

# A Constante de Rydberg

– um século de refinamento

A. M. Amorim da Costa <sup>a</sup>

## Introdução: as «coacções intrínsecas» do mundo físico

«Coacções intrínsecas» do mundo físico: a expressão é de Prigogine [1, pg. 305]. A estrutura intrínseca do real que constitui o universo em que vivemos comporta «coacções» de diversa ordem. Da sua existência decorrem certas impossibilidades físicas que evidenciam o carácter não-homogéneo desse mesmo universo. A revolução científica do século XX que contrapõe a ciência contemporânea à ciência moderna tem por base duas dessas impossibilidades físicas, uma e outra traduzidas numa constante universal. Por outro lado, a que funda a Teoria da Relatividade, a velocidade da luz, no vazio, que exprime o limite de velocidade a que está submetido todo o observador pertencente ao mundo físico; por outro lado, a que funda a Mecânica Quântica, a constante de Planck, que exprime uma escala natural segundo a massa dos objectos físicos.

No universo homogéneo considerado pela Física Clássica de Newton, os movimentos dos átomos, dos planetas e das estrelas são regidos pela mesma lei; não há quaisquer «coacções» físicas; não há constantes universais, expressão de impossibilidades intrínsecas à própria natureza. Classicamente, não há quaisquer restrições à adição de velocidades. Todavia, o reconhecimento do carácter absoluto da velocidade da luz, no vazio, como postulado pela invariância das leis da Física relativamente a todo e qualquer sistema de referência possível, mostra que o «comportamento dos objectos físicos em movimento é nitidamente diferenciado consoante a sua velocidade se aproxima da da luz ou é muito baixa» [1, pg. 304]. E porque nenhum ser submetido às leis da Física pode transmitir sinais a uma velocidade superior à da luz no vácuo, não é possível falar de simultaneidade absoluta entre acontecimentos distantes.

Do mesmo modo, o reconhecimento do carácter discreto da variação do conteúdo energético dos corpos naturais que a constante de Planck integra, mostra que «os electrões pertencem a uma escala diferente da dos planetas e do conjunto de seres macroscópicos, maciços e lentos» [1, pg. 304]. A descontinuidade que a constante de Planck traduz comporta inevitável diferença entre o comportamento dos «seres pesados» formados por um número macroscópico de átomos, e dos «seres leves» que constituem o real do universo em que vivemos. «Para conceber melhor as consequências do carácter de constante universal da velocidade da luz, Einstein imaginou-se cavalgando um fotão»; somos, todavia, «demasiado pesados, nós ou os nossos instrumentos de medição, para cavalgar um fotão ou um

electrão; é impossível imaginarmo-nos no lugar de seres tão leves, identificarmo-nos com eles, descrever o que pensariam, se acaso pensassem, o que experimentaríamos, se pudessem sentir alguma coisa [1, pg. 306].

Traduzindo as «coacções intrínsecas» do mundo físico, as constantes universais fundamentam qualquer teoria geral na sua concepção da objectividade física. Por isso mesmo, elas são constantes fundamentais que viabilizam e testam, num mesmo acto, o diálogo da ciência com a natureza, definindo, também, a sua especificidade e os seus limites. A velocidade da luz, no vazio, e a constante de Planck são apenas dois casos particulares a que a revolução científica do século XX, com a afirmação da Relatividade e da Mecânica Quântica, deu especial relevo. O mesmo acontece, porém, com muitas outras constantes fundamentais que enquadram toda e qualquer teoria. No domínio do conhecimento dos fenómenos físicos, todas elas são teste primordial e óbvio da consistência entre os vários domínios da ciência que as comporta, os diversos domínios da ciência física e da ciência química. E, num âmbito mais geral e interdisciplinar, elas são teste fundamental da consistência entre o saber organizado e sistematizado resultante de diferenciado diálogo com a natureza, consubstanciado pela Física e pela Química [2].

