de conductibilidade, durante a junção do titulante, parte da lei da acção da massa e das equações de conductibilidade das soluções.

A dedução leva às formas conhecidas.

Noção de fase.

Com base na termodinâmica, de maneira a abranger tôdas as misturas, define-se a noção de fase. Demonstra que a lei das fases não se aplica às soluções coloidais, que devem considerar-se monofásicas.

O texto desta comunicação foi publicado na *«Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra»*.

VARIAÇÕES DE ORIENTAÇÃO OBSERVADAS EM CRISTAIS SUSPENSOS

POR

GIOVANNI COSTANZO

Considerações gerais, sobre os agrupamentos atômicos e as suas propriedades físicas na matéria cristalizada, levaram-me a investigar, experimentalmente, a acção de campos eléctricos e magnéticos sobre cristais naturais.

Êste assunto, apesar de ter sido objecto de estudos de muitos físicos sob diversos pontos de vista, não pode considerar-se esgotado. De resto as experiências e as observações que eu efectuei, pouco ou nada têm com o que está já feito e, por isso, nesta nota decidi-me a dar conta de algumas delas que me pareceram conduzir a conclusões positivas.

A teoria dos grupos de GALOIS ⁽¹⁾ teve uma inesperada e interessantíssima aplicação na Cristalografia Geométrica em 1911. FEDEROFF ⁽²⁾ e SCHOENFLIESS ⁽³⁾, independentemente um do outro, admitindo a estrutura puntiforme dos corpos sólidos homogéneos, tinham demonstrado, desde 1891, que são possíveis unicamente

⁽¹⁾ EVARISTO GALOIS (1811-1832) criou esta teoria, ideada por NICOLSA HENRI ABEL (1802-1829) na sua teoria das equações algébricas; a sua alta importância foi compreendida mais tarde pelo trabalho de grandes matemáticos e, hoje, constitui um dos capítulos mais abstractos quanto importantes das matemáticas.

⁽²⁾ EJGRAPH STEPANOWITSCH FEDEROFF: *Elemente der Lehre von den Figuren e Symmetrie der Figuren regelmässiger Systeme*, em *Verh. Kaiserl. Russ. Mineralog. Ges.*; *St. Petersburg* (II Ser.), 21, 1885, e 28, 1891.

⁽³⁾ A. SCHÖNFLIESS: *Kristallsysteme und Kristallstruktur*. Leipzig, Teubner, 1891 e *Theorie der Kristallstruktur*. Berlin, Gebr. Borntraeger, 1923.

219 distribuições ou grupos espaciais, isto é, 219 alinhamentos tridimensionais de pontos dispostos em forma idêntica ou simétrica (1). Essas conclusões foram consideradas como um elegante resultado de uma paciente exercitação matemática destituída de qualquer aplicação e, assim, ficaram quasi esquecidas durante mais que um vintênio, isto é até que LAUE e os seus discípulos, FRIEDRICH e KNIPPING, em 1912, não fizeram a sua notável descoberta. As experiências destes, além de marcarem um enorme progresso para a Física, definindo a natureza ondulatória dos raios X, revelaram, de maneira directa, a estrutura interna dos cristais (2): Um feixe de raios X, atravessando um cristal, apresenta fenómenos de difracção exactamente como quando um raio de luz atravessa um reticulado tridimensional, o que dá a prova evidente de que os átomos, os iões, os radicais ou as moléculas estão distribuídos, nos cristais, em retículos com perfeita simetria (3).

As sucessivas admiráveis experiências de W. L. BRAGG e de seu filho (4), convalidando as conclusões de LAUE, demonstraram, a mais, que nalguns cristais, as próprias moléculas, quasi perdendo a sua individualidade, têm os seus átomos separados uns dos outros, não deixando, porém, de conservar determinadas simetrias na sua distribuição, o que autoriza a admitir uma não perfeita isoto-

(1) Tôdas as combinações de elementos de simetria de pontos no espaço são efectivamente 230, mas consideram-se como constituindo um único grupo os que se diferenciam entre si por uma miragem, isso é por uma operação de recobrimento, pela qual o sistema volta ao estado primitivo por uma reflexão nos planos de simetria.

(2) Os cristalógrafos, desde HAÛY, baseados no fenómeno da clivagem e em outros, consideraram já os cristais constituídos por um agrupamento regular de moléculas. Segundo essa teoria, um cristal é um agregado de elementos iguais entre si, igualmente orientados e de tal forma distribuídos, que uma translacção elementar (hoje, mesmo determinada e da ordem de 10—8 cm.) faz que cada elemento venha sobrepor-se ao elemento imediatamente seguinte. Antes das experiências de LAUE faltava uma prova experimental.

(3) W. FRIEDRICH, F. KNIPPING und M. LAUE: *Die interferenz der Röntgenstrahlen*, em *Sitz. Ber. Bayer. Akad. Wiss. München, Math. physikal. Klasse*, 1912, 303-322; 363-373, e *Ann. der Phys.*, 41, 1913, 988-1002.

(4) W. H. and W. L. BRAGG: *Proc. Roy. Soc.*, 88, 1913, 428 e o livro dos mesmos autores: *X Rays and crystal structure*, Londres, 1924, traduzido em francês por RIVIÈRE, Gauthier-Villars, Paris.

pia mesmo nos cristais do sistema cúbico, pois essa separação dos átomos que constituem as moléculas cristalinas observa-se, entre outros, nos cristais do cloreto de sódio (sal gema), que pertencem ao primeiro sistema, nos quais os átomos se encontram alternados, em forma de ions Na^+ e Cl^- .

Por outro lado, se se têm presentes as propriedades físicas dos cristais, nêles variam, em geral, conforme as direcções, a elasticidade, a condutibilidade, calorífica e eléctrica, a termoelectricidade, a piroelectricidade, a piezoelectricidade, as propriedades ópticas, sendo particularmente interessantes os fenómenos que se relacionam com o comportamento dos cristais submetidos à acção de campos eléctricos ou magnéticos, o que tudo concorre para provar uma *distribuição vectorial* também destas propriedades.

PLÜCKER, que foi quem primeiro se ocupou das propriedades magnéticas dos cristais (1), observou que o eixo principal da turmalina, paramagnética, dispunha-se equatorialmente quando suspenso entre os pólos dum electro-íman, e FARADAY (2), anos depois, descobriu que o eixo principal dum cristal de bismuto, diamagnético, dispõe-se axialmente; observações essas que foram confirmadas por H. KNOBLAUCH, J. TYNDALL, ROWLAND e JACQUES, etc. (3).

Muito antes, POISSON, expondo a sua teoria sobre a indução magnética (4) tinha insistido sobre a possibilidade de esferas separadas de massas cristalizadas, postas em condições de rodarem livremente em volta do seu centro, adquirirem magnetização diferente, *conforme as direcções*, sob a influência dum campo magné-

(1) J. PLÜCKER: *Ueber die Abstossung der optischen Axen der Kristalle durch die Pole der Magnete*, em *Pogg. Ann.*, 72, 1874, 315.

(2) M. FARADAY: *On the crystalline polarity of bismuth (and other bodies) and on its relation to the magnetic form of force*, em *Phil. Trans.* 1849, I; *Pogg. Ann. Erg. Bd.*, 3, 1, 1853.

(3) H. A. ROWLAND e W. W. JACQUES, na sua memória *On the Diamagnetic Constants of Bismuth and Calcspat in Absolute Measure* (*Americ. Journ. of Sc.*, 3, 18, 1879, 350), estabeleceram a variação dos valores da susceptibilidade magnética do bismuto e do espató calcáreo com as direcções.

(4) S. D. POISSON: *Mémoire sur la théorie du magnétisme*, em *Mém. de l'Ac. Roy. des Sc. de L'Inst. de France*, 5, anos 1821-22, 1826, 247, 488; e *Mémoire sur la théorie du magnétisme en mouvement*, ibidem, 6, anos 1823, 1827, 441.

tico. Para isso, êle supunha que o corpo influenciado fôsse constituído por elementos magnéticos distribuídos num meio impenetrável ao magnetismo e que, nos corpos homogêneos e isótopos, êsses elementos fôsem esféricos, igualmente distanciados entre si e contendo, cada um, igual quantidade de magnetismo dos dois sinajs, parte no estado neutro, no interior, parte no estado livre, na superfície. Êsses elementos, nos cristais, não seriam esféricos e então, a serem, por exemplo, elipsoidais e distribuídos com os seus eixos maiores na mesma direcção, é evidente que, separando no cristal um fragmento de forma esférica, êsse fragmento, colocado num campo magnético, terá que adquirir magnetizações diferentes, conforme as direcções relativas da direcção do campo.

Hoje está demonstrado que, em todos os corpos naturalmente ou artificialmente anisótopos, a susceptibilidade magnética varia com as direcções, existindo três direcções (eixos magnéticos principais) com valores determinados, de maneira que o corpo, colocado num campo magnético uniforme, tende a dispor-se com o eixo de máxima susceptibilidade (em valor absoluto) paralelamente às linhas de fôrça do campo.

O princípio de equivalência de AMPÈRE, em virtude do qual o campo magnético duma lâmina magnética é equivalente ao duma corrente eléctrica (1), dá lugar à teoria dos corpos magnéticos constituídos por correntes elementares permanentes; teoria esta corroborada hoje pelas correntes dos supercondutores, pelos fenómenos giromagnéticos observados no efeito EINSTEIN e DE HAAS, no efeito BARNETT (2) e, especialmente, pelas teorias actuais relativas a constituição da matéria.

Pelas teorias atômicas actuais, cada átomo possui um determinado número de electrões com uma carga eléctrica e fixa sendo $e=4,77.10^{-10} u. e. e.$; cada um dêstes electrões, quer se encontre em repouso, quer em movimento, produz um campo electrostático. Quando um electrão está em movimento, além do campo electrostático produz um campo electromagnético, cuja intensidade é

(1) A. M. AMPÈRE: *Ann. de chim. et phys.*, (2), 15, 1820; 222; 37, 1828, 133.

(2) V. BARNETT, *Magnetization by rotation*; *Phys. Review*, 11, 1888.

dada pela fórmula de ROWLAND (1), no campo no qual as linhas de força são circunferências centradas na trajectória e a essa normais.

LANGEVIN demonstrou que, se uma massa eléctrica puntiforme se move sobre uma circunferência de raio z , com uma velocidade ω , dá origem a um campo magnético idêntico ao duma lâmina magnética de superfície S (2), cujo momento é

$$M = \frac{e \cdot S}{\tau} = \frac{1}{2} e \cdot \omega \cdot r^2,$$

em que τ é a duração duma revolução. Quando sobre a massa eléctrica e vem actuar um campo magnético H , a velocidade angular ω terá uma variação

$$\Delta \omega = - \frac{1}{2} \frac{e \cdot H}{m},$$

sendo m a massa material do electrão, e o momento magnético terá uma variação

$$\Delta M = - \frac{e^2 \cdot H \cdot S}{4 \cdot \pi \cdot m}.$$

Portanto a produção ou a variação dum campo magnético determina, em cada átomo, uma magnetização dirigida segundo o campo que actua, mas em sentido inverso a êste e, conseqüentemente, virão a ser acelerados os movimentos dos electrões que rodam num sentido, e a ser retardados os que rodam no sentido contrário. Este momento magnético suplementar explica, segundo LANGEVIN, o diamagnetismo da matéria e a sua teoria não sofreu

(1) Se for v a velocidade, R a distância do electrão ao ponto considerado, α o ângulo que R faz com a direcção do movimento, a intensidade H , no ponto é dada por

$$H = \frac{e \cdot v \cdot \text{sen } \alpha}{R^2}$$

(2) P. LANGEVIN: *Théorie du diamagnétisme*, em *Ann. de chimie et de phys.*, VIII, 5, 1905, 70.

modificações essenciais com mais recentes progressos de Física do átomo ⁽¹⁾.

