



## REACTIVIDADE QUÍMICA

*Faz-se uma análise crítica dos conceitos cinéticos e termodinâmicos de reactividade química em função dos parâmetros microscópicos de reactividade e dos factores energéticos e moleculares que os afectam.*

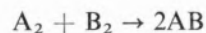
### 1 — INTRODUÇÃO

O problema fundamental da Química é o estudo da conversão das substâncias umas nas outras. Quais são as reacções possíveis e qual a sua extensão? Como têm lugar as reacções químicas e qual a sua velocidade? Em que medida se podem relacionar as transformações químicas com as propriedades moleculares das substâncias? Tais são as questões básicas a que se procura responder num estudo da reactividade química. Neste trabalho abordaremos apenas os primeiros tópicos — cinética e equilíbrio químico — que constituem a base do conceito de reactividade e são um passo necessário para o entendimento do mecanismo das reacções e das relações entre reactividade química e estrutura molecular.

### 2 — COMO OCORREM AS REACÇÕES QUÍMICAS

Uma reacção química é uma troca de energia entre moléculas e átomos, troca essa que leva os reagentes a transformarem-se em produtos. As interacções moleculares resultam de forças de curta distância, pelo que uma troca de energia exige que as espécies moleculares se aproximem suficientemente umas das outras, isto é, colidam. As trocas de energia que se dão através dos campos de forças moleculares dão-se com variação da energia potencial do sistema.

Para se estudar uma reacção química devemos considerá-la primeiramente para os reagentes em condições de isolamento e individualidade entre colisões, portanto em fase gasosa. Teremos oportunidade de apreciar depois os efeitos de solvatação na reactividade de átomos e moléculas. Consideremos pois, uma reacção elementar em fase gasosa do tipo



Como se ilustra na fig. 1 as distâncias interatómicas AA e BB nos reagentes são menores que a distância intermolecular AB. Para que haja reacção os átomos AA e BB tem de ser parcialmente separados o que corresponde a um aumento de energia potencial como se ilustra na fig. 2.

O sistema molecular tem de passar por um estado de energia mais elevado, isto é, tem de vencer uma barreira cinética que impede a transformação de reagentes em produtos. Todavia o sistema tem de vencer também barreiras cinéticas de origem

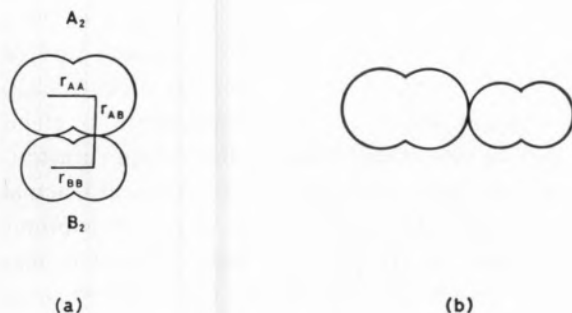


Fig. 1

Distâncias inter e intramoleculares numa colisão molecular

configuracional que se traduzem por uma maior barreira de energia. Como a fig. 1 mostra, uma colisão parcial (a) é mais favorável à reacção que uma colisão frontal (b).

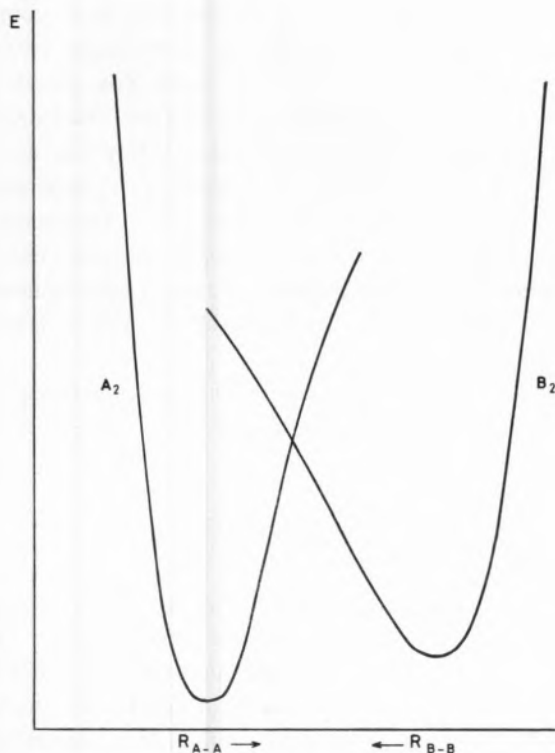
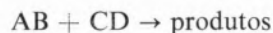


Fig. 2

Curvas de energia potencial de moléculas diatómicas numa colisão molecular

É particularmente ilustrativo considerar, em vez de uma curva, uma superfície de energia potencial a três dimensões, como se apresenta na fig. 3 para uma reacção hipotética



A figura mostra que existem várias reacções possíveis, cada uma necessitando de um mínimo de

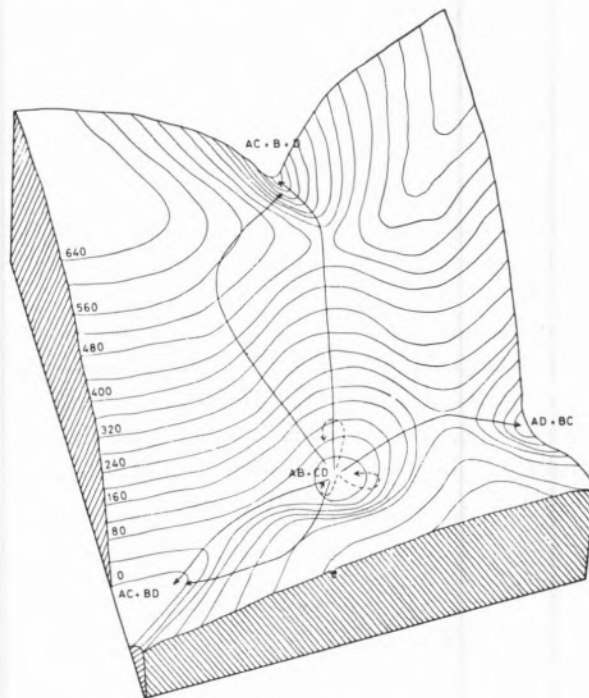


Fig. 3

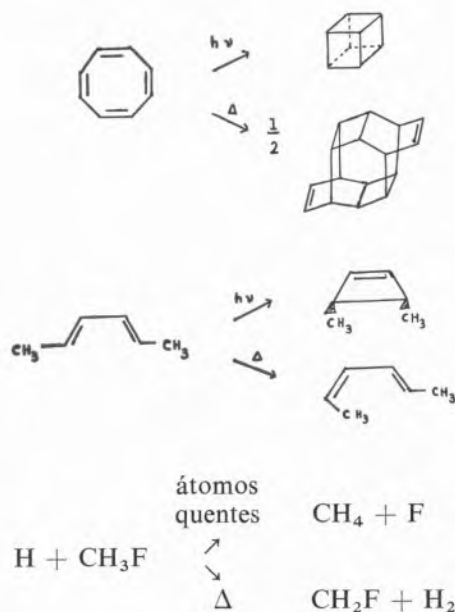
Superfície de energia potencial para a reacção  $AB + CD$

energia diferente, isto é, com *limiares de energia* distintos. O caminho de energia mínima para a formação de AC e BD corresponde a uma barreira cinética de energia potencial de 50 kJ/mole. Outros caminhos de energia mais elevados correspondem a configurações de colisão menos favoráveis à reacção. Para energias dos reagentes de 50 kJ/mole há formação de AC e BD pelo caminho de energia mínima. Para mais altas energias não só há formação de AC e BD por caminhos que não são os de energia mínima como também se formam novos produtos AD e BC ( $E > 200$  kJ/mole) e AD e B e C ( $E > 440$  kJ/mole). Para energias inferiores a 50 kJ/mole não há qualquer reacção química.

