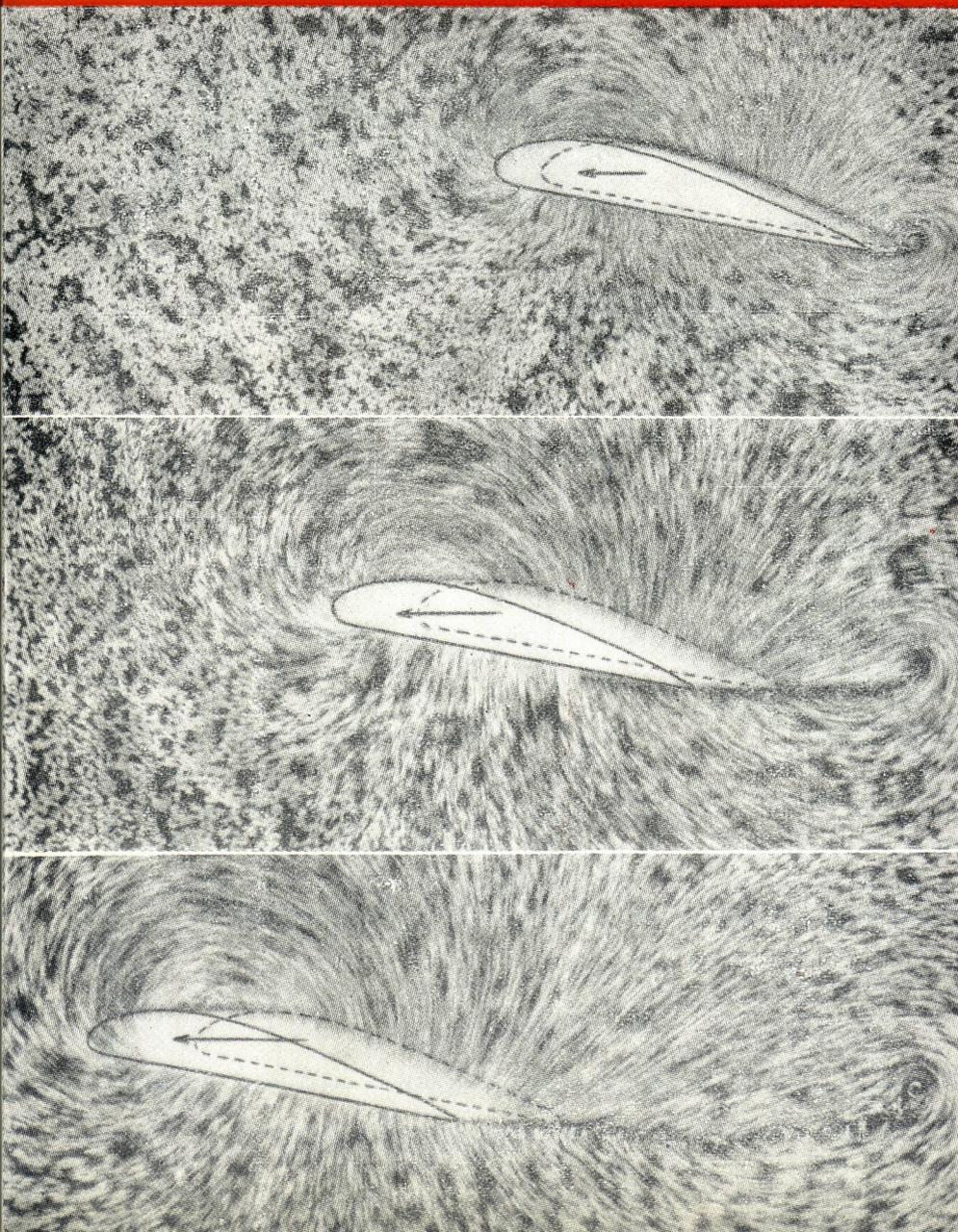


GAZETA DE FISICA

REVISTA DOS ESTUDANTES DE FÍSICA
E DOS FÍSICOS E TÉCNICO-FÍSICOS PORTUGUESES



VOL. IV, FASC. 6
OUTUBRO 1963

Três fases do movimento, no
seio de um fluido, de um
perfil alar partindo do
repouso

VOL. IV

GAZETA DE FÍSICA

FASC. 6

OUTUBRO — 1963

PUBLICAÇÃO TRIMESTRAL DESTINADA AOS ESTUDANTES DE FÍSICA E AOS FÍSICOS E TÉCNICO-FÍSICOS PORTUGUESES • VOLUMES PUBLICADOS :
VOL. I — 1946 A 1948 — IX FASCÍCULOS — 288 PÁGINAS
VOL. II — 1948 A 1953 — X FASCÍCULOS — 280 PÁGINAS
VOL. III — 1953 A 1960 — IX FASCÍCULOS — 276 PÁGINAS

S U M A R I O

Sobre o livro de Física para o 3.º ciclo dos Liceus — Análise de uma atitude e comentário de uma crítica, <i>por José A. Teixeira</i>	161
Dedução das Equações de Navier-Stokes e suas aplicações, <i>por C. M. Passos Morgado</i>	168
Alguns aspectos das titulações potenciométricas de tióis com eléctrodo de mercúrio-tiol, <i>por R. E. Pinto</i>	183
Uma fonte de neutrões simples e compacta	190
Noticiário	191
Boletim bibliográfico	192

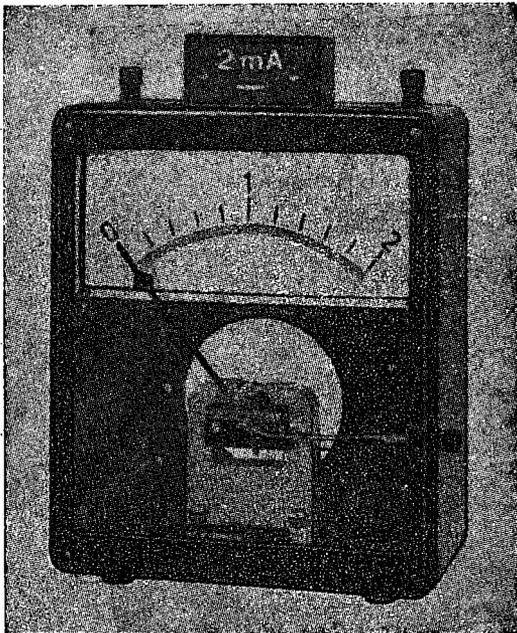
A matéria de cada artigo é tratada sob a inteira responsabilidade do autor

COMISSÃO DE REDACÇÃO: — Rómulo de Carvalho — Lídia Salgueiro
— José V. Gomes Ferreira — Maria Helena Sampaio Carepa
— F. Bragança Gil — J. Sousa Lopes — Maria Teresa Gonçalves

PROPRIEDADE E EDIÇÃO: GAZETA DE MATEMÁTICA, LDA. * CORRESPONDÊNCIA: GAZETA DE FÍSICA — LABORATÓRIO DE FÍSICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA — RUA DA ESCOLA POLITÉCNICA — LISBOA * NÚMERO AVULSO: ESC. 15\$00 * ASSINATURA DE 4 NÚMEROS: PORTUGAL, ESC. 50\$00; ESTRANGEIRO, ESC. 70\$00 * DISTRIBUIÇÃO PARA AS LIVRARIAS: RUA DAS CHAGAS, 17-1.º, D, TELEFONE 366917, LISBOA

MATERIAL DIDÁCTICO

de Física,
Química
e Biologia



Galvanómetro



PHYWE

PHYWE AG

Goettingen — Alemanha ©cd

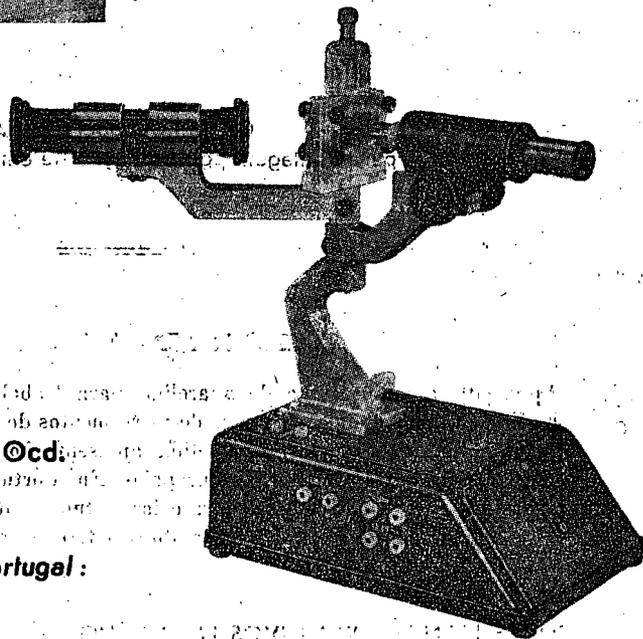
Representante exclusivo para Portugal:

LUSOMAX

Sociedade de Importação e Exportação, Lda.

RUA DOS CORREIROS, 123-3.º-DT.º

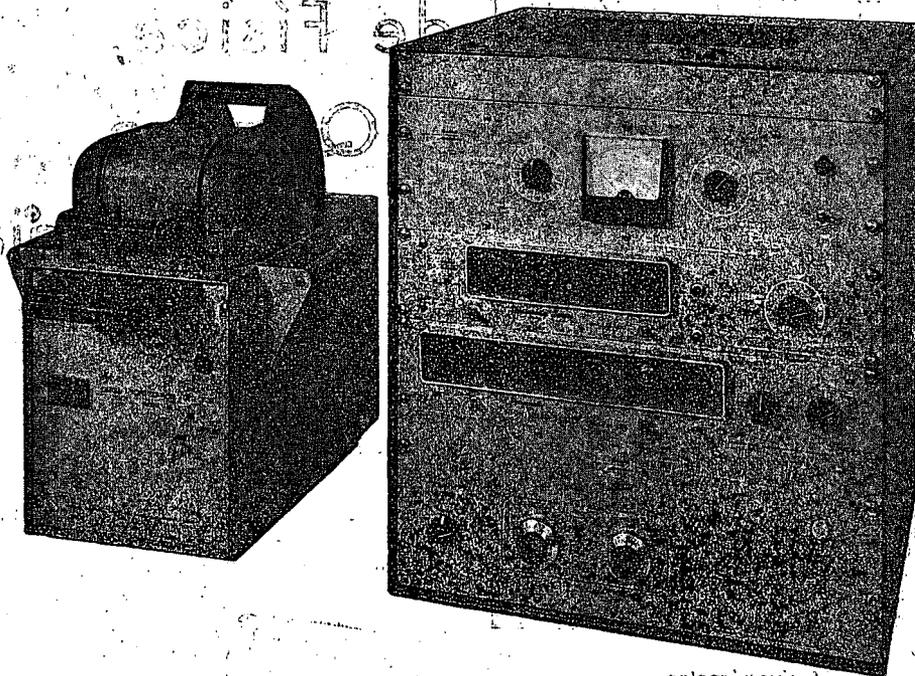
TELEF. PPC 80607 * LISBOA 2



Aparelho de Milliken



BAIRD-ATOMIC, INC.



Conjuntó Modelo 745 A
para contagem por cintilação de amostras líquidas

BAIRD-ATOMIC

Apresenta a maior linha de aparelhos para trabalhos nucleares, fabricados nos E. U. A. e na Holanda. Trata-se de instrumentos de concepção moderna, de grande precisão, muito robustos, esplendida apresentação e a preços compatíveis (com similares de outras industriais europeias. Em Portugal já estão instalados muitos aparelhos B/A em diversos laboratórios, a funcionarem em perfeitas condições. Se ainda não tem, com muito gosto remeteremos os catálogos descritivos.

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS EM PORTUGAL:

EMILIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A LDA.

Rua Antero de Quental, 17, 1. LISBOA • Telef. 55 33 66
Rua Santo António, 137-145 • PORTO • Telef. 2 02 54/5/6

Sobre o livro de Física para o 3.º ciclo dos Liceus

Análise de uma atitude e comentário de uma crítica

por JOSÉ A. TEIXEIRA

«Porque é que as crianças nada compreendem, a maior parte das vezes, das definições que satisfazem os cientistas? Porque se torna necessário dar-lhes outras? Esta, a questão que a mim mesmo proponho [...] e cuja solução poderia, parece-me, sugerir úteis reflexões aos filósofos que se ocupam da lógica das ciências.»

H. POINCARÉ

«A ciência, quando é verdadeira ciência, isto é, aquisição metódica de saber e não superstição científica ou vão enfatuamento no poder, ensina ao homem a verdadeira humildade, que é por sua vez o primeiro degrau de uma espiritualidade mais alta.»

FILIPPO SELVAGGI

A *Gazeta de Física* abre o seu último número, de Julho de 1963, com «alguns comentários, à maneira de crítica», sobre o livro de Física para o 3.º ciclo liceal, de que sou autor. O artigo é de Fernando Sequeira e J. Sousa Lopes.

Se não fora a severidade da crítica, quase me sentiria desvanecido por me terem sido concedidas honras de primeira página e ter merecido o interesse de um trabalho de equipa. Mas, ai de mim! A vergasta sibila fustigante e o tom é de lástima. Os comentaristas, decidiram desagravar Minerva ultrajada e investem sobre a barbárie que «nesta época de satélites artificiais e viagens interplanetárias» forjou um mau «livro de base pelo qual devem aprender» os «espíritos jovens». Considera-

ções assim, ilustram um fragmento de prosa introdutório dos comentários, em jeito um tanto esforçado de elogio filosófico da Mecânica.

Se foi o excesso de ciência que armou o braço vingador, desde já lhes rendo as minhas homenagens; se foi a plethora de juventude, desejo-lhes longa vida e rápida maturação.

No que vai seguir-se não me proponho demonstrar que é bom o livro que aqueles comentaristas acusam de mau. O autor não tem competência para se pronunciar sobre o mérito ou demérito do seu próprio trabalho. E tem mesmo a inexorável certeza de que, por mais que corrigisse, retocasse, alterasse, jamais conseguiria trabalho acabado. Proponho-me, sim, mostrar a inadequação de

uma crítica e o pedantismo de certos reparos, aquela e estes enquadrados em referenciais que na Pedagogia também existem.

Que se pretende com um livro didáctico?

Interpretar e desenvolver um programa de curso, umas vezes proposto pelo autor (não é este o caso), mais frequentemente estabelecido por uma entidade oficial ou privada. O livro visa constituir um auxiliar importante para o aluno, sem pretender substituir-se ao professor. Onde o livro adoptado se revele insuficiente, ou errado, ou obscuro, o professor corrige e orienta o educando para outras leituras. Esse, um dos objectivos das bibliotecas de classe. Portanto, só em delírio de crítica imatura se estabelece uma relação de causa e efeito, com a amplitude que se pretendeu atribuir-lhe, entre a qualidade do livro e a «vontade de compreender e estudar». A menos que o estudante sinta ausente o professor e se veja constrangido a autodidactismo; a menos que se desconheça o papel, cada vez mais relevante, do material de laboratório, dos meios audiovisuais, do ambiente.

A pedagogia não é o livro; inclui-o — e nem sempre. Quem se proponha elaborar um compêndio tem de partir, antes do mais, do conhecimento da idade e da preparação dos alunos que o vão utilizar. A linguagem terá de ser acessível e as dificuldades graduadas; a progressão faz-se a partir dos conhecimentos já adquiridos; a estruturação lógica combinar-se-á com o recurso à intuição e o apelo às analogias; a motivação há-de desencadear os interesses; os conceitos deverão ser tão precisos quanto possível, mas adentro, das fronteiras esboçadas.

Ora o compêndio criticado destina-se a alunos que começam a manuseá-lo aos 15-16 anos, idade que já suporta uma certa predominância de método lógico, mas que requer ainda o manejo de todos os ingredientes didácticos referidos. Em particular, o aluno tem necessidade da imaginação como suporte dos conceitos. Esta característica não o abandona tão cedo, embora vá perdendo em

intensidade, mesmo ao longo e depois do curso superior. De tudo isto decorre que um dos requisitos do livro didáctico liceal, o rigor dos conceitos, ainda quando ele se destine aos 15-16 anos, surge necessariamente limitado. O cálculo integral, que tão elegante e simplesmente resolve certos problemas, está-nos vedado; a equação de definição, concisa e precisa, não pode ser um ponto de partida sistemático.