Fenómenos análogos podem-se prever pela acção do campo eléctrico. Neste caso, porém, a forma do corpo influe, por si só, mais do que o campo e, portanto, para os fenómenos se tornarem sensíveis, convém dar forma esférica ao corpo.

Tanto o campo magnético como o campo eléctrico terrestre são duas funções contínuas do tempo, cujas variações periódicas ou acidentais não deixam de actuar sobre a resultante dos momentos magnéticos dos elementos da matéria que se encontra nesses campos. Poderá, sim, a sensibilidade dos nossos sentidos, ou dos aparelhos de medida ser insuficiente para nos revelar os efeitos dessa acção, mas nem por isso se pode admitir que eles não existam de facto e é presumível que tais efeitos sejam mais intensos na matéria cristalizada, que tem uma distribuição molecular e atómica sujeita à simetria, do que na matéria amorfa. Perguntei então a mim próprio: a resultante dessas acções variáveis com o tempo, eventualmente em conjunto com outras hoje ainda incógnitas, não dará lugar em determinados cristais (se não em todos) a um binário de forças cuja intensidade seja função do tempo? Nós conhecemos muito pouco do mundo exterior e as descobertas mais recentes sobre as energias do mundo físico fazem-nos sentir e pressentir cada dia mais a nossa relativa ignorância com respeito às forças que atravessam o nosso espaço. Na história da Física o imprevisto, quando não o próprio acaso, aparece muito frequentemente como elemento primordial dos seus maiores progressos e não é preciso dar exemplos; portanto o «provando e riprovando» dos Académicos do Cimento continua a ser leme nas ciências experimentais e será para mim título de desculpa do limitado valor que podem merecer as minhas determinações.

Tendo abandonado o ensino, depois de cerca de 40 anos de professorado, deixei de dispor dum laboratório, não abandonei

(1) Hoje admite-se que o momento magnético dos elementos do átomo seja devido ao momento de rotação sobre si mesmos (o chamado *spin*) dos ditos elementos e, quando se trata de partículas compostas, como são p. e. os átomos, seja devido à resultante dos momentos magnéticos produzidos pelos spins das partículas componentes e dos momentos magnéticos produzidos pela rotação dos electrões em volta do núcleo atómico.

por isso as experiências, aproveitando os recursos necessariamente limitados de poucos aparelhos de minha propriedade. As determinações que são objecto desta nota, carecem daquela precisão que seria desejável atingir e que teriam atingido com aparelhagem melhor; é por isso mesmo que me abstenho de dar números e considero os resultados obtidos como qualitativos e não lhes daria publicidade, se não se me apresentassem dignos duma mais autorizada confirmação. Seja-me, portanto, revelada a sua insuficiência.

Foi em Setembro de 1940 que comecei a efectuar uma série de observações diárias, continuadas depois, com largas interrupções até à data (1943).

O primeiro minério experimentado foi uma lâmina de quartzo transparente, com o pêso de 11,26 gr., cortada por dois planos paralelos e normais ao eixo principal, com a espessura de 5,65 m., suspensa a um fio de coconote bastante comprido e normal ao eixo do cristal. Procurei ver se a lâmina tinha tendência a orientar-se num plano determinado e, observando a sua posição de equilíbrio a olho nu, pela variação dos azimutes de todo o sistema suspenso, não constatei orientação preferencial. O mesmo me aconteceu com dispositivos análogos e fragmentos de pequenos cristais de berílio, de torbernite e de turmalina.

Pensei então ver se o cristal, depois de tomada uma posição de equilíbrio, a mantinha inalterada. Para isso utilizei um fragmento de cristal de berílio e outro de turmalina.

Não dispondo de um conveniente fio de platina para a suspensão tive que recorrer a fios vegetais e fios de latão.

Para o berílio empreguei um cristal muito perfeito proveniente da Serra do Gerez pesando 33,50 gr., disposto com o eixo principal horizontalmente por suspensão unifilar de 1,05 m. de comprimento. Nas observações efectuadas durante os meses de Setembro e Novembro de 1940 o fio empregado era de latão com 0,21 mm. de diâmetro, fazendo as leituras por meio dum microscópio de longo fogo, munido de micrómetro ocular. Todo o sistema de suspensão estava naturalmente resguardado dos movimentos acidentais por um tubo e a parte inferior por uma caixa transparente, ao passo que a suspensão superior estava feita por meio duma barra metálica fixada numa parede mestre da casa. Fiz em média três observações por dia.

Tendo, porém, constatado que o fio era relativamente demasiado

rígido, no ano seguinte, substituí-o por um feixe de fios de sêda vegetal sem torsão. Fiz observações diárias desde 17 de Agosto até 25 de Setembro de 1941.

Pelas referidas duas séries de determinações, pude concluir que o cristal tinha desvios de um lado e do outro duma posição média, mas a mencionada rigidez do fio metálico empregado na primeira série, a higroscopicidade e a possível torsão residua do feixe de fios vegetais empregados na segunda, permitiram apenas concluir pela provável existência de desvios horizontais do eixo principal do cristal, desprezando, como duvidosos, todos os resultados numéricos das leituras efectuadas.

Em 1942, dispondo dum belo fragmento de cristal de turmalina Portuguesa, pensei aproveitá-lo para uma nova série de determinações, tendo presente que êsse mineral apresenta-se, seja cristalográficamente, seja fisicamente muito interessante (!).

O fragmento apresentava as faces do prisma trigonal, com a estrutura característica fibrosa paralela ao eixo principal, e conservava bem visíveis duas das faces do hemi-romboedro da extremidade.

Pesava 97,750 gramas, a sua fractura era, no sentido do eixo, e, dos dois lados, irregular, com o comprimento máximo naquele sentido de cêrca de 24 mm; a altura da secção recta do prisma era de cêrca de 4 cm. A sua côr preta e os abundantes vestígios de inclusões de óxido de ferro fazem admitir tratar-se de umas variedades ferríferas ou ferro-manganesíferas de Rammelsberg.

Pouco satisfeito com as suspensões unifilares ao meu alcance, recorri à suspensão bifilar e, sempre à falta de melhor, servi-me para isso de fio de algodão mercerizado, que parafinei ligeiramente, para evitar as influências higroscópicas, escolhendo-o com o diâmetro mínimo compatível com a carga que devia suportar.

(!) A turmalina é um borossilicato complexo, de fórmula química diferente conforme a variedade, contendo a variedade preta, sempre, ferro. Cristalográficamente é romboédrica hemimorfia; adquire polaridade eléctrica, paralelamente ao seu eixo ternário, quando aquecida, e inverte os pólos pelo resfriamento; se se aquecer apenas uma das extremidades do cristal, só essa adquire electricidade, ficando a outra no estado neutro. Quanto às suas propriedades magnéticas, como já se disse, é paramagnética. Não menos interessantes são as suas propriedades piezoeléctricas, em virtude das quais, as compressões exercidas segundo o eixo produzem polaridades contrárias na extremidade dêste.

O fio era sustentado por uma sólida haste metálica fixada a uma parede mestre e passava através de dois pequenos furos; em baixo, as suas extremidades ligavam-se a duas argolinhas soldadas a três fios metálicos rígidos que sustentavam o pratinho redondo e ligeiro destinado a suportar a carga. A periferia do prato estava dividida em 200 partes iguais, de maneira que a cada divisão correspondiam dois grados. Esta disposição permitia carregar o prato com cristais diferentes, dando-lhes a orientações diferentes, ou, com matéria amorfa.

Para resguardar o todo dos movimentos do ar, um tubo, transparente na parte inferior, estava disposto em volta dos fios e de toda a equipagem móvel, fixado de maneira independente.

As leituras eram efectuadas por meio de um microscópio de longo foco que permitia apreciar perfeitamente os décimos de divisões do prato, isto é, dois décimos de grado.

Os dois fios ficavam dispostos no plano vertical E-W, eram paralelos e distantes um do outro 0,87 cm; o comprimento útil de cada um dos fios era 57,0 cm. e o seu peso de 0,015 gr.

A equipagem suspensa aos fios pesava 20,770 gr. (1).

Para ter um critério do rigor das determinações com o dispositivo experimental adoptado, fiz uma série de determinações colocando no prato, em lugar do cristal de turmalina, um pequeno bloco de latão de pêsso aproximadamente idêntico. O sistema manteve-se, durante dias, praticamente imóvel e então, substituindo ao latão a turmalina, depois de alguns dias, iniciei as leituras. O cristal estava disposto com o seu eixo principal horizontal e segundo a linha N. S., tendo as faces do romboedro viradas para o N. Fiz assim, entre 12 de Maio até 25 de Junho de 1942, uma

(1) Por estes dados o momento de rotação correspondente ao ângulo de desvio α era :

$$M = g \frac{(97,75 + 20,770 + 0,015) (0,87)^2}{4 \times 57,0} \text{ sen } \alpha$$

não tendo em conta a rigidez dos fios, por a considerar, no caso, da ordem dos erros sistemáticos e de observação.

série de leituras e desde 31 de Março até 11 de Abril de 1943 (1) outra série.

Como se tratava de um estudo muito preliminar, destinado apenas a estabelecer a existência ou a não existência do fenómeno, omitti efectuar, ao mesmo tempo, leituras no barómetro e no termómetro, nem tomei nota de outros dados meteorológicos.

Tomei tôdas as cautelas ao meu alcance para excluir, no fenómeno observado, defeitos de instalação e erros de leituras e, «nos limites de precisão que o dispositivo permitia atingir, concluí que existe uma acção directriz externa variável com o tempo, actuando sôbre o eixo principal dos cristais ferríferos de turmalina, sendo esse binário de forças extremamente fraco.»

Na hipótese de se tratar da intervenção, no fenómeno, dos campos variáveis terrestres eléctrico e magnético, tendo presentes as referidas fórmulas de LANGEVIN, esses campos devem actuar sôbre as fôrças mútuas das moléculas do cristal alterando as velocidades ou a orientação nas órbitas dos electrões das camadas externas dos átomos, pois a acção dos electrões profundos devem ter uma acção quási nula, visto que as acções são proporcionais aos quadrados dos raios das órbitas.

É natural que no fenómeno, directamente ou não, intervenham outros elementos e acções do mundo exterior e, entre elas, os fenómenos metereológicos e as radiações, o que tudo poderá ser estudado por quem tiver maior capacidade e melhores recursos experimentais.

(1) A interrupção foi devida a grave doença, que exigiu grave intervenção cirúrgica e que me afastou de todá a actividade durante longos meses.

SUBSÍDIOS PARA O CONHECIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS DE POLÓNIO

POR

DR.^a BRANCA EDMÉE MARQUES

O conhecimento das propriedades dos rádioelementos, sem isótopos estáveis, deve-se à aplicação de métodos especiais da Radioquímica. Entre eles há um que, dando o sinal da carga dos iões, deslocados nos solutos sob a influência dum campo eléctrico, permite reconhecer algumas dessas propriedades, e assim caracterizar a natureza dos compostos, de que tais rádioelementos participam.