### 3 — ACTIVAÇÃO E MODOS DE REACÇÃO

Uma transformação química exige a energização dos reagentes. Até cerca dos anos 50 os estudos de dinâmica química estiveram praticamente limitados ao modo de activação molecular mais simples — a activação térmica. Este processo de activação é de baixa energia e fraca selectividade, pois as energias das ligações químicas correspondem a temperaturas de  $10^4$ - $10^5$  K além de que todos os graus de liberdade das espécies moleculares são populadas de acordo com a lei de Boltzmann. Só com técnicas de activação mais energéticas e selectivas como processos fotoquímicos, interacções com raios X e  $\gamma$ , activação por átomos quentes e electrões e, mais recentemente, as técnicas de feixes moleculares, se tornaram acessíveis reacções de limiares de energia superiores a 100 kJ/mole (fig. 3).

O aparecimento de novos caminhos de reacção com estas técnicas de activação é ilustrado perfeitamente pelas diferentes reacções do octatetraeno, *trans-trans*-dimetil-butadieno e do ataque do hidrogénio atómico ao fluorometano termicamente ou por outros processos de activação



Apesar de as espécies quentes terem modos de reacção diferentes dos da química corrente, isto é, dos obtidos com activação térmica, nem todos os cursos de reacção são possíveis. Há também factores

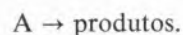
que condicionam a reactividade destas espécies. É verdade que eles estão longe de ser razoavelmente conhecidos, mas o facto de existirem leva-nos a descobrir um conceito de reactividade química muito mais vasto do que o oferecido pela química corrente.

Neste espectro mais vasto da reactividade química passa-nos a interessar a influência de cada tipo de energia (translação, rotação, vibração e electrónica) na reacção química e não unicamente o efeito global de uma distribuição de Boltzmann caracterizada por uma temperatura. No momento actual da química estes efeitos ainda se podem exprimir unicamente de um ponto de vista qualitativo, mas mesmo assim um estudo de um conceito mais geral de reactividade química dá uma visão de síntese do problema e dá nova luz no significado físico de reactividade química térmica.

### 4 — PARÂMETROS MOLECULARES DE REACTIVIDADE

*A priori*, a superfície de energia potencial de uma reacção é o parâmetro de reactividade mais completo, porque contém todas as informações pertinentes às reacções. Inclui o efeito dos diversos tipos de energia interna e externa na velocidade da reacção e a configuração dos complexos activados e dá a distribuição de energias e dispersão de produtos. Todavia tais superfícies só são conhecidas para duas ou três reacções simples entre átomos e moléculas diatómicas e daí o utilizarem-se outros parâmetros de reactividade menos completos, mas mais acessíveis.

Considere-se um processo elementar unimolecular de uma espécie molecular,  $A_i$ , de energia bem definida,



A velocidade da reacção pode ser medida pelo tempo de vida de  $A_i$ ,  $\tau_i$ , que é uma constante em relação ao tempo, mas que depende da energia da molécula. A energia de translação não afecta  $\tau_i$  dado que é pequena a probabilidade de conversão de energia cinética em energia interna numa molécula isolada;  $\tau_i$  depende em parte da energia rotacional e é fortemente dependente da energia

de vibração. No caso de uma molécula diatómica que se dissocia a uma determinada energia de dissociação  $D$ , a probabilidade de reacção  $\tau_i / (\tau_i + \tau_i^0)$  ( $\tau_i^0$  tempo de vida de  $A_i$  na ausência de dissociação) está indicada na fig. 5.

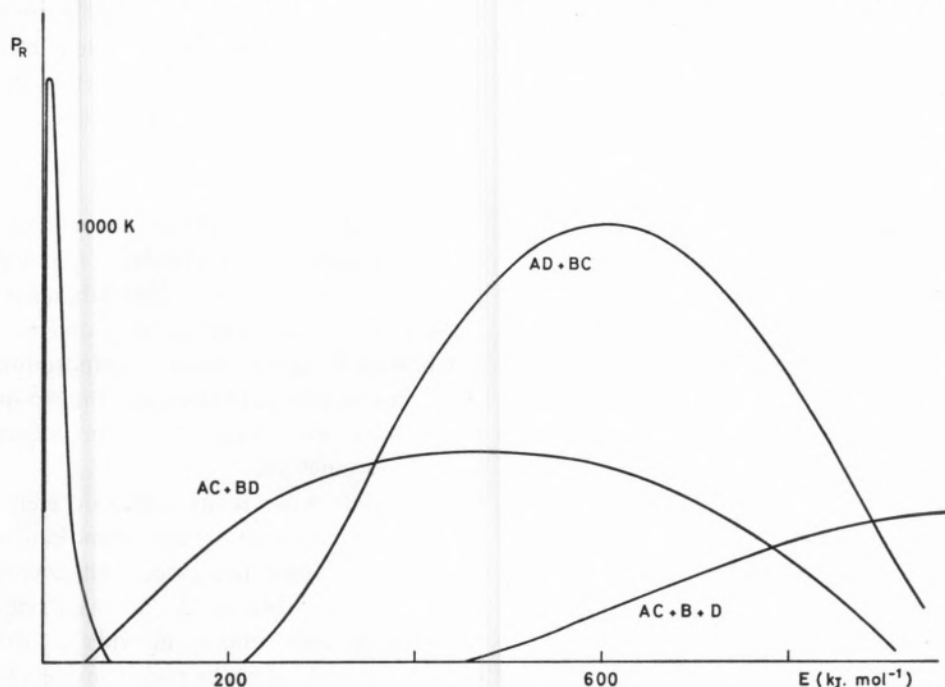


Fig. 4

*Secções eficazes e distribuição de Boltzmann em função de energia de translação*

A probabilidade de reacção que é zero cresce para 1 quando a energia de vibração,  $E_v$ , atinge

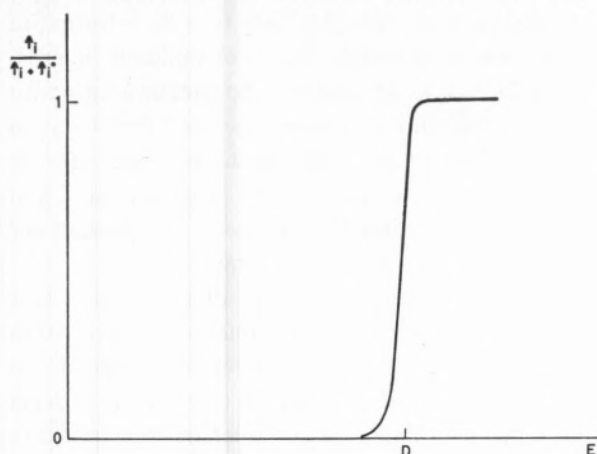


Fig. 5

*Secção eficaz de dissociação de uma molécula diatómica em função da energia de vibração*

o valor  $D$ . No caso de uma molécula poliatómica a probabilidade da reacção depende do modo de

vibração excitado e do acoplamento entre os diferentes tipos de vibração da molécula. A probabilidade de reacção é uma função crescente de  $E_v$ , mas, todavia, a forma da função não pode ser precisada. Os limiares de energia são mais baixos

para os modos de vibração directamente envolvidos no rearranjo molecular.

