

Instável*

ROALD HOFFMANN**

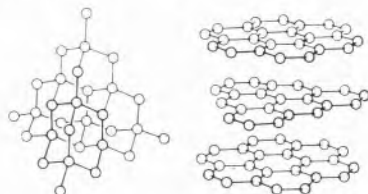
As palavras são nossas inimigas, as palavras são nossas amigas. Em Ciência, pensamos que as palavras são apenas um expediente para descrever uma verdade profunda, talvez idealmente representada por uma equação matemática. Oh, as palavras são importantes, mas não são essenciais para a Ciência. Podemos admitir que a possibilidade de tradução dum poema constitui um problema real, mas defendemos que é irrelevante se as instruções para sintetizar uma molécula estão em japonês, árabe ou inglês — se a síntese estiver descrita com suficiente detalhe, a mesma molécula surgirá do balão em qualquer laboratório do mundo.

Contudo, as palavras são tudo o que nós temos e todas as nossas preciosas ideias têm que ser descritas através destes meios carregados de história e valor. Além disso, a maior parte das discussões produtivas em Ciências é feita ao nível coloquial, em conversa amena. Mesmo quando sabemos que um conceito expresso por uma palavra tem um significado criteriosamente definido e circunscrito, continuamos na mesma a usar essa palavra coloquialmente. Na verdade, quanto mais importante é para nós a discussão, mais convincentes queremos ser e mais provável é que usemos palavras simples. Estas palavras, ainda mais que os termos técnicos, são inconscientemente moldadas pela nossa experiência — que pode não ser a experiência dos outros.

Fui levado a estas reflexões pela reacção dum amigo meu, um físico, ao uso que fiz da palavra «estável». Tinha eu dito que uma forma de carbono, que ainda nunca tinha sido feita era instável relativamente ao diamante ou à grafite por uma grande quantidade de energia. Mesmo assim, eu achava que ela podia ser feita. O meu amigo disse, «Porquê maçoarmos sequer a pensar nela se é instável?» Eu disse, «Por que não?» e lá começámos a discutir. Talvez devêssemos ter pensado melhor porque é que uma palavra tão simples como estável tem sentidos diferentes para um físico e um químico.

Vejamos, primeiro, um pouco dos antecedentes. O diamante (à esquerda no desenho) e a grafite (à direita no desenho) são as duas bem conhecidas modificações ou formas alotrópicas do carbono.

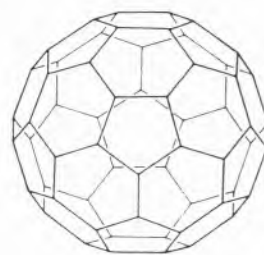
Os átomos de carbono estão ligados de modo muito diferente: no diamante, cada átomo está rodeado tetraedricamente por quatro vizinhos, enquanto na grafite é



aparente uma estrutura em camadas. Cada camada é constituída por átomos de carbono «trigonais», com três ligações formando ângulos de 120° a sair de cada carbono. As camadas de grafite estão agarradas fracamente e não por verdadeiras ligações químicas. Escorregam facilmente ao longo umas das outras e é por isso que a grafite serve como lubrificante. Não é bonito que a grafite preta seja mais estável (termodinamicamente, mas voltamos a isto adiante) do que o diamante transparente e rijo? Não é por muito, mas sucede assim para o carbono à superfície da terra. Sob altas pressões, contudo, a sequência de estabilidade, que é determinada por uma combinação de energia e entropia, muda; o diamante, mais denso, torna-se mais estável. É o que acontece nas profundezas da terra; é também a base do processo comercial de fabrico de diamantes de qualidade industrial.

Há outras formas de carbono [1]. As actividades incendiárias aleatórias e sistemáticas de homens e mulheres produziram uma variedade de produtos pirogénicos e a maior parte parece ser uma forma de grafite. Algumas, raras mas bem conhecidas, formas alotrópicas de carbono estão relacionadas com as estruturas do diamante e de grafite, e a existência de outras é debatida [1]. Também aparece carbono, em pequenas cadeias, nas caudas dos cometas e nas chamas e recentemente sintetizaram-se agregados com dois a cem átomos em fase gasosa. O agregado mais abundante tem 60 átomos, detectado primeiro por Richard Smalley e colaboradores na Universidade de Rice, que sugeriram para esta notável molécula a estrutura duma bola de futebol e deram-lhe o nome de «buckminsterfullereno» [2].