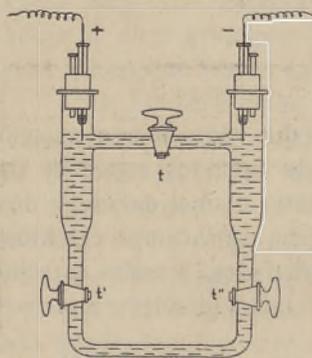
Com efeito, as experiências de Paneth e Benjamin (1) revelaram que, em solutos clorídricos muito diluídos, contendo polónio, a maior parte deste elemento dirige-se para o cátodo; mas, se a concentração em ácido atingir 0,2 *N*, ou se exceder este título, prevalecerá a migração para o ânodo, e o seu valor crescerá com a maior concentração do ácido. Anos depois (2), análogamente se verificou, para solutos azóticos e acéticos, que diminuía a proporção do polónio desviado para o cátodo, sempre que aumentasse a concentração dos azotatiões e a dos acetatiões, respectivamente. Nos solutos 5 *N* em azotatiões, bem como nos solutos oxálicos, o polónio, durante a electrólise, segue quási todo para o ânodo.

Para explicar êste comportamento, admitiu-se haver, no polónio, a tendência a formar complexos, hipótese esta baseada também no facto de, em soluto neutro de azotatos, se produzir um depósito electrolítico anódico, desde que seja bastante elevada a concentração dos azotatiões, presentes no soluto. Igualmente se sabe que, em meio neutro e sem grande excesso de sais (cloretos, azotatos ou sulfatos), os compostos de polónio se hidrolizam, são insolúveis

os produtos rádioactivos da hidrólise, e estes últimos conduzem-se, ao que parece, como rádiocolóides positivos.

A interpretação acima referida, é concordante com os resultados obtidos segundo outros métodos de trabalho, e justifica o interesse duma pesquisa sistemática, sobre o sentido da migração do polónio, em diversos meios.

Nesta ordem de ideias, a nossa atenção applicou-se agora a estudar como se comporta o polónio, nos solutos dos ácidos fórmico, propiónico, butírico, e também nos dos ácidos málico e cítrico, de diferentes concentrações conhecidas.



Utilizamos um dispositivo, experimental, idêntico ao empregado por outros autores (2), e que se representa na figura junta. Compõe-se de um tubo em U, de dois diâmetros, à semelhança do que usaram Burton (3) e Michaëlls (4), em coloidoquímica.

As torneiras t' e t'' servem-nos, primeiramente, para isolarem o soluto com rádioelemento, daquele que não o contém e, depois, para estabelecer o contacto daqueles solutos, um com o outro. Na zona inferior, entre t' e t'' , coloca-se o electrólito e o polónio, e nos ramos laterais, acima de t' e t'' , o mesmo soluto, mas inactivo. A tubuladura superior, com a torneira t , garante a igualdade de níveis nos dois ramos, antes de unirem-se os líquidos, o inactivo e o radioactivo; t mantém-se fechada, enquanto durar cada experiência.

As torneiras, t' e t'' , estiveram sempre à distância de 5,5 cm. dos delgados fios de platina, que formam os eléctrodos. Aplicando, a estes, fracas diferenças de potencial, e usando intensidades inferiores a 10 miliampères, evitaram-se as correntes de convexão, origináveis no aquecimento do líquido ou no desprendimento de gases. A concentração aniónica do soluto central foi aumentada, em relação à dos ramos laterais, umas vezes, adicionando-lhe menos de dois centigramas dum sal de sódio, com anião comum ao do ácido; e, na maioria dos casos, ampliando muito ligeiramente a própria concentração do ácido.

A quantidade de polónio que chega aos eléctrodos e neles

se fixa, durante cada experiência (uma a duas horas), pode ter-se como desprezável, em relação à que se encontra nos compartimentos, catódico e anódico, ao fim dêsse intervalo de tempo. Determinámos essas quantidades aplicando o método de compensação pelo quartzo piezoeléctrico; assim medimos as intensidades das correntes de saturação, conseqüentes do integral aproveitamento dos raios alfa, emitidos num ângulo 2π , por massas conhecidas de cada um dos solutos.

Os valores médios obtidos, expressos em unidades arbitrárias, estão reunidos no quadro seguinte :

Electrólito		Polónio transportado para o:		
		cátodo	ânodo	cátodo/ânodo
Ácido fórmico	0,1 N	543,5	68,7	5,00
»	» 0,1 N + formiato de sódio	549,9	164,5	2,07
»	» 2,0 N	267,6	212,3	1,26
»	» 2,5 N	93,5	113,1	0,82
»	» 5,0 N	180,4	228,4	0,79
»	» 6,0 N + formiato de sódio	48,3	77,1	0,62
»	» propiónico 0,1 N + propionato » »	177,6	213,9	0,83
»	» 2,5 N + » » »	105,4	232,8	0,45
»	» 5,0 N + » » »	148,8	582,5	0,58
»	» butírico 5,0 N	96,9	120,2	0,64
»	» málico 2,0 N	89,9	183,6	0,47
»	» cítrico 0,5 N	80,9	98,7	0,82

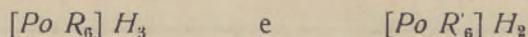
Os números inscritos na 2.^a coluna não são comparáveis, entre si, e outro tanto sucede com aqueles que estão registados na 3.^a coluna, porque variaram as condições experimentais conforme a resistência dos electrólitos.

Pelo contrário, os valores que figuram na última coluna levam-nos a concluir que, nos solutos fórmicos diluídos, o polónio transita, principalmente, no sentido do cátodo; mas torna-se dominante a migração para o ânodo, logo que se acresça a concentração em formiatões. Análogamente, na presença do ácido propiónico, avulta a porção de polónio a caminho do ânodo, sempre que aumente a concentração em propionatiões. Nos ácidos butírico e málico, medianamente concentrados, prepondera a migração para

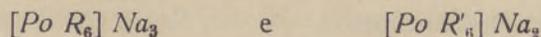
o ânodo, o que igualmente sucede nas soluções diluídas de ácido cítrico.

Estes resultados mostram-se concordantes com os achados quando intervieram os ácidos clorídrico, azótico e acético. Ora, segundo Abegg e Bodlander (⁵), os iões simples tendem tanto mais a formar complexos, quanto menor fôr a sua tensão electrolítica; inversamente, se o polónio serve fácil e freqüentemente de centro de coordenação de complexos, é de crer que êle, por aquela característica, se aproxime dos metais nobres, ouro e platina, que só poucas vezes se encontram, nos solutos, sob a forma de iões simples. A favor desta hipótese, existe o facto, sobejamente comprovado, da espontânea deposição do polónio sôbre uma lâmina de prata, quando mergulhada num soluto de azotato de polónio em ácido azótico 0,1 *N*. Das nossas experiências adveio, também, fundado motivo para marcar, ao polónio, uma situação, na série de tensões electrolíticas dos elementos.

Por outro lado (⁶), a aplicação dos métodos de carreamento, de sincristalização e outros, concorreu para que se atribuíssem, ao polónio, a tri e a tetra valência primária, achando-se então, nos meios fortemente clorídricos, o índice de coordenação seis. Com estes dados, e o apoio dos factos que registamos nas nossas experiências, é lógico admitir-se a existência de novos compostos de polónio, cujas fórmulas poderão ser previstas. Afigura-se-nos possível a existência dos compostos de fórmulas:



onde *R* e *R'* representam, respectivamente, o anião dum monoácido no caso deste ser redutor, e naquele de o não ser.



serão as fórmulas dos compostos formados pelos aniões dos mesmos ácidos em presença dos correspondentes sais de sódio. Assim, empregando o ácido fórmico, obteremos o ácido polónio-III-hexafórmico $[Po (HCOO)_6] H_3$ ou o seu sal de sódio $[Po (HCO.O)_6] Na_3$, em que a valência primária do polónio tem o valor três e o índice de coordenação é igual a seis.

Segundo os valores numéricos indicados nas duas últimas

linhas do quadro, os ácidos málico e cítrico também concorrem para a formação de complexos aniónicos de polónio.

Estas conclusões estão de harmonia com o número suficiente de factos para termos a impressão da sua legitimidade. Todavia, como a química do polónio se caracteriza de química de analogias, e porque tôdas as interpretações neste domínio são sempre extremamente delicadas, propomo-nos continuar, por outros processos, a pesquisa destes novos compostos.

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química (gabinete de Radioquímica) da Faculdade de Ciências de Lisboa.

Em todas as medições de radioactividade, servimo-nos de instrumentos de precisão, adquiridos com o subsídio do Instituto para a Alta Cultura, a cuja Direcção reiteramos o nosso agradecimento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Paneth e H. Benjamin, Z. Elektrochem 31, 572 (1925).
- (2) M. Haissinsky, C. R. 195, 131 (1932).
- (3) Burton, Phil. Mag. (6), 11, 436 (19 '6).
- (4) Michaelis, Biochem. Z. 16, 81 (1908)
- (5) R. Abegg e Bodlander, Z. anorg Chem 20, 453 (1899).
- (6) F. Joliot, Tèse de doutoramento, 1930. Guillot, Journ. Chim. Phys, 1931.

Lisboa Abril de 1942.

SÔBRE O PROBLEMA DA PROTECÇÃO DO FERRO PELO CARBONATO DE CÁLCIO DAS ÁGUAS

PELO

PROF. DR. ARMANDO LAROZE ROCHA

O problema da corrosão das canalizações de ferro pelas águas, caso particular dentro do capítulo, muito vasto, da corrosão dos metais, não apresenta apenas o seu aspecto económico cuja importância é escusado realçar; é também um interessantíssimo campo de investigações físico-químicas.

O que vamos expor constitui os primeiros resultados obtidos num estudo que estamos a realizar e que diz respeito à deposição do carbonato de cálcio sobre o ferro.

Antes de entrarmos propriamente no relato das observações feitas sobre este fenómeno, vejamos qual foi o ponto de partida para essas observações, visto que, tendo iniciado com uma preocupação doutra ordem, as experiências realizadas conduziram-nos afinal a tratar esse problema. Deste modo abordaremos certos aspectos do fenómeno da corrosão do ferro, o que poderá esclarecer melhor o assunto.

* * *

Dum modo geral todas as águas atacam as canalizações desde que não se forme sobre o ferro um revestimento calcáreo, revestimento este que apresenta ainda a grande vantagem de, uma vez formado, não tender a aumentar de espessura e portanto não poder ser causa de obstrução dessas canalizações.

As condições necessárias para que tal depósito se forme têm sido muito estudadas. Uma delas, verificada pelo Prof. Klut, é que se torna necessário que a água apresente uma dureza devida a bicarbonatos de pelo menos 7° alemães ou sejam 12°,5 graus

franceses, para que se possa obter uma protecção verdadeiramente eficaz.

É fácil verificar se uma determinada água está nas condições de produzir tal protecção; bastará mergulhar num pouco dessa água uns fios de ferro e renovar a água todos os dias para se notar, em caso afirmativo, uma paragem, em pouco tempo, do ataque do ferro e da formação da ferrugem.