No caso de um processo bimolecular



a probabilidade de colisão reactiva é medida pela secção eficaz  $\sigma_{ij}$ , definida por velocidade de reacção

$$= - \left( \frac{dn_{A_i}}{dt} \right)_v = \sigma_{ij}(v) v n_{A_i} n_{B_j}$$

onde  $v$  é a velocidade relativa das duas espécies de concentração  $n_{A_i}$  e  $n_{B_j}$ . De um modo geral a secção eficaz depende da energia interna e da energia cinética dos reagentes. A fig. 4 ilustra as secções eficazes <sup>(1)</sup> em função da energia de trans-

<sup>(1)</sup> Valores médios integrados a todo o espaço pois não cuidaremos do carácter direcciona das secções eficazes.

lação dos reagentes, para a reacção atrás considerada entre AB e CD. Os efeitos principais da energia de translação nas secções eficazes podem ser condensados nos seguintes resultados:

a) A secção eficaz aumenta inicialmente com a energia vibracional pois uma maior energia torna cineticamente eficaz um grande número de configurações de colisão. No entanto para energias de 1000 kJ/mole as secções eficazes diminuem. Com efeito, para altas energias, o tempo de interacção dos reagentes diminui atingindo um valor de  $10^{-14}$  s para que átomos com essa energia percorram uma distância correspondente ao tamanho típico de uma molécula. A energia cinética só é quimicamente eficaz quando é transferida para os graus internos de uma molécula reagente ou pelo menos para uma vibração de uma ligação química. Uma tal transferência de energia não é instantânea, mas requer no mínimo o tempo de uma vibração  $\sim 10^{-13}$  s. Daí surge uma condição de ressonância temporal para a máxima eficiência da energia de translação.

Em processos cinéticos de limiar de energia nulo, como são as reacções entre iões ou ião-molécula que se dão através de acções electrostáticas a longa distância, a secção eficaz diminui sempre com o aumento de energia de translação.

b) Para altas energias ( $\sim 2500$  kJ/mole) há perda de especificidade química nas reacções devido ao diminuto valor das secções eficazes de todos os processos que os tornam todos igualmente pouco prováveis.

c) A energia cinética dos reagentes transforma-se em grande parte em energia interna do complexo activado, aparecendo depois como energia interna dos produtos. A partilha de energia entre os graus de liberdade dos produtos depende da energia de translação dos reagentes.

Como teremos ocasião de ver mais em pormenor o valor da energia cinética libertada varia pouco, pelo que um grande aumento de energia de translação dos reagentes exige um aparecimento de moléculas produtos com elevada energia de vibração.

d) Para energias cinéticas elevadas atingem-se energias vibracionais superiores aos níveis de dissociação da molécula o que leva ao aparecimento de vários fragmentos moleculares excitados e consequentemente surgem várias reacções secundárias.

e) À medida que aumenta a energia de translação ( $E_T < 2500$  kJ/mole) surgem novas reacções químicas de limiares de energia elevados.

f) Um aumento de  $E_T$  que, como referimos, leva a uma diminuição do tempo de interacção dos reagentes favorece as reacções de partículas pesadas.

g) Nas reacções químicas existem efeitos esterequímicos que dependem da energia dos reagentes. Estes efeitos serão analisados em pormenor mais adiante.

Se pouco se sabe acerca dos efeitos da energia de translação na reactividade química, menos se conhece ainda do efeito das vibrações e rotações. Aqui focaremos apenas o problema da energia vibracional, que é bastante importante, apesar de as quantidades de energia de vibração que se podem acumular nos reagentes serem menores que as energias cinéticas.

As considerações feitas acerca do efeito da energia de vibração em processos unimoleculares levam a esperar um aumento da secção eficaz com o aumento da energia vibracional, no caso de complexos activados com tempos de vida  $> 10^{-12}$  s. Neste caso a reacção química pode considerar-se como um processo unimolecular dos complexos activados. Além do efeito absoluto de um aumento de energia vibracional nas velocidades de reacção, interessa saber da eficácia deste tipo de energia em relação à energia cinética e qual a distribuição da energia nos produtos da reacção. Este tipo de informação é útil pois o princípio da reversibilidade microscópica exige que, se uma reacção conduz à formação de produtos com apreciável energia vibracional, o processo inverso será favorecido por este tipo de energia. Isto não quer dizer, todavia, que não existam outros caminhos cinéticos que possam ser favorecidos pela energia de translação.

Um estudo esquemático de diversos processos elementares a partir do movimento de um ponto material nas superfícies de energia potencial, ou melhor ainda, apenas segundo os vales de energia potencial ao longo da coordenada de reacção, pode ajudar a uma melhor compreensão deste problema. Às reacções com barreiras de energia de potencial repulsivo, correspondem vales de energia de reacção que estreitam junto das coordenadas do estado de transição. O inverso se passa com o caso menos vulgar das barreiras de potencial atractivo.



No caso de uma reacção exotérmica a inclinação da superfície de energia potencial que conduz à formação dos produtos é suficientemente elevada para que uma vez atingidos pontos próximos do estado de transição os complexos activados evoluem sempre para a formação de produtos. Todavia o

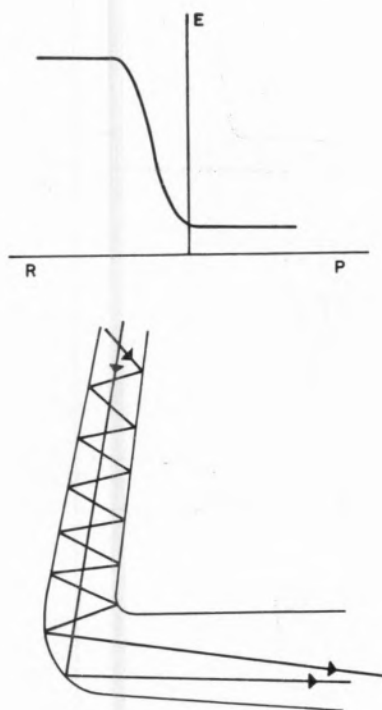


Fig. 6

Distribuição de energia dos produtos numa reacção exotérmica de barreira de potencial atractiva (R reagentes; P produtos; E energia potencial)

tipo de energia libertado é diferente. Assim para uma barreira de potencial atractivo (fig. 6) a maioria dos produtos é libertada sob a forma de energia cinética; para barreiras de potencial repulsivo (fig. 7) a energia armazenada nos produtos é principalmente de vibração. Pelo princípio da reversibilidade microscópica as reacções inversas são favorecidas por energia cinética e energia de vibração, respectivamente. Portanto uma reacção fortemente endotérmica e de barreira de potencial atractivo não se consegue realizar por activação térmica, mas necessita de um processo de activação que active principalmente as vibrações dos reagentes, o que pode ser conseguido, por exemplo, por acção da luz.