Um dia pus-me a imaginar alternativas ao diamante e à grafite. Porquê? Por um lado, era divertido; por outro, as pessoas têm tentado comprimir elementos que não são metais, tentando torná-los metálicos. Quando se aplica uma pressão de um megabar, ou à volta



disso, a qualquer coisa, os átomos são forçados a aproximar-se tanto que as suas nuvens electrónicas se sobrepõem e o material torna-se metálico. Alguns amigos meus em Cornell fazem isto por rotina — usando uma célula de diamante! Xénon, iodo, oxigénio tornam-se metálicos por este processo [3] e há uma polémica sobre se o hidrogénio também já foi transformado do mesmo modo.

O interessante no diamante e na grafite é que eles estão, por assim dizer, cheios de nada. Não são nada densos; uma estrutura compacta, como a de um metal típico, seria muito mais densa. Claro que há uma boa razão para a densidade das formas alotrópicas de carbono conhecidas ser baixa: os átomos de carbono formam ligações e ganha-se muita energia se essas ligações se formarem direccionalmente, trigonal ou tetraedricamente. O carbono, com os seus quatro electrões de valência, tem mais que fazer do que desperdiçar as suas ligações por 12 ou 14 primeiros vizinhos, como seria obrigado a fazer numa estrutura compacta.

Será que poderia haver redes de carbono enchendo o espaço mais densamente que o diamante ou a grafite e formando, no entanto, ligações segundo direcções tetraédricas ou trigonais? Se uma tal estrutura puder, em princípio, existir, a aplicação de pressão a um dos alótropos conhecidos poderá ser uma maneira de a produzir. Para resumir uma longa história, foram já concebidas mui-

tas estruturas tridimensionais hipotéticas [4]. Mas ainda não encontramos uma mais densa que o diamante.

Peter Bird e eu imaginámos uma forma alotrópica de densidade intermédia entre o diamante e a grafite e que é muito especial. Enche o espaço com átomos de carbono perfeitamente trigonais. No calão da nossa actividade, diz-se que estes formam cadeias de poliacetileno, agulhas de conjugação, correndo em duas direcções, sem nenhuma conjugação na terceira.



A coisa mais notável acerca desta estrutura, algo que emergiu dos cálculos de Tim Hughbanks, é que devia ser metálica — tal como é, sem nenhuma pressão aplicada [5].

Aqui está uma previsão duma forma alotrópica de carbono. Se alguém soubesse como a fazer!

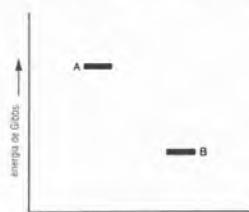
Partindo das divagações estruturais para assuntos de estabilidade, os cálculos de pouca confiança à nossa disposição indicam que a nossa substância hipotética é *instável* relativamente à grafite por uns imensos 0,7 electrões volt por átomo de carbono, ou 17 kilocalorias por mole de carbono. Foi isto que levou o meu amigo físico a dizer, «Porquê preocuparmo-nos com esta substância?» Mas este grau de instabilidade não me preocupou nada.

Porquê as diferentes reacções? Porque as vulgares palavras «estável» e «instável» tinham significados diferentes para nós dois!

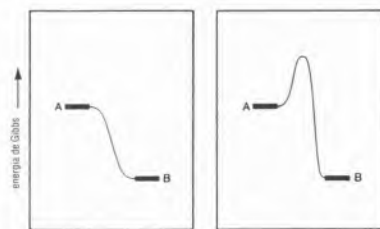
Para detectar a origem do nosso mal-entendido, deixem-me voltar atrás, a uma definição científica com que tanto eu como o meu amigo pudéssemos concordar. A estabilidade real tem a ver tanto com a Termodinâmica, a ciência das relações da energia e da entropia, como com a Cinética, a das velocidades de processos imaginados, pelos quais um sistema pode ser estabilizado ou destabilizado. Em Química distinguimos entre estabilidade termodinâmica e cinética. Suponhamos que temos duas moléculas, A e B, que têm a possibilidade de se transformar uma na outra:



A sua estabilidade termodinâmica relativa é medida por uma maravilhosa função chamada energia de Gibbs, que contém termos de entalpia (algo muito semelhante a energia para certas condições específicas) e entropia. A direcção natural espontânea, em que se move a matéria é para menor entalpia e maior entropia, que significa, por sua vez, maior desordem. Uma molécula que tem menor energia de Gibbs é mais estável e uma com maior energia transformar-se-á numa de menor energia. Para ser mais específico: se acontecer que B tenha a menor energia, então a reacção espontânea será $A \rightarrow B$. Podemos representar isto num gráfico em que o eixo vertical é a energia de Gibbs.