Fizemos algumas experiências desta ordem empregando, em vez de ferro puro, que Tillmans usa, varetas de ferro forjado, das que usualmente se utilizam para suporte de cimento. Uma água com 14° franceses (dureza chamada dos carbonatos) mostrou ao fim de 5 dias uma baixa notável do ataque, o qual paralisou completamente ao 17.º dia, notando-se nitidamente, sobre o ferro, o revestimento branco de carbonato de cálcio. Uma outra com 7º,5' não mostrou diminuição do ataque, mesmo depois de muitos dias. Ambas tinham, de resto, as outras condições necessárias (ausência de ácido carbónico agressivo, presença de oxigénio) para a formação desse revestimento.

Pareceu-nos que o resultado era o mesmo que se obtém quando se usa o ferro puro.

* * *

A água de abastecimento do Pôrto, muito pobre em bicarbonatos, ataca indefinidamente o ferro. O hidróxido de ferro que traz em suspensão, como consequência dêsse ataque, quando mais abundante, dá aquela turvação, bem conhecida dos portuenses, e que influe no paladar.

Geralmente encontram-se doses de decimiligramas de ferro por litro, mas por vezes ultrapassa 1 e mais miligramas.

A maior parte dêsse hidróxido encontra-se em suspensão grosseira, facilmente retida por um filtro vulgar.

Se tomarmos como média (uma média de uma dezena de observações apenas) a cifra de 0,5 mg. e se supusermos que tôda a água que abastece a Cidade arrasta consigo essa dose de ferro, teremos no ano passado, por exemplo, num total de 5.600.000 (numeros redondos) metros cúbicos de água fornecida, uma perda de 2.800 quilos de ferro.

Estas cifras que indicamos, por curiosidade, não nos podem dar uma ideia dos prejuizos que a corrosão do ferro ocasiona para

esta Cidade, com as despesas de reparações e limpeza e com a inutilização de canos, o que se dá muito antes, evidentemente, da corrosão ter destruído todo o ferro.

Compreende-se a vantagem que pode haver num tratamento prévio da água, com o fim de a tornar apta a uma deposição de carbonato de cálcio, o que com tanto sucesso se realiza actualmente em muitas cidades. Recorre-se a uma adição de cal ou de carbonato de sódio ou até de silicato de sódio, mas o processo mais cómodo é, sem dúvida, a filtração da água através de pedras de mármore.

* * *

Foi o problema da possível correcção da água do Pôrto pelo mármore que nos preocupou, de princípio, embora fôssem bem fracas as esperanças de chegar a qualquer conclusão satisfatória, visto que esta água não apresenta as condições reputadas como necessárias para que tal tratamento seja eficaz.

Tendo observado que o pH da água da Cidade apresenta variações grandes conforme a maneira como é colhida à saída das torneiras, mais alto nas primeiras porções colhidas e decrescendo em seguida (as variações vão geralmente de 8 a 7) quisemos ver, numa porção de água tratada pelo mármore e portanto com um pH alto, perto de 8, até que ponto o contacto com o ferro o faria subir, na esperança de que com um pH bastante alto se conseguisse uma diminuição do ataque do ferro e portanto uma protecção do ferro por mecanismo diverso do da deposição calcárea (1).

Pondo varetas de ferro mergulhadas na água durante algum tempo e ensaiando essa água depois de bem homogeneizada, verificámos que havia, ao contrário do que esperávamos, uma descida do pH. O mesmo aconteceu com outras águas, incluindo a da Cidade sem qualquer tratamento prévio. As variações foram em algumas de 0,9, noutras de poucos décimos.

(1) Supusemos que em virtude da paragem da água nos canos e devido a um aumento de hidróxido de ferro dissolvido, se desse essa subida do pH. Em face dos resultados adiante narrados, temos que pôr de parte esta hipótese e admitir que essa variação resulta do facto do metal com que são feitas as torneiras, mais nobre que o ferro, constituir zonas catódicas que se enriquecem portanto em hidroxiliões. A primeira porção da água que sai apresenta, por êsse facto, uma subida do pH.

Embora o mecanismo da corrosão esteja subordinado à formação de elementos galvânicos com zonas catódicas, alcalinas, e zonas anódicas onde a água se torna ácida, não se compreende muito bem como, no conjunto, homogeneizando bem a água, após o ataque, possa haver essa descida do pH.

E, na verdade, ensaios feitos com água destilada, isenta de ácido carbônico e arejada, para que não faltasse o oxigênio indispensável para a corrosão, não revelou qualquer variação do pH. O mesmo aconteceu quando se adicionou um electrólito (ClNa).

A presença de ácido carbônico na água dá como resultado uma subida do pH; mas êste resultado era de prever em face do que se sabe sobre a corrosão do ferro. Os iões deste metal, passando para o líquido vão-se combinar com êsse ácido dando origem ao carbonato ferroso, que por oxidação e hidrólise passa a hidróxido férrico.

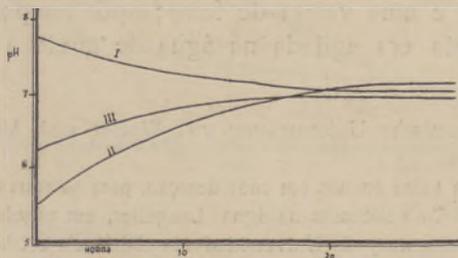
A tal descida do pH, que observámos, deu-se com águas que continham bicarbonato de cálcio e não apresentavam um excesso de ácido carbônico.

Tracemos 3 curvas de variações de pH de águas nas seguintes condições:

I — Água contendo bicarbonatos e tendo apenas o ácido carbônico livre necessário para manter em dissolução esses bicarbonatos.

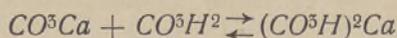
II — Água contendo ácido carbônico livre e isenta de bicarbonatos.

III — Água contendo bicarbonatos e um excesso de ácido carbônico.



A única explicação que sabemos dar destes resultados encontra-se em desacôrdo com o que se tem dito sôbre a causa da formação dos revestimentos calcáreos.

Pensa-se geralmente que essa deposição se dá porque os iões ferrosos emitidos para a água roubam o ácido carbónico, desequilibrando o sistema



e levando o carbonato de cálcio ao estado de sobressaturação e daí a formação de depósitos cristalinos sobre o ferro, conseqüência portanto duma insolubilização.

É neste princípio, que na verdade se apresentou como o mais lógico, que se baseiam, em última análise, as conclusões a que chegou Tillmans (1) ou os complicados cálculos de Langelier (2) ou de Stroheker (3) com que se pretende prever, pela análise duma água, se ela é capaz ou não de originar, espontaneamente, a protecção do ferro.

Essa acção dos iões de ferro só podia dar, porém, nos nossos ensaios, uma subida do pH. Para que se dê a descida, que notámos, teremos que admitir que em contacto com o ferro se pode dar uma eliminação de carbonato de cálcio, independentemente da acção dos iões de ferro sobre o ácido carbónico livre.

As experiências seguintes visaram a esclarecer este ponto. Varetas de ferro foram mergulhadas em águas de composição diferente observando-se as variações sofridas, com o tempo, do ácido carbónico livre e dos bicarbonatos dissolvidos, do cálcio depositado e do que aderira ao ferro.

Para a realização destes doseamentos, cujas particularidades não vale a pena narrar, procedemos do seguinte modo:

Em séries de pequenos gobelés introduziam-se, em cada um, 20 cm³ de água e uma vareta de ferro; após tempos variáveis de contacto a vareta era agitada na água de modo a desprender a

(1) Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2.^a Ed., pág. 92 e seguintes.

(2) Tillmans toma apenas em consideração, para os seus cálculos, as cifras de CO^2 e $(CO^3H)^2Ca$ existentes na água. Langelier, em estudoa feitos no Sanitary Engineering Laboratory da Universidade da Califórnia estabeleceu as possibilidades da deposição do carbonato, entrando em equação com o *pH*, concentração em *Ca*, alcalinidade, salinidade total e temperatura (Journ. of the Amer. Water Works Ass. Vol. 28; N.º 10; 1936).

(3) Zeitsch. für. An. Chem. 109; Heft 9 e 10; 1936.

ferrugem aderente; a água era filtrada e no filtrado verificavam-se as modificações de composição; no depósito retido no filtro, depois de lavado, doseava-se o cálcio; a vareta, simplesmente enxuta, era atacada por ácido clorídrico diluído para se dosear o cálcio aderente.

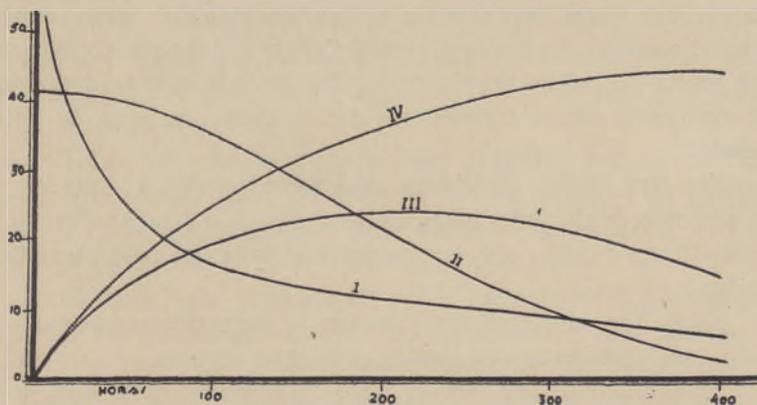
Empregámos para o doseamento do cálcio o micrométodo de Kramer e Tysdall.

Dêste modo, o que designamos por cálcio no depósito, inclue também o que se encontrava junto com a ferrugem depositada sôbre o ferro.

Vejamos os resultados obtidos com uma água que continha inicialmente 66 mg. de ácido carbônico livre e 46,2 mg. de ácido carbônico combinado, por litro.

As curvas seguintes representam :

- I — Ácido carbônico livre em mg. por litro.
- II — Ácido carbônico combinado em mg. por litro.
- III — Cálcio no depósito que exprimimos em centimiligramas para aproveitar os mesmos números do eixo das ordenadas.
- IV — Cálcio aderente ao ferro em cmg.



Vê-se o seguinte :

- 1.º — O ácido carbônico livre da água sofre um decréscimo rápido nas primeiras horas e depois baixa gradualmente.
- 2.º — O bicarbonato de cálcio dissolvido baixa gradualmente.
- 3.º — No depósito, o carbonato de cálcio precipitado pela

falta de ácido carbónico, aumenta até um certo ponto e depois vai diminuindo e tende a desaparecer. Noutras experiências em que deixamos o ferro em contacto com a água mais dum mês, a análise química não revelou cálcio algum nesse depósito.

4.º — A quantidade de carbonato de cálcio aderente ao ferro aumenta constantemente. Todo aquêlê que se encontra na água tende pois a ligar-se ao ferro. Mesmo aquêlê que se insolubilizou, por falta de ácido carbónico, em contacto com uma água em que a concentração do carbonato de cálcio se torna inferior à sua saturação, passa com o tempo para a água e daí para o ferro.

Estes factos, assim como outros que vamos juntar, parecem provar, claramente, que a formação dum depósito calcáreo sôbre o ferro não está subordinada a questões de insolubilização dêsse composto como geralmente se julga.

Na verdade, após um contacto prolongado, a quantidade de carbonato de cálcio que fica no líquido está, como tivemos ocasião de observar, muito abaixo do seu produto de solubilidade.