A Constante de Rydberg, apresentada, em 1889, como uma constante empírica, é uma dessas constantes fundamentais, teste importante da auto-consistência lógica da electrodinâmica quântica (EDQ), laboriosa síntese da Teoria da Relatividade com a Teoria Quântica [3-5].

## Natureza da Constante de Rydberg

Nos finais do século XIX, sabia-se já que cada elemento químico, quando sujeito a excitação, emite uma luz que lhe é específica, formando um espectro constituído por um conjunto de linhas de intensidade e frequência características, que forma uma autêntica *assinatura* do elemento em causa. O estudo quantitativo da frequência dessas linhas revelou, desde logo, tratar-se de uma sequência de linhas cuja separação entre si variava com a variação da própria frequência, tornando-se cada vez mais próximas, até formarem, na prática, um todo-contínuo ao atingirem certos valores limites de frequência.

Analisando o espectro de emissão do hidrogénio, J. J.

<sup>a</sup> Departamento de Química – Universidade, 3000 Coimbra – Portugal.

Balmer (1825-1898), mestre-escola em Basileia, Suíça, descobriu que tal separação, embora variável, tinha um comportamento regular que examinado em termos de comprimentos de onda ( $\lambda_n$ ) obedecia à seguinte relação empírica:  $\lambda_n = C m^2/(m^2-4)$  com  $m = 3, 4, 5...$  e  $C$ , uma constante cujo valor médio deduzido das frequências de quatro linhas do espectro de emissão do hidrogénio, era 3.645,59 Angstroms ( $=10^{-10}m$ ).

Anos depois, J. R. Rydberg (1854-1919) estudava não só o espectro de emissão do hidrogénio como também o de vários outros elementos químicos, nomeadamente, o lítio, o sódio, o potássio, o magnésio, o zinco, o cádmio, o mercúrio e o alumínio. Da sua análise espectral concluía que cada série espectral podia ser representada pela fórmula:

$$\bar{\nu}_m = \bar{\nu}_0 - N_0/(m+\mu)^2$$

onde  $\bar{\nu}_m$  e  $\bar{\nu}_0$  são inversos de um comprimento de onda, isto é, números de onda;  $\mu$ , um ordinal, zero ou um;  $N_0$ , uma constante. Nas suas determinações, Rydberg verificou que  $\bar{\nu}_0$  e  $\mu$  eram constantes para todas as componentes de uma mesma série espectral, enquanto que  $N_0$  era o mesmo para todas as séries e todos os elementos estudados. Comparando os seus resultados com os apresentados por Balmer para o espectro de emissão do hidrogénio, Rydberg mostrou que a relação empírica proposta por Balmer, escrita em termos de números de onda, mais não era que um caso particular da proposta por ele próprio, a saber:

$$\bar{\nu}_m = (m^2 - 4)/C m^2 \\ = C^{-1} - 4 C^{-1}/m^2$$

Esta é, de facto, a equação proposta por Rydberg para os valores de  $\mu=0$ ,  $\bar{\nu}_0=C^{-1}$  e  $N_0=4 C^{-1}$ , isto é, o caso em que

$$\bar{\nu}_m = N_0/4 - N_0/m^2 \\ = N_0 (1/4 - 1/m^2)$$

Das suas múltiplas determinações experimentais, Rydberg concluiu que  $N_0 = 109.721,6 \text{ cm}^{-1}$ . Em homenagem ao seu trabalho, esta constante  $N_0$  é, de há muito, conhecida por *Constante de Rydberg*,  $R$ . O seu valor meramente empírico, resultante espectral da análise espectral de Rydberg, ignorando a estrutura fina dos espectros analisados, não detectada pela aparelhagem então usada, carece de grande precisão. E, ainda, porque meramente empírica, sem qualquer suporte teórico que a suportasse, carecia também de enquadramento teórico adequado que precisasse o seu significado físico no domínio da Física e da Química.

A teoria atómica de Bohr, apresentada em 1913, mais de vinte anos depois da formulação de Rydberg, supria a última destas carências; a primeira ficaria, ainda, para mais tarde.