Consideremos agora as reacções termoneutras cujos tipos de barreira de energia repulsiva vêm indicados nas figs. 8 e 9. Para as reacções onde a barreira de energia se situa nos reagentes a energia de translação produz com facilidade reacção química, mas a energia de vibração é ineficaz. O inverso

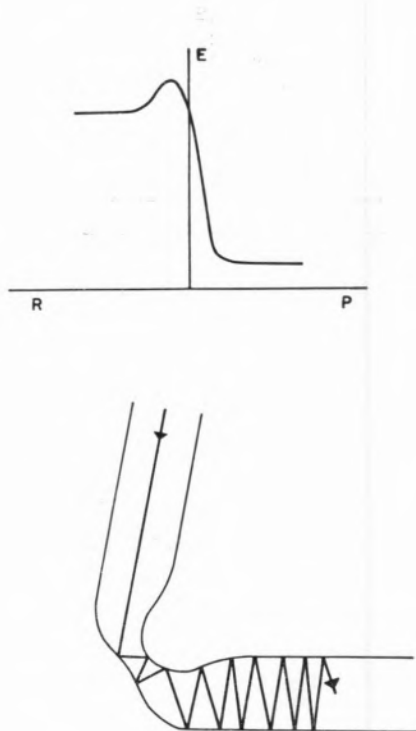
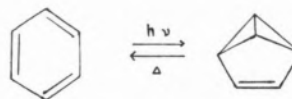


Fig. 7

Distribuição de energia dos produtos numa reacção exotérmica de potencial de activação repulsivo

sucede quando a barreira de energia se situa mais próximo da configuração dos produtos. Isto leva a prever que mesmo em reacções que libertam pouca quantidade de calor possa haver um processo favorecido termicamente num sentido, mas que no sentido inverso é favorecido, por exemplo, por acção da luz. Este fenómeno é conhecido em processos de fotocromismo e, por exemplo, na iso-



merização do benzeno em benzovaleno, o que não quer dizer que muitos destes casos sejam devidos

à existência do estado de transição junto à configuração dos reagentes ou dos produtos.

As barreiras de potencial atractivo são menos sensíveis ao tipo de energia que é fornecido aos reagentes. Todavia uma reacção cuja barreira se situe junto aos reagentes (fig. 10) é um pouco mais favorecida pela energia de vibração.

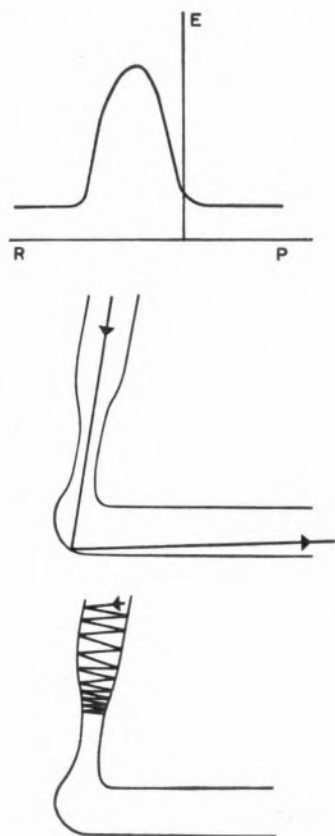


Fig. 8

*Efeito de energia de translação e vibração numa reacção atérmica de barreira de potencial repulsivo localizada junto à configuração dos reagentes*

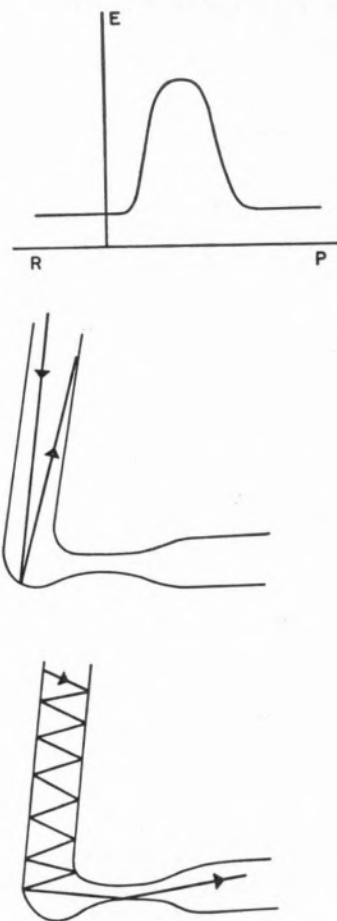


Fig. 9

*Efeito de energia de translação e vibração numa reacção atérmica de barreira de potencial repulsivo localizada junto à configuração dos produtos*

#### 4.1 — MECANISMO DIRECTO E DE ESTADOS TRANSITÓRIOS

Excluindo reacções que envolvam unicamente rearranjos electrónicos, o tempo mínimo em que pode ocorrer uma reacção química é da ordem de grandeza das vibrações moleculares  $10^{-13}$ - $10^{-14}$ s. Complexos activados que tenham tempo de vida  $> 10^{-12}$  s sofrem já várias rotações e consequentemente ocorre neles uma redistribuição de energia interna. À escala molecular a dinâmica das primeiras reacções, a que podemos chamar directas,

transitórios são favorecidos os caminhos químicos mais exoenergéticos pois há tempo suficiente para que haja transferência de energia vibracional sendo o efeito energético maior nas vibrações e ligações de menor energia. Por exemplo, a substituição de H nas reacções do  $\text{CH}_4$  com átomos quentes de trítio dá-se sem inversão de configuração (fig. 11). Já a reacção com  $\text{CH}_3\text{R}$  dá-se com inversão da configuração da molécula. Dado que R é substituinte mais pesado que H a ligação CR vibra mais lentamente, há uma melhor distribuição da energia dos reagentes pelo  $\text{CH}_3\text{R}$  durante o choque

e daí poder ser activada a vibração de inversão de configuração.

A existência de um estado transitório exige que na barreira de energia potencial, mesmo repulsiva, haja uma parte atractiva (fig. 12) que mantém os

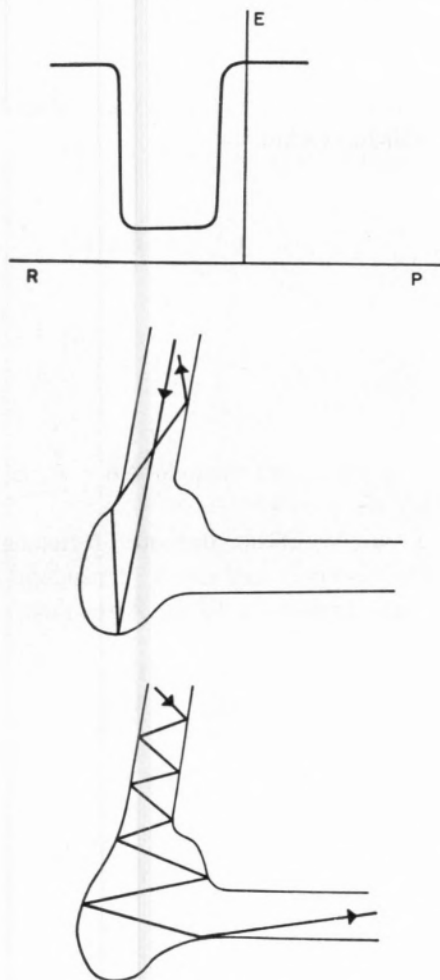


Fig. 10

Efeito da energia de translação e vibração numa reacção atómica de barreira de potencial atractivo

complexos activados durante mais tempo estáveis à transformação em produtos. As condições favoráveis à formação de estados transitórios podem obter-se das teorias das reacções unimoleculares. A teoria RRRK mostra que o tempo de vida,  $\tau$ , de uma molécula activada é

$$\tau = 10^{-13} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{\varepsilon} \right)^s$$

onde  $\varepsilon$  é a energia interna do complexo  $\varepsilon^0$  o limiar de energia de dissociação e  $s$  o número de

graus eficazes para a decomposição molecular.  $\tau$  aumenta com  $\varepsilon^0$  e  $s$ , logo com a energia das ligações a quebrar e com a complexidade dos reagentes, e diminui com  $\varepsilon$ . Um exemplo ilustrativo encontra-se na decomposição fotoquímica da