Mas a vida não é tão simples. A Termodinâmica diz o que deve acontecer, mas não a que velocidade *vai* acontecer. Ir da molécula A (sei lá, o meu carbono metálico hipotético) à molécula B (a grafite) não é nenhum passeio molecular descansado. Tem que se partir muitas ligações e voltar a formá-las. Antes que a pobre A saiba de toda a felicidade à sua espera naqueles adoráveis anéis de B, tem que sofrer uma grande dose de indignidade electrónica na forma de ligações quebradas. Resiste. Em geral, as moléculas opõem barreiras à sua transformação. A situação típica não é a representada à esquerda, mas sim a da direita.



Há uma colina no caminho. É como o livro que quer cair devido à força da gravidade, mas tem uma prateleira por baixo. Podemos dizer que A é metastável, ou que A é um mínimo local numa superfície de potencial. De repente não é uma questão de cair, mas sim de trepar montanhas!

Será que a reacção pode ocorrer apesar de tudo? Sim, se se esperar o tempo suficiente. Depende do tamanho da

colina e da temperatura. As moléculas não estão paradas. Tanto num gás como em solução, elas estão aos saltos a grande velocidade, sacudidas aleatoriamente por colisões com outras 10^{20} moléculas tipicamente existentes num balão. É um salão de dança apinhado. Algumas das moléculas adquirem suficiente energia por colisão (é aqui que aparece a temperatura, porque quanto maior foi a temperatura, mais depressa as moléculas se movem) para passar sobre a colina. Outras não. Se a colina for maior que cerca de 30 kilocalorias por mole, A continua a ser A, à temperatura ambiente. A menos que se espere mil anos, porque só então se poderá começar a ver um pouquinho de B.

Um químico diria que A é termodinamicamente instável e cineticamente estável, enquanto um físico poderia chamar a A metastável. Estes conceitos são bastante familiares para químicos e físicos. Então qual é o problema? A dificuldade é que o nosso discurso do dia-a-dia é necessariamente coloquial. Dizemos «estável» e não «termodinâmica e/ou cineticamente estável». Alguns podem rotular a caracterização coloquial de descuidada e dizem que deve ser mais precisa. Eu acho que não seríamos humanos (e portanto não teríamos o potencial de fazer grande ciência) se não fôssemos muitas vezes imprecisos neste aspecto.

Mas agora vem o ponto crucial da questão. Dentro da palavra «estável» está a história do que somos e do que fizemos. Quando um químico diz «estável», acho que ele ou ela quer dizer 90% cineticamente e 10% termodinamicamente. Mas um físico, pondo-me a adivinhar ao acaso, quer dizer (não no sentido de escolha racional, mas inconscientemente) quase o oposto: 90% termodinamicamente, 10% cineticamente.

Desde os primórdios da vida química de cada um que se evidencia a importância da estabilidade cinética e a relativa pouca importância da estabilidade termodinâmica. Todas as moléculas orgânicas são termodinamicamente instáveis relativamente a CO_2 e H_2O em presença de ar (uma situação típica, tanto no laboratório como na vida real). Pense-se no metano (CH_4 , gás natural), a essência da estabilidade, tendo sobrevivido intacto, sob a terra durante milhares de anos. De todas as vezes que se acende o fogão, demonstra-se a instabilidade termodinâmica do metano. Mas é preciso a complicada reacão autocatalítica desencadeada por um fósforo, para pegar naquelas moléculas de CH_4

e O_2 e fazê-las passar por cima da colina, dando luz e calor ao longo do percurso. Fora isto, o metano é estável como uma rocha. Falando de rochas, a moderna poluição do ar mostra que elas não são particularmente estáveis em face de ácidos fortes.

Uma maneira divertida de definir química preparativa, o fabrico de moléculas que está no centro intelectual e económico da Química, é que é uma derrota local da entropia, através da construção de moléculas complicadas termodinamicamente instáveis. Em química, uma molécula sob grande tensão, ou desfavorecida termodinamicamente, por outra razão, de 1 electrão volt por molécula relativamente a outra, não é motivo para lavar daí as mãos. É um desafio a cumprir, engenhosamente.

A estabilidade termodinâmica está mais enraizada no espírito do físico, por uma série de razões. Primeiro, um curso típico de Física elementar concentra-se na Mecânica, na Dinâmica, no Electromagnetismo, na ausência de obstáculos ou barreiras. O movimento na presença de barreiras é demasiado difícil para resolver explicitamente, portanto não se fala desses problemas. Nunca ninguém pôs uma prateleira de permeabilidade variável sob um peso

em queda numa disciplina de Física I. Penetração de barreiras é assunto que se encontra pela primeira vez em cursos de Mecânica Quântica.