A aceitação da noção de «estado estacionário» como um postulado na sua teoria do movimento dos electrões nos átomos, levou Bohr a estabelecer que a energia de qualquer estado estacionário  $n$  de um átomo seria dada pela equação:

$$E_n = -(\mu_0^2 m_e e^4 c^4/8 h^2) (1/n^2)$$

com  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $e$ ,  $m_e$ , respectivamente, carga e massa do electrão;  $h$ , constante de Planck;  $c$ , velocidade da luz,

no vazio;  $\mu_0$ , inductância eléctrica, no vazio ( $=4\pi \times 10^{-7} \text{ henry m}^{-1}$ ).

A diferença de energia entre dois estados estacionários  $n_i$  e  $n_j$  determinando as diferentes riscas espectrais, em unidades de número de onda, seria dada pela expressão:

$$\bar{\nu}_{n_j n_i} = (\mu_0^2 m_e e^4 c^3/8 h^3) (1/n_i^2 - 1/n_j^2)$$

Esta expressão contrastada com a relação empírica proposta por Rydberg permite, por um lado, interpretar o significado físico da constante que leva o seu nome  $e$ , por outro lado, a sua determinação teórica, em termos de outras constantes físicas:

$$R_\infty = \mu_0^2 m_e e^4 c^3/8 h^3 \text{ (SI)}$$

Esta expressão é, em si mesma, uma definição teórica da constante de Rydberg, caracterizando a sua natureza e realçando as suas dimensões. Nela, o subscripto  $\infty$  significa que a constante assim definida corresponde a um átomo em que o núcleo é considerado infinitamente massivo, fixo no espaço.

Tratando-se de uma definição em termos da teoria de Bohr, uma teoria que de há muito se revelou eivada de muitas imprecisões, a constante de Rydberg por ela expressa enferma necessariamente de idênticas imprecisões, do ponto de vista conceitual, a que acrescem as imprecisões de carácter experimental.

### Progressiva precisão nas determinações da Constante de Rydberg

Qualquer Manual de Química-Física ao referir-se à Constante de Rydberg poderá afirmar que se trata duma constante física cujo valor se apresenta com uma das mais elevadas precisões até hoje conseguidas [6, pg. 588, 14-b]. Apesar de tudo, numerosos grupos de investigadores, particularmente no domínio da Física, continuam totalmente empenhados em melhorar, de ano para ano, essa precisão, motivados por natural insaciabilidade do espírito científico e, também, por natural e sentida necessidade de avanço científico. *Insaciabilidade do espírito científico*: na abóbada da sala de entrada da secção dedicada às Matemáticas, no Palácio das Descobertas, em Paris, o valor de  $\pi$  é apresetado com a precisão das primeiras 703 casas decimais. E, no entanto, são muitos os curiosos que desejam saber qual seja a 704ª e outras mais; o desejo de saber não se coaduna facilmente com limites, quaisquer que eles sejam! *Natural necessidade de avanço científico*: o progresso contínuo no domínio da ciência decorrente do aprofundamento da EDQ e das técnicas que permitem superar muitos dos óbices limitativos das determinações experimentais, envolvendo a precisão de medidas das próprias frequências espectrais e impondo a renovação dos próprios padrões de referência.

### Massa reduzida, estrutura fina e efeitos relativísticos

Como dissemos, a definição da constante de Rydberg com base na teoria atómica de Bohr considera o núcleo atómico como possuindo uma massa infinita e, consequentemente,



fixo no espaço, quando comparado com a massa e o movimento do electrão. Daí a termos designado  $R_{\infty}$ . Considerando a massa  $M$  do núcleo, e substituindo na expressão da constante de Rydberg a massa do electrão,  $m_e$ , pela massa reduzida do sistema electrão-núcleo,  $m_e M/(m_e + M)$ , isto é, tendo em consideração que o núcleo não está fixo no espaço nem é o centro de referência do movimento do electrão, movendo-se este e aquele em torno do centro de massa do sistema electrão-núcleo, ter-se-á:

$$R_M = R_{\infty}/(1 + m_e/M)$$

No caso do átomo de hidrogénio, por exemplo, a consideração da massa reduzida do sistema electrão-protão em vez da massa do electrão implica uma variação dos níveis de energia igual à razão entre a massa do electrão e a massa do protão, isto é, cerca de uma parte em duas mil.