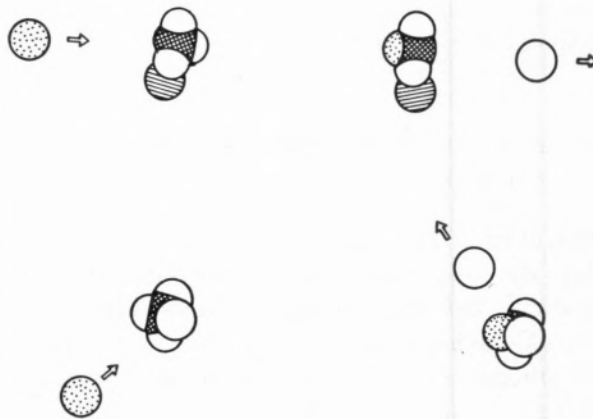


Fig. 11

Reacção de substituição por choque do trítio com metano sem inversão de configuração, e com  $\text{CH}_3\text{R}$  com inversão de configuração

água e do metanol. Para uma absorção na mesma banda a 180 nm do grupo OH as reacções são diferentes

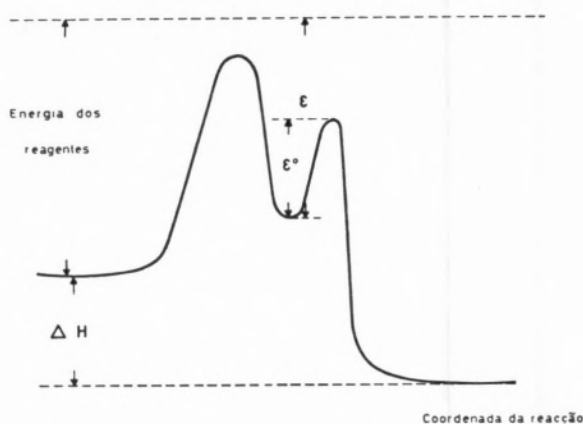
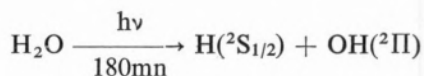


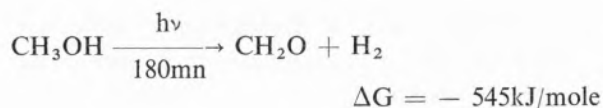
Fig. 12

Energia potencial ao longo da coordenada de uma reacção que envolve estados transitórios



$$\Delta G = -100\text{kJ/mole}$$





sendo a do metanol mais exoenergética de acordo com a existência de estados transitórios de maior tempo de vida em complexos activados de moléculas complexas.

## 5 — PARÂMETROS QUÍMICOS DE REACTIVIDADE

Um químico não trabalha em geral com sistemas que lhe possibilitem um estudo detalhado da dinâmica das reacções à escala molecular, como são os sistemas de feixes de átomos e de moléculas. Os sistemas macroscópicos contêm um tão grande número de moléculas que torna impossível seguir cada molécula de per si. Os aspectos microscópicos estão pois escondidos no comportamento macroscópico do sistema. Do mesmo modo que *a priori* toda a informação da dinâmica molecular está contida nas curvas de energia potencial assim também toda a informação estatística se pode obter das curvas de entalpia livre (energia livre de Gibbs) potencial. Todavia tais curvas estão muito longe de se poderem calcular mesmo para as reacções mais simples e outros parâmetros têm de ser usados. Os mais utilizados são as constantes específicas de velocidade de reacção (parâmetros cinéticos) e, para sistemas em equilíbrio, funções termodinâmicas. O conhecimento dos parâmetros químicos ganha da análise microscópica que apresentámos.

### 5.1 — TEORIA DAS COLISÕES

Para um processo bimolecular entre as moléculas A e B que se movem relativamente uma à outra com velocidade  $v$ , a constante específica da reacção  $k_v$  vem de

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_v = k_v n_A n_B \quad (2)$$

onde  $n_x$  é o número de moléculas do composto x.  $k_v$  está relacionado com a secção eficaz por

$$k_v = \sigma(v) v$$

como decorre directamente de 1) e 2). Como as moléculas tem uma certa função distribuição de velocidade,  $f(v)$ , a constante específica total,  $k$ , que se mede num estudo cinético é dada por

$$k = \int_0^\infty f(v) \sigma(v) v dv$$

No caso muito importante de  $f(v)$  ser a distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$k = \left[ \left( \frac{2}{kT} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\mu\pi} \right)^{1/2} \int_{E_0}^\infty E \sigma(E) e^{-\frac{E_0-E}{RT}} dE \right] e^{-\frac{E_0(*)}{RT}} \quad (3)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida de AB e  $E_0$  o limiar de energia da reacção.

Como a secção eficaz depende fortemente da energia do sistema também  $k$  dependerá de  $E$ . Isto é o que exprime a lei de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Substituindo (3) em

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

obtém-se

$$E_a = \frac{\int_{E_0}^\infty \sigma(E) E^2 e^{-\frac{E}{RT}} dE}{\int_{E_0}^\infty \sigma(E) E e^{-\frac{E}{RT}} dE} - \frac{3}{2} RT \quad (4)$$

(\*) Para simplificação não considerámos explicitamente os graus de energia interna de A e B,  $\sigma(E)$  representa uma média dos modos internos  $i$  e  $j$  de B,

$$\sigma(E) = \sum_{i,j} \sigma(E, i, j)$$

A população dos graus de liberdade internos moleculares é função da temperatura pelo que em geral a secção eficaz é uma função de  $E$  e  $T$ ,  $\sigma(E, T)$ . Todavia para zonas limitadas de temperatura a dependência de  $T$  é pequena.

Em (4) o primeiro termo representa a energia média das colisões em que há reacção pois o

$$\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

é proporcional à distribuição de energia das colisões eficazes ( $\sigma(v)vf(v)$ ); o segundo termo é a energia média do sistema. A energia de activação é pois a diferença entre a energia média das colisões eficazes e a energia média de todas as moléculas. De um modo geral  $E_a$  é uma quantidade positiva.

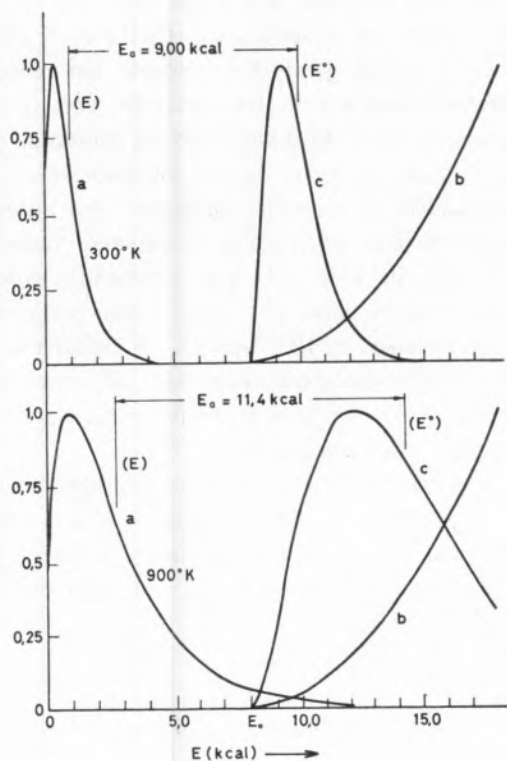


Fig. 13

Distribuição das colisões (a), secção eficaz (b) e distribuição das colisões eficazes (c), em função de energia de translação (adaptado de MENZIGER e WOLFGANG, 1969)

Energias de activação negativas correspondem a reacções em que a energia média das colisões eficazes é menor que a energia média total, isto é, são só eficazes para a reacção as colisões de baixa energia. Dado que qualquer dos termos em (4) depende de T a energia de activação de uma reacção é função da temperatura, como se ilustra nas figs. 13 e 14. Esta dependência é pequena se o limiar de energia  $E_0$  ou a energia média das colisões

eficazes forem muito maiores que  $RT$ , o que é geralmente o caso, com excepção das reacções rápidas.

A expressão (4) permite também relacionar a energia de activação com o limiar de energia. A fig. 14 mostra esta relação para diversos tipos de secções eficazes. De um modo geral  $E_a$  não coincide com  $E_0$  e esta diferença aumenta quando a temperatura aumenta. Para o caso particular de

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E}$$

que não corresponde a nenhum modelo clássico de colisão, vem  $E_a = E_0$ . Em geral  $E_a$  e  $E_0$  são

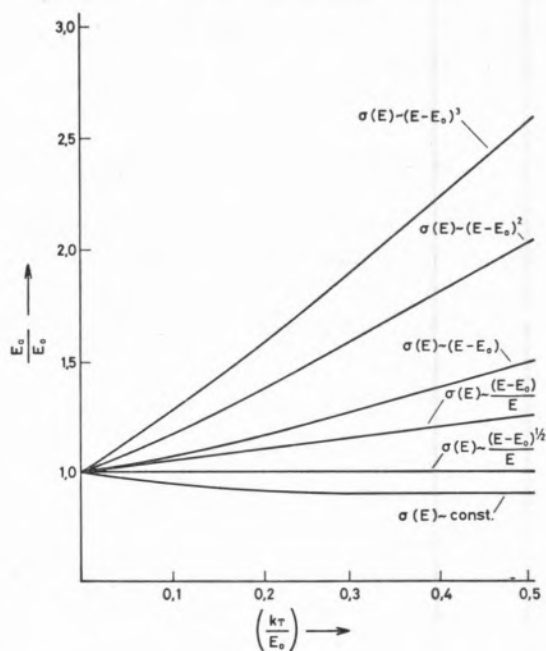


Fig. 14

Variação com a energia da relação limiar de energia com energia de activação para diversas secções eficazes (adaptado de MENZIGER e WOLFGANG, 1969)

aproximadamente iguais para temperaturas não muito elevadas em que  $E_0 \gg RT$  o que não se verifica nas reacções rápidas. Em resumo para as reacções vulgares  $E_a$  é independente de T e corresponde ao limiar de energia da reacção. Para reacções rápidas  $E_a$  depende da temperatura e não coincide com o limiar de energia da reacção. Da dependência de  $E_a$  com T seria matematicamente possível por desconvolução dos integrais em (4) obter a forma

de  $\sigma(E)$ . Todavia tais variações são tão pequenas que efectivamente a informação microscópica da cinética da reacção está contida no aspecto estatístico e é de impossível extracção a partir deste.

O factor exponencial também está relacionado com a secção eficaz

$$A = \left( \frac{2}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} (\pi\mu)^{-\frac{1}{2}} \times \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E e^{-\frac{E_a - E}{RT}} dE$$

Esta expressão não é susceptível de nenhuma interpretação simples como a de  $E_a$ . É todavia importante reconhecer que enquanto  $E_a$  só depende da forma de  $\sigma$ ,  $A$  depende também do valor absoluto da secção eficaz.

## 5.2 — TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

A teoria do estado de transição pretende substituir a informação contida em  $\sigma(E)$  por cálculos das funções de partilha,  $f$ , e do coeficiente de transmissão  $\chi$ . A constante específica de uma reacção entre A e B é

$$k = \chi (1 + t) \frac{kT}{h} \frac{f_{M^\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (5)$$

$\Delta E^\ddagger$  é a energia média dos complexos activados  $M^\ddagger$  e  $t$  é um factor que permite corrigir a passagem das moléculas por efeito túnel através da barreira de energia, correcção que em geral se despreza. Expressões equivalentes são as funções termodinâmicas

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ou

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Esta teoria considera que no decurso da reacção existe um complexo intermediário que corresponde

ao máximo de energia potencial do sistema, em equilíbrio termodinâmico com os reagentes. Isto pressupõe que o complexo activado tem um tempo de vida longo, isto é, a reacção envolve estados transitórios. Isto não é de admirar pois só nas reacções que envolvem complexos transitórios a formação dos produtos depende da distribuição de energia pelos graus de liberdade internos da molécula. Numa reacção directa a natureza dos produtos é condicionada unicamente pela geometria e energia da colisão e quando muito dependerá da distribuição estatística das colisões e dos graus de liberdade externos dos reagentes.

Uma palavra ainda sobre os coeficientes de transmissão.  $\chi$  é em geral  $\simeq 1$ , excepto em reacções de radicais onde o complexo activado, com energia superior ao nível de dissociação da molécula produto, tem de competir na sua decomposição com a degradação de energia vibracional. Na ausência de colisões este processo é unicamente radiativo com tempo de vida  $\sim 1$ s que comparados com as vibrações moleculares  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  dão coeficientes de transmissão  $\simeq 10^{-13}$ - $10^{-14}$ . A existência de estados electrónicos excitados com diferentes multiplicidades de spin leva ao aparecimento de coeficientes de transmissão de  $10^{-6}$ .

A grande vantagem da teoria de estado de transição é a relação directa que apresenta entre a estrutura do complexo activado e reagentes e o factor pré-exponencial, relação essa que não está explícita nas secções eficazes.

## 5.3 — EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para um sistema fechado em equilíbrio o critério de reactividade mais conveniente é o critério termodinâmico, dado, por exemplo, pela variação da energia livre padrão do sistema que está directamente relacionado com a constante de equilíbrio,  $K$ ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

O equilíbrio é um compromisso estatístico entre a energia que se ganha na reacção química e o caos da distribuição de energia pelos diferentes graus de liberdade do sistema

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para baixas temperaturas e quando  $\Delta H^\circ$  não é próximo de zero a reactividade termodinâmica de um sistema químico é dominada pela variação de entalpia. Para altas temperaturas domina a variação de entropia. Assim, em geral a baixas temperaturas, são favorecidas as reacções exotérmicas e, a altas temperaturas, as reacções que correspondem a um aumento de entropia.

O critério termodinâmico contém explicitamente o porquê de serem favorecidos os produtos ou os reagentes numa reacção. Uma tal informação está também contida nos critérios cinéticos, mas de modo implícito. A tendência de um sistema químico para um dado estado de equilíbrio depende fundamentalmente da natureza dos reagentes e em menor extensão da temperatura. A razão desta última dependência está em que os processos cinéticos no sentido inverso e directo têm energias de activação diferentes, a não ser que  $\Delta H^\circ \simeq 0$  (a dependência de A com T é pequena).

Os critérios termodinâmicos não dão qualquer informação sobre a possibilidade de se atingir o estado de equilíbrio que ele determina. Uma tal informação só se obtém cineticamente. Empiricamente podemos dizer que geralmente o estado de equilíbrio é atingido com facilidade para a maioria das reacções e daí a utilidade das constantes de equilíbrio. Existem todavia três razões para que o critério termodinâmico não seja de utilidade geral. A reacção



é termodinamicamente mais espontânea que



Todavia a primeira reacção é muito mais lenta que a segunda e daí ser este o processo que predomina. A razão fundamental é que o limiar de energia de i) é maior do que o de ii), e uma distribuição térmica está longe de atingir com intensidade o limiar de i). Todavia, outros processos de activação, como a acção da luz, levam a predominar o processo termodinamicamente mais favorável.

Casos há em que o factor condicionante da reacção é o factor pré-exponencial. A reacção



é termodinamicamente mais espontânea que



se bem que esta última predomine em fase gasosa a baixas pressões. Ambas as reacções têm um limiar de energia muito baixo. Todavia a reacção iii) tem um factor pré-exponencial muito pequeno que a desfavorece cineticamente. Neste caso o predomínio do processo termodinamicamente mais favorável não depende de um aumento de energia, mas de factores cinéticos tais como o aumento de velocidade de relaxação vibracional que favorece a formação de  $\text{H}_2$  por um processo trimolecular. Finalmente pode haver reacções que tenham energias de activação negativas. Neste caso as reacções são favorecidas por um decréscimo de energia cinética dos reagentes.

#### 5.4 — REACTIVIDADE DE ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS

Do ponto de vista de reactividade os estados electrónicos excitados devem considerar-se como moléculas distintas do estado fundamental. Quando haja conversão de energia electrónica em energia vibracional e rotacional do estado electrónico fundamental o efeito de excitação electrónica é idêntico ao da energia vibracional. Todavia como a conversão de energia electrónica em energia vibracional se faz através dos modos de vibração de maior frequência, estes serão os modos mais reactivos se houver reacções químicas mais rápidas do que a relaxação vibracional.

Para espécies electrónicas diferentes do estado fundamental poderia estabelecer-se uma termodinâmica de estados excitados. Todavia todos os estados electrónicos excitados estão sempre sujeitos a processo espontâneo de emissão luminosa



Um tal processo é emissão de energia livre pura e como tal termodinamicamente mais espontâneo que qualquer outra possível reacção química, ou de conversão interestados. Na prática o que con-

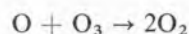


diciona a reactividade dos estados excitados são as velocidades das diferentes reacções, o que torna inútil qualquer critério termodinâmico neste tipo de reactividade química. Casos de excepção são algumas reacções muito rápidas, mais rápidas que o processo de emissão de luz e de conversão de energia electrónica, que possibilitam um equilíbrio em competição com os processos físicos de desactivação de estados excitados. Um exemplo bem estudado é o da acidez de certas moléculas excitadas para as quais se podem definir constantes de equilíbrio do singuleto  $S_1$  e do tripleto  $T_1$ .

Portanto para estados electrónicos excitados interessam fundamentalmente os parâmetros cinéticos — constantes específicas de reacções unimoleculares e bimoleculares. Tais constantes devem referir-se a um estado electrónico bem determinado podendo apresentar distribuições de Boltzmann de energia translacional, rotacional e vibracional, constantes diferenciais de distribuição que não de Boltzmann ou até estados de energia interna e externa bem definidos.

Se bem que seja a constante específica o parâmetro de reactividade química, este pode ser analisado em termos do factor pré-exponencial e energia de activação. Uma análise deste tipo dá um maior significado prático ao modo como actua a energia electrónica: afectando a reactividade intrínseca do estado excitado (factor pré-exponencial) e vencendo o limiar de energia da reacção (energia de activação) actuando pois como pura energia livre. Os limiares de energia referem-se à energia do estado fundamental. Em relação às curvas de energia potencial de outros estados electrónicos a maioria das reacções tem uma energia de activação muito baixa.

Por exemplo a reacção



tem os seguintes valores de  $k$ ,  $E_a$  e  $A$

Estado O	$\Delta H$ (kJ/mol)	$k$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$A$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mole)
$^1D$	—582	$10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	0
$^3P$	—93	$10^6$	$3 \times 10^{10}$	23

Se bem que  $O(^1D)$  seja mais reactivo que  $O(^3P)$  essa diferença de reactividade deve-se só que a maior energia de  $^1D(192 \text{ kJ/mol}^{-1})$  é usada para vencer a energia de activação da reacção.

Outro exemplo que mostra ser a reactividade intrínseca de um estado excitado menor que a do estado fundamental, se bem que a reactividade total seja maior, é a reacção



Estado $O_2$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$k$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$A$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
$^1\Delta_g$	—226	$2 \times 10^6$	$2 \times 10^6$	0
$^3\Sigma_g^-$	—134	$6 \times 10^4$	$8 \times 10^9$	30

Um exemplo em que energia electrónica afecta só a reactividade intrínseca dos estados excitados é dado pela reacção de subtracção de hidrogénios de parafinas pela *p*-amino-benzofenona em solventes apolares. A reacção não se dá em álcoois contrariamente ao observado com a benzofenona que abstrai hidrogénio em ambos os casos. Na benzofenona a reacção dá-se no estado tripleto de energia mais baixo  $^3(n, \pi^*)$ . A introdução de um grupo substituinte na amino-benzofenona leva ao aparecimento de estados de transferência de carga (TC) que são pouco reactivos. Os efeitos de solvatação no espectro da amino-benzofenona ilustrados na fig. 15 explicam facilmente os resultados experimentais.

Todavia nem todas as reacções são acessíveis às energias electrónicas de excitação corrente por terem limiares de energia muito elevados. Os princípios de conservação da simetria dos orbitais enunciados por WOODWARD e HOFFMANN permitem em muitos casos saber quais as reacções químicas de um dado estado electrónico que têm energia de activação superior a 200 kJ/mole, e como tal não ocorrem. Um exemplo simples é o da cicloadição de etileno, o que não ocorre a partir do primeiro estado electrónico excitado.

Põe-se agora o problema do significado de  $E_a$  e  $A$  numa teoria dos estados electrónicos excitados. A energia de activação para valores elevados, superiores a  $RT$ , tem significado em tudo idêntico ao da energia de activação da teoria do



estado de transição válida para reacções do estado electrónico de energia mais baixa. Todavia, o factor pré-exponencial em estados electrónicos é fundamentalmente um coeficiente de transmissão

tados é afinal uma reactividade vibrónica, isto é, vibracional + electrónica. Pouco se sabe ainda dos factores electrónicos e vibracionais que afectam a reactividade dos estados electrónicos. A energia de

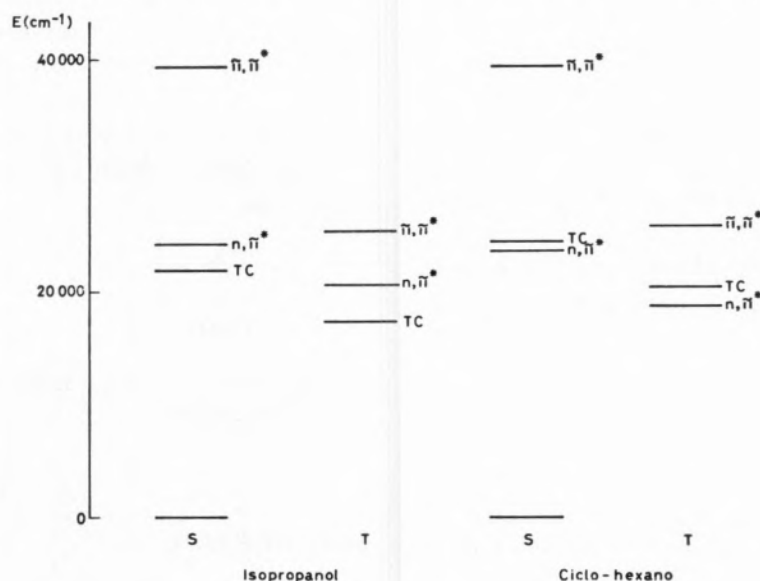


Fig. 15

Diagrama de energia de *p*-amino-benzofenona em isopropanol e ciclohexano

e que na maioria dos casos condiciona a reactividade dos estados excitados. O factor A não é unicamente dependente da energia e do estado

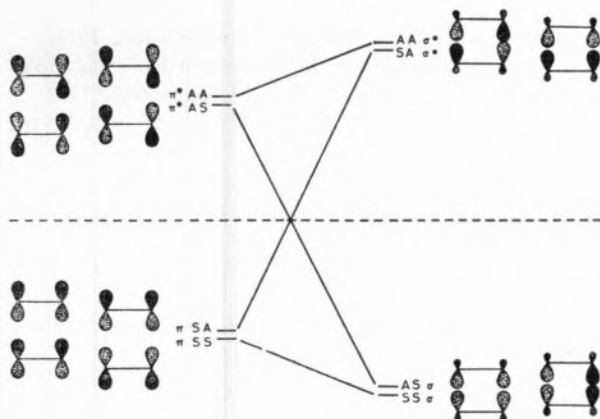


Fig. 16

Diagrama de correlação para a dimerização do etileno em ciclobutano

electrónico das moléculas, mas depende também e muito fortemente de factores vibracionais. Portanto uma velocidade de estados electrónicos exci-

activação parece ser condicionada por factores quase puramente electrónicos de que as regras de Woodward e Hoffmann são a versão mais simples. O factor probabilidade A diminui com o aumento de energia electrónica entre o estado inicial e o estado electrónico final e aumenta, em geral, com o acréscimo de energia vibracional no estado inicial, pelo menos para energias vibracionais  $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.5 — EFEITOS DE SOLVATAÇÃO

A solvatação altera as estruturas das espécies moleculares reagentes e produtos e consequentemente desempenha também o seu papel na reactividade química, tanto de um ponto de vista cinético como termodinâmico. O exemplo da reactividade de *p*-amino-benzofenona ilustra bem o aspecto cinético. O aspecto termodinâmico pode ilustrar-se com a ionização da água líquida cuja entalpia varia de  $62\text{ kJ mol}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$  a  $49,5\text{ kJ mol}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$ .

Como

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

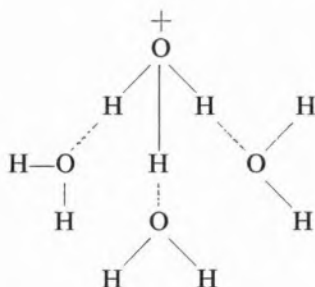
obtém-se

$$\Delta C_p \simeq -210 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}.$$

Quando se escreve a auto-ionização da água



parece existir um absurdo na equação química. Com efeito a capacidade calorífica total do membro esquerdo da equação é  $150 \text{ kJ/mol}^{-1}$  ( $36 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Para este valor decrescer de  $210 \text{ J H}_3\text{O}^+$  e (ou)  $\text{OH}^-$  tinham de ter capacidades caloríficas negativas. A verdade é que a equação não tem em conta os efeitos de solvatação. No processo de solvatação cada molécula de água perde os três graus de liberdade de translação e dois de rotação que são



substituídos por um de vibração. Para a translação e rotação à temperatura ambiente não há restrição de energia, pelo que estes movimentos podem absorver bastante calor. Já com os modos de vibração de maior espaçamento energético tal não sucede e daí haver uma menor absorção de energia à temperatura ambiente e uma diminuição de capacidade calorífica. De um modo geral, os processos de solvatação conduzem a uma diminuição de entalpia e de entropia e afectam o estado de equilíbrio. O efeito cinético faz-se sentir para um mesmo estado molecular na alteração de energia de activação e no factor pré-exponencial e em casos extremos no próprio mecanismo da reacção, quando os processos cinéticos passam a ser controlados pela velocidade de difusão, mais lenta que o processo químico.

Pelo que trás se disse não tem sentido falar em

secções eficazes para reacções em solução, mas unicamente no resultado estatístico que são as constantes de velocidade. Continuam, todavia, a ter sentido todas as considerações do efeito da energia de translação e electrónica. A acção da energia vibracional é importante desde que as constantes de reacção sejam superiores às velocidades de relaxação vibracional  $\sim 10 \text{ ps}$ . A distribuição inicial de energia dos produtos é irrelevante pois rapidamente ficam em equilíbrio térmico com o solvente.

## AGRADECIMENTO

Agradeço ao Doutor J. Lopes Baptista as frutuozas discussões sobre estes assuntos.

## BIBLIOGRAFIA

- BRUYLANTS, A., *Bull. Soc. Chim. France*, pag. 1513 (1966).  
 DAUDEL, R., «Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules», pag. 51, Brussels, Wiley — Interscience, 1967.  
 GREENE, E. F. e KUPPERMANN, A., *J. Chem. Educ.*, **45**, 361 (1968).  
 HALPERN, J., *J. Chem. Educ.*, **45**, 373 (1968).  
 HAMMOND, G. S. e GRAY, H. B., *J. Chem. Educ.*, **45**, 354 (1958).  
 MENZIGER, M. e WOLFGANG, R., *Angew. Chem. Internat.*, **8**, 438 (1969).  
 POLANYI, J. C., Filme sobre colisões moleculares, 1971.  
 PORTER, G., «Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules», pag. 79, Brussels, Wiley — Interscience, 1967.  
 RICE, S., em «Chemical Dynamics», pag. 155, Wiley — Interscience, 1971.  
 SANDERSON, R. T., *J. Chem. Educ.*, **41**, 13 (1964).  
 WOLFGANG, R., *Scientific American*, **214**, 82 (1966).  
 WOLFGANG, R., *J. Chem. Educ.*, **45**, 359 (1968).  
 WOLFGANG, R., *Accounts. Chem. Res.*, **2**, 248 (1969), **3**, 48 (1970).  
 WOODWARD R. B. e HOFFMANN, R., *Angew. Chem. Internat.*, **8**, 781 (1969).

Recebido. 26. Fev. 1976.

## ABSTRACT

*The concept of chemical reactivity is critically analyzed from a macroscopic and microscopic point of view, and the effect of internal and external molecular energy and of molecular structure on the parameters of reactivity is discussed.*