Observámos também que com água destilada saturada de carbonato de cálcio, em contacto com o ferro, se dá eliminação de carbonato; e tivemos ainda ocasião de observar numa água em que havia um excesso de ácido carbónico, que depois de se ter formado um certo depósito de carbonato sôbre o ferro, existia ainda, dissolvido no líquido, ácido carbónico agressivo, determinado pelo ensaio de Heyer (1), que deveria manter dissolvido êsse carbonato se se tratasse realmente duma questão de solubilidade.

Em face dêstes resultados poderemos emitir a hipótese de que a protecção do ferro pelas águas é devida à fixação directa do carbonato de cálcio, que se encontra dissolvido, pela superfície metálica.

Se os iões de ferro são capazes de precepitar carbonato de cálcio, êsse carbonato não produz protecção alguma.

Êste modo de ver está de resto de acôrdo com o facto, hoje bem assente, de que o ácido carbónico livre, em certa dose, impede

(1) Sôbre o significado da expressão «ácido carbónico agressivo», proposto por Tillmans, ver por exemplo — O ácido carbónico agressivo nas águas do Pôrto, Rev. de Quím. Pura e Aplicada, n.º 1, 1935.

essa protecção. Simplesmente, em vez dêsse impedimento ser devido, como hoje se admite, ao seu papel de dissolvente do carbonato de cálcio, seria antes causado pelo efeito produzido na reacção de equilíbrio, que acima se indicou, de que resulta decréscimo da concentração do carbonato dissolvido.

Pensamos portanto que será necessário, caso esta hipótese se confirme, estabelecer sobre novas bases os cálculos necessários para se determinar, em face da composição química duma água, as suas possibilidades quanto à formação dum revestimento protector do ferro.

Falta também discutir, ponto que por agora não abordámos, qual a natureza dessa ligação do carbonato ao ferro e fica ainda esta outra incógnita: qual o papel do oxigénio nesta ligação que só com a sua presença se pode realizar?

Resumo

Apresentamos os primeiros resultados dum estudo, em curso, sobre o fenómeno da deposição do carbonato de cálcio sobre o ferro, causa da protecção natural das canalizações de ferro contra a corrosão.

Dêsses resultados pode deduzir-se que êsse fenómeno decorre dum modo que se apresenta completamente em desacôrdo com o ponto de vista sob o qual se colocam todos aquêles que têm estudado êste assunto.

Todos os cálculos, que se têm proposto para se avaliar se uma determinada água é capaz ou não de produzir tal protecção, partem do princípio que se trata duma insolubilização do carbonato de cálcio por falta de ácido carbónico livre.

Embora esta precipitação se dê na realidade, parece que é apenas um fenómeno à parte, havendo uma outra reacção que será possivelmente a verdadeira causa da protecção do ferro — uma ligação directa do ferro com o carbonato de cálcio dissolvido, a qual se realiza independentemente de quaisquer condições de solubilidade dêste sal.

ESTRUTURA DOS OLEOS

FOR

JUDITE BELO

SUBSÍDIO PARA O CONHECIMENTO DAS CONSTANTES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE BALEIA DO MERCADO PORTUGUÊS

POR

JOAQUIM J. NUNES DE OLIVEIRA

(Resumo)

Os AA. tendo muito frequëntemente encontrado dificuldades em pronunciar-se sôbre a pureza de óleos do mercado portugûês, habitualmente designados por «óleos de baleia», quando na realidade se trata de óleos de cachalote, resolveram proceder a ensaios comparativos num certo número de amostras do referido produto.

Sem pretensão de fixar valores normais, mas apenas colher subsídios para um estudo mais completo, os AA. determinaram as constantes físicas e químicas de algumas dezenas de amostras do referido óleo comparando os resultados obtidos com aquêles que foram publicados por diversos autores.

Entre outros ensaios feitos, menciona-se a determinação da densidade, índice de refração, pontos de fusão e solidificação dos ácidos gordos, índice térmico de Maumené, acidez, índices de iodo e de saponificação, insaponificável e acção do bromo.

ESTUDOS SÔBRE AS OLEORRESINAS DAS CONIFERAS PORTUGUESAS. DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DOS ÁCIDOS RESÍNICOS NAS OLEORRESINAS DO PINHEIRO

POR

A. J. A. DE GOUVEIA

Laboratório Químico da Universidade de Coimbra

(Resumo)

Sob o ponto de vista cromofórico podemos considerar nos ácidos resinicos três tipos principais de compostos: 1.º) Ácidos que contêm como cromóforo principal um sistema de duas ligações duplas conjugadas existentes no mesmo anel; ácido levopimárico, λ max 272,5 m μ , $\log \epsilon$ max = 3,9. 2.º) Ácidos com um sistema de duas ligações duplas conjugadas distribuídas em dois aneis adjacentes; ácido l-abiético, ácido proabiético e possivelmente outros isómeros que são caracterizados por absorção selectiva em cêrca de 240 m μ com $\log \epsilon$ max = 4,2. 3.º) Ácidos com duas ligações duplas não conjugadas, com uma ligação dupla ou completamente saturados que são transparentes ou apresentam absorção desprezível para comprimentos de onda maiores do que 230 m μ . A substância mais importante deste grupo é o ácido dextropimárico com duas ligações duplas não conjugadas; os ácidos dihidroabiéticos e dihidropimáricos contêm uma ligação dupla e os ácidos tetrahydroabiéticos são totalmente saturados; são também transparentes ou apresentam absorção muito fraca os produtos de oxidação dos ácidos resinicos como por exemplo os ácidos dlhidroxi e tetrahydroxi-abiéticos, etc.

Os espectrogramas de misturas preparadas de ácidos resinicos e das fracções ácidas das oleorresinas naturais ou do pez (colofónia)

mostram nitidamente a absorção na região ultravioleta do espectro devidas aos dois cromóforos principais e permitem o cálculo das percentagens dos diferentes componentes.

Este método de análise é mais geral e mais rigoroso do que os fundamentados em medidas polarimétricas (Dupont e colaboradores (1924); W. Sandermann, Ber., (1942), 75, 174) devido à incerteza dos valores das rotações específicas dos diferentes isómeros.

O texto deste trabalho foi publicado no Vol. XI da *Rev. da Fac. de Ciências da Univ. de Coimbra*, 1943.

SUBSTÂNCIAS CÔRANTES DOS TUBÉRCULOS DE ASPHODELUS ALBUS

POR

ELÍSIO MILHEIRO

(Resumo)

Os tubérculos de *Asphodelus albus*, além da substância de reserva (asfodelosídeo), contêm uma matéria còrante amarelo-acastanhada que ainda não foi estudada. Essa matéria còrante ocupa apenas algumas células dos tubérculos; aumenta de quantidade com a idade dos tubérculos; parece ser de natureza antraquinónica; é formada por várias substâncias (pelo menos duas) que procuro isolar e purificar para estudo da sua constituição química.

Foi publicado nos *Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto*, Vol. XXVIII, Pôrto, 1943.

**NOTA SÔBRE A RIQUEZA ALCALÓIDICA
DA LOBELIA URENS**

POR

ALBERTO C. CORREIA DA SILVA

SÔBRE A SÍNTESE DO 4, 4' — DIMETILDIFENILBUTANO

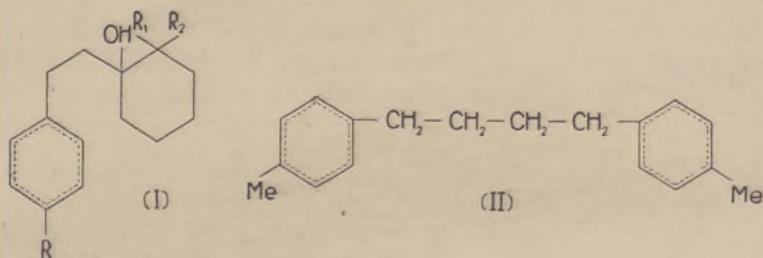
POR

FERNANDO PINTO COELHO

Laboratório Químico da Universidade de Coimbra

(Resumo)

Durante a síntese de derivados do fenantreno relacionados com substâncias existentes nas resinas tivemos necessidade de obter o carbinol (I), $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = C_2H_5$



Para isso utilizamos o método descrito por Bogert (Science, (1933), 77, 684) na preparação do carbinol (I), $R_1 = R_2 = R = H$. Procedendo da maneira referida obtivemos, além do carbinol (I), $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R = CH_3$, pequena quantidade duma substância com *p. f.* = 74 — 75°. No intuito de aumentar o rendimento em carbinol deixamos a solução etérea do brometo $\beta - p$ — tolilético em refluxo com magnésio durante 48 horas; nestas condições diminuíu muitíssimo a quantidade de carbinol e pelo contrário obtivemos com bom rendimento a substância de *p. f.* = 74° — 75°. A análise elementar e a determinação de peso molecular dão para esta substância a fórmula molecular $C_{18}H_{22}$.

O espectro de absorção mostra três máximos com os comprimentos de onda 2730 Å, 2680 Å e 2655 Å.

O método seguido na obtenção deste hidrocarboneto, os dados analíticos e o espectro de absorção permitem atribuir a fórmula de estrutura (II).

Vai ser publicado na *Revista da Fac. de Ciências da Universidade de Coimbra*.

A INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA NA INDÚSTRIA DA CONSERVA

POR

CHARLES LEPIERRE

As nobres e pacíficas conquistas da Ciência devem ficar sempre presentes ao nosso espírito mormente no momento trágico por que passa actualmente a humanidade inteira, empenhada, ao que parece, em destruir-se, acumulando ruínas sôbre ruínas, mortes sôbre mortes, em vez de fruir, numa harmonia perfeita, os inesgotáveis recursos que a ciência, sob as suas variadas manifestações, pelo trabalho dos seus cultores mundiais, põe à disposição do homem para que a vida seja maior e melhor. Um dia virá — oxalá seja amanhã — em que os povos definitivamente reconciliados possam apenas tratar da sua felicidade. . .

De facto, a ciência fomenta o progresso humano desde o desabrochar das civilizações. As aplicações da ciência têm seguido as mesmas directrizes, porque *não há*, como disse Pasteur, *ciências aplicadas*, mas sim as aplicações da ciência. A ciência é uma. Os seus métodos obedecem aos mesmos princípios, quaisquer que sejam as suas modalidades. Seria fácil provar que a própria matemática não escapa a esta regra.

No campo técnico-industrial a *indústria*, sob as suas diversas manifestações, desenvolvendo-se no decorrer dos séculos, passou da fase primitiva do empirismo e da mera observação para a fase em que a ciência intervém com um poder cada vez maior. O empirismo tende a desaparecer escorraçado pela investigação científica. A ciência penetra em todos os domínios industriais não só para orientar, fiscalizar, modificar as antigas técnicas, como também para substituir métodos arcaicos por métodos novos, de que os nossos avós não vislumbravam nem a existência, nem a importância.

Basta citar as indústrias da metalurgia, da cerâmica, dos cimentos, do vidro, dos ácidos minerais ou orgânicos, dos adubos, das matérias corantes, dos produtos farmacêuticos, da perfumaria, das fibras têxteis artificiais, das matérias plásticas, das fermentações, etc., etc. — para se verificar que em todas, em menos dum século, a ciência manifesta a sua presença e o seu império no domínio da mecânica, da física, da química, da biologia, da higiene.