Mais. Os electrões não são pura e simplesmente partículas carregadas negativamente, como o supôs a teoria de Bohr. São, antes, autênticos dipolos magnéticos sob a acção de forças magnéticas quando se movem no campo eléctrico do núcleo. As flutuações e demais efeitos relativísticos daí resultantes podem ser adequadamente tratados usando a teoria da EDQ e a teoria de Dirac para partículas de spin  $1/2$ . Duma e doutra resultam correcções nos valores da energia dos níveis electrónicos em função dos números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $j$  envolvendo valores de  $\alpha^2$ ,  $\alpha^3$ ,  $\alpha^4$ , ..., em que  $\alpha$  é a chamada *constante de estrutura fina*. Tal como a própria constante de Rydberg, esta constante  $\alpha$  pode ser expressa em termos das constantes atómicas  $e$ ,  $h$  e  $c$ , e o seu valor pode ser determinado experimentalmente com grande rigor.

A maior precisão do valor da constante de Rydberg devida às correcções introduzidas pela EDQ e às correcções introduzidas pela teoria de Dirac depende grandemente dos diferentes níveis electrónicos considerados, já que os dois tipos de correcções têm desigual importância de nível para nível. Por exemplo, para o nível  $n=2$ ,  $l=0$  e  $j=1/2$ , o contributo das correcções introduzidas pela EDQ para uma maior precisão de  $R$  é cerca de  $1/10$  do contributo das correcções introduzidas pela teoria de Dirac, enquanto que para o nível  $n=2$ ,  $l=1$  e  $j=1/2$ , o contributo das primeiras é cerca de 20 vezes maior que o contributo das segundas [7-8]. As diferentes considerações destes dois tipos de correcções condiciona, pois, a maior ou menor precisão com que se consegue determinar o valor da constante de Rydberg. Por sua vez, a maior ou menor precisão dessas correcções depende da maior ou menor precisão da medida experimental dos comprimentos de onda das componentes da estrutura fina das riscas espectrais. De há anos a esta parte, é precisamente o progresso conseguido na medição cada vez mais rigorosa destes comprimentos de onda que tem ditado o contínuo refinamento do valor da constante de Rydberg.

#### *Determinações experimentais da Constante de Rydberg*

A precisão com que é possível determinar, experimentalmente, o valor da constante de Rydberg é substancialmente melhor que a precisão com que é possível determinar a

maioria de quaisquer outras constantes atómicas, nomeadamente, as envolvidas na sua definição teórica, a carga e a massa do electrão e a constante de Planck. Por isso mesmo, tal valor experimental é tido como pedra-angular no cálculo de outras grandezas, sem ser sujeito ao usual tratamento estatístico de ajuste a partir de resultados obtidos pelos diferentes métodos.

Como referimos já, uma vez reconhecida a necessidade da consideração da estrutura fina e dos efeitos relativísticos na análise espectral conducente ao valor de  $R$ , uma maior precisão na determinação deste passa pelo melhoramento do poder de resolução das componentes daquela estrutura fina e pela minimização da própria largura natural das bandas em que a determinação se apoia [3, pp. 59-62]. Aquele melhoramento impõe o recurso a «espectrómetros» de alta-resolução, com uma função instrumental o mais estreita possível. É o caso dos interferómetros onde o elemento analisador é um *étalon* Fabry-Perot, cujo poder de resolução é várias ordens de grandeza superior ao poder de resolução do melhor prisma ou da melhor rede de difracção. E porque a largura natural de uma banda espectroscópica correspondente a uma transição electrónica se deve, sobretudo, ao efeito Doppler resultante do movimento aleatório dos átomos aproximando-se ou afastando-se do «espectrómetro», ela será tanto menor quanto maior for a massa dos átomos tomados para estudo e quanto menor for a temperatura a que o mesmo estudo se faça, reduzindo ao mínimo a sua movimentação. Por isso mesmo, obter-se-á maior precisão estudando o espectro de emissão de deutério em vez de emissão do hidrogénio, e reduzindo o mais possível a temperatura dos átomos irradiantes.