O aluno carece da imagem. Donde as concessões da precisão em prejuízo do rigor. Mas sem elas o conhecimento não marcha e as ideias não se entrelaçam. As noções que o aluno vai adquirindo são provisórias. Retomadas mais tarde, serão aperfeiçoadas, mas continuarão a ser provisórias. Se se auscultasse um especialista, (que, em figura de retórica, alguém definiu como aquele homem que sabe tudo de nada) sobre os conceitos que constituem o seu micromundo de interesses, a respeito de cada um dos capítulos dos livros que se destinam aos cursos gerais, talvez pudéssemos ouvir que tudo está errado.

A quem incumba a tarefa de julgamento sério de um livro didáctico põem-se, portanto, problemas que não são apenas de rigor científico, mas de critério, de adequação, de ajustamento e a tal ponto que hoje há mesmo escalas organizadas de avaliação de livros didácticos.

O livro que aqui se pôs em causa foi já submetido a provas. Lançado há anos por uma casa editora do Porto, foi aceite por quase todos os liceus do País. Entretanto corria seus trâmites um concurso para livro único e o compêndio obteve aprovação. Esgotado o prazo de validade (cinco anos) o livro foi reprovado em novo concurso. A edição que presentemente circula afasta-se um pouco da original, já porque os programas sofreram alguns cortes, já porque os relatores oficiais impuseram certas emendas.

Esta nótula, que resume a história do livro, não se apresenta como um atestado de qualidade, mas como elemento que não pode deixar de ter significado aos olhos de quem, com isenção e imparcialidade, se disponha a

apreciá-lo, não como obra de consulta ou destinada à «preparação de físicos», mas como simples compêndio didático.

Cabe aqui referir de passagem que o trabalho que vimos discutindo ganhou logo no início da sua existência um ferrete: *livro único*. Este seu atributo concita sobre ele a animosidade de muita gente. Mas uma coisa é a instituição «livro único» e outra é a valia de determinado compêndio, seja ou não seja livro único. Com aquela pode-se ou não estar de acordo (boa parte dos autores de livros únicos não a aprovam); perante este há que adoptar uma atitude de serena objectividade, apreciando-o sem pré-juízos, nem intenções reservadas.

As considerações que venho tecendo convêm à correcta focagem de um problema, mas não servem de pedido de absolvição para os pecados que cometi e muito menos ainda para os crimes de lesa-ciência que não perpetrarei. Já veremos de seguida se não será só fumo o incêndio ateado.

Conceitos como os de *ponto material, sistemas de referência, espaço, grandeza e medida, grandezas escalares e vectoriais, massa* e tantos outros, são realmente difíceis de tratar com rigor e clareza adequada ao 6.º ano do liceu. Sabe-o bem quem tenha de ensinar. As aproximações que se tentam, para muitos deles, caem por via de regra nos mesmos desvios. Por isso, ainda que dispusesse das colunas desta revista sem limitações de espaço, não haveria interesse em documentar a minha asserção com sucessivas transcrições de compêndios homólogos publicados em outros países. Mas terei de o fazer em casos típicos e no intuito de salientar enfaticamente a inconsequência de certos reparos e soprar o vento que enche o balão. Por exemplo: uma coisa que ofende os pudicos ouvidos científicos de certos espíritos depurados é que se fale de *quantidade de matéria* para dar a noção de *massa*. O trabalho criticado também caiu nesse lugar comum. Caiu e cairá. Demais que a referência foi um tanto acautelada, evitando-se a definição que apa-

rece frequentemente formulada assim: *massa de um corpo é a quantidade de matéria desse corpo*. Pareceu ao autor que, para tentar aclarar o conceito, não seria preciso ir até aí. Um crítico bem intencionado dará conta disso. Falar em quantidade de matéria, porque não? Eis aí concretizado o apelo à intuição. O aluno entende ou vislumbra alguma coisa. E se o professor promove a discussão, conseguirá derramar mais alguma luz. Isso dependerá das ocorrências. Atinge-se deste modo uma aproximação. Assim o têm entendido muitos profissionais da Pedagogia e até, por certo, alguns amadores. Assim o entendeu também o Curso do PSSC, donde traduzo o seguinte: «O uso da massa gravitatória permitir-nos-á dar um significado tão claro à ideia de quantidade de matéria...» E insiste: «Esta medida da quantidade de matéria é a terceira em importância das grandezas físicas simples; ao espaço e ao tempo juntaremos agora a massa.»

O leitor atento deverá recordar-se de que o PSSC constitui o padrão que naquela nota final condenatória do meu livro se recomenda nos seguintes termos: «A conclusão a tirar de tudo isto é evidente. Talvez que a existência de Cursos como o do PSSC(*) facilite a urgente tarefa de dar aos estudantes do 3.º ciclo liceal um livro de Física respeitador das suas capacidades intelectuais.»

Facilitará por certo, mas não no sentido em que o pretendem os comentaristas em causa. Facilitará, sim, desde que a ela se entregue quem medite as normas aconselhadas pelo PSSC: «O processo — e a história sempre demonstrou que se trata de um processo muito prático — consiste em saltar de uma noção fundamental para outra, registando aperfeiçoamento sempre que se possa e utilizando por sua vez estes aperfeiçoamentos para registar novos progressos. Utilizámos, por exemplo, as nossas grosseiras noções de espaço para melhorar a nossa noção de tempo.»

Ainda a propósito de *massa* caberá dizer que o programa desenvolvido pelo livro do 3.º ciclo não pretende que se trate da distinção entre massa gravitacional e

massa inercial. Inicialmente tratou-se — tímidamente, talvez. A entidade oficial preferiu posteriormente suprimir essa matéria. Nesse e em outros pontos o programa foi revisado, o que é compreensível. Certamente o autor ou autores do programa, se o reflexossem hoje, já não estariam em inteiro acordo consigo próprios. Os autores dos livros possivelmente têm também a sua concepção de um programa. Pois vem a propósito dizer que, sem ter convicções definitivas a respeito da oportunidade do tratamento de tal tema — massa gravitacional e massa inercial — me inclino no sentido de passar ao lado da dificuldade, na fase dos 15 anos. A própria opinião do PSSC, o qual efectivamente não foge ao problema das duas massas, manifesta-se desta forma: «normalmente não devemos preocupar-nos em distingui-las e geralmente utilizaremos a palavra «massa», sem mais especificar, para nos referirmos a qualquer delas.» O PSSC não se escandaliza como os senhores comentaristas quando escrevem: «E assim se confundem num só os conceitos de massa inerte e massa pesada.»

Vale a pena determo-nos um pouco mais na contemplação da *harmonia* de vistas entre o curso PSSC e as opiniões dos comentaristas que o recomendam como modelo, porque ela emerge a cada passo. Cotejemos o conteúdo e o *tom* das duas origens através de outros pontos.

Diz a crítica: «Chega-se depois a um parágrafo onde se pretendem definir grandezas físicas escalares e vectoriais. Afirma-se: *Há grandezas físicas que ficam completamente determinadas por meio dum valor numérico: chamam-se grandezas escalares.* É falso; para mais, confunde-se uma grandeza física com a sua medida (o que é sistemático ao longo do livro), e declara-se tácitamente que é superfluo o conhecimento das unidades em que esta se faz».

Diz o livro normativo: «As grandezas físicas que podem definir-se com um só número chamá-las-emos escalares».

Os comentaristas aplaudirão desta vez?

Reza aquele: «As medidas exactas demonstram que a energia necessária para elevar a temperatura a 1 grama de água de 14,5° C a 15,5° C é de 4,185 joules. Esta quantidade de energia denominou-se *caloria* e constitui outra unidade de energia». E em nota: «As unidades, como a caloria, procedem da época anterior ao reconhecimento do calor como uma forma de energia. Utilizam-se porque se torna fácil avaliar uma quantidade de calor mediante a sua transferência a uma massa conhecida de água e medindo o aumento de temperatura. Existe uma unidade maior a «quilocaloria» que é 1000 vezes maior que a «pequena caloria». A quilocaloria utiliza-se hoje correntemente para exprimir os rendimentos energéticos dos alimentos».

Estridula a fanfarrada dos severos plunitivos: «Para quê usar, em livros de física, a caloria — que só serve para complicar as fórmulas com a introdução de factores numéricos (e sugerir que o calor não é uma forma de energia)?» E em nota: «Convém notar que, em desacordo com o livro, se *define* a caloria como sendo igual a $4,185 \times 10^7$ erg; e que esta definição é independente da medida sempre aproximada da energia necessária á elevação de temperatura de dado corpo».

De um lado uma orientação de *mise au point* em conexão com o que era e ainda se concebe que seja; do outro lado uma arrebatada precipitação de *delenda*.

O livro de Sears, professor do reputadíssimo M. I. T., e Zemansky, obra muito difundida entre nós e outros países, que no original americano tem o título de «University Physics», portanto, com maiores responsabilidades de rigor que o livro do 3.º ciclo, doseia a matéria de forma bem diferente da pretendida pelos comentaristas. A propósito de *quantidade de calor* apresenta a seguinte definição: «A caloria-grama é a quantidade de calor que é preciso fornecer a um grama de água para elevar a sua temperatura de um grau centígrado». Mais abaixo completa: Concorde-se, geralmente, em utilizar o intervalo de temperatura entre 14,5° C e 15,5° C». Depois, a rematar o parágrafo relativo a

Equivalente mecânico do calor, em tipo menor, como sinal da hierarquização das matérias, refere que «uma comissão internacional acordou em definir *exactamente* a caloria-quilograma como 1/860 Kw-h.» Daí conclui que, «por definição, 1 cal = 4, 18605 joules».

O desenvolvimento que entendi dever dar a este ponto tem um claro objectivo: pôr em evidência que aos comentaristas são alheios os problemas de adequação de uma exposição didáctica e que nem a circunstância de tratadistas consagrados atenderem a eles os despertou. A preocupação das exactas definições levar-me-ia a perguntar-lhes, por exemplo, como apresentariam as de *metro* e *segundo* em livro de 3.º ciclo liceal.

Acentuam os comentaristas, e por mais de uma vez, que não pretenderam fazer crítica exaustiva, nem mesmo nos restritos pontos em que pegaram. Isso, para salientar a imensidade daquele *mare magnum* de erros e imperfeições que seria preciso sulcar. Com análoga sanha seriam precisas bastas laudas de papel para, à margem do cotejo precedente, se discutir tão só o que se deve entender por *sugerir*, *definir* e *desacordo*.

Decididamente o padrão pedagógico que nos recomendam foi mal meditado pelos seus panegiristas. As lições a colher de lá não são as que Fernando Sequeira e J. Sousa Lopes nos querem dar. O espírito que perpassa por estas é outro e bem conhecido. São questões em vez de questões. Como esta: «Há, como se sabe, várias maneiras diferentes de enunciar o 1.º princípio, e dizer qual deles é a mais conveniente é em parte subjectivo». Mais abaixo: «Posto isto, o autor enuncia o 1.º princípio numa forma demasiado complicada».

Para quê o reparo? Pois se ainda mais do que «várias maneiras» há «várias maneiras diferentes»... Porque não aceitar que o autor do livro, habituado à receita do seu antigo professor de Termodinâmica, receita do livro de Poincaré, mais tarde, do livro de Becquerel, e de outros menos notáveis, lhe tenha dado preferência, após compreensíveis hesitações? É certo que oscilou na pre-

ferência; é verdade que já se tem sentido inclinado a substituir; é possível que chegue a outra opção. Mas não pela proposição que me aconselham porque destituída do formalismo de um princípio (e aqui estaria mais um conceito para discutir, se houvesse espaço, já que em outras passagens dos comentários se revela essa preocupação).

Outra questiúncula do mesmo jaez: «o autor afirma que a experiência de Foucault deu o *golpe de morte na teoria da emissão*. Diremos que achamos a expressão um tanto violenta: como conseguirá o autor explicar, por exemplo, o efeito foto-eléctrico senão através de uma teoria corpuscular da luz?»

Será por falar em morte que me acusam de violência? Ou tratar-se-á de outra coisa? Em «A evolução da Física» de Albert Einstein e Leopold Infeld poderá ler-se: «Testes com capacidade de dar sentença de vida e morte a uma teoria são frequentes na história da física — e chamam-se experiências *cruciais*.» E referindo-se à teoria ondulatória da luz diz um livro de Margenau, Watson e Montgomery (Princípios e aplicações da Física): «A sua aceitação foi universal quando Foucault (1819-1868) por volta de 1850 provou experimentalmente [...] que a velocidade da luz num líquido como a água era *menor* que a velocidade no ar, o que estava em contradição com o que exigia a teoria corpuscular». Ora, ao tratar-se deste assunto com a oportunidade que se lhe deu, nem no livro do 3.º ciclo liceal, nem em qualquer outro, se fala de a teoria corpuscular no sentido de *qualquer* teoria corpuscular. A teoria corpuscular em causa era a de Newton e não *outra*. O efeito foto-eléctrico, portanto, na crítica, vem a despropósito.

Com o desejo de lançar luz em plenitude espalha-se confusão através de uma pretensa propriedade de linguagem. É esse também o caso das linhas de força. Eis a flecha: «o autor afirma que em cada ponto do campo passa uma linha de força; logo depois diz que as *linhas de força representam graficamente as características do campo*:

onde elas mais se adensam é maior o valor da intensidade do campo; onde se rarefazem é menor. Desta maneira isto é obviamente incompreensível — se por cada ponto passa uma linha, como se adensam ou rarefazem?»

«Obviamente incompreensível» é, pois, também a linguagem adoptada pelos Senhores Einstein e Infeld na sua «Evolução da Física» já citada: «As linhas em nosso espaço-modelo são sempre perpendiculares à superfície da esfera. E desde que todas divergem de um ponto, são mais densas perto da esfera e tanto menos densas quanto mais afastadas. Se aumentarmos de duas ou três vezes a distância da esfera, então a densidade das linhas em nosso modelo espacial (embora não no desenho) será quatro ou nove vezes menor. Desse modo as linhas servem a um propósito duplo. Primeiro, mostram a direcção da força actuante sobre um corpo nas vizinhanças da esfera-sol. Segundo, a densidade das linhas no espaço mostra como a força varia com a distância.»

Sobre a dedução da expressão do potencial eléctrico, dedução que na penetrante análise dos comentaristas não passa de pretenção, o livro adopta a orientação correntemente seguida em outros compêndios, desde o clássico Watson a vários livros actuais. Procura-se tornejar a dificuldade da falta do cálculo integral, que resolve o problema de uma penada. A consideração da média geométrica é o motivo excitante da crítica. «E porque não a média aritmética? Claro que o aluno não pode entender aquela suposição» — dizem. Talvez. Mas, digo eu: porque a média aritmética? Entenderia o aluno a suposição? Ou não seria pura e simplesmente a aceitação de uma panaceia que a rotina consagrou? Será que só existe a média aritmética? Será esta em todos os casos a mais significativa? Na dupla pesagem pelo processo da transposição, a qual das médias conduz o cálculo? A média geométrica é uma chave que abre aquela porta, vedada, como já disse ao cálculo integral. Mas se «é óbvio que é indiferente a média que se toma para o cálculo do trabalho realizado

pelo campo» e se isso não trazer complicações adicionais, então francamente preferirei a média aritmética já que (e isso é certo) os alunos aceitam-na sem relutância, por questão de rotina, muito embora. Conquanto a orientação que adoptei tenha sido colhida de boas origens não terei dúvidas em substituir. O que é preciso é que os senhores comentaristas me digam como. E porque se lhes pressente a angústia pelos tratos de polé a que se sujeita o entendimento dos alunos, estou certo que não deixarão de o fazer.