No campo particular da *alimentação humana* observam-se os mesmos factos: Muitas indústrias alimentares devem à ciência os seus progressos ou a sua existência; basta citar as indústrias da vinificação, da cerveja, do álcool, da panificação, dos açúcares, da conserva dos alimentos vegetais e animais, da própria síntese das vitaminas, etc. Em tôdas estas manifestações, além da necessidade de obter produtos alimentares o *mais puros possível*, sob o ponto de vista químico, tem que tomar na máxima consideração as propriedades dos alimentos no ponto de vista *higiênico*.

O meu fim nesta singela nota consiste em chamar a atenção sôbre uma indústria portuguesa de primeira importância — a indústria conserveira — em que os ditames da ciência imperam profundamente.

Limitar-me-ei à *indústria da conserva de peixe*, mormente da sardinha, por ser esta a de maior valia, não me referindo por isso às conservas de legumes, frutas, etc., em que aliás os princípios científicos aplicados pouco diferem. Embora o assunto de que vou tratar seja assim propositadamente limitado, êle presta-se a considerações várias de que darei aqui um esboço geral.

Em Portugal, depois da indústria vinícola, a indústria da conserva de peixe ocupa o primeiro lugar e nalguns anos aconteceu até que a conserva representasse o *quantum* maior da exportação nacional. Na verdade, a indústria conserveira é essencialmente uma indústria de exportação, sendo a bem dizer sem valor o consumo interno. Em 1941 a exportação atingiu 62.644 toneladas, das quais 55.058 toneladas de peixe em azeite e mólhos (87,9 %), 6.886 toneladas de conservas em salmouras ou prensados (11 %) e 700 toneladas de congelados (1,1 %). As conservas de sardinha correspondiam a 48.417 toneladas (88 %) sendo o complemento para 100 (apenas 12 %) representado por carapau, atum, cavala, anchovas, etc.

O valor desta produção, referido ao mesmo ano —1941 representa 500 a 600.000 contos.

A indústria conserveira exerce-se em 200 fábricas e ocupa uns 20.000 operários. As 48.000 toneladas de conserva de sardinha acima indicadas (1941) são formadas por 32.000 T. de conserva propriamente dita (peixe e mólho) e por 16.000 toneladas de fólha de ferro estanhado (recipientes).

Oficialmente, pela decisão do Congresso internacional para a repressão das fraudes — Genebra 1908 — dá-se o nome de conservas aos produtos alimentares que, em virtude de tratamento apropriado, podem conservar durante um período mais ou menos dilatado as suas propriedades fundamentais, ficando também preservados de alterações que os tornem impróprios para o consumo.

A origem da conservação dos alimentos perde-se na *pré-história*; o homem primitivo reconheceu a necessidade de arrecadar por algum tempo os produtos de caça e de pesca, muitas vezes de difícil obtenção; a reserva assim constituída permitiu-lhe deslocar-se, guerrear em países estranhos levando consigo alimentos.

A alimentação das tropas em campanha tem ainda hoje por base as conservas e daí as avultadas compras feitas pelos beligerantes. A experiência demonstrou ao homem primitivo que certas manipulações permitiam a obtenção de alimentos susceptíveis de se conservar durante bastante tempo; nasceu assim o emprêgo da dessiccação ao ar, da salga, do azeite e óleos, da fumagem; mais tarde usou-se o vinagre, o álcool, etc. Muitos destes processos são ainda hoje usados. Mas até ao fim do século XVIII ignoravam-se as causas destes processos sumários de conservação. Contudo no século XVII o grande *Robert Boyle* observou a importância do isolamento hermético e da cozedura fora da presença do ar, na obtenção da conserva. Só nos princípios do século XIX é que a indústria conserveira tomou grande desenvolvimento, mercê dos trabalhos fundamentais de *Nicolau Appert* (1750-1841). Numa época em que a ciência química era incipiente e a microbiologia inexistente Appert teve o grande mérito de demonstrar industrialmente: 1.º) — que as aplicações do calor moderado conserva os alimentos (água fervente ou vapor); 2.º) — que o ar é prejudicial à conservação. Appert empregava o vidro como recipiente. Os ingleses *Durand* e sobretudo *Bryan Donkin* (1755-1858) substituí-

ram o vidro pela fôlha de Flandres (ferro estanhado) que pelas suas qualidades de resistência mecânica e por ser muito pouco atacado pelos peixes, carnes e môlhos e ainda hoje correntemente empregado para recipientes.

Mas até aos trabalhos admiráveis do imortal *Pasteur* (1850-1860) continuava-se a ignorar as razões científicas que presidem à elaboração duma conserva. Embora o empirismo fôsse um pouco menor os resultados de *Appert*, de *Donkin* não eram mais de que as aplicações dum empirismo mais consciente, mas no fundo *empirismo*.

Sabe-se hoje que a distinção entre animais ou vegetais *vivos* e os mesmos seres *mortos* é a seguinte: 1.º) — Durante a vida, animais e vegetais precisam de *ar* para viver. 2.º) — Os tecidos vivos são, normalmente, *isentos* de micróbios: são *estéreis*, Pelo contrário quando cessa a vida, animais e vegetais são invadidos pelos micro-organismos que os cercam, provenientes do ar, das águas, da terra, que existem nos animais (no canal digestivo por exemplo) onde vivem em parasitas. Esta invasão microbiana traduz-se por uma polulação tão extraordinária, a ponto de passadas algumas horas após a morte, existirem milhões de micróbios por grama de substância morta: daí a destruição dos tecidos e fenómenos de putrefacção. Se esta invasão microbiana não se observa, em geral, durante a vida animal ou vegetal é porque as células pelas suas secreções opõem uma barreira eficaz à penetração destes seres indesejáveis para os organismos, embora, no ponto de vista do metabolismo geral, sejam indispensáveis ao restabelecimento do ciclo dos elementos construtores dos organismos vivos.

Concebe-se portanto que para conservar aos tecidos animais e vegetais as suas qualidades organoléticas e nutritivas seja indispensável subtrai-los logo após a morte à acção destruidora dos micróbios. *É este o fim da técnica da conserva*. A ciência demonstrou também a vantagem de evitar, tanto quanto possível, o contacto com o ar, não tanto pelos micróbios que este contém e que são facilmente destruídos nas operações fabris, mas pela acção nociva que o oxigénio do ar exerce sobre os tecidos e humores orgânicos. Daí a necessidade de preparar as as conservas: 1.º) — em recipientes cheios para eliminar a acção do ar; 2.º) — proceder depois da cozedura do peixe à esterilização perfeita, para destruir os gérmens que durante as operações contaminaram o meio. Pelos

motivos expostos vê-se que uma fábrica de conservas moderna *pode assemelhar-se a um grande laboratório de química biológica e de bacteriologia*, ou melhor ainda, pode a fábrica de conservas ser comparada a um serviço de cirurgia onde o operador recorre aos meios adequados para evitar que o paciente não seja infectado; o mesmo problema existe realmente na indústria conserveira onde é indispensável o maior asseio e perfeita esterilização para evitar a contaminação da matéria prima tão susceptível como é o peixe.

É indispensável também fiscalizar a genuinidade e pureza dos outros produtos empregados no fabrico: águas, sal, azeite, óleos, etc. É necessário certificar-se que a aplicação da técnica não alterou a qualidade das matérias primas: peixe e condimentos, que no ponto de vista organolético, que no ponto de vista da conservação das propriedades nutritivas ou energéticas iniciais, ou de substâncias úteis e mesmo indispensáveis, como são as vitaminas.

A ciência concorre, pois, para o desenvolvimento da técnica conserveira moderna, como concorreu para explicar o mecanismo dos antigos processos a que aludimos já: Assim o processo de conservação pela dessiccação explica-se facilmente pelo facto que neste processo a água dos tecidos evapora-se ficando o meio em condição de desidratação tal, que os micróbios — que necessitam da água — não podem proliferar. A *fumagem* actua duma maneira benéfica pela impregnação dos tecidos dos animais por substâncias voláteis dotadas de propriedades antissépticas: aldeido fórmico, fenóis, ácidos diversos, etc. Na *salga*, o sal além de extrair grande parte da água fisiológica das carnes, torna ao mesmo tempo o meio pouco próprio ao desenvolvimento microbiano. A aplicação do *frio* (gêlo ou baixas temperaturas) traduz-se pela imobilização, ao menos temporária, da vida bacteriana, conseguindo-se assim conservação de géneros alimentícios eminentemente alteráveis. Compreende-se também que a esterilização do meio orgânico, que é a conserva, não se podia realizar pelo emprêgo de *antissépticos*, porque isto corresponderia a introduzir substâncias estranhas à composição normal do alimento, algumas delas quiçá nocivas ou mesmo tóxicas.

* * *

Expostos rapidamente os princípios gerais a que deve obedecer a indústria da conserva examinemos agora o que se passa

em Portugal. A primeira fábrica data de 1865, tratava o atum e era estabelecida em Vila Real de Santo António. A primeira fábrica de conserva de sardinha foi montada em Setúbal em 1880 e daí em diante montaram-se fábricas de Norte a Sul: Matosinhos, Peniche, Lisboa, Setúbal, Lagos, Portimão, Olhão e Vila Real.

Por decreto de Agosto de 1932 efectuou-se a primeira tentativa da Organização Corporativa das Conservas, aperfeiçoada em 1935 e 1936 e que hoje sob o nome de *Instituto Português de Conservas de Peixe* exerce uma acção orientadora, fiscalizadora, acção de coordenação económica sobre a indústria, promovendo assim o seu desenvolvimento na mais larga expressão da palavra.

O fabrico da conserva de peixe resume-se assim: o peixe é salgado ao entrar na fábrica; segue-se o corte da cabeça e extracção das tripas; o peixe é lavado em tanques contendo salmoura. Daí é colocado sobre suportes de arames metálicos estanhados (as grelhas) que são introduzidos em « cofres » onde o peixe é cozido. Depois de ligeira dessiccação o peixe é cortado e arrumado nas latas, coberto com azeite ou outro mólho, coloca-se o tampo que é cravado (ainda há poucos anos era soldado) e submetido à operação final que é a esterilização.

Compreende-se bem que durante todas estas operações a maior limpeza e os maiores cuidados devem ser tomados para que elas resultem eficazes.

Para a execução do programa de fiscalização da qualidade das conservas e estudos correlativos tornara-se indispensável a criação dum *laboratório* que pudesse prestar à indústria, sob os ditames da ciência, os serviços de que ela necessita. Modesto a princípio (1932) este departamento do Instituto tomou largo desenvolvimento, sob a direcção do autor desta nota e com o apoio eficaz da Direcção do Instituto, a ponto de se poder considerar, dentro das suas atribuições, como um dos melhores, senão o melhor da Europa. Encontra-se devidamente apetrechado para cumprir a sua missão que é muito dilatada como vamos ver rapidamente. Na indústria conserveira é óbvio que a qualidade de peixe desempenha um papel primacial: estado de conservação antes de enlatado, natureza e pureza dos componentes dos mólhos (azeite, amendoim, caldas de tomates, etc.); verificação da boa esterilização; comportamento da conserva com o tempo; verificação da composição dos mólhos; exames das tintas. De princípio o laboratório

teve de resolver um importantíssimo problema de hygiene, baseado na presença do *chumbo* nas conservas, em quantidade por vezes tão elevada que os compradores ingleses e americanos recusavam a mercadoria.