Até 1973, todas as determinações experimentais do valor da constante de Rydberg foram feitas usando técnicas de espectroscopia óptica convencional. O aperfeiçoamento contínuo do poder de resolução dos analisadores das riscas espectrais e os cuidados postos na minimização do efeito Doppler sobre a largura natural das mesmas, permitiu que se chegasse a um valor cuja precisão era superior a uma parte em  $10^7$  [9].

Em 1974, Hansch e colaboradores [10] apresentaram um valor para a constante de Rydberg determinado usando um método de espectroscopia com laser em que o efeito Doppler era evitado na base de um processo de saturação. A precisão até então obtida aparecia melhorada em cerca de oito vezes. Rapidamente, a espectroscopia com lasers passou a ser cada vez mais usada para determinações sempre mais precisas do valor da constante de Rydberg, deixando de ser utilizados para este fim, por obsoletos, os métodos de espectroscopia convencional. Em poucos anos, a precisão dos valores determinados aumentou mais de trinta vezes [5, pp. 63].

Em 1981, Amin et al. [11] usaram um laser de corantes para excitar a transição  $2S - 3P$  do átomo de hidrogénio em conjugação com um feixe atómico meta estável para evitar as dificuldades provenientes do efeito Doppler. O valor que obtiveram para a constante de Rydberg é de  $109.737,44 (11) \text{ cm}^{-1}$ , um valor cuja precisão é de uma parte em  $10^9$ . O estudo de outras transições atómicas do átomo de hidrogénio, nomeadamente a transição  $2P - 3D$ , usando a mesma técnica, conduziu à mesma precisão [12].

Em 1986, Biraben e colaboradores [13], determinavam o valor da constante de Rydberg usando uma técnica de absorção de dois fótons, com saturação do efeito Doppler e excitação, com laser de corantes, das transições  $2S - 8D$  e  $2S - 10D$  dos átomos de hidrogénio e de deutério, cuja largura natural é da ordem de  $1,8 \times 10^{-9}$ . No mesmo ano, e no ano seguinte, Ping Zhao e colaboradores [14] re-examinaram os comprimentos de onda das transições Balmer -  $\alpha$  ( $n = 2 \rightarrow 3$ ) e Balmer -  $\beta$  ( $n = 2 \rightarrow 4$ ) para átomos de hidrogénio e deutério, com aferição simultânea da frequência do laser de corantes usado como excitador com a frequência padrão de um laser de He-Ne estabilizado com iodo. A precisão dos valores apresentados cifrava-se em 6,5 a 5,8 partes em  $10^{10}$ .

Idêntica precisão era conseguida, ainda em 1987, por M. G. Boshier et al [15], empenhados, fundamentalmente, na medida precisa dos deslocamentos de Lamb dos níveis  $1S$  dos átomos de hidrogénio e deutério, o deslocamento entre o estado fundamental destes átomos e os diferentes estados excitados possíveis, incluindo as correcções ditadas pela EDQ e também os efeitos relativísticos ditados pela teoria de Dirac.

Já no corrente ano de 1989, um século depois da apresentação do valor de  $R$  por Rydberg, Biraben e colaboradores apresentaram o valor de  $109.737,315709 (18) \text{ cm}^{-1}$ , cuja precisão é de 1,6 partes em  $10^{10}$  [16]. O estudo de que este resultado decorre baseia-se, uma vez mais, nas transições  $2S - 8D$  e  $2S - 10D$  dos átomos de hidrogénio e de deutério, complementado pelo estudo da transição  $2S - 12D$  dos mesmos átomos. Este é o valor com mais precisão até hoje apresentado.