Diga-se de passagem que o autor do livro não simpatiza com algumas deduções que o programa inclui e esta é uma delas. Mas é perfeitamente compreensível que os autores dos programas, como os autores dos compêndios, tenham as suas hesitações quando se trata de romper com uma tradição.

De *insólita afirmação*, relativamente à máquina de Van de Graaff, classificam os comentaristas a seguinte passagem do livro: «nalgumas máquinas os investigadores trabalham dentro da esfera oca, ficando assim isentos do perigo das descargas.» Não é insólita, não. Os «Elementos de Física Atómica» do Professor Manuel Valadares dizem textualmente: «Em muitas destas instalações, os investigadores trabalham no interior das esferas por ser esta a região em que menos risco correm de serem vítimas de uma descarga eléctrica de alta tensão.» Valadares diz «em muitas»; eu digo «nalgumas». Tive sorte. De insólita que foi, a afirmação passaria a ser mui insólita... Todavia, com céptica reserva eles concedem alguma coisa: «Talvez que durante a construção das esferas mais antigas isso se tivesse alguma vez passado» — dizem.

Historietas de menor importância como a do *ponto material* que uns livros, como o de Margenau, definem como «massas pontuais» e outros deixam à intuição do aluno, processo mais cómodo de ladear o escolho; a noção de *momento*, a respeito da qual se verbera a expressão *poder giratório ou efeito rotativo de uma força* usada no livro atacado, e a respeito da qual o mesmo livro de Mar-

genau se serve da expressão «medida da capacidade de uma força para produzir uma rotação»; a presunção de que o autor *inventou* o princípio fundamental da Estática ou o princípio dos fotómetros (preceituados nos programas); a surpresa manifestada pela «não indicação dos sistemas de referência em que tais princípios são válidos», quando se referem à Dinâmica; etc., etc., revelam a mesma sistemática ausência de sentido didáctico e a permanente preocupação de demolir. Nem mesmo a circunstância de uma ou outra vez surgir uma observação pertinente como aquela de não ser *actuante* um deslocamento, os absolve da sua diatribe de mau gosto. Porque se os suspicazes comentaristas em cuidada revisão de provas tipográficas a *duo* julgaram ter corpos *sujeitos* onde ficou impresso corpos *suspeitos*, ou *proposição* onde *preposição*, ou *enunciar* onde *anunciar*, ou *em uso* onde *um uso*, precalços, aliás, compreensíveis a quem conhece a subtilidade da gralha, mas que revela efectivamente um desvio de atenção objectiva, porque não aceitar que, falando-se de vectores, se tenha usado de uma expressão apropriada àquele caso particular que constitui uma rotina de trabalho num ensino elementar, embora inaplicável ao caso geral?

Eu creio francamente que, se de crítica destrutiva se não tratasse, por exemplo, naquele ponto a respeito da máquina de Van de Graaff, como em outros, poderia resultar alguma coisa de proveitoso para todos: para os comentaristas em busca de *curriculum*, para o autor do livro, atento a reparos válidos, para os leitores, que assim teriam oportunidade de melhor se esclarecerem.

Redigindo cerca de oitocentas páginas de texto inicial, hoje mais reduzido, o autor do livro leu muitos milhares de outras. Rodeou-se de elementos de consulta conceituados e consagrados, procedeu a adaptações, a ajustamentos, a opções. Para elaborar uma notícia sobre a máquina de Van de Graaff, apesar da alta categoria do Doutor Manuel Valadares, não se limitou a ler o seu livro, como bem se depreende da forma que se

adoptou. O mesmo sucedeu com tudo o resto. Em um ou outro caso, onde as fontes não satisfizeram o critério do autor, fez-se tratamento de carácter pessoal dos temas, com extrema cautela como se impunha. Mas a ciência está feita. O trabalho foi de compendiação. Daí resulta que o livro está bem acompanhado, no que aqui foi dito e no que ficou por dizer. Discutível, por certo, o critério de selecção, de ordenação, a amplitude conferida às matérias, a ilustração, a cor e o grau de transparência do papel, a mancha, etc., etc. Se os comentaristas quiserem fazer carreira através deste tipo de fácil crítica destrutiva têm larguíssimo campo de acção. Apesar do tempo que lamento perder em trabalho tão improdutivo não deixarei, em todo o caso, de responder. Cumpre-me ter presente que não se trata de críticas insertas nos barulhentos pasquins informativos de Julho, mas de artigo aceite por uma revista de Física, o que lhe confere categoria e autoridade diferentes.

Mas se os comentaristas em vez disso quiserem dar uma contribuição positiva para o ensino, então ousarei sugerir-lhes outro caminho:

1.º — lerem o programa que oficialmente lhes for proposto;

2.º — informarem-se melhor, através da psicopedagogia e da experiência docente, das «capacidades intelectuais» dos alunos que parece não conhecerem;

3.º — após leitura atenta, meditarem o PSSC, obra adquirida por vários professores em virtude da publicidade que oportunamente dele fez o livreiro interessado, muito antes da sua recomendação pelo artigo de abertura da «Gazeta de Física» de Julho de 1963;

4.º — não o tomarem como bíblia mas como um bom livro de orações.

Feita essa preparação ou outra melhor

que lhes ocorra, daqui lhes dirijo um apelo:

Dêem «aos estudantes do 3.º ciclo liceal um livro de Física respeitador das suas capacidades intelectuais». Com isso prestariam um bom serviço à causa da educação nacional

que parece preocupá-los tanto. Mas se o não conseguirem por ser árdua a tarefa, então aprendam a respeitar mais o trabalho dos que há muitos anos vêm amanhando o terreno deste sector de actividade e se não limitam a ser seus fugidios traseuntes ou meros espectadores.

Dedução das Equações de Navier-Stokes e suas Aplicações

por C. M. PASSOS MORGADO

SUMÁRIO

Apresenta-se a dedução das equações gerais de Navier-Stokes e mostra-se a necessidade da sua simplificação para a resolução dos problemas da Mecânica de Fluidos. A partir das equações de Navier-Stokes deduzem-se as equações dos movimentos lentos e faz-se a sua aplicação ao problema de Stokes (esfera em corrente uniforme).

I. A DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE NAVIER-STOKES

Para a dedução destas equações seguimos de perto Schlichting (ref. 1).

1. As Equações da continuidade e da quantidade de movimento em fluidos.

O caso geral dum movimento tridimensional dum fluido fica completamente definido se conhecermos o vector velocidade $\vec{V} = \hat{i}u + \hat{j}v + \hat{k}w$, a pressão p e a densidade ρ em qualquer ponto do domínio fluido. Há portanto cinco incógnitas do problema, — u, v, w, p e ρ — para a deter-

minação das quais são necessárias cinco equações. Elas são:

- a) A equação da continuidade que traduz a conservação da massa.
- b) A equação fundamental da dinâmica (equação da quantidade de movimento) que traduz a conservação da quantidade de movimento. É uma equação vectorial que na forma escalar dá três equações.
- c) A equação de estado $p = f(\rho)$ fornecida pela termodinâmica. Notemos desde já que para um fluido incompressível ρ é constante e independente do tempo e do espaço.

Para a dedução da equação da continuidade consideremos um volume infinitesimal $d\tau$. A massa que, por unidade de tempo, sai através da superfície elementar que limita o volume $d\tau$ é $\text{div}(\rho \vec{V}) d\tau$; a diminuição da massa, por unidade de tempo, dentro do volume $d\tau$ resulta da variação da sua densidade e é $-\frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau$. Como há conservação da massa tem-se:

$$(1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{V}) = 0$$

o prazer de conduzir...



REPARE COMO O MOTOR DO SEU CARRO

ARRANCA MELHOR DE MANHÃ, COMO RESPONDE MELHOR
AO ACELERADOR, E AINDA COMO POUPA

GASOLINA E A BATERIA!

BENEFICIE DAS VANTAGENS

QUE LHE OFERECE O SHELL X-100 MULTIGRADE.





KORES, LDA.

FÁBRICA DE:

- PAPEIS QUÍMICOS
- FITAS PARA MÁQUINAS
- STENCILS
- TINTAS PARA DUPLICADORES

CABO RUIVO

LISBOA

TELEF. 77 66 82

Correia & Polónia, L.^{da}

- PAPELARIA
- TIPOGRAFIA
- ENCADERNAÇÃO
- E ARTIGOS DE ESCRITÓRIO

Rua Conde Sabugosa, 7-A (à Av. Roma)
LISBOA

Tipografia // Litografia // Encadernação

S O C I E D A D E
T I P O G R Á F I C A

«A Mundial»

LIMITADA

ESCRITÓRIO:

AVENIDA ALMIRANTE REIS, 45-A

TELEFONE 83 36 66

LISBOA 1

OFICINAS: NOVAS INSTALAÇÕES,
REGUEIRÃO DOS ANJOS, 36

que é a forma mais geral da equação da continuidade. Para fluido incompressível vem simplesmente

$$(1, a) \quad \text{div } \vec{V} = 0.$$

A equação da quantidade de movimento resulta imediatamente da segunda lei de Newton, segundo a qual, o produto da massa pela aceleração é igual à soma de todas as forças externas que actuam sobre o corpo. No caso dos fluidos há a considerar dois tipos de forças actuantes: as que actuam por toda a massa de fluido (*forças gravitacionais ou mássicas*) e as que actuam sobre a superfície devidas à pressão e fricção internas (*forças de superfície*). Seja $\vec{F} = \rho \vec{g}$ a força gravitacional por unidade de volume (\vec{g} é o vector aceleração devido à gravidade) e \vec{P} a força de superfície por unidade de volume. Então a equação da quantidade de movimento é dada por

$$(2) \quad \rho \frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{F} + \vec{P}$$

onde

$$(2, a) \quad \vec{F} = \hat{i} X + \hat{j} Y + \hat{k} Z \quad (\text{forças mássicas})$$

e

$$(2, b) \quad \vec{P} = \hat{i} P_x + \hat{j} P_y + \hat{k} P_z \quad (\text{forças de superfície})$$

A derivada de \vec{V} em ordem a t é a derivada total; a sua expressão é evidentemente

$$(3) \quad \begin{aligned} \frac{d\vec{V}}{dt} &= \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \text{grad}) \vec{V} = \\ &= \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V}. \end{aligned}$$

As forças mássicas são forças externas, dependentes apenas da massa e independentes do estado de deformação do fluido; as forças de superfície, pelo contrário, dependem do estado de deformação (campo de velocidades) do fluido. É por isso necessário

determinar a relação entre as deformações e as forças de superfície que as produzem, a qual, desde já se faz notar, só pode ser dada empiricamente.

Para corpos elásticos esta relação é dada pela lei de Hooke; para líquidos e gases pela lei de Stokes. *A única diferença destas leis é que, enquanto para um corpo elástico os esforços (força por unidade de superfície) são proporcionais às deformações, para um fluido são proporcionais às velocidades das deformações.*

Por ser mais simples, começaremos por determinar a relação entre os esforços e as deformações para um corpo elástico (Lei de Hooke); daqui se deduz imediatamente a mesma relação para fluidos (Lei de Stokes). Foi este o procedimento usado por Stokes, embora a lei de Stokes se possa deduzir a partir da teoria cinética.

2. Os esforços num corpo deformável.

Consideremos um volume elementar paralelepédico $d\tau = dx dy dz$ dum corpo deformável; nas duas faces, de áreas $dy dz$, perpendiculares ao eixo dos xx , actuam os

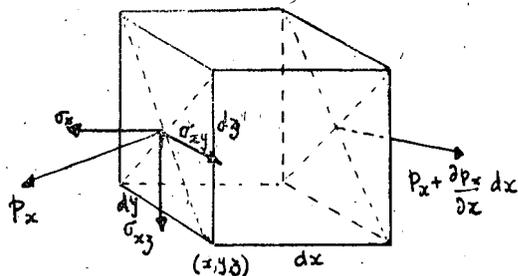


Fig. 1

esforços (força por unidade de superfície)

\vec{p}_x e $\vec{p}_x + \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x} dx$ onde o índice x significa que a face considerada é perpendicular ao eixo dos xx . A força de superfície resultante destas duas faces é $\frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x} dx dy dz$. De um modo semelhante se tem para os pares

de faces perpendiculares aos eixos dos yy e dos zz , $\frac{\partial \vec{p}_y}{\partial y} dx dy dz$ e $\frac{\partial \vec{p}_z}{\partial z} dx dy dz$.

Portanto a força de superfície \vec{P} por unidade de volume é

$$(4) \quad \vec{P} = \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x} + \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial y} + \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial z}$$

As grandezas \vec{p}_x , \vec{p}_y e \vec{p}_z são vectores e como tal cada uma delas pode ser decomposta em 3 componentes. Consideremos por exemplo \vec{p}_x ; uma das suas componentes é normal à face de área $dy dz$, designa-se por *esforço normal*, e o seu símbolo é σ_x ; as outras duas são tangenciais a esta face, designam-se por *esforços cortantes*, e os seus símbolos são respectivamente τ_{xy} , para a paralela ao eixo dos yy , e τ_{xz} para a paralela ao eixo dos zz . Temos portanto

$$\vec{p}_x = \hat{i} \sigma_x + \hat{j} \tau_{xy} + \hat{k} \tau_{xz}$$

e dum modo semelhante

$$(5) \quad \begin{aligned} \vec{p}_y &= \hat{i} \tau_{yx} + \hat{j} \sigma_y + \hat{k} \tau_{yz} \\ \vec{p}_z &= \hat{i} \tau_{zx} + \hat{j} \tau_{zy} + \hat{k} \sigma_z \end{aligned}$$

o que mostra serem necessárias nove componentes para a determinação da força de superfície \vec{P} .

A condição de equilíbrio do volume elementar $d\tau$ dá, tomando momentos respectivamente em relação aos eixos dos xx , dos yy e dos zz

$$(6) \quad \tau_{xy} = \tau_{yx}; \quad \tau_{xz} = \tau_{zx}; \quad \tau_{yz} = \tau_{zy}$$

De (6), (5) e (4) resulta para força de superfície por unidade de volume

$$(7) \quad \begin{aligned} \vec{P} &= \hat{i} \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right) \text{ componente se-} \\ &\quad \text{gundo o eixo} \\ &\quad \text{dos } xx \\ &+ \hat{j} \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \right) \text{ componente se-} \\ &\quad \text{gundo o eixo} \\ &\quad \text{dos } yy \\ &+ \hat{k} \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} \right) \text{ componente} \\ &\quad \text{segundo o eixo} \\ &\quad \text{dos } zz \\ &= \hat{i} P_x + \hat{j} P_y + \hat{k} P_z \text{ (ver fórmula 2 b).} \end{aligned}$$

Substituindo (7) em (2) temos na forma escalar

$$(8) \quad \begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} &= X + \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right) \\ \rho \frac{dv}{dt} &= Y + \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \right) \\ \rho \frac{dw}{dt} &= Z + \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

Para um *fluido perfeito* (viscosidade nula) são nulos todos os *esforços cortantes*; os *esforços normais* são diferentes de zero, iguais para todas as direcções e o seu valor comum com sinal contrário é a pressão no ponto x, y, z :

$$(9) \quad \begin{aligned} \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} &= 0 \\ \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z &= -p \end{aligned}$$

A pressão num ponto é portanto igual à média, com sinal contrário, dos três esforços normais em três direcções perpendiculares entre si. Para um *fluido viscoso* é conveniente introduzir a média dos três esforços normais entre si.

Pode demonstrar-se que esta média é invariante para uma rotação de eixos (veja-se por exemplo Lamb) e o seu valor com sinal contrário é a pressão num ponto do fluido, isto é,

$$(10) \quad \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = \bar{\sigma} = -p$$

As equações (8) contêm seis esforços $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$; é necessário determinar agora a relação entre eles e as deformações a fim de introduzirmos em (8) as componentes u, v e w da velocidade \vec{V} .

Antes de determinarmos esta relação vamos fazer o estudo das deformações.