O problema foi atacado por diversos métodos: *causas* da presença do chumbo e *meios de eliminar* este metal indesejável. Após muito trabalho conseguiu-se resolver o problema; a causa principal residia no emprêgo de grelhas ou cestos de ferro estanhado nos quais se coze peixe e que em vez de serem preparados com estanho puro tinham sido estanhados com estanho plumbífero — por ignorância do perigo e por razões de economia —. As tintas usadas nas fábricas e para ilustrar as latas, os óleos refinados em aparelhos cujas partes metálicas continham chumbo; as águas das fábricas, o sal, etc.

O resultado desta intensa campanha anti-plumbífera que levou mais de dois anos (1935-1937) não podia ser melhor; mercê das medidas tomadas nas fábricas, das instruções aos fabricantes, duma fiscalização que recaiu em milhares de análises, conseguiu-se reduzir a elevadíssima quantidade de chumbo existente de princípio — 40 a 50 partes por milhão ou sejam 40 a 50 mg. por Kg. de conservas — para 1 a 3 partes apenas (1 a 3 mg. por Kg.). São pois quantidades pequeníssimas que o laboratório tem de determinar.

Os métodos que applicamos, pela sua sensibilidade e delicadeza, lembram as técnicas usadas em toxicologia.

Basta lembrar que as análises recaem em 10 gr. de conservas e que podemos determinar nestes dez grammas alguns centimiliagramas de chumbo. Para isso lança-se mão dos meios mais sensíveis: electrólise, colorimetria (colorimetria directa ou colorimetria foto-eléctrica).

Chega-se neste capítulo das investigações a demonstrar que, contrariamente ao que a princípio se julgava, a *lata* que serve de envólucro não é plumbífera, ou melhor contém tão pequenas quantidades de chumbo que mesmo que passasse todo para a conserva (o que é impossível) o seu teor atingiria menos de 1 p. milhão. A contaminação, repito, provém das *grelhas*.

Tornava-se paralelamente útil verificar se em doses tão diminutas o chumbo podia ter acção nociva sobre os organismos animais.

Procedi a este trabalho de investigação científica — que podia evidentemente aproveitar à propaganda da conserva portuguesa — durante os anos de 1935 a 1937; com a colaboração do pessoal do laboratório submeti à alimentação plumbífera centenas de pequenos animais e estudamos como reagem. Concluímos nitidamente que, nas pequenas doses usadas — da ordem de grandeza das que podem aparecer numa conserva — a vida, a reprodução, o metabolismo geral dos animais não são modificados pela adição de chumbo à sua ração alimentar.

Encontra-se este extenso trabalho publicado (Vide bibliografia).

Desde 1932 interessou-nos o problema da *diagnose do azeite e óleos contidos numa conserva* e demonstrámos que em muitos casos não há solução científica.

Os *óleos da sardinha* deram lugar a estudos que ainda hoje continuam; muitos resultados foram publicados.

Efectuando sistematicamente as dosagens de *água e gordura*, semanalmente ou mensalmente, na sardinha fresca (desde 1936) verificamos que existe uma curiosa relação entre a *gordura* e a *água*; a soma destes dois factores é a bem dizer constante; a sardinha à medida que engorda perde água e inversamente.

O estudo científico do *valor alimentar* das conservas de peixe portuguesas (sardinha, atum, cavala, carapau, etc.) deu lugar, da nossa parte a um grande trabalho, de colaboração com *D. Elvira Rodrigues* e publicado em 1938. Verificamos por numerosas análises o alto valor energético destes alimentos.

O *Estanho* nas conservas chamou a nossa atenção verificando a presença constante deste elemento inofensivo; mas que se existir em grande quantidade comunica à conserva sabor metálico, desagradável embora não perigoso. Na mesma ordem de ideias o laboratório do Instituto de Conservas estudou em 1938 o comportamento dos animais em cuja alimentação se introduz diminutas quantidades de estanho. Verificamos que os animais suportam perfeitamente o regimen estanifero. Como corolário estudámos a repartição do estanho no peixe e nos óleos de cobertura.

O estudo das *fôlhas de Flandres* (ferro estanhado) usada na indústria portuguesa ocupou-nos no ano de 1939. A bem dizer não havia nada escrito sobre o assunto. Tivemos de estabelecer métodos de investigação.

A biologia moderna liga grande e justificada importância à

presença de elementos químicos que se podem encontrar nos alimentos em diminutíssima quantidade: o cobre, o arsénico, o ferro, o manganês, o bromo, o iodo, etc. Resolvi proceder ao estudo do assunto subordinado ao título «*Elementos raros da Sardinha e suas conservas*»; foi apresentado ao Congresso de química industrial de Nancy. À Academia das Ciências de Lisboa, etc.

A alteração espontânea dos peixes, antes de convertidos em conservas tem, como é óbvio, importância primacial na indústria. Poucos são os estudos sistemáticos do assunto. O nosso fim era fixar, pela análise, uma vez feita a conserva, se o peixe utilizado era fresco ou já alterado. Daí resultaram longos trabalhos sobre a degradação do *azeite proteico*, sobre a presença possível de amoníaco, amino-ácidos, ptomainas. Tivemos também aí de lançar mão da técnica toxicológica (1941).

Na mesma ordem de ideias ultimamente estudamos a *origem da alteração das conservas de peixe*: 1.º — origem *química*, raras vezes observada e devida a fenómenos electrolíticos; 2.º — origem *biológica*, mais freqüente, que deriva sempre de imperfeita esterilização do meio.

Finalmente, como estudos originais, tivemos este ano (1942) ensejo de estudar certos óleos de peixe, diferentes da sardinha; são os *óleos de esqualídeos* e congêneres cujas relações com os *esteroes* e *vitaminas* despertaram a nossa atenção.

O que precede dá uma ideia geral da intervenção da investigação científica numa indústria em que, à primeira vista, parecia que a ciência pouco ou nada tinha que fazer.

No campo da *bacteriologia* a intervenção do laboratório é grande: manifesta-se no exame sistemático das conservas e no exame particular de conservas suspeitas de imperfeita esterilização revelada pela produção de gases que deformam a lata ou pela produção de gases mal cheirosos. As culturas microbianas em meios aeróbios ou anaeróbios provam se a causa da alteração é ou não de natureza microbiana.

A actividade do laboratório que dirigimos manifesta-se pois em duas modalidades: 1.º — exames e análises *correntes*, de fiscalização ao fabrico.

2.º — trabalhos laboratoriais de *investigação científica*, com o fim de serem utilizados na indústria conserveira; são estes os

mais variados e as páginas precedentes dão uma ideia da sua extensão.

Quando representam novidades são êstes trabalhos publicados e no final desta nota, encontra-se a resenha bibliográfica da acção do Laboratório.

O conjunto dos trabalhos correntes regula por 2.500 a 3.000 análises por ano, mas grande parte do esforço laboratorial é representada pela investigação científica, cujo fim consiste ou na elucidação de técnicas aplicadas empiricamente, como por exemplo o estudo da *anchovagem do biqueirão*, que temos entre mãos há meses — ou no estudo dos óleos dos diferentes peixes — ou ainda na difusão entre o peixe e o mólho que o rodeia na lata, etc.

Demos conta em diversas publicações da orientação e do trabalho do laboratório da indústria conserveira: *Boletim dos Organismos Corporativos e de Coordenação Económica* (N.º 4 — 1937) — *Revista da Marinha* — Dez.º 1938 — N.º 35 — *O Livro de Ouro da Conserva* — 1938.

Além dos trabalhos efectuados no Laboratório do I. P. C. P. e sob a direcção do autor desta nota — que constam da nota anexa — devem citar-se os estudos de Eng.º D. Wagner sôbre conservas (1933 Assoc. do Eng.º Português). Do Eng.º D. Wagner e Dr. Alfredo Ramalho sôbre as sardinhas frescas (1936 Assoc. Eng.º Português). Do Eng.º Aboim Inglês sôbre o problema do chumbo para a América e sôbre a Estanhagem de grelhas (1935-1936 Public. do Inst.º Port. de Conservas). Do Eng.º Henrique Parreira sôbre o fabrico da *farinha de Peixe* (Public. do I. P. C. P.).

Trabalhos tão complexos e variados só podiam ter sido levados a bom fim com o auxilio permanente, dedicado e precioso das colaboradoras do Laboratório as Senhoras licenciadas em farmácia D. Elvira Castro Rodrigues, D. Lucília Brito e da analista D. Fernanda de Lemos que porisso tem jus aos meus sinceros agradecimentos.

Tal é, em resumo, o papel da investigação científica na Indústria das Conservas de Peixe.

Se esta indústria quer manter os seus créditos deve continuar com a mesma orientação, porque parar seria morrer.

A ciência não estaciona; todos os dias se descortinam campos para novas pesquisas, e por vezes, o que parecia ontem

verdade perfeita, pode ser amanhã, mercê de novas técnicas ou de novos elementos, considerado como inexacto em parte.

E assim é em tôdas as produções científicas, em que um avanço representado por dois passos é freqüentemente seguido dum recuo dum passo, mas sempre se ganhou um passo na descoberta da verdade. É próprio da condição humana de nunca produzir obra definitiva; mas é nesta luta para a conquista científica que reside o prazer e a satisfação da pesquisa; satisfação e prazer que compensam largamente as agruras da investigação.

Lisboa, 5 de Junho de 1942.

BIBLIOGRAFIA

LABORATÓRIO DO I. P. C. P.

I — Trabalhos científicos referentes à Indústria das Conservas de Peixe

1 — CHARLES LEPIERRE e ABEL DE CARVALHO — *Azeite e óleos nas Conservas de Peixe*. — Rev. «Broteria», vol. 14. T. 1 — Janeiro 1932 — 11^o Cong. de Chimie Ind. Paris, 1931.

1935

2 — CHARLES LEPIERRE e ABEL DE CARVALHO — *Conservas de sardinha* — Lisboa, 1935.

3 — CHARLES LEPIERRE — *Huile de Sardine* — Rev. de quim pura e aplic. — Porto, 1935 e XV Congrès de Chimie Industrielle, Bruxelles — Sept. 1935.

1936

4 — CHARLES LEPIERRE — *Considerações acerca de análises de sardinhas frescas* — Revista de quim. pura e aplicada. — Porto, 1936.

1937

5 — CHARLES LEPIERRE, ELVIRA RODRIGUES, LUCÍLIA BRITO e FERNANDA LEMOS — *Plomb et Conserves de Sardines* — 17.^o Congrès de Chimie Industrielle, — Paris, Sept. 1937 e 6.^o Congrès de Chimie Biologique. — Lyon, Oct. 1937. Rev. «Conservas» — Matosinhos, 1938.

6 — CHARLES LEPIERRE e ELVIRA RODRIGUES — *Valeur alimentaire des Conserves de Sardines Portugaises* — 1.^{er} Congrès International de la Conserve. Paris, Octobre 1937.

1938

7 — CHARLES LEPIERRE e LUCÍLIA BRITO — *L'Étain dans les conserves de poissons* — 18.^e Congrès de Chimie Industrielle — Nancy, Sept. 1938.

8 — CHARLES LEPIERRE e COLAB. — *Ação do estanho sobre os animais* — Novembro de 1938.

9 — CHARLES LEPIERRE e COLAB. — *Distribuição do estanho nas conservas* — Janeiro de 1940.