Está fora de dúvida que se possa ir mais além. Impõe-se notar, todavia, que não são já as incertezas inerentes às medidas efectuadas que limitam a precisão conseguida, mas antes a precisão do padrão de frequência e comprimento de onda usado no domínio do visível. Torna-se, pois, necessário, definir padrões de frequência mais precisos, neste domínio.

A determinação cada vez mais rigorosa do valor da Constante de Rydberg poderá, então, permitir que no futuro, se venha a usar o próprio átomo de hidrogénio para definir esse desejado padrão-métrico de frequências.

De acordo com a expressão teórica que relaciona a Constante de Rydberg com a massa e a carga do electrão, e ainda com a velocidade da luz, no vazio, e a constante de Planck que, como dissemos, constitui adequada definição da constante inicialmente postulada pela relação experimental de Balmer e reformulada por Rydberg, trata-se duma constante cujas dimensões são o inverso de um comprimento de onda,  $\text{m}^{-1}$ . Todavia, a nova definição do metro em termos da velocidade da luz, no vazio, fixada esta em  $229.792.458 \text{ m.s}^{-1}$ , permite formular o seu valor em unidades de frequência, sem qualquer perda de precisão [17]. Contudo, é difícil comparar directamente o seu valor com a frequência padrão da transição entre os níveis hiperfinos do estado fundamental do átomo de cézio-133, utilizado, hoje, para definir a unidade de tempo (1 segundo =  $9.192.631.770$  períodos dessa transição), uma vez que todas as determinações do valor de  $R$  até hoje realizadas se baseiam em transições ópticas. Torna-se necessário utilizar lasers cuja frequência

possa ser directamente aferida pelo padrão cézio-133, cuja precisão é superior a uma parte em  $10^{13}$  [18].

O carácter «natural» da constante de Rydberg cuja precisão do valor determinado está intimamente associada com a precisão com que se conhecem as propriedades do mais simples de todos os sistemas atómicos estáveis, o átomo de hidrogénio, tal como o carácter «natural» e a precisão com que se conhecem os valores do chamado *raio de Bohr*, *do comprimento de onda de Compton* e do *raio de Lorentz* do electrão, outras tantas constantes estritamente relacionadas entre si e com o átomo de hidrogénio [2, pg. 3], deixam em aberto não só a possibilidade como a manifesta conveniência da sua incorporação na definição da própria unidade de tempo, o segundo.

Impõe-se para tanto, continuar a melhorar ainda a precisão das determinações dos seus valores. Se, actualmente, a precisão das medidas efectuadas está limitada pela precisão do padrão de frequência usado no domínio do visível, é óbvio ser necessário avançar no sentido de determinações no domínio das micro-ondas, onde é possível a aferição directa com o padrão do cézio-133.

Espera-se que tais determinações sejam uma realidade a breve trecho. As primeiras tentativas estão a ser feitas, recorrendo aos chamados «estados circulares de Rydberg». Trata-se de estados electrónicos com um número quântico principal  $n$  grande em que o número quântico magnético máximo pode ter o valor de  $|m| = n - 1$ ; correspondem, pois, a estados electrónicos clássicos com um electrão numa órbita circular. Estes estados têm tempos de vida naturais muito longos e apenas uma transição possível para decaimento radiativo por interacção eléctrico-dipolar, no domínio das micro-ondas.

Seguindo uma proposta de Hulet e Kleppner [19], Haroche e colaboradores têm já em curso medidas da constante de Rydberg usando os «estados circulares de Rydberg» no lítio [20-21]. Os resultados preliminares apontam para uma precisão de quatro a três partes em  $10^{11}$ .