3. O estudo das deformações.

Consideremos um *sólido elástico* que, por intermédio dos esforços que sobre ele actuam, se vai deformar. Qualquer segmento elementar deste sólido vai sofrer com a deformação um *deslocamento linear* e um *deslocamento*

angular finitos. Se, em vez dum sólido elástico considerarmos um fluido a deformação persiste enquanto actuar o esforço que a produz; neste caso, qualquer segmento do fluido fica sujeito a uma *velocidade de deslocamento linear* e uma *velocidade de deslocamento angular*.

Por ser mais simples, começaremos por fazer o estudo das deformações dum sólido elástico, as quais, quer se considere um sólido ou um fluido, se podem fazer por dois processos. O primeiro define a deformação dum

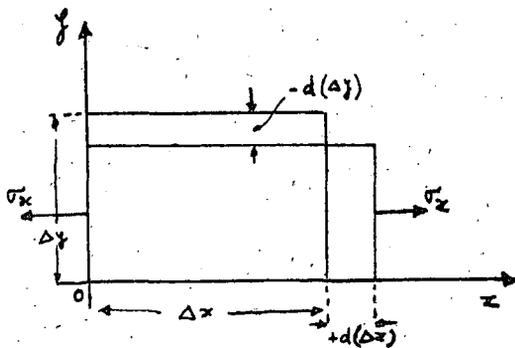


Fig. 2

volume elementar pelas três elongações ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z e pelos três deslocamentos angulares γ_{xy} , γ_{yz} , γ_{zx} , isto é, seis deformações ao todo. As grandezas ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z são definidas como o quociente do aumento de comprimento, devido aos esforços normais, pelo comprimento inicial, isto é, (ver fig. 2)

$$\epsilon_x = \frac{d(\Delta x)}{\Delta x}; \quad \epsilon_y = \frac{d(\Delta y)}{\Delta y}; \quad \epsilon_z = \frac{d(\Delta z)}{\Delta z}$$

quando Δx , Δy , Δz tendem para zero. Os deslocamento angulares γ_{xy} , γ_{yz} , γ_{zx} representam a variação, devido aos esforços cortantes, dum ângulo que era inicialmente recto; por exemplo γ_{xy} representa a variação do ângulo recto formado pelos eixos dos xx e dos yy , isto é, (ver fig. 3)

$$\gamma_{xy} = \theta_1 + \theta_2.$$

O quociente entre as variações de volume e o volume inicial — dilatação unitária e —

vale

$$(11) \quad e = \frac{d(\Delta V)}{\Delta V} = \frac{d(\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z)}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z} = \frac{d(\Delta x)}{\Delta x} + \frac{d(\Delta y)}{\Delta y} + \frac{d(\Delta z)}{\Delta z} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z.$$

O segundo processo de definir a deformação consiste no uso do vector deslocamento

$$\vec{s} = \hat{i}\xi + \hat{j}\eta + \hat{k}\zeta$$

dum ponto. Se as coordenadas dum ponto antes da deformação forem x, y, z serão $x + \xi$; $y + \eta$; $z + \zeta$ depois da deformação; e a deformação fica completamente definida se forem conhecidas as componentes

$$\xi = \xi(x, y, z); \quad \eta = \eta(x, y, z); \quad \zeta = \zeta(x, y, z)$$

do vector deslocamento para qualquer ponto x, y, z .

Evidentemente, é possível definir ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z , γ_{xy} , γ_{yz} , γ_{zx} em função de ξ , η e ζ . Consideremos por exemplo ϵ_x e γ_{xy} ; temos $d(\Delta x) = \xi(x + \Delta x) - \xi(x)$ e portanto quando $\Delta x \rightarrow 0$

$$\epsilon_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}.$$

Para pequenas deformações é

$$\gamma_{xy} = \theta_1 + \theta_2 = \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y}$$

como se tira imediatamente da fig. 3. De um modo semelhante podemos escrever

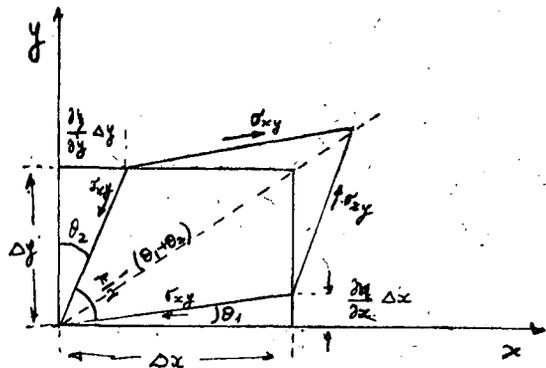


Fig. 3

$$(12a) \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}; \quad \epsilon_y = \frac{\partial \zeta}{\partial y}; \quad \epsilon_z = \frac{\partial \zeta}{\partial z} \\ \gamma_{xy} = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}; \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y}; \\ \gamma_{zx} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z} \\ e = \text{div } \vec{s} \end{array} \right.$$

Para um fluido, em vez do vector deslocamento $\vec{s} = \hat{i}\xi + \hat{j}\eta + \hat{k}\zeta$, consideramos o vector velocidade de deslocamento

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \vec{V} = \hat{i}u + \hat{j}v + \hat{k}w$$

e portanto vem, como para um sólido elástico:

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$$

não sendo necessário (não fazia sentido, aliás) a restrição de pequenas deformações; γ_{xy} é agora a velocidade de deslocamento angular. Para as outras deformações resulta dum modo semelhante

$$(12b) \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \\ \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \\ e = \text{div } \vec{V} \end{array} \right.$$

Note-se que passamos de (12a) para (12b) substituindo os deslocamentos pelas velocidades dos deslocamentos.

4 — Relação entre esforço e deformação para corpos elásticos (Lei de Hooke).

Para corpos elásticos a relação entre o esforço e a deformação é dada pela lei de Hooke segundo a qual os esforços são pro-

porcionais às deformações. A relação entre os esforços cortantes e os deslocamentos angulares é então

$$(13) \quad \tau_{xy} = G\gamma_{xy}; \quad \tau_{yz} = G\gamma_{yz}; \quad \tau_{zx} = G\gamma_{zx}$$

onde G é o módulo de Coulomb (módulo de torsão).

As relações entre as elongações $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ e os esforços normais $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ são ligeiramente mais complicadas devido ao facto da elongação numa direcção provocar encurtamento nas direcções perpendiculares. Por exemplo, devido ao esforço τ_x o alongamento ϵ_x é $\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}$ onde E é o módulo de Young; o encurtamento resultante segundo a direcção dos yy é $\epsilon_y = -\nu\epsilon_x = -\frac{\nu}{E}\sigma_x$ onde ν é a razão de Poisson.

Portanto a elongação segundo a direcção dos xx , tomando em consideração o encurtamento proveniente dos esforços σ_y e σ_z é

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

e dum modo semelhante

$$(14) \quad \epsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)].$$

Pode mostrar-se (ver Tomo I pág. 125 do Curso Geral de Física do Prof. Amaro Monteiro ou qualquer livro de elasticidade) que entre o módulo de Young E , o módulo de Coulomb G e a razão de Poisson existe a seguinte relação

$$(15) \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

O nosso objectivo é determinar os esforços normais em função das elongações. Para isso somemos ordenadamente as equações (14); obtemos

$$(16) \quad e = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \frac{1-2\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = \text{div } \vec{s}$$

que mostra ser nula a dilatação unitária para $\nu = \frac{1}{2}$. As equações (15) e (16) dão

$$(17) \quad \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = \frac{Ee}{1-2\nu} = \frac{2G(1+\nu)}{1-2\nu} e$$

que combinada com a primeira das equações (14) dá.

$$E \epsilon_x = (1+\nu) \sigma_x - \nu \frac{Ee}{1-2\nu}$$

ou

$$\sigma_x = \frac{E}{1+\nu} \left(\epsilon_x + \frac{\nu e}{1-2\nu} \right) = 2G \left(\epsilon_x + \frac{\nu e}{1-2\nu} \right)$$

É conveniente introduzir nesta equação a média $\bar{\sigma}$ dos esforços normais; temos então

$$\sigma_x = 2G \epsilon_x + \bar{\sigma} + 2G \frac{\nu e}{1-2\nu} - \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$$

a qual dá, depois de substituir os termos entre parêntesis por $\frac{2G(1+\nu)}{1-2\nu} e$, segundo (17)

$$(18a) \quad \sigma_x = \bar{\sigma} + 2G \epsilon_x - \frac{2}{3} G e$$

Semelhantemente se obtêm mais duas relações para σ_y e σ_z

$$(18b) \quad \sigma_y = \bar{\sigma} + 2G \epsilon_y - \frac{2}{3} G e$$

$$(18c) \quad \sigma_z = \bar{\sigma} + 2G \epsilon_z - \frac{2}{3} G e$$

Substituindo finalmente (12a) em (13) e em (18a, b, c) obtêm-se os esforços em função das três componentes ξ, η e ζ do deslocamento

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma_x &= \bar{\sigma} + 2G \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{2}{3} G \text{div } \vec{s} \\ \sigma_y &= \bar{\sigma} + 2G \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{2}{3} G \text{div } \vec{s} \\ \sigma_z &= \bar{\sigma} + 2G \frac{\partial \zeta}{\partial z} - \frac{2}{3} G \text{div } \vec{s} \\ \tau_{xy} &= G \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right); \\ \tau_{yz} &= G \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right); \\ \tau_{zx} &= G \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \end{aligned} \right.$$

que na forma matricial tomam a forma

$$(20) \quad \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\sigma} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\sigma} \end{bmatrix} + G \begin{bmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial x} & \frac{\partial \xi}{\partial y} & \frac{\partial \xi}{\partial z} \\ \frac{\partial \eta}{\partial x} & \frac{\partial \eta}{\partial y} & \frac{\partial \eta}{\partial z} \\ \frac{\partial \zeta}{\partial x} & \frac{\partial \zeta}{\partial y} & \frac{\partial \zeta}{\partial z} \end{bmatrix} + G \begin{bmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial x} & \frac{\partial \eta}{\partial x} & \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \frac{\partial \xi}{\partial y} & \frac{\partial \eta}{\partial y} & \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \frac{\partial \xi}{\partial z} & \frac{\partial \eta}{\partial z} & \frac{\partial \zeta}{\partial z} \end{bmatrix} - \frac{2}{3} G \begin{bmatrix} \text{div } \vec{s} & 0 & 0 \\ 0 & \text{div } \vec{s} & 0 \\ 0 & 0 & \text{div } \vec{s} \end{bmatrix}$$

As equações (19) e (20) exprimem a *lei de Hooke* na sua forma mais geral. Repetimos mais uma vez que a sua obtenção se baseou na hipótese das deformações serem proporcionais aos esforços.

5. Relação entre esforço e deformação para líquidos e gases. Lei de Stokes.

A *Lei de Stokes* — relação entre esforços e velocidades de deformação — obtém-se imediatamente de (20) substituindo o módulo de Coulomb G pelo coeficiente de viscosidade μ , a média aritmética dos esforços normais $\bar{\sigma}$, pela pressão $-p$ do fluido e as deformações pelas velocidades das deformações.

A forma matricial da Lei de Stokes é portanto:

$$(21) \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} + \mu \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} + \mu \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} & \frac{\partial v}{\partial z} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} - \frac{2}{3} \mu \begin{bmatrix} \text{div } \vec{V} & 0 & 0 \\ 0 & \text{div } \vec{V} & 0 \\ 0 & 0 & \text{div } \vec{V} \end{bmatrix}$$

Já dissemos que na ausência de viscosidade os únicos esforços existentes são os esforços normais com o valor comum $-p$. Escrevendo então

$$(22) \quad \sigma_x = -p + \sigma'_x; \quad \sigma_y = -p + \sigma'_y; \\ \sigma_z = -p + \sigma'_z$$

logo se vê que $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ são os esforços devido à viscosidade do fluido e as suas expressões em função das velocidades de deformação são:

$$(23) \quad \sigma'_x = \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \text{div } \vec{V} \right) \\ \sigma'_y = \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \text{div } \vec{V} \right) \\ \sigma'_z = \mu \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \text{div } \vec{V} \right) \\ \tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \tau_{yz} = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \tau_{xz} = \mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

6. As equações de Navier-Stokes.

Substituindo (22) em (10) vem:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} &= X - \frac{\partial p}{\partial x} + \left(\frac{\partial \sigma'_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right) \\ \rho \frac{dv}{dt} &= Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma'_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \right) \\ \rho \frac{dw}{dt} &= Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma'_z}{\partial z} \right) \end{aligned} \right.$$

Lançando agora mão das equações (23) obtemos a resultante das forças de superfície em função das componentes da velocidade. Por exemplo, para a componente da força de superfície segundo o eixo dos xx temos (segundo 7)

$$P_x = \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \sigma'_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z}$$

que, usando as equações 23, dá

$$(25) \quad P_x = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \mu \text{div } \vec{V} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right]$$

existindo mais duas relações semelhantes para P_y e P_z . No caso geral dum fluido compressível a viscosidade μ deve ser considerada não como uma constante mas sim como função das coordenadas espaciais x, y, z ; na verdade μ varia consideravelmente com a temperatura a qual pode sofrer variações apreciáveis devido às variações da velocidade, pressão e calor resultante da fricção interna do fluido. A relação entre a viscosidade e a temperatura obtem-se experimentalmente.

Substituindo (25) e as duas relações semelhantes para P_y e P_z em (8) vem

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{du}{dt} = X - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] \\ \rho \frac{dv}{dt} = Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \\ \rho \frac{dw}{dt} = Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] \end{array} \right.$$

Estas equações diferenciais formam a base de toda a Mecânica de Fluidos e são chamadas as equações de Navier-Stokés. As equações de Navier-Stokes juntamente com a equação da continuidade não são suficientes para a determinação completa do movimento dum fluido compressível pois as variações de pressão e densidade causam variações de temperatura sendo por isso necessário recorrer às leis da Termodinâmica. Em primeiro lugar a Termodinâmica fornece-nos a equação de estado $\varphi(p, \rho, T)$ que para os gases perfeitos torna a forma

$$(27) \quad p - \rho g R T = 0$$

onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta; se o processo não for isotérmico é necessário lançar mão do Primeiro Princípio da Termodinâmica o qual estabelece, como sabemos, uma relação entre o calor e a energia mecânica dando uma equação diferencial para a distribuição da temperatura. É ainda necessária uma equação que relacione a viscosidade com a temperatura, isto é, $\mu = \mu(T)$; esta equação é obtida empiricamente.

Temos portanto ao todo 7 incógnitas — u, v, w, p, ρ, T e μ — e sete equações. Para um processo isotérmico estas reduzem-se a 5 (3 equações de Navier-Stokes, a equação da continuidade e a equação de estado) com as cinco incógnitas correspondentes u, v, w, p e ρ .

7. Corrente incompressível.

O sistema de equações anterior simplifica-se consideravelmente no caso dum fluido incompressível ($\rho = \text{const}$) mesmo que a temperatura não seja constante. Neste caso

é $\operatorname{div} \vec{V} = 0$ e como as variações de temperatura são geralmente pequenas a viscosidade pode ser considerada constante. A equação da energia e a equação de estado não são necessárias neste caso; a determinação do campo da corrente é pois independente das equações da Termodinâmica.

As equações (26, a, b, c) e a equação da continuidade tomam neste caso, como facilmente se vê, a forma

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{du}{dt} = X - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \rho \frac{dv}{dt} = Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ \rho \frac{dw}{dt} = Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \\ \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0 \end{array} \right.$$

havendo portanto 4 equações para a determinação das quatro incógnitas u, v, w, p . Na forma vectorial as equações de Navier-Stokes para fluido incompressível escrevem-se

$$(29) \quad \rho \frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{F} - \operatorname{grad} p + \mu \nabla^2 \vec{V}$$

onde o símbolo ∇^2 é o Laplaciano.

As equações que vimos considerando (equações de Navier-Stokes) foram obtidas sucessivamente por Navier (1872), Cauchy e Poisson baseadas em hipóteses sobre as forças intermoleculares; mais tarde B. de Saint-Venant (1843) e G. G. Stokes (1845) deduziram-nas de um modo semelhante ao apresentado, isto é, baseando-se na linearidade entre os esforços e as velocidades das deformações.