Em segundo lugar, ao pensarem em transformações da matéria, os físicos começam quase sempre com movimentos regidos por forças centrais, massas ou cargas movendo-se sem ganchos nem valências direccionais. Ao entrar no estudo da matéria, tendo como ponto de partida os gases ou os metais de estrutura compacta, encontram-se poucos processos activados, só colisões, ou bolas escorregando sem atrito atrás de bolas, para encontrar o ponto termodinamicamente mais estável. Atrito, barreiras e a evolução no tempo dos sistemas reais são, no fim de contas, tão importantes para os físicos como são para os químicos. Mas o equilíbrio subtil de conceitos que controla a linguagem coloquial da Ciência é fixado na infância científica. As primeiras experiências marcam; é por isso que as palavras «estável» e «instável» têm significados diferentes para químicos e físicos [6].

Entretanto, a nossa forma alotrópica de carbono metálico está à espera de ser sintetizada. Acho que vai ser muito

muito estável — desculpem, duradoira — quando foi feita. Se for feita.

* Tradução de «Unstable», American Scientist **75** (1987) 619, por M.J.C., com a autorização do autor e do editor.

** R. Hoffmann é Professor de Química na Universidade de Cornell, Nova Iorque, EUA

REFERÊNCIAS

1. J. Donohue *The Structure of the Elements*, Wiley, 1974.
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature*, **318** (1985) 162.
3. Xenon: D. A. Nelson e A. L. Ruoff *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 383.
4. Iodo: A. S. Balchan e H. G. Drickamer *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 1948. Ver também K. Syassen, K. Takemura, H. Tups e A. Otto em *Physics of Solids under High Pressure*, Eds. J. S. Schilling e R. N. Shelton, p. 125, North Holland, 1986.
5. oxigénio: S. Desgreniers, Y. K. Vohra e A. L. Ruoff, comunicação pessoal.
6. I. V. Stankevich, M. V. Nikerov e D. A. Bochvar *Russ. Chem. Rev.* **53** (1984) 640.
7. R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz e P. H. Bird *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4831.
8. Para algumas observações fascinantes sobre a linguagem física ver C. F. von Weizsäcker *Die Einheit der Natur*, p. 61, DTV, Munique, 1974.

"ASIA"

UM PODEROSO

ANALISADOR

FIA

MEDIÇÃO SIMULTÂNEA

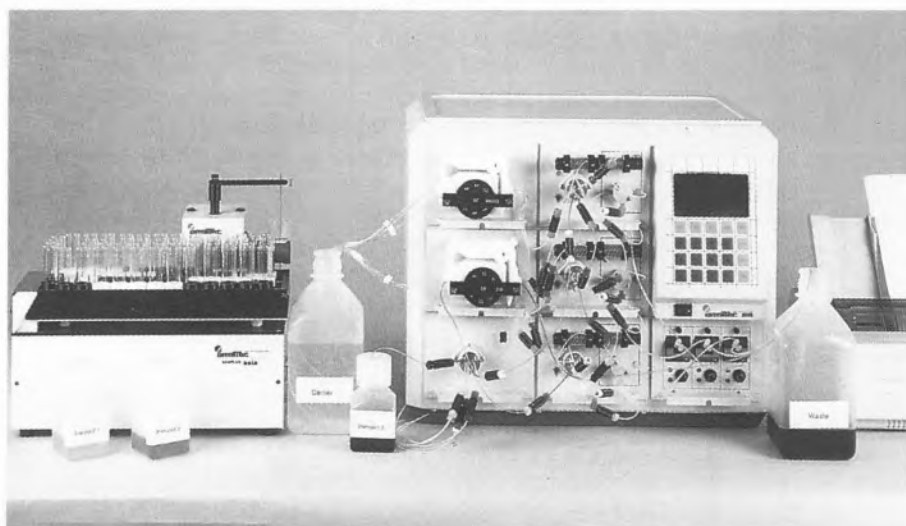
DE ATÉ 3 PARÂMETROS,

A 80 AMOSTRAS/HORA



ISMATEC

Labor- und Analytik-Technologie



labNORMA

RUA INFANTARIA, 16, 41 - 2.º 1200 LISBOA
TELEFONES 69 24 14 - 69 24 31 FAX 65 62 62