Está, pois, aberto o caminho para o uso das linhas espectrais do hidrogénio como um padrão de comprimentos de onda que permitirá o uso do próprio átomo de hidrogénio como um multiplicador quanto-mecânico de frequência, estabelecendo a relação entre o domínio do visível e o domínio das micro-ondas, através da teoria que suporta e define a própria Constante de Rydberg.

#### Referências:

- [1] I. Prigogine e I. Stengers, *A Nova Aliança, Metamorfoses da Ciência* (Ed. Gradiva, Lisboa, 1987, col. Ciência Aberta, nº 14)
- [2] E. R. Cohen, K. M. Crowe e J. W. M. Dumond, *The Fundamental Constants of Physics* (Ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1957)
- [3] G. W. Series, *Contemp. Phys.*, **14**, 49 (1974)
- [4] N. Taylor, W. H. Parker e D. N. Lagenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 375, (1969)
- [5] D. H. McIntyre e T. W. Hansch, *Metrologia*, **25**, 61 (1988)
- [6] W. J. Moore, *Physical Chemistry* (Ed. Longman, London, 1972, 5.th Edition)
- [7] G. W. Series, *The Spectrum of Atomic Hydrogen* (Ed. University Press, Oxford, 1957)
- [8] J. D. Garcia e J. E. Mack, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 654 (1965)
- [9] E. R. Cohen e B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663 (1973)
- [10] T. W. Hansch, M. H. Nayfeh, S. A. Lee, S. M. Curry e I. S. Shahin, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1336 (1974)



- [11] S. R. Amin, C. D. Caldwell e W. Lichten, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1234 (1981)  
 [12] B. W. Petley, K. Morris e R. E. Shawyer, *J. Phys. B*, **13**, 3099 (1980)  
 [13] F. Biraben, J. C. Garreau e L. Julien, *Europhys. Lett.*, **2**, 925 (1986)  
 [14] (a): Ping Zhao, W. Lichten, H. P. Layer e J. C. Bergquist, *Phys. Rev. A*, **5138** (1986); (b): *idem*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1293 (1987)  
 [15] M. G. Boshir et al., *Nature*, **330**, 463 (1987)  
 [16] F. Biraben, J. C. Garreau, L. Julien e M. Allegrini, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 621 (1989)

- [17] *Documents Concerning the New Definition of the Metre*, *Metrologia*, **19**, 163 (1984)  
 [18] A. G. Mungall, *Proc. IEEE*, **74**, 132 (1986)  
 [19] R. G. Hulet e D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1430 (1983)  
 [20] J. Liang, M. Gross, P. Gray e S. Haroche, *Phys. Rev. A*, **33**, 4437 (1986)  
 [21] J. Hare, M. Gross, P. Gray e S. Baroche, *Proc. XV Int. Quantum Electronics Conference* (Baltimore, Maryland, 1987), PD23:1 - PD23:2.

## JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852-1911)



Van't Hoff nasceu em Roterdão e estudou na Holanda, Alemanha e França; mais tarde voltou à Universidade de Utrecht onde obteve o seu Ph. D. em 1874. Entretanto, publicou um importante artigo propondo o átomo de carbono tetraédrico, embora o não tenha mencionado na sua tese, devido à natureza controversa do tema. Em 1878 foi nomeado professor de Química, Mineralogia e Geologia na Universidade de Amsterdão, onde iniciou a sua investigação no novo domínio da Química-Física. Em 1896 mudou-se para a Universidade de Berlim e em 1901 foi-lhe concedido o primeiro Prémio Nobel da Química pelo seu trabalho em soluções.

A maior parte das investigações de van't Hoff foi em aspectos fundamentais da Termodinâmica e da sua aplicação às soluções. Foi o primeiro a propor equações para os efeitos da temperatura e da pressão na constante de equilíbrio de uma reacção. Trabalhou nas propriedades de soluções diluídas de electrólitos e não electrólitos e mostrou que tais soluções obedecem a equações que são semelhantes às aplicáveis aos gases. Observou a existência de pressões osmóticas anormalmente elevadas para electrólitos, as quais foram mais tarde relacionadas com a dissociação destes em iões.