8. A hipótese fundamental dos fluidos reais.

As soluções das equações anteriores têm evidentemente de satisfazer as condições fronteiras. Para fluidos reais tem lugar a seguinte condição fronteira: «a velocidade dum fluido relativamente à fronteira sólida que com ele contacta é nula». Portanto, na superfície dum sólido em contacto com um fluido real temos:

$$(30) \quad v_n = 0, \quad v_t = 0$$

onde v_n e v_t são as componentes normal e tangencial da velocidade (ver Goldstein, «Modern Developments in Fluid Dynamics», Vol. II, pag. 676-680).

II. MOVIMENTOS LENTOS. APLICAÇÃO AO PROBLEMA DE STOKES

1. As equações diferenciais dos movimentos lentos.

As equações de Navier-Stokes são não lineares e por isso a sua solução apresenta dificuldades enormes. São poucos e geralmente simples os problemas de Mecânica de Fluidos resolvidos fazendo uso das equações de Navier-Stokes na sua forma completa; a resolução dos problemas da Mecânica de Fluidos baseia-se em simplificações das equações de Navier Stokes obtendo-se soluções válidas dentro de determinados limites. Há dois casos de simplificação das equações de Navier-Stokes de especial importância. O primeiro corresponde a serem as forças de viscosidade muito maiores que as forças de inércia; como as forças de inércia são proporcionais ao quadrado da velocidade (ρU^2 pode considerar-se como representando a força de inércia por unidade de área) e as de viscosidade são apenas proporcionais à velocidade ($\frac{\mu U}{L}$ pode considerar-se como repre-

sentando a força de viscosidade por unidade de área) este movimento é necessariamente lento. Por outras palavras em movimentos lentos a razão não dimensional $\frac{\rho U^2}{\mu U} =$

$$= \frac{\rho U L}{\mu}, \text{ conhecida por número de Rey-}$$

nolds é pequena. O segundo caso corresponde a serem as forças de inércia maiores que as de viscosidade.

É o primeiro caso que vamos considerar fazendo em seguida uma aplicação ao problema de Stokes: *campo resultante duma corrente uniforme de velocidade U , a infinito, sobre uma esfera colocada no seu interior.* O problema de Stokes representa a solução mais antiga, que se conhece, dos movimentos lentos (1851).

Não considerando as forças mássicas, (equivalente a não considerar a impulsão) e supondo, então, desprezáveis as forças de inércia, as equações de Navier-Stokes e a equação da continuidade escrevem-se, como resulta imediatamente de (28) ou (29)

$$(31 a) \quad \text{grad } p = \mu \nabla^2 \vec{V}$$

$$(31 b) \quad \text{div } \vec{V} = 0$$

ou, na forma cartesiana

$$(31 a') \quad \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \end{cases}$$

$$(31 b') \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Pode eliminar-se em (31 a) a pressão; na verdade aplicando o operador rotacional a ambos os membros e notando que

$$\text{rot grad } p = 0$$

vem

$$(32) \quad \vec{\nabla} \wedge (\nabla^2 \vec{V}) = 0.$$

Sabemos do cálculo vectorial que

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{V}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) - \nabla^2 \vec{V}$$

e por ser segundo (31 b) $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$ vem

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{V}) = -\nabla^2 \vec{V}$$

Portanto (32) escreve-se

$$(33) \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \omega) = 0 \\ \text{com } \omega = \vec{\nabla} \wedge \vec{V} \end{cases}$$

É fácil mostrar que em movimentos lentos a pressão satisfaz a equação de Laplace, isto é, $\nabla^2 p = 0$. Na verdade aplicando o operador div a ambos os membros da equação (31 a) e notando que os operadores div e ∇^2 são comutativos vem atendendo a (31 b)

$$\text{div grad } p = 0$$

ou

$$(34) \quad \nabla^2 p = 0.$$

Em resumo: Os movimentos lentos satisfazem as seguintes equações

$$(35) \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \omega) = 0 \\ \omega = \vec{\nabla} \wedge \vec{V} \\ \nabla^2 p = 0 \end{cases}$$

2 — As equações do problema de Stokes.

O problema que vamos estudar em seguida é o do movimento dum corrente uniforme de velocidade U a infinito sobre uma esfera de raio a em repouso no seio a corrente; devido à relatividade do movimento podemos considerar a corrente em repouso a infinito e a esfera movendo-se no seu interior com velocidade U em sentido oposto ao da corrente.

Por causa da simetria esférica do problema em questão é vantajoso o uso de coordenadas esféricas. A figura junta mostra as coordenadas esféricas utilizadas assim como um sistema de eixos triortogonais, ligado à esfera, cuja origem coincide com o centro

desta; o eixo dos xx tem o sentido da corrente uniforme.

Para qualquer problema de simetria axial é evidentemente $v_\phi = 0$ e as componentes

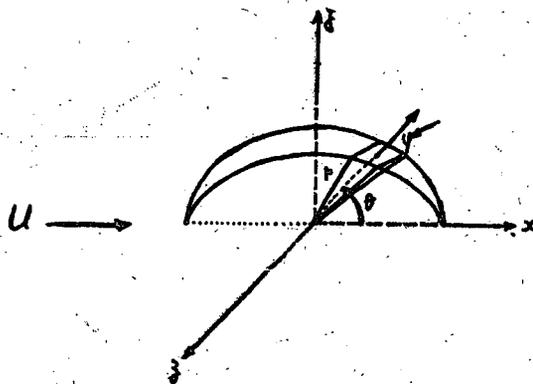


Fig. 4

v_θ e v_r da velocidade podem definir-se a partir duma só função — a função de corrente de Stokes — que vamos introduzir.

Seja O a origem das coordenadas e Ox o eixo de simetria axial; seja P um ponto genérico do campo da corrente e una-se O a P por uma curva qualquer C . Designemos por $2\pi\psi_P$ o volume de fluido que, no sentido retrógrado, atravessa a curva C por unidade de tempo; evidentemente, o seu valor é independente da curva C e depende apenas do ponto P . Para um ponto P' o volume de fluido que no sentido retrógrado

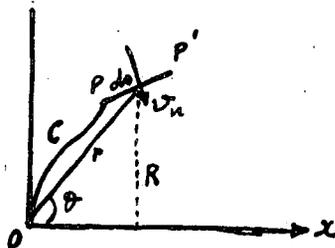


Fig. 5

atravessa a curva C por unidade de tempo será $2\pi\psi_{P'}$. Sendo P e P' dois pontos próximos resulta imediatamente como se vê da figura

$$(36) \quad 2\pi(\psi_{p'} - \psi_p) = 2\pi R ds v_n$$

isto é,

$$(36 a) \quad v_n = \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial s} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial s}$$

Considerando sucessivamente ds igual a $r d\theta$ e dp vem:

$$(37) \quad \begin{cases} v_r = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{r d\theta} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\ v_\theta = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \end{cases}$$

Consideremos agora as equações (33); em coordenadas esféricas o rotacional dum vector \vec{A} ($\vec{\nabla} \wedge \vec{A}$) é como sabemos dado por:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \begin{vmatrix} \hat{r} & \hat{\theta} & \hat{\phi} \\ r^2 \sin \theta & r \sin \theta & r \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ A_r & r A_\theta & r \sin \theta A_\phi \end{vmatrix}$$

Portanto temos para $\vec{\omega} = \text{rot } \vec{V}$

$$\begin{aligned} \vec{\omega} = \text{rot } \vec{V} &= \vec{\nabla} \wedge \vec{V} = \\ &= \begin{vmatrix} \hat{r} & \hat{\theta} & \hat{\phi} \\ r^2 \sin \theta & r \sin \theta & r \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ v_r & r v_\theta & 0 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{\hat{\phi}}{r} \left[v_\theta + r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \end{aligned}$$

e introduzindo a função de corrente ψ , de acordo com as equações (37), vem:

$$\vec{\omega} = \frac{\hat{\phi}}{r \sin \theta} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi = \frac{\hat{\phi}}{r \sin \theta} D^2 \psi$$

Determinemos agora $\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{\omega})$. Primeiramente temos:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \wedge \vec{\omega} &= \begin{vmatrix} \hat{r} & \hat{\theta} & \hat{\phi} \\ r^2 \sin \theta & r \sin \theta & r \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ 0 & 0 & D^2 \psi \end{vmatrix} = \\ &= \frac{\hat{r}}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} D^2 \psi - \frac{\hat{\theta}}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} D^2 \psi \end{aligned}$$

e finalmente

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{\omega}) &= \\ &= \begin{vmatrix} \hat{r} & \hat{\theta} & \hat{\phi} \\ r^2 \sin \theta & r \sin \theta & r \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} D^2 \psi & -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} D^2 \psi & 0 \end{vmatrix} = \\ &= -\frac{\hat{\phi}}{r \sin \theta} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \right. \\ &+ \left. \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} D^2 \psi = \\ &= -\frac{\hat{\phi}}{r \sin \theta} D^4 \psi \end{aligned}$$

isto é,

$$(38) \quad D^4 \psi = 0$$

onde

$$(39) \quad D^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Chama-se a atenção para o facto de a equação (38) ser aplicável a qualquer movimento lento de simetria axial e não exclusivamente a uma esfera.

3. Determinação da função de corrente ψ .

O campo de velocidades (e consequentemente a pressão) fica determinado uma vez conhecida a função ψ . Esta obtém-se por integração da equação

$$(40) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]^2 \psi = 0 \quad \text{vindo}$$

$$\psi = \left(\frac{A}{r} + Br + \frac{1}{2} Ur^2 \right) \sin^2 \theta.$$

sujeita às seguintes condições fronteiras

$$(41) \quad i) \quad \frac{\partial \psi}{r \partial \theta} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0 \text{ sobre a superfície da esfera como resulta do parágrafo I. 8 e de (37).}$$

$$ii) \quad \psi \rightarrow \frac{1}{2} Ur^2 \sin^2 \theta \text{ para pontos infinitamente afastados da esfera como resulta imediatamente de (36).}$$

Pela condição *i*) tem-se imediatamente

$$A = \frac{1}{4} U a^5$$

$$B = -\frac{3}{4} U$$

vindo finalmente

$$(44) \quad \psi = \frac{1}{2} U \left(r^2 - \frac{3}{2} ar + \frac{1}{2} \frac{a^5}{r} \right) \sin^2 \theta.$$

Escrevendo a função ψ na forma (separação das variáveis)

$$(42) \quad \psi = f(r) \cdot g(\theta)$$

resulta imediatamente da condição *ii*)

$$(43) \quad \psi = f \sin^2 \theta$$

valor que substituído em (40) dá sucessivamente:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\left[\left(\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - \frac{2f(r)}{r^2} \right) \sin^2 \theta \right] = 0$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \right) \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \right) f(r) = 0$$

equação linear e homogênea de 4.^a ordem que admite Ar^n como solução desde que n satisfaça a equação

$$[(n-2)(n-3)-2][n(n-1)-2]=0$$

cujas soluções são $n = -1, 1, 2$ e 4 . Portanto

$$f(r) = \frac{A}{r} + Br + Cr^2 + Dr^4$$

Pela condição *ii*) tem de ser $c = \frac{1}{2} U, D = 0$

4. Determinação da velocidade.

Da função de corrente (44) vem atendendo a (37)

$$(45) \quad \begin{cases} v_r = \frac{U}{r^2} \left(r^2 - \frac{3}{2} ar + \frac{1}{2} \frac{a^5}{r} \right) \cos \theta \\ v_\theta = -\frac{1}{2} \frac{U}{r} \sin \theta \left(2r - \frac{3}{2} a - \frac{1}{2} \frac{a^5}{r^2} \right) \end{cases}$$

As componentes da velocidade em coordenadas cartesianas são dadas, como se vê imediatamente, por:

$$(46) \quad \begin{cases} u = v_r \cos \theta - v_\theta \sin \theta \\ v = (v_r \sin \theta + v_\theta \cos \theta) \cos \psi \\ w = (v_r \sin \theta + v_\theta \cos \theta) \sin \psi \end{cases}$$

onde

$$(47) \quad \begin{cases} \cos \theta = \frac{x}{r} \\ \cos \psi = \frac{y}{r \sin \theta} \\ \sin \psi = \frac{z}{r \sin \theta} \end{cases}$$

Substituindo (45) e (47) em (46) resulta

$$(48) \begin{cases} u = U \left[\frac{3}{4} a \frac{x^2}{r^3} \left(\frac{a^2}{r^2} - 1 \right) + \right. \\ \left. + 1 - \frac{1}{4} \frac{a}{r} \left(3 + \frac{a^2}{r^2} \right) \right] \\ v = U \frac{3}{4} \frac{a x y}{r^3} \left(\frac{a^2}{r^2} - 1 \right) \\ w = U \frac{3}{4} \frac{a x z}{r^3} \left(\frac{a^2}{r^2} - 1 \right) \end{cases}$$

5. Determinação da pressão.

A pressão satisfaz as seguintes equações

$$(49, a) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

$$(49, b) \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)$$

$$(49, c) \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right)$$

$$(49, d) \quad \nabla^2 p = 0$$

e a sua determinação é simples conhecido o campo de velocidades. Na verdade, as segundas derivadas de w vêm:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{3}{4} U a \left\{ \frac{-15 a^2 x r^2 + 35 a^2 x^3 z + 9 x z r^4 - 15 x^3 z r^2}{r^9} \right\}$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = -\frac{3}{5} U a x z \left\{ \frac{-3 r^4 + 15 y^2 r^2 + 5 a^2 r^2 - 35 a^2 y^2}{r^9} \right\}$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{3}{4} U a \left\{ \frac{-15 a^2 x z r^2 + 35 a^2 z^3 x + 9 x z r^4 - 15 x z^3 r^2}{r^9} \right\}$$

cujos valores substituídos em (49 c) dão

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{9}{2} U a \frac{x z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}}$$

Integrando temos

$$p = -3/2 U a \frac{x}{r^3} + g(x, y).$$

Quando $r \rightarrow \infty$, $p \rightarrow p_\infty$ e portanto

$$p = p_\infty - 3/2 U a \frac{x}{r^3} + g_1(x, y)$$

com $g_1(x, y) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$; de notar que $g_1(x, y)$ tem de satisfazer a equação de Laplace. Como a pressão tem simetria axial a função $g_1(x, y)$ é necessariamente independente de y e portanto apenas função de x , isto é, $g_1(x, y) = g_2(x)$. Como $g_2(x)$ há-de satisfazer a equação de Laplace é $\frac{\partial^2 g_2}{\partial x^2} = 0$ e portanto

$$g_2 = K_1 x + K_2.$$

Como por outro lado $g_2(x) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$ é $K_1 = K_2 = 0$ e temos finalmente

$$(51) \quad p = p_\infty - 3/2 U a \frac{x}{r^3}.$$

As equações (48) e (51) determinam portanto a velocidade e a pressão em qualquer ponto de coordenadas x, y, z .

6 - Força que actua sobre a esfera.

A força resultante que se exerce sobre a esfera é devida ao esforço normal e ao esforço cortante; visto haver simetria axial a sua direcção é a do eixo de xx .

i) Força devida ao esforço normal (resistência de forma).

Atendendo a que no caso presente $\text{div } V = 0$, o esforço normal é, segundo (22) e (23) dado por

$$\sigma_x = -p + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Para o sistema de coordenadas utilizado temos, atendendo a que v_r corresponde a u

e dr corresponde a dx

$$\sigma_r = -p + 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r}$$

Sobre a esfera, isto é, para $r = 0$
 $\frac{\partial v_r}{\partial r} = 0$ e então

$$(52) \quad (\sigma_r)_{r=a} = -p$$

onde p é dada pela fórmula (51).