10 — CHARLES LEPIERRE e MARCEANO DA SILVA — *Eléments rares de la Sardine?* — 18.^e Congrès de Chimie Industrielle Nancy — Sept 1938 — Rev. «Conservas» Matozinhos — 1938 — Acad. das Ciências de Lisboa — 21-7-938.

11 — CHARLES LEPIERRE, ELVIRA RODRIGUES, LUCÍLIA BRITO e MARCEANO SILVA — *Estudo da fôlha de Flandres (ferro estanhado) usado na indústria portuguesa de Conservas de Peixe* — Acad. das Ciências de Lisboa 20-7-939.

1941

12 — CHARLES LEPIERRE e ELVIRA RODRIGUES — *Alteração da Sardinha — Degradação do Azoto* — Acad. das Ciências de Lisboa — Abril de 1941.

13 — CHARLES LEPIERRE — *Origem química e biológica de alteração das Conservas de Peixe* — Acad. das Ciências de Lisboa — 6-11-942.

14 — CHARLES LEPIERRE — *Óleos de peixes — Esqualídios e Congéneres* — Acad. das Ciências de Lisboa — 4-6-942.

II — Vulgarização

1937

I — CHARLES LEPIERRE — *Laboratório do Instituto Português de Conservas de Peixe* — (Boletim dos Organismos Corporativos e de Coordenação Económica do Comércio e da Indústria n.º 4 — Out. a Dez. de 1937 — pág. 153 a 174).

1938

II — CHARLES LEPIERRE — *Esterilização das Conservas — Normas Internacionais para fixar a qualidade das conservas* — (salubridade, etc.) — *Publicação do Boletim Internacional da Indústria Conserveira* (Trabalhos apresen-

tados para o Congresso do Comité *International permanent de la Conserve* — Paris, Out. 1938, cuja reunião, devido à situação europeia, não se efectivou).

III — CHARLES LEPIERRE — *O valor alimentar das conservas de sardinha portuguesas* — Revista da Marinha, 22-XII-1938, n.º 35.

IV — CHARLES LEPIERRE — *Fiscalização do fabrico e do comércio das conservas de peixe portuguesas* — Revista de Marinha, 22-12-938, n.º 35.

V — CHARLES LEPIERRE — *A química da conserva* — «Livro de Ouro das Conservas Portuguesas de Peixe» — Lisboa, 1938.

1941

VI — CHARLES LEPIERRE — *A Indústria das Conservas* — Fev.º 1941 — Conferência na «*Ordem dos Engenheiros Portugueses*».

ÍNDICE

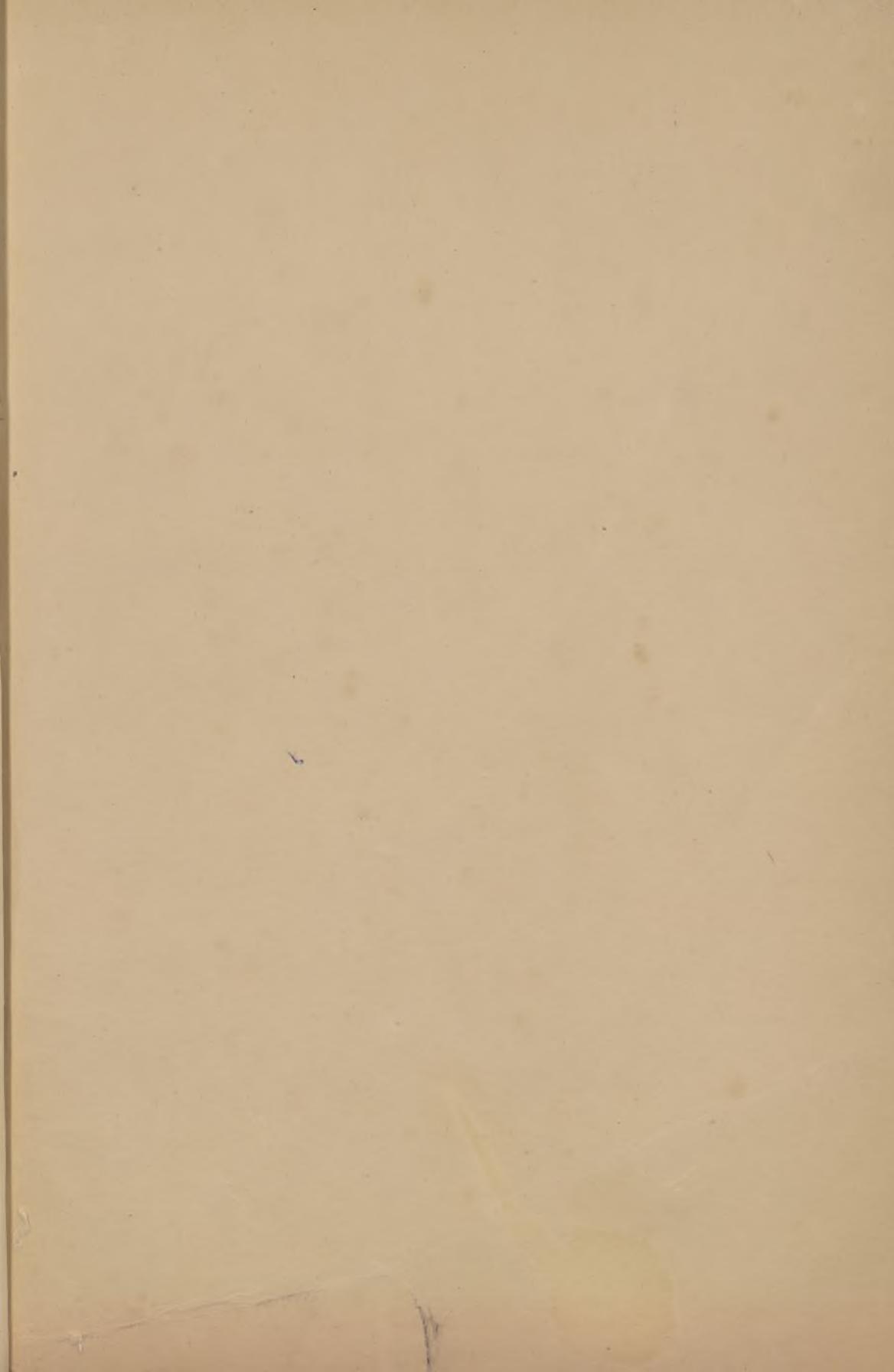
TÔMO IV

	PÁG.
JULIO PALACIOS — <i>Movimiento de un sólido sometido a un par de dirección fija en el espacio</i>	5
JULIO PALACIOS — <i>Movimiento de un sólido puesto en rotación por intermedio de una unión elástica</i>	6
R. SAN JUAN — <i>Sobre la finitud de la entropía y la anulación del calor específico al tender al cero absoluto</i>	7
RICARDO SAN JUAN — <i>Una aplicación de los espacios abstractos a la regla de la termodinámica</i>	10
JULIO PALACIOS Y RICARDO SALCEDO — <i>Los fenómenos de adsorción como origen de fuerzas electromotrices</i>	12
D. FELIX APRAIZ — <i>Rectificación de las leyes de Maxwell, Ampere y Laplace</i>	13
JUAN CABRERA Y FILIPE — <i>Las ecuaciones del electromagnetismo y las unidades eléctricas</i>	17
LUÍS HURTADO ACERA — <i>La reluctividad verdadera constante magnética</i>	19
GUIDO BECK — <i>L'influence du spin sur les collisions nucléaires</i>	26
YVETTE CAUCHOIS — <i>Sur la sensibilité de détection d'un élément, pur ou en mélange, d'après ses spectres de rayons X. Exemples</i>	28
J. M. OTERO Y J. M. LOPEZ ARCONA — <i>Factores determinantes de la exactitud en el método de análisis espectroquímico aproximado de persistencia de las rayas</i>	40
J. M. LOPEZ DE ARCONA Y M. C. FRAILE ALCARRAZ — <i>Estudio espectroquímico de las blendas de la Península Ibérica</i>	42
MARIA DOMÍNGUEZ ASTUDILLO — <i>La flotación de minerales sulfurados en España</i>	44
ÁLVARO R. MACHADO — <i>Subsídio para a unificação da nomenclatura físico-química</i>	45
JOSÉ SARMENTO DE VASCONCELOS E CASTRO — <i>Considerações sobre um novo sistema coerente de unidades, baseado na equivalência entre a massa e a energia, e na relação de Planck</i>	53

	PAG.
ALMIRANTE GAGO COUTINHO — <i>Nota sobre a natureza da velocidade adoptada em mecânica relativista.</i>	75
H. AMORIM FERREIRA — <i>Dilatação e compressibilidade dos gases</i>	92
MÁRIO AUGUSTO DA SILVA — <i>Algumas considerações sobre: a forma complexa das leis de Kirchoff aplicável aos circuitos, em corrente alternada</i>	103
FRANCISCO MENDES — <i>Largura da risca α_1 do cobre</i>	104
M. T. ANTUNES — <i>Os valores da energia do cobalto na configuração electrónica $3d^8 4p$.</i>	108
ARMANDO GIBERT — <i>Análise de espectros β de riscas</i>	120
MANUEL VALADARES — <i>Análise de transmutação radioactivas por sepectrografia de raios X</i>	121
ARMANDO GIBERT E MANUEL VALADARES — <i>Relação entre os estados energéticos nucleares e os níveis electrónicos</i>	122
JOSÉ LUIS RODRIGUES MARTINS — <i>Interação de duas particulas nucleares</i>	123
J. A. DE LOUREIRO — <i>Ultrafiltros de porosidade graduada, homogéneos e reprodutíveis. Nota preliminar</i>	124
RUI COUCEIRO DA COSTA — <i>Teoria dos métodos conductimétricos, de análise</i>	126
GIOVANNI COSTANZO — <i>Variações de orientação observadas em cristais suspensos</i>	127
DR. ^a BRANCA EDMÉE MARQUES — <i>Subsídios para o conhecimento de novos compostos de polónio</i>	137
PROF. DR. ARMANDO LAROZE ROCHA — <i>Sobre o problema da protecção do ferro pelo carbonato de cálcio das águas</i>	142
JUDITE BELO — <i>Estrutura dos óleos</i>	150
JOAQUIM J. NUNES DE OLIVEIRA — <i>Subsídio para o conhecimento das constantes físicas e químicas dos óleos de baleia do mercado português</i>	151
A. J. A. DE GOUVEIA — <i>Estudos sobre as oleorresinas das coníferas portuguesas. Determinações quantitativas dos ácidos resinicos nas oleorresinas do pinheiro</i>	152
ELÍSSIO MILHEIRO — <i>Substâncias corantes dos tubérculos de <i>Asphodelus albus</i></i>	154
ALBERTO C. CORREIA DE SILVA — <i>Nota sobre a riqueza alcalóidica da <i>lobelia urens</i></i>	155
FERNANDO PINTO COELHO — <i>Sobre a síntese do 4, 4' — dimetildifenilbutano</i>	156
CHARLES LEPIERRE — <i>A investigação científica na indústria da conserva</i>	158



ACABOU-SE DE IMPRIMIR
NA EMP. INDUSTRIAL GRÁFICA DO PORTO, L.DA
174 — RUA DOS MÁRTIRES DA LIBERDADE — 178
NO ANO DE 1946.







RÓ
MU
LO



CENTRO CIÊNCIA VIVA
UNIVERSIDADE COIMBRA

1329641276