Em 1884 publicou *Études de Dynamique Chimique*, que foi a primeira monografia de Cinética Química, na qual descreve os seus estudos sobre reacções em fase gasosa e em solução. Este livro contém um certo número de equações que relacionam velocidade e concentração de reagentes e a sua aplicação a resultados experimentais. Discute também algumas possibilidades de relacionar constantes de velocidade e temperatura, com base na equação de van't Hoof para a dependência das constantes de equilíbrio da temperatura; uma delas foi mais tarde utilizada por Arrhenius e é conhecida pela equação de Arrhenius.

Através do livro mencionado e de outros posteriores, van't Hoff exerceu uma enorme influência no desenvolvimento da Química-Física; conjuntamente com Ostwald e Arrhenius é considerado como o seu fundador.

# Sumário dos artigos publicados no Boletim SPQ em 1989

## Nº 37

• Informações, actualidade .....	3
• Pequena Crónica Arqueológica — cristalização e recristalização, <i>Pierre Laszlo</i> .....	7
• Sobre a Fusão Nuclear de Deuterões induzida electroquimicamente, <i>César A. Nunes Viana</i>	13
• Um Contributo para a Formação de Professores — descrição de um caso em Metodologia da Química (8.º ano), <i>M. Mercês Sousa Ramos e M. Luz Castro Ribeiro</i> .....	17
• Informação e Comunicação — relato de uma experiência pedagógica, <i>Pedro Manuel Saraiva</i>	23
• O Sol, a Pele e os Protectores Solares, <i>Fátima Norberto</i> .....	27
• ROK: a Modulação Cinética tornada fácil, <i>Luís Sousa Lobo</i> .....	29
• A Propósito do Carbonato de Sódio, <i>C. Ferreira de Miranda</i> .....	31
• Pensar a Química — Bachelard e o Materialismo Racional, <i>Raquel M. C. Gonçalves</i> .....	37
• O Ensino da Segurança - 1 — Licenciaturas do Departamento de Química da FCL, <i>Anselmo M. Elias e Maria Elizabeth Elias</i> .....	43

## Nº 38

• A Química e o Ambiente Atmosférico, <i>Casimiro A. Pio e Carlos A. Borrego</i> .....	5
• Tecnologias de Despoluição Aplicáveis ao Projecto de Novas Centrais Térmicas a Carvão, <i>João Gonçalves</i> .....	9
• Mecanismos de Reacções nas Águas Naturais, <i>Maria de Lurdes S. S. Gonçalves</i> .....	15
• A Determinação de Micropoluentes em Águas Superficiais através dos Sedimentos ou de Plantas Aquáticas, <i>Rui A. R. Boaventura</i> .....	21
• A Poluição do Mar e o Instituto Hidrográfico, <i>Maria Manuela Cruces e José Luís Biscaya</i> .....	27
• Alguns Aspectos Relativos à Qualidade da Água, <i>Maria Filomena G. F. C. Camões</i> .....	31
• Impacto da Central Termoeléctrica do Pego sobre o Rio Tejo, <i>João A. Lopes Rosa</i> .....	37
• Sensores Electroquímicos em Hidroponia, <i>Maria Manuel P. M. Neto</i> .....	43
• A Importância dos Sedimentos no Ciclo de Poluentes Metálicos no Meio Aquático, <i>Carlos Vale</i> .....	49
• Substâncias Químicas, Riscos Industriais e Ambiente, <i>Rui F. Simões</i> .....	55
• Química e Ambiente — Como de um problema ambiental se construiu uma estratégia de ensino do conceito de reacção química — ensino básico, <i>A. Cachapuz, J. Rocha e H. Jesus</i> .....	61
• O Hidrogénio, uma Energia Limpa, <i>Laura Garcia</i> .....	65
• A Rede de Medida da Qualidade do Ar do Barreiro, <i>M. J. Cavique dos Santos</i> .....	69