A força de resistência devida ao esforço normal é portanto

$$(53) \quad R_p = -2\pi a^2 \int_0^\pi p \cos \theta \sin \theta d\theta = \\ = 2\pi a \mu U.$$

ii) *Força devida ao esforço cortante (resistência de atrito superficial).*

O esforço cortante

$$\tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

definido por (23) vem para o sistema de coordenadas utilizado, atendendo a que $r d\theta$ corresponde a dy e dr corresponde a dx

$$\tau_{r\theta} = \mu \left(\frac{\partial v_r}{r \partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right).$$

Calculemos agora $\frac{\partial v_r}{r \partial \theta}$ e $\frac{\partial v_\theta}{\partial r}$; as fórmulas (45) dão:

$$\frac{\partial v_r}{r \partial \theta} = -\frac{U}{r} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{a}{r} + \frac{1}{2} \frac{a^3}{r^3} \right) \sin \theta$$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial r} = -\frac{3}{4} \frac{aU}{r^2} \sin \theta \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right)$$

cujos valores sobre a esfera são:

$$\left(\frac{\partial v_r}{r \partial \theta} \right)_{r=a} = 0$$

$$\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)_{r=a} = -\frac{3}{2} \frac{U}{a} \sin \theta$$

e portanto

$$(54) \quad \tau_{r\theta} = -\frac{3}{2} \frac{U}{a} \mu \sin \theta$$

e a força resultante que actua sobre a esfera devido ao espaço cortante é

$$(55) \quad R_\tau = -2\pi a^2 \int_0^\pi \tau_{r\theta} \sin^2 \theta d\theta$$

Substituindo (54) em (55) e integrando resulta

$$(56) \quad R_\tau = 4\pi \mu U$$

A força total de resistência que se exerce sobre a esfera é pois

$$(57) \quad R = 6\pi a \mu U$$

como resulta imediatamente de (53) e (56). A fórmula (57) é conhecida por fórmula de Stokes. É conveniente notar que dois terços da força a que fica sujeita a esfera é devida ao esforço cortante; um terço dessa força é devida ao esforço normal.

Como sabemos a força de resistência R pode escrever-se na forma

$$(58) \quad R = \frac{1}{2} \rho U^2 S C_R$$

onde S é uma área (da esfera) que tomamos para referência. De (57) e (58) resulta tomando para área S a superfície frontal da esfera, isto é, $S = \pi a^2$

$$(59) \quad C_R = \frac{12\mu}{\rho U a} = \frac{24}{R_e}$$

onde o número de Reynolds R_e é dado por $\frac{\rho U d}{\mu}$ (d , diâmetro da esfera).

Determinou-se experimentalmente que a fórmula de Stokes é válida para números de Reynolds até próximos da unidade, isto é, $\frac{\rho U d}{\mu} \approx 1$. Para números de Reynolds superiores a 1 tem lugar a *separação* da corrente

na parte da esfera a jusante da corrente com a formação duma «esteira vorticiosa» não permanente; quando o número de Reynolds atinge valores ainda mais elevados a corrente

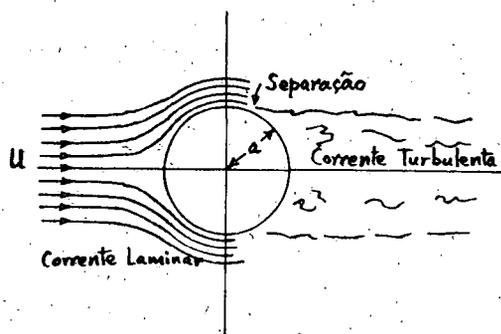


Fig. 5

na esteira torna-se turbulenta, não sendo possível calcular a resistência a partir das equações de Navier-Stokes sendo necessário determiná-la experimentalmente. A natureza

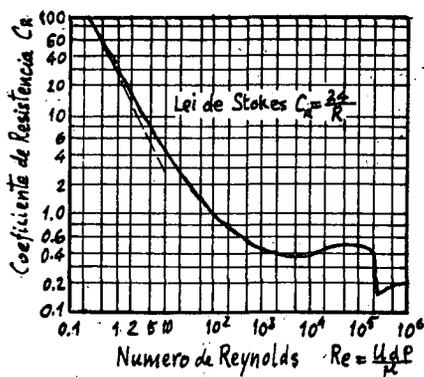


Fig. 6

da corrente está indicada esquematicamente na figura e a variação do coeficiente de resistência com o número de Reynolds mostra-se no gráfico junto.

7 — Conclusões.

Das equações de Navier-Stokes obtiveram-se as equações dos movimentos lentos das quais se fez uma aplicação ao problema de Stokes determinando a velocidade e a pressão em qualquer ponto do fluido. A força exercida sobre a esfera, $R = 6\pi a\mu U$, válida para números de Reynolds até próximos da unidade consta de duas partes: uma devida aos esforços normais de valor $2\pi a\mu U$ chamada *resistência de forma* (em inglês, *form drag*), outra devida aos esforços cortantes de valor $4\pi a\mu U$ chamada *resistência de atrito superficial* (em inglês, *surface friction drag*).

A medida que aumenta o número de Reynolds deixa de ser válida a fórmula de Stokes; apresenta-se graficamente a variação de C_R com o número de Reynolds.

Em números futuros da Gazeta de Física apresentaremos outras aplicações das equações de Navier-Stokes, particularmente aquelas em que as forças de inércia são maiores que as forças de viscosidade. Destas aplicações fazem parte os importantes problemas da camada limite cujo conceito é devido a Prandtl.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HERMANN SCHLICHTING, *Boundary Layer Theory*.
- [2] HORACE LAMB, *Hydrodynamics*.
- [3] LANDAU e LIFSHITZ, *Fluid Mechanics*.
- [4] SOMMERFELD, *Mechanics of Deformable Bodies*.
- [5] JOOS, *Theoretical Physics*.
- [6] GOLDSTEIN, *Modern Developments in Fluid Dynamics*.

As ideias que a «Gazeta de Física» defende e propaga tornam a sua expansão do maior interesse para todos os seus leitores. Tragam-nos pois novos assinantes.

A «Gazeta de Física» vive pela Ciência e para a Ciência.

Alguns aspectos das titulações potenciométricas de tióis com electrodo de mercúrio-tiol

por R. E. PINTO^{⊕⊙}

Introdução

Nas titulações potenciométricas o final da reacção entre o titulante e o composto a dosear é determinado pelo ponto de inflexão da curva de titulação (1), a qual é uma curva que descreve o potencial (relativamente a um electrodo padrão) após cada adição de um determinado volume do titulante. A reacção que está na base do doseamento de tióis por este método é a que leva à formação de mercaptidos (de prata ou de mercúrio) pouco solúveis ou pelo menos de constante de dissociação muito pequena. Assim o titulante é o ião Ag^+ (prata) ou o ião Hg^{++} (mercúrio) e o electrodo é o respectivo metal.

Há cerca de dez anos Cecil (2) apresentou um electrodo de prata-tiol que mostra vantagens em relação ao electrodo de prata, visto haver reversibilidade em relação ao ião Ag^+ e ao ião RS^- (ião tiol). Um aspecto importante dessas vantagens é por exemplo o alargamento do domínio de pH em que a análise é possível. O mesmo autor construiu posteriormente (3) um electrodo de mercúrio-tiol aquecendo um filamento de ouro na chama semi-oxidante de um bico de Bunsen e mergulhando-o em mercúrio durante alguns segundos. Formou-se assim um electrodo de mercúrio que imerso numa solução de cisteína, para dar início à sua titulação, dá origem espontaneamente a um electrodo de mercúrio-tiol. A formação é observada pelo decréscimo de potencial até se atingir certa estabilidade.

⊕ 2.º Assistente da Secção de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

⊙ Bolsheiro da Fundação Calouste Gulbenkian na época em que a maior parte deste trabalho foi feito.

Parte experimental

Foi utilizada a aparelhagem experimental descrita ou mencionada por Cecil (2, 3, 4) com excepção do electrodo de mercúrio-tiol que foi ligeiramente modificado, passando a usar-se o filamento com uma extremidade esférica, obtida por fusão do fio de ouro, o que permitiu no caso das titulações da glutatona (1) curvas de melhor configuração para o seu doseamento. Foram também doseados vários outros tióis (cisteamina, cisteína, etc.). Essas curvas apresentam dois pontos de inflexão: um quando a razão molar de $Cl_2 Hg$ e de tiol é 1/2 e outro quando essa razão é igual à unidade (fig. 1). O primeiro corresponde ao mercaptido $(RS)_2 Hg$ e o segundo ao composto que Stricks e Kolthoff (5), no seu estudo polarográfico de compostos mercúricos da GSH , escrevem com a fórmula $(RS)_2 Hg_2$. O primeiro ponto de inflexão corresponde a um composto mais estável e por este motivo é o que se usa no doseamento dos tióis; assim o termo «ponto de inflexão» quererá sempre significar o primeiro ponto de inflexão, ou seja o ponto de equivalência.

As titulações de glutatona mostraram também que a inclinação da tangente no ponto de inflexão diminuía quando a quantidade de tiol a titular aumentava (fig. 2). Vão interpretar-se estes resultados através de uma expressão que relaciona a tangente no ponto de inflexão com a concentração da glutatona a titular.

(1) A glutatona (que representamos de futuro por GSH), é um tiol tripeptido constituído por ácido glutâmico, cisteína e glicina, ligados por esta ordem. É portanto o γ -glutamil-cisteinil-glicina. O mercaptido será designado também por $(GS)_2 Hg$.

Parte teórica

Os tióis simples e os mercaptidos provenientes destes tem constantes de dissociação bem definidas. Se existem na molécula funções (ácido carboxílico, amina, etc.), além da função tiol, a dissociação do grupo sulfidrilo ou do mercaptido depende do pH , por este determinar as espécies iónicas existentes (1). Na prática podem considerar-se três ou quatro constantes de dissociação, cada uma dentro de certo domínio de pH (5). Por outro lado se na molécula do mercaptano existe um grupo aminogénio não é possível saber qual das constantes de dissociação é a devida à função tiol ou à função amina. Uns autores escolhem para a função tiol o valor mais próximo do apresentado pelos tióis simples e outros autores inclinam-se, por razões experimentais, para o valor que aqueles atribuem à função amina (6, 7).

Para simplificar o estudo teórico da curva de titulação e da tangente no ponto de equivalência, vai-se abstrair dos factos apontados mas atender-se-á no final às limitações que daqui provem.

A formação do electrodo de mercúrio-tiol poderá ser interpretada atendendo às reacções que supomos darem-se na célula de titulação, que contém tiol e onde foi introduzido o electrodo de mercúrio.

i) O tiol está em equilíbrio com os seus iões, o que é descrito pela reacção:



cuja constante de dissociação é K_a .

(1) Usemos um tiol aminoácido (cisteína), para exemplificar. Nos casos limites teremos: a pH muito baixo a função amina está essencialmente na forma ($-NH_3^+$) e a função carboxilo na forma não dissociada ($-COOH$) e a pH alto a função amina está como ($-NH_2$) e o carboxilo apresenta alta percentagem de dissociação ($-COO^-$). Estas formas iónicas têm efeito de polarização sobre o grupo tiol ($-SH$) de modo que a constante de dissociação deste, num e noutro caso, é diferente.

ii) Como o electrodo de mercúrio está mergulhado nesta solução de tiol, os iões RS^- reagem com o electrodo. A reacção do electrodo é possivelmente

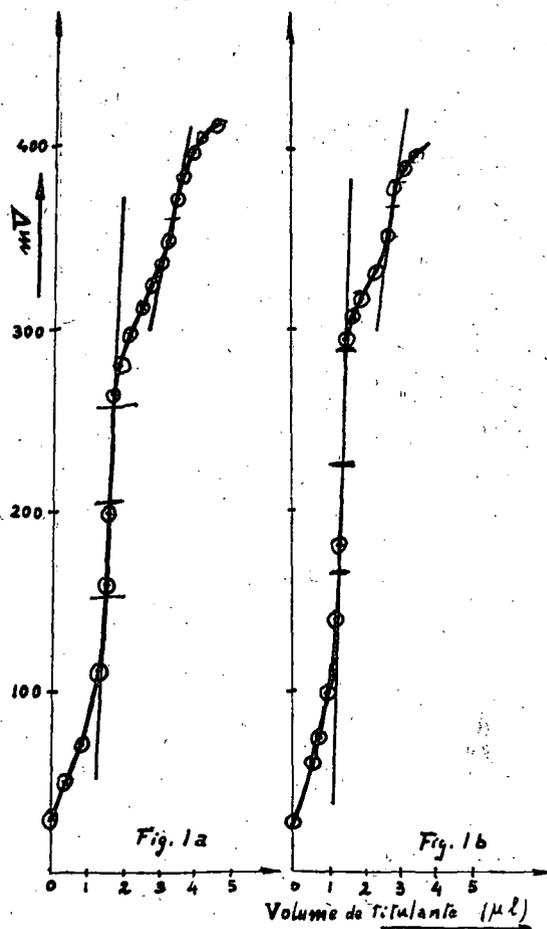
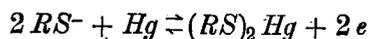


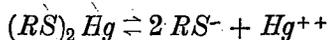
Fig. 1 — Representa a curva de titulação da cisteína $10^{-5} M$ (Fig. 1a) e da cisteína $8 \times 10^{-5} M$ (Fig. 1b). Titulante: $Cl_2 Hg$ $0,1 M$; pH 2,5; temperatura $20,5^\circ$.

cuja constante de equilíbrio (escrita em função das actividades) é:

$$K_1 = \frac{a_{(RS)_2 Hg}}{a_{RS}^2 \cdot a_{Hg}}$$

iii) O mercaptido que se dissolve fica em equilíbrio com os seus iões, o que se

descreve pela reacção :



cuja constante de dissociação é :

$$K_d = \frac{a_{RS^-}^2 \cdot a_{Hg^{++}}}{a_{(RS)_2 Hg}}$$

e que seria substituída pelo produto de solubilidade ($S' = a_{RS^-}^2 \cdot a_{Hg^{++}}$) se o mercaptido fosse pouco solúvel.

No seu conjunto as reacções *ii*) e *iii*) correspondem à reacção de dissolução do mercúrio.

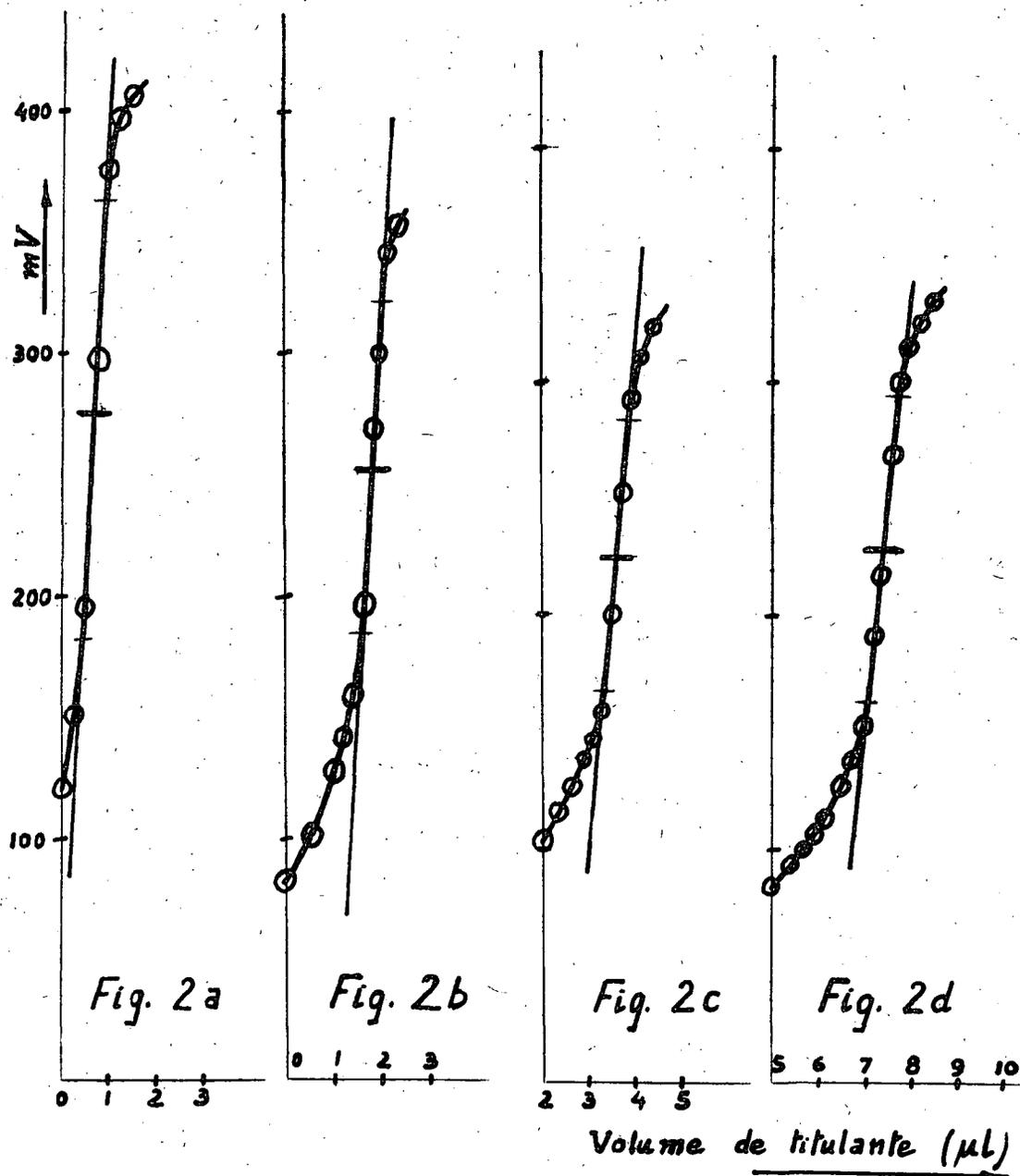
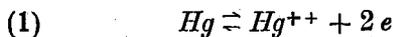


Fig. 2. Representa curvas de titulação da GSH de diferentes concentrações.

