

O conceito de Energia em Química *

Victor M.S. Gil ^a

Usamos o vocábulo «energia» tão frequentemente e, por vezes, tão despreocupadamente no tocante aos seus vários sentidos, que necessitamos dum pouco de reflexão para darmos conta de que ele corresponde, afinal, a um dos conceitos científicos mais sofisticados criados pela mente humana.

Ele invade quase todos os domínios da Química (e, bem assim, outras Ciências) e é desta vasta e profunda imbricação que este estudo trata, numa forma breve e não exaustiva mas que se pretendeu sistemática *.

1. O CONCEITO DE ENERGIA

1.1. Na linguagem corrente

A palavra «energia» é usada na linguagem corrente tanto num sentido não-científico de comportamento humano — significando vigor, firmeza, capacidade de acção, desde cerca de 1600 — como também já num sentido científico, embora vago e abstracto, nas comunidades crescentemente mais despertas para os temas científicos e tecnológicos. Neste âmbito, ainda se relaciona com acção, em regra de efeitos úteis, designadamente trabalho («energia» vem do grego «en+ergon» que significa «do trabalho»). A noção é de preferência concretizada em formas explícitas de energia — eléctrica, solar, nuclear — e noutras formas particulares de energia em que se privilegia a referência aos correspondentes agentes físicos: energia a partir de combustíveis ou a partir de alimentos, energia associada a movimentos... As expressões «poupe energia» e «crise de energia» são neste âmbito que se inserem.

Julga-se poder adiantar que, designadamente no respeitante a energia aliada a movimento, que foi a primeira noção de energia em Física (introduzida por d'Alembert em 1785 e por Young em 1787) haverá uma generalizada identificação (confusão) das noções de energia e de força.

1.2. Na linguagem escolar

Uma análise dos programas e dos manuais escolares mais usados no ensino secundário em Portugal durante os últimos anos, permite caracterizar três níveis — ou melhor, três fases nem todas adequadamente articuladas entre si — em que se trata de energia.

A 1.^a fase ocorre no âmbito das Ciências da Natureza, designadamente no domínio da Biologia, ao acentuar-se que a actividade dos seres vivos requer energia. Em especial, os alimentos constituem fontes de energia indispensáveis ao crescimento e à subsistência dos animais, a luz é uma fonte de energia indispensável às plantas (na sua grande maioria). Com frequência se comparam os alimentos aos combustíveis (a gasolina, por exemplo) de cuja transformação química (combustão)

se obtém energia. Não raro, se faz aqui uma primeira menção a calor e a trabalho (aliado a movimento). Também se vem tornando prática crescente a referência a (para o aluno misteriosa) energia química «armazenada» quer nos alimentos quer nos combustíveis, quando não mesmo a alusão a energia armazenada nas «ligações químicas» (e em particular nas ligações do que para o aluno nesta fase pouco mais é do que uma sigla: ATP). Como veremos mais adiante, o mínimo que se pode dizer desta abordagem e nesta altura (7.^o e 8.^o anos de escolaridade) é o dum grande risco de equívoco.

Mais tarde, a Biologia menciona várias formas de energia — mormente luminosa (solar em particular), calorífica (térmica), eléctrica, química, mecânica, nuclear — e a possibilidade de conversão dumas noutras. A exploração da interconversão de diferentes formas de energia pode aqui surgir, acertadamente, como ilustração da capacidade de manipulação e controle do Ambiente pelo Homem, das quais o mundo tecnológico tanto depende.

Entretanto, enquanto a Biologia retoma (ou repete) o conteúdo das fases anteriores, a Física e a Química (8.^o e 9.^o anos) surgem a intervir na apresentação (desenvolvimento?) do conceito de energia: 2.^a fase. Enquanto a Química em particular reconhece a existência de transformações que libertam energia (exoenergéticas, exotérmicas) ou que consomem energia (endoeenergéticas, endotérmicas), com eventual referência à constância (conservação) da energia total, com alterações de velocidades moleculares** (e alterações de temperatura), a Física distingue dois tipos de energia: aliada a movimento, energia cinética; aliada a posição e a interacções, energia potencial, como energia armazenada ou em potência. Da energia potencial ilustra várias categorias: gravítica, química, eléctrica, magnética, elástica, nuclear. Além disso, reconhece a possibilidade de conversão entre energia cinética e potencial.

Por conveniência, reúnem-se numa 3.^a fase os vários afloramentos posteriores e aplicações do conceito de energia em Física e Química. Desde as expressões para a energia cinética dum corpo e para a energia potencial gravítica ou eléctrica, à quantização da energia em átomos e moléculas, às trocas de energia em reacções químicas (e 1.^a Lei da Termodinâmica), à interpretação de

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

* Este trabalho baseia-se principalmente num seminário para professores do 12.^o ano de Química realizado pelo autor em 1986, nas cidades de Coimbra, Évora e Lisboa, e organizado pela Direcção-Geral do Ensino Secundário. Em algumas das secções do presente artigo de revisão, aproveita-se a oportunidade para alertar para certos aspectos do ensino e da aprendizagem de vários conceitos.

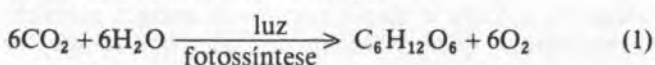
** Em rigor, energia cinética molecular.

entropia em termos de caoticidade energética a nível atómico-molecular (e 2.ª Lei da Termodinâmica), à diferença entre calor e trabalho, à caracterização de energia de activação em reacções químicas, à equivalência massa-energia.

2. O CONCEITO DE ENERGIA QUÍMICA

Concentremo-nos, agora, no conceito específico de energia química, tal como ele se desenrola no ensino secundário.

Como já se referiu, a expressão «energia química» surge ao aluno pela primeira vez no âmbito das ciências biológicas. Um exemplo central ocorre no estudo da fotossíntese com a chamada conversão de energia luminosa em energia química «armazenada nas ligações químicas dos hidratos de carbono»:



A expressão anterior colocada entre aspas aparece nesta fase (7.º, 8.º anos) claramente a mais. Não propriamente porque se antecipa à Química (este é certamente um tema genuinamente interdisciplinar), mas porque, pretendendo louvavelmente adiantar na compreensão por parte do aluno, o tenta de modo infeliz, gerador de incorrecção, se não ele mesmo revelador de equívoco.

Na verdade, expressões como «armazenar energia em ligações químicas» e «é necessária energia para se estabelecerem as novas ligações químicas nos hidratos de carbono» dão a entender que a formação duma ligação química é um fenómeno endoenergético. E os químicos sabem que é exoenergético! A mesma lógica parece presidir ao uso de expressões como «a quebra ou ruptura de ligações em substâncias altamente energéticas (glicídios, lípidos, prótidos), com formação de moléculas mais simples, liberta energia quer na forma de calor quer para as múltiplas funções vitais e, em particular, para a síntese de ATP:

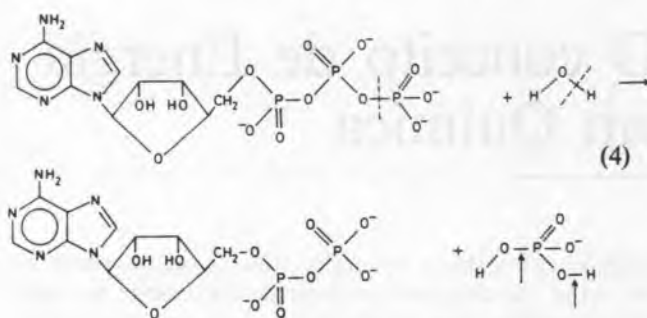


Em boa verdade, uma reacção como (1) é endoenergética (e ignoremos, por enquanto, quaisquer considerações de ordem cinética) na medida em que, globalmente, as ligações nos reagentes são mais fortes do que nos produtos. Evidentemente, a reacção inversa, reacção global central aos fenómenos de respiração celular, é exoenergética (é também exergónica, $\Delta G < 0$, pois não só $\Delta H < 0$ como $\Delta S > 0$), na justa medida em que se «ganha» mais energia na formação das ligações em H_2O (6 mol) e em CO_2 (6 mol) do que se «gasta» na ruptura das ligações em $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (1 mol) e em O_2 (6 mol). O mesmo sucede na combustão da gasolina, por vezes usada como exemplo paralelo. São semelhantes reacções de combustão que permitem definir os chamados «valores calóricos» dos alimentos, normalmente pela quantidade de calor, em kcal (grande Caloria, conforme é ainda uso dizer-se), libertado na combustão de 1 g do alimento: em média, 4 kcal/g = 4 Cal/g = 17 kJ/g para hidratos de carbono, 9 kcal/g = 9 Cal/g = 38 kJ/g para lípidos, 4 kcal/g = 4 Cal/g = 17 kJ/g para proteínas.

Do mesmo modo, não é a ruptura de uma ligação durante a hidrólise do ATP



que liberta energia (de facto, é a energia livre que interessa, como se recordará adiante), como se pode deixar perceber a alunos precocemente, mas o facto dessa hidrólise implicar a formação de novas ligações, globalmente mais fortes do que as que se rompem:



Mais adiante, considera-se uma outra possibilidade de equívoco que pode ser criada na mente do aluno sobre o ATP como armazém de energia.

Curiosamente, nas disciplinas de Química (ou de Ciências Físico-Químicas) pouco se fala de energia química. Opta-se por fazer aprender sucessivos aspectos concretos do conceito, em regra de forma correcta e oportuna (de maneira gradual, estabelecida tendo especialmente em atenção a realidade aluno), embora também com alguns riscos de equívoco.

Um dos primeiros aspectos a merecer consideração é o de temperatura e velocidade molecular média (em rigor, energia cinética molecular média). Mas, atenção, que o eventual uso de expressões como «agitação molecular» seja, desde logo, tomado como significando maior ou menor velocidade média molecular de uma substância (enquanto o conceito de energia cinética não está adquirido) e não no sentido da maior ou menor liberdade de movimentos moleculares que caracteriza um gás ou um líquido ou sólido. Doutra modo, corre-se o risco de deixar crer ao aluno que a temperatura dum gás é necessariamente superior à dum líquido (ou dum sólido).

Calor, como energia do movimento molecular transferida, através de colisões corpusculares, dum corpo para outro, encontra aqui um significado concreto.

Podem agora estudar-se transformações exotérmicas ou endotérmicas e interpretar os seus aspectos energéticos em termos das maiores ou menores (respectivamente) velocidades moleculares dos produtos em relação aos reagentes. Referindo que a energia aliada ao movimento das moléculas (átomos ou iões) não é a única forma de energia a considerar nas substâncias, é desde logo de reconhecer que estes aumentos ou diminuições de energia «cinética» molecular não implicam criação ou destruição de energia; apenas conversão entre várias formas de energia. A energia total não se cria nem se destrói, como é observação absolutamente geral no universo que conhecemos.

A consideração de reacções que requerem energia eléctrica (electrólises) ou que produzem corrente eléctrica (pilhas) permite ilustrar outras modalidades de conversão de uma formas de energia noutras, e introduzir as designações mais gerais de reacções exoenergéticas e endoenergéticas, com distinção entre o «sistema químico» em estudo e o respectivo «meio exterior» ou «meio envolvente».

A relação entre temperatura e agitação molecular permite igualmente interpretar o efeito de temperatura na velocidade de reacções químicas.

Também neste particular existe algum risco de equívoco junto do aluno. Nomeadamente, o tomar como endotérmicas as reacções que requerem calor para ser iniciadas (reacções de elevada energia de activação, ver adiante), e, além disso, que só considere como endotérmicas aquelas em que deliberadamente se aquece. Após este estágio, existirá maturidade suficiente para introduzir calor de reacção de forma quantitativa, e fazer descobrir, por tratamento casuístico, a regra da aditividade de calores de reacção (Lei de Hess) em conformidade com o possível estabelecimento de relações (combinações lineares) de equações químicas.

Entretanto, o desenvolvimento das noções de ligação química com introdução do conceito de energia de ligação permitirá, em casos simples, primeiro (reacções entre gases), relacionar o calor de reacção com as energias de ligação e, portanto, estrutura de reagentes e produtos.

A identificação de calor de reacção (a pressão constante) com ΔH , variação de entalpia, deve aguardar um segundo momento após o conceito de trabalho e trabalho aliado a variações de volume, em particular, e o conceito de energia interna dum sistema haverem sido dominados. É então possível interpretar a lei de Hess em termos da 1.ª Lei da Termodinâmica, com introdução da noção de função de estado.

3. ENERGIA EM QUÍMICA

Divide-se este capítulo em duas partes: uma, em que prevalecem os aspectos estruturais e as propriedades físicas da matéria; outra, em que mais directamente se estabelecem as pontes entre o conceito de energia e as transformações da matéria.

3.1. Energia e Estrutura

A. Energia Radiante

Como é sabido, o esclarecimento da estrutura das substâncias e algumas das suas propriedades físicas mais importantes apoia-se largamente na interacção das radiações electromagnéticas com a matéria. Por outro lado, a necessidade de encarar o comportamento da radiação numa forma dual semelhantemente se estende às partículas materiais da estrutura dos átomos e moléculas. Assim se podem considerar os trabalhos de Planck e de Einstein do princípio do século sobre a energia radiante como gigantes passos pioneiros no desvendar da estrutura de átomos e moléculas e na interpretação das suas propriedades.

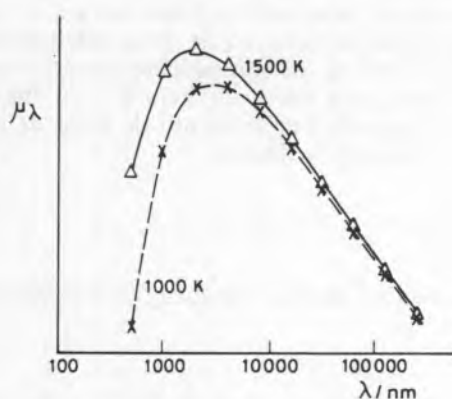


Fig. 1

Densidade de radiação emitida por corpo negro, em função do comprimento de onda, para duas temperaturas.

A Figura 1 mostra uma das formas de representar as características da luz emitida por corpos aquecidos (condições de corpo negro) para duas temperaturas (1). Em particular verifica-se ser constante o produto da temperatura absoluta, T , pelo comprimento de onda para a radiação de maior densidade, $\lambda_{(\text{máx. dens.})}$:

$$T \cdot \lambda_{(\text{máx. dens.})} = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ m K} \quad (5)$$

A reprodução destes dados experimentais ficou a dever-se ao génio de Planck (1900) e também à sua coragem ao admitir, em acto de puro desespero, a hipótese quântica para a energia radiante: esta é emitida (ou absorvida) em porções unitárias $h\nu = hc/\lambda$, sendo h uma constante e sendo cada unidade de energia radiante — quantum — proporcional à frequência da radiação. Só deste modo as expressões teóricas se ajustam à realidade, designadamente:

$$\mu_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (6)$$

sendo k a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Derivando (6) e igualando a zero, reproduz-se (5) com

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (7)$$

a depois designada «constante de Planck». O seu valor em unidades SI é muito pequeno; no entanto, é esta constante h que «mede» a descontinuidade (a diferença de valores consecutivos) da energia radiante emitida (ou absorvida); com $h=0$, todos os valores de energia radiante para determinada frequência seriam possíveis, não havendo quantização na emissão (ou na absorção). Com Einstein (1905), e para se compreender o efeito fotoeléctrico, reconhece-se que é a própria luz que está quantizada na energia: ela propaga-se como onda electromagnética de frequência ν , mas «transporta» energia como feixe de unidades ou «partículas» de energia — fotões — de valor unitário $h\nu$:

$$\epsilon_{\text{rad}} = \eta h\nu \quad (8)$$

sendo η o número de fotões. É de notar, curiosamente, que a hipótese de Einstein levou alguns anos a ser aceite, havendo mesmo sido tomada por um daqueles lapsos que até os génios podem ter! Só em 1923, com os trabalhos de Compton e Debye passaria a ser universalmente aceite. Eles demonstraram ser a energia adquirida por um electrão por acção da luz igual à diferença entre as frequências da radiação, antes e depois daquela interacção, multiplicada por h — efeito de Compton (Fig. 2).