Titulante: $Cl_2 Hg$ 0,1 M; pH 2,5; temperatura 20,5°.

Fig. 2a: GSH $4,5 \times 10^{-5}$; Fig. 2b: GSH 10^{-4}

Fig. 2c: GSH 2×10^{-4} ; Fig. 2d: GSH $4,1 \times 10^{-4}$.



que se dá indirectamente pela reacção dos iões tiolato com o electrodo, associada à reacção de dissociação do mercaptido. O potencial do electrodo mercúrio-tiol deve assim poder expressar-se tanto em função da actividade de ião Hg^{++} como em função da actividade de ião RS^- .

A queda de potencial que se observa durante a formação do electrodo termina ao atingir-se o equilibrio químico. Após começar-se a titulação as reacções atrás mencionadas deslocam-se agora em sentido contrário ao da formação do electrodo de mercúrio-tiol. Existe contudo uma diferença grande entre a formação deste electrodo e a titulação, pois no primeiro caso o sistema está quimicamente isolado e no segundo há adição de iões Hg^{++} . Após o electrodo estar em equilibrio com a solução, o potencial do electrodo (8) é, atendendo a (1), representado em função da actividade de ião mercúrio livre por,

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg^{++}}.$$

Usando concentrações em vez de actividades, visto serem aquelas suficientemente pequenas para se poder utilizar esta substituição, vem:

$$(3) \quad E = E_0 + \frac{RT}{2F} [\ln Hg^{++}]$$

que descreve a curva de titulação desde que se conheça a concentração do ião mercúrio livre (no vaso de titulação), correspondente ao volume v de titulante adicionado, de concentração c .

A concentração, no vaso de titulação, de $Cl_2 Hg$ (titulante) usado em qualquer instante da titulação (se abstrairmos a reacção) será:

$$[Hg^{++}]_u = c \cdot \frac{v}{v+V}$$

em que V é volume do tiol a titular. Como v é muito pequeno em relação a V pode considerar-se:

$$(4) \quad [Hg^{++}]_u = \frac{c \cdot v}{V}.$$

Ora o $Cl_2 Hg$ reagiu e portanto essa concentração expressa a soma das concentrações do mercaptido formado e do ião livre

$$(5) \quad [Hg^{++}]_u = [(RS)_2 Hg] + [Hg^{++}].$$

Usando concentrações a constante de dissociação do tiol é:

$$(6) \quad K = \frac{[RS^-] \cdot [H^+]}{[RSH]}$$

e a constante de dissociação do mercaptido:

$$(7) \quad K' = \frac{[RS^-]^2 [Hg^{++}]}{[(RS)_2 Hg]}$$

A concentração total do mercaptano que existe inicialmente é:

$$(8) \quad C_i = [RSH]_i + [RS^-]_i$$

A concentração do tiol (que não está sob a forma de mercaptido) existente em cada instante, após o inicio da titulação é:

$$(9) \quad C = [RSH] + [RS^-]$$

e atendendo a (5) tem-se:

$$(10) \quad C_i = C + 2 [(RS)_2 Hg].$$

De (6) e (9) vem:

$$(11) \quad [RS^-] = \frac{C \cdot K}{K + [H^+]}$$

De (7) e (11) vem:

$$(12) \quad K' \cdot [(RS)_2 Hg] = \\ = C^2 \cdot \frac{K^2}{(K + [H^+])^2} \cdot [Hg^{++}].$$

De (10) e (12) obtém-se a equação do 3.º grau completa:

$$(13) \quad 4 K^2 [Hg^{++}]^3 + 4 K^2 (C_i - 2 [Hg^{++}]_u) \cdot [Hg^{++}]^2 + K^2 \{ C_i^2 + 4 [Hg^{++}]_u^2 - 4 C_i [Hg^{++}]_u + K' (K + [H^+])^2 [Hg^{++}] - [Hg^{++}]_u \cdot K' \cdot (K + [H^+])^2 \} = 0.$$

Esta equação associada a (4) dá a concentração do ião Hg^{++} livre, em qualquer instante da titulação, em função da concentração do mercaptano a titular e do volume do Cl_2 Hg gasto.

O conjunto das expressões (13), (4) e (3) descreve a própria titulação.

A experiência mostrou que a tangente no ponto de equivalência (ponto de inflexão) é função de C_i . Interessa portanto calcular a derivada do potencial em relação ao volume v gasto até ao instante t , da titulação, e determinar o seu valor no ponto de inflexão. De (3), (4) e (5) vem:

$$(14) \quad \frac{dE}{dv} = \frac{dE}{d[Hg^{++}]} \cdot \frac{d[Hg^{++}]}{d[Hg^{++}]_u} \cdot \frac{d[Hg^{++}]_u}{dv} = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{[Hg^{++}]} \cdot \frac{d[Hg^{++}]}{d[Hg^{++}]_u} \cdot \frac{c}{V}.$$

A derivada da concentração de ião mercúrio livre em ordem à concentração de ião mercúrio usado, no ponto de equivalência, pode determinar-se derivando a equação (13) como função implícita e atendendo às condições no ponto de equivalência onde é necessariamente:

$$(15) \quad (C_i)_{p. e.} = (2 [Hg^{++}]_u)_{p. e.}$$

A efectuação dos cálculos mostrou que:

$$(16) \quad \left(\frac{d[Hg^{++}]}{d[Hg^{++}]_u} \right)_{p. e.} = \frac{8 K^2 [Hg^{++}]_{p. e.}^2 + K' (K + [H^+])^2}{12 K^2 [Hg^{++}]_{p. e.}^2 + K^2 K' (K + [H^+])^2} = \frac{2}{3}$$

que é praticamente constante e igual a $\frac{2}{3}$,

por ser K' sempre muito pequeno mesmo em relação a K^2 (5).

Para se determinar o valor de $\left(\frac{dE}{dv} \right)_{p. e.}$ é necessário ainda determinar a concentração do ião mercúrio livre no ponto final da titulação (ponto de equivalência) o que vai fazer-se em seguida. De (13), atendendo a (15) vem:

$$(17) \quad [Hg^{++}]^3 + \frac{K' (K + [H^+])^2}{4} [Hg^{++}] - \frac{C_i K' (K + [H^+])^2}{8 K^2} = 0$$

que é uma equação cúbica reduzida da forma:

$$z^3 + pz + q = 0.$$

Como $p < 0$ o discriminante é positivo e existe uma solução real (o que teria de acontecer por razões de ordem física); resolvendo a equação pela fórmula de Tartaglia (9) tem-se:

$$(18) \quad [Hg^{++}]_{p. e.} = - \left(\frac{q}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left\{ \left[1 - \left(1 - \frac{32 \cdot K^6}{27 \cdot C_i^3} \cdot q \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} + \left[1 + \left(1 - \frac{32 \cdot K^6}{27 \cdot C_i^3} \cdot q \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \right\}$$

substituindo q pelo seu valor e chamando A ao que existe dentro da chaveta, vem:

$$(19) \quad (Hg^{++})_{p. e.} = \left(\frac{C_i K' (K + [H^+])^2}{16 K^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot A$$

que dá a concentração do ião mercúrio no ponto de equivalência. É evidente, por razões de ordem física, que A tem de ser positivo; vamos apenas mostrar que terá de ser inferior $A < \sqrt[3]{2}$, e praticamente igual a este valor.

A titulação termina quando a quantidade do ião mercúrio gasto é igual a metade da quantidade de tiol inicial, o que está expresso em (15), que associado a (5) e (10) dá:

$$[(RS)_2 Hg] + [Hg^{++}] = \frac{1}{2} (C + 2[(RS)_2 Hg])$$

logo, no ponto final da titulação é:

$$(20) \quad \frac{1}{2} (C)_{p. e.} = [Hg^{++}]_{p. e.}$$

que substituído em (12) dá:

$$(21) \quad [Hg^{++}]_{p. e.} = \left(\frac{K' \cdot [(RS)_2 Hg]_{p. e.} \cdot (K + [H^+])^2}{4 K^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Comparando esta expressão com (19) tem-se:

$$(22) \quad \frac{C_i}{16} \cdot A^3 = \frac{[(RS)_2 Hg]_{p. e.}}{4}$$

e como $\frac{C_i}{2}$ é maior do que a concentração do mercaptido no ponto de equivalência tem-se $A < \sqrt[3]{2}$. Só têm interesse analítico os tióis em que, no ponto de equivalência, é $C_i \approx 2 [(RS)_2 Hg]$ e portanto quando K' é muito pequeno. Logo tanto de (17), (18) ou de (22) se conclui que deverá ser $A \approx \sqrt[3]{2}$. Logo, aproximadamente:

$$(23) \quad [Hg^{++}]_{p. e.} = \left(\frac{C_i K' \cdot (K + [H^+])^2}{8 K^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

No caso de tióis dando mercaptidos mercúricos pouco solúveis, dever-se-ia usar o produto de solubilidade em vez da constante de dissociação K' , e viria

$$(24) \quad S = [RS^-]^2 \cdot [Hg^{++}]$$

o qual associado a (11) e atendendo a (20) dá

$$(25) \quad [Hg^{++}]_{p. e.} = \left(\frac{S}{4} \cdot \frac{(K + [H^+])^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

o que mostra ser a concentração do ião mercúrio livre, no ponto de equivalência, independente da concentração do tiol a dosar.

Possivelmente este valor de Hg^{++} necessita ser rectificado, pois da interacção do ião Hg^{++} com o mercúrio metálico provirá ião mercurioso. Como não sabemos a constante de equilíbrio K_1 entre as duas formas iónicas, que é provavelmente diferente da que se conhece quando o electrodo é de mercúrio e não de mercúrio-tiol (10) abstraímos-nos desta reacção.

Está-se agora em condições de escrever a derivada do potencial no ponto de equivalência em ordem ao volume de titulante adicionado. De (14), (16) e (23) vem:

$$(26) \quad \left(\frac{dE}{2v} \right)_{p. e.} = \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \frac{c}{V} \cdot \frac{1}{[Hg^{++}]^{1/3}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \frac{c}{V} \cdot \left(\frac{8 \cdot K^2}{C_i K' (K + [H^+])^2} \right)^{1/3}$$

Se o mercaptido for «insolúvel», será:

$$(27) \quad \left(\frac{dE}{dv} \right)_{p. e.} = \left(\frac{4 \cdot K^2}{S (K + [H^+])^2} \right)^{1/3}$$

Se considerarmos tióis de mercaptidos «solúveis», teremos que:

$$(28) \quad \left(\frac{dE}{dv} \right)_{p. e.} = f(C_i^{-1/3})$$

e no caso de tióis de mercaptidos pouco «solúveis» a tangente no ponto de equivalência da curva de titulação seria independente da concentração de tiol a titular. Conclui-se portanto que $(GS)_2 Hg$ deve ser solúvel nas condições da experiência.

A expressão (26) mostra que para um determinado tiol e certo pH é:

$$(29) \quad C_i^{1/3} \cdot \left(\frac{dE}{dv} \right)_{p. e.} = c^{te.}$$

Efectuando o cálculo, a partir das curvas da figura 2, vê-se que esta relação é verificada experimentalmente.

Chamando $\left(\frac{\Delta E}{\Delta v} \right)_{p. e.}$ ao valor experi-

mental da tangente, tem-se no caso estudado:

$$(30) C_i^{1/5} \cdot \left(\frac{\Delta E}{\Delta v} \right)_{p.e.} = 1,42 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^2.$$

Discussão

As expressões (26) e (27) tem apenas generalidade no caso dos tióis simples pois no caso de tióis com outras funções, tanto K como K' , ou S , tem determinados valores conforme o pH , portanto para um mesmo mercaptano haverá uma expressão correspondente a (26) e (27) para cada pH .

Por outro lado a equação (26) só foi verificada experimentalmente como função da concentração de tiol a dosear e não como função de pH , de K e K' (ou K e S), visto o nosso objectivo ser a interpretação da experiência, ou seja determinar $\left(\frac{dE}{dv} \right)_{p.e.}$

em função de C_i . Impõe-se contudo esta verificação como objecto de estudo futuro.

As equações (26) e (27) sugerem que a sua utilização para os tióis simples permitiria obter os valores de K e K' (ou K e S). O valor K é da ordem de 10^{-10} e portanto é desprezável em face da concentração hidrogeniônica; assim poder-se-ia obter a razão K'/K^2 (ou S/K^2) em meio ácido. Trabalhando em meio suficientemente básico, para se poder desprezar a concentração hidrogeniônica $[H^+]$ perante K , obter-se-ia K' . Quer dizer, as titulações potenciométricas de um tiol simples com electrodo de mercúrio-tiol permitiriam determinar as constantes de dissociação do tiol e do mercaptido (ou a constante de dissociação do mercaptano e o produto de solubilidade do mercaptido). Infelizmente o electrodo, tal como o usamos actualmente, tem um comportamento pobre em meio básico e portanto, de momento, o que se sugere acima não tem viabilidade, mas é razão forte para se tentar o aperfeiçoamento do electrodo.

Os tióis com outras funções ainda apresentam a dificuldade dos valores de K e K'

(ou de K e S) serem diferentes em meio ácido e básico. Contudo se for possível modificar o electrodo de maneira a dar, em meio básico, curvas potenciométricas de boa configuração, será talvez possível ter uma ideia da ordem de grandeza de K' e K abstraindo o pH do meio, e conhecer o valor de K' em meio básico.

Summary

The experimental observation shows that the sharpness of the potentiometric titration curves of glutathione decreases when the thiol concentration increases. The theoretical interpretation of this fact has been made. Limitations and possibilities of the result obtained have been discussed.

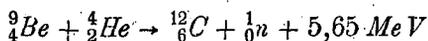
Agradecimento: O autor agradece à Fundação Calouste Gulbenkian a bolsa que lhe foi concedida de Outubro de 1961 a Outubro de 1962.

BIBLIOGRAFIA

1. Vogel, A. I., *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 93-94. Editado por Longmans, 2.ª edição (1960)
2. Cecil, R. e McPhee, J. R., (1955) *Biochem. J.*, 50, 234.
3. Cecil, R. (1955) *Biochim. et Bioph. Acta*, 18, 155.
4. Cecil, R. (1950) *Biochem. J.*, 47, 572.
5. Stricks, W. e Kolthoff, M. (1953) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5673.
6. Calvin, M. (1954) em «*Glutathione: A Symposium*» pg. 9. Editado por Colowick, S. e al., Academic Press Inc., New York.
7. Pirie, N. W. (1959) em «*Glutathione*» (*Biochem. Soc. Symposia*, n.º 17), pg. 26-27.
8. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, pg. 473-483. Editado por Longmans, Green and Co, 2.ª edição (1956).
9. Vicente Gonçalves, J., *Curso de Algebra Superior*, 2.º volume, pg. 79 (1950).
10. Schwarzenbach, G. e Anderegg, G. (1954) *Helv. Chim. Acta*, 37, 1289.

Uma fonte de neutrões simples e compacta

As fontes de neutrões usuais utilizam reacções nucleares, como por exemplo:



Esta reacção pode ser obtida juntando ao berílio uma preparação radioactiva emissora de partículas α , por exemplo rádio ou polónio. As fontes de neutrões assim constituídas apresentam no entanto alguns inconvenientes entre os quais citaremos os seguintes: complexidade do espectro de neutrões emitidos; fundo de radiação gama importante; impossibilidade de controlar o fluxo de neutrões; necessidade de blindagens complicadas; preço muito elevado para fluxos de neutrões superiores a 10^7 neutrões por segundo.

Os reactores nucleares constituem fontes de neutrões de fluxo muito elevado, insubstituíveis para certo tipo de aplicações. A complexidade e o custo destas instalações não permitem a sua construção em grande número e tornam portanto o seu acesso difícil.

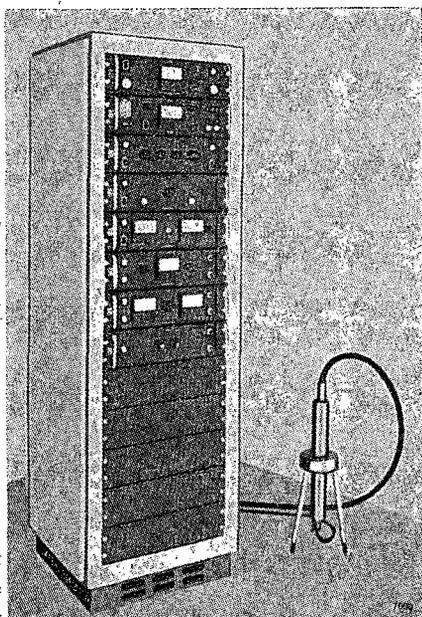


Fig. 1

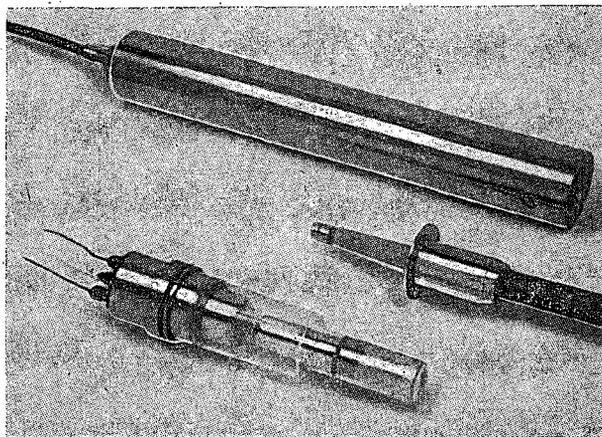


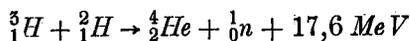
Fig. 2

A fonte de neutrões que se mostra na fig. 1, constitui uma aparelhagem compacta de manejo simples, que pode ser utilizada em qualquer laboratório. O órgão fundamental deste equipamento é o tubo de neutrões (fig. 2) contendo uma mistura de deutério e trítio e em que estão incorporados: a fonte de iões, o andar acelerador e o anti-cátodo. Um corte deste tubo está representado na fig. 3. A fonte de iões é do tipo Penning, trabalhando com uma tensão contínua de 2 a 3 kV. Os electrões seguem trajectórias helicoidais sob a acção do campo magnético produzido pelo imã permanente M . O choque destes electrões com as moléculas H_2 e D_2 produz iões H_2^+ e D_2^+ que vão ser acelerados pela alta tensão aplicada no andar acelerador. O valor máximo desta alta tensão é de 125 kV.

O anti-cátodo I (fig. 3) é constituído por um suporte de prata sobre o qual se depositou uma camada de titânio. O bombardeamento deste anti-cátodo com iões de deutério e trítio conduz à fixação destes iões no anti-cátodo que é assim do tipo auto-regenerativo.

A reacção nuclear fundamental utilizada

nesta fonte de neutrões resulta do bombardeamento do trítio existente no anti-cátodo pelos deuterões acelerados



A energia média dos neutrões produzidos é de 14 MeV.

Para uma tensão de aceleração de 125 kV e uma corrente iónica de 100 micro-ampere o fluxo de neutrões é de 10^8 neutrões por segundo.

Equipamento electrónico.

O equipamento electrónico representado na fig. 1, compreende o gerador de alta tensão e respectivos órgãos de comando, uma fonte de tensão contínua variável para alimentação da fonte de íons, os órgãos de comando e controle da pressão no interior do tubo de neutrões e um gerador de impulsos para modulação do fluxo de neutrões. Eventualmente pode incorporar-se no mesmo painel a aparelhagem destinada à medida do fluxo de neutrões.

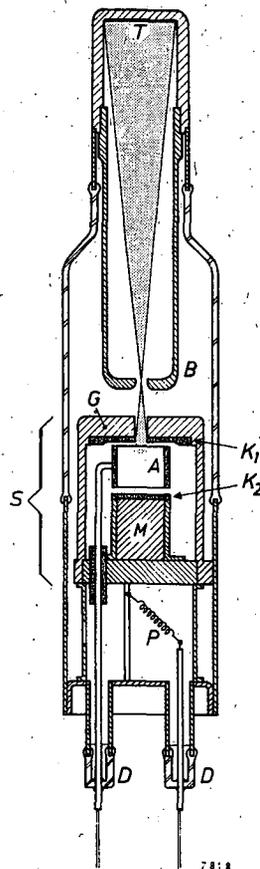


Fig. 3 →

Noticiário

Curso de actualização para professores do ensino secundário

A partir do próximo mês de Janeiro vai realizar-se, na Faculdade de Ciências de Lisboa e no Instituto Superior Técnico, um curso de actualização para professores do ensino secundário, organizado pela Sociedade Portuguesa de Química e Física. Este curso será constituído por lições sobre alguns dos temas de Física e de Química que estão na base do desenvolvimento da Ciência actual.

As lições serão distribuídas como a seguir se indica:

Física Quântica, pelo Prof. José Sarmiento (15 e 22 de Janeiro);

Radioactividade, pelos Doutores J. Gomes

Ferreira e F. Bragança Gil (29 de Janeiro e 5, 12 e 19 de Fevereiro);

Ligação Química, pelos Prof. Alberto Ralha e Eng. J. Fraústo da Silva (26 de Fevereiro, 4 e 11 de Março e 8 e 15 de Abril);

Electrónica, pelo pessoal científico do Centro de Estudos de Electrónica da Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura, sob a orientação do Prof. Abreu Faro (22 e 29 de Abril e 6 e 13 de Maio);

Bioquímica, pelo Prof. Kurt Jacobsohn (20 e 27 de Maio).

Boletim bibliográfico

Periódicos existentes na biblioteca de *Portugaliae Physica*(*)

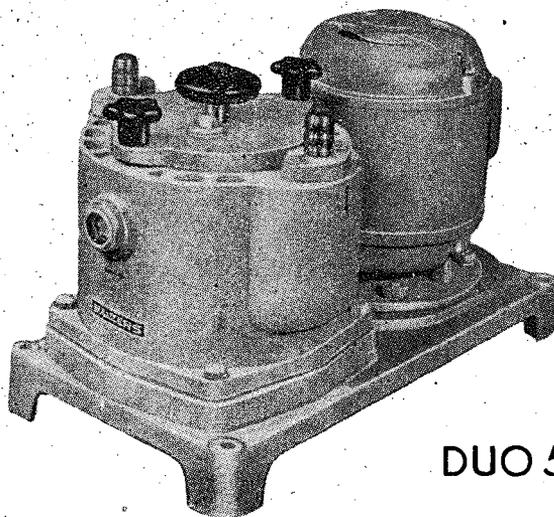
- *Buletinul Institutului Politehnic* — Rominã (1958 a 1962, inc.).
- *Bulletin Astronomique* — Paris (1947 a 1959, comp.; 1960, inc.).
- *Bulletin de la Classe des Sciences (Académie royale de Belgique)* — Bruxelles (1944 a 1953, comp.; 1954, inc.; 1955, comp.; 1956, inc.; 1957 a 1962, comp.; 1963, em public.).
- *Bulletin and foundry abstracts of the british cast iron research association* — Birmingham (1946/47, inc.; 1947/49, comp.; 1950, inc.).
- *Bulletin de l'Institut et Observatoire de Physique du Globe du Puy-de-Dôme* — Clermont-Ferrant (1942, comp.; 1963, inc.).
- *Bulletin of Seismographic Stations* — California (1942 a 1946, comp.; 1948, inc.; 1949 a 1955, comp.; 1956, inc.).
- *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège* — Liège (1946, inc.; 1947 a 1960, comp.; 1961, inc.; 1962 e 1963, comp.; 1964, em public.).
- *Bulletin de la Société Scientifique de Bretagne* — Rennes (1940, inc.; 1941 a 1959, comp.; 1960, inc.).
- *Canadian Journal of Research* — (1947 a 1951, comp.; 1953 e 1954, inc.; 1955 a 1961, comp.; 1962, inc.; 1963, comp.; 1964, em public.).
- *Canadian Journal of Research* (Section B — Chemical Sciences) — Ottawa (1943 e 1944, inc.; 1945 a 1950, comp.; 1951, inc.; 1952 a 1955, comp.; 1956, inc.; 1957 e 1958, comp.; 1959, inc.).
- *Canadian Journal of Research* — (Section C — Botanical Sciences) — Ottawa (1944 e 1945, inc.).
- *Canadian Journal of Research* (Section D — Zoological Sciences) — Ottawa (1944 e 1945, inc.).
- *Canadian Journal of Research* (Section E — Medical Sciences) — Ottawa (1944 e 1945, inc.).
- *Canadian Journal of Research* (Section F — Technology) — Ottawa (1944 e 1945, inc.; 1950 e 1951, inc.).
- *Chemical Abstracts* — Ohio (1936, inc.; 1943, inc.; 1944 a 1951, comp.).
- *Commentationes Physico-Mathematicae* — (1950 a 1956, comp.; 1957 a 1963, inc.; 1964, em public.).
- *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara* — Istambul (1948 a 1950, comp.).
- *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara (Série A)* — Istambul (1952, comp.; 1953, inc.; 1954, comp.; 1955 a 1959, inc.; 1961, comp.; 1962, inc.).
- *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara (Série B)* — Istambul (1952), comp.; 1953 a 1960, inc.; 1961, comp.; 1962, inc.).
- *Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden* — Leiden (1938 a 1964, comp.).
- *Compte Rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève* — Genève (1944 a 1947, comp.).
- *Economic Proceedings of the Royal Dublin Society* — Dublin (1946 a 1951, inc.).
- *Electrical Times* — (comp.).
- *Electrical Review* — (comp.).
- *English Electric Journal* — Stafford (1943 a 1952, inc.; 1953/54, comp.; 1956 a 1962, inc.; 1963, comp.; 1964, em public.).
- *ENS Physique* — Paris (1949, inc.; 1950 e 1951, comp.; 1952 a 1955, inc.).
- *Forhandlingar Kungl. Fysiografiska Sällskapet* — Lund (1944 a 1950, 1952 a 1954, comp.; 1955, inc.; 1956 a 1959, comp.).
- *Gazeta de Física* — Lisboa (compl.).
- *Gazeta de Matemática* — Lisboa (comp.).
- *Glasnik Matematska-Fizicki Astronomski* — Zagreb (1951, inc.; 1952 a 1961, comp.).
- *Helvetica Physica Acta* — (1944 a 1946, comp.; 1947, inc.).
- *Investigation y Progreso* — Madrid (1942, inc.; 1943 e 1944, comp.; 1945, inc.).
- *Intermédiaire des Recherches Mathématiques* — Paris (1945 a 1948, comp.; 1949, inc.).
- *Istambul Universiteri Fen* (Serie A — Matematik, Fizik, Kinje) — Istambul (1943, comp.; 1944, inc.; 1945 a 1953, comp.; 1954, inc.; 1955 a 1957, comp.; 1958 a 1963, inc.).
- *Istambul Universiteri Fen* — Serie B — Sciences Naturelles (1943 e 1944, inc.; 1945 a 1948, comp.).
- *Journal of the Franklin Institute* — Philadelphia (1944 a 1953, comp.; 1954, inc.).
- *Journal of Mathematics and Physics* — Massachusetts (1944 a 1959, comp.; 1960, inc.).
- *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* — (1943 a 1959, comp.; 1960, inc.; 1961 a 1963, comp.; 1964, em public.).
- *Journal of Research of the National Bureau of Standards* — Washington (1943 a 1957, comp.; 1958, inc.; 1959, comp.).

(*) Continuação do vol. IV, fasc. 5, pág. 159.

BALZERS

A BOMBA DE VÁCUO MAIS
APROPRIADA A TRABALHOS
DE CONTAMINAÇÃO

DESMONTAGEM, LIMPEZA
E MONTAGEM EM 30 MINU-
TOS SEM FERRAMENTAS



DUO 5

DOIS ANDARES
VÁCUO MÁXIMO: 8×10^{-3} mm Hg

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO, L.^{DA}

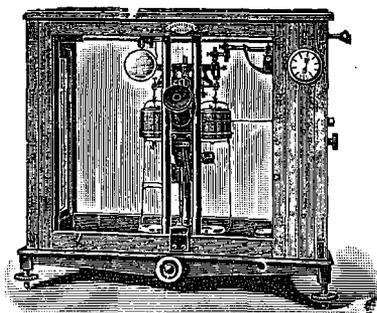
RUA PEDRO NUNES, 47 — TELEF. 73 34 36 — LISBOA

PIMENTEL & CASQUILHO, L.^{DA}

INSTRUMENTOS DE PRECISÃO

BALANÇAS DE PRECISÃO E ANALÍTICAS,
CAIXAS DE PESOS, LUPAS, TERMÓMETROS,
DENSÍMETROS, CONTA-SEGUNDOS

**MATERIAL DE VIDRO,
PORCELANA E QUARTZO**



RUA DO JARDIM DO REGEDOR, 24-2.º

LISBOA

TELEF.: 324314 • TELEG.: TECNA

HILGER WATTS LTD.

APARELHOS PARA ANÁLISE ESPECTRAL

POLARÍMETROS — REFRACTÓMETROS
ESPECTROFOTÓMETROS — ESPECTRÓGRAFOS
DIFRACTÓMETROS DE RAIOS X
BIBLIOGRAFIA TÉCNICA

EDWARD'S HIGH VACUUM LTD.

TUDO PARA VÁCUO

BOMBAS E APARELHAGEM DIVERSA, UTILIZANDO
O VÁCUO
APARELHAGEM DE METALIZAÇÃO POR VÁCUO
LIOFILISADORES

BAIRD TATLOCK LTD.

MATERIAL E APARELHAGEM DE LABORATÓRIOS
PARA INVESTIGAÇÃO E INDÚSTRIA

ETS. BETTENDORF S. A.

MATERIAL PARA LABORATÓRIOS PSICOTÉCNICOS
E PSICOLOGIA APLICADA

MATERIAL DIDÁCTICO PARA A INFÂNCIA:

JOGOS, QUADROS, ESTAMPAS, ETC..

REPRESENTANTES

C. SANTOS, S. A. R. L.

SECÇÃO INDUSTRIAL

AV. DA LIBERDADE, 35 - 1.º

L I S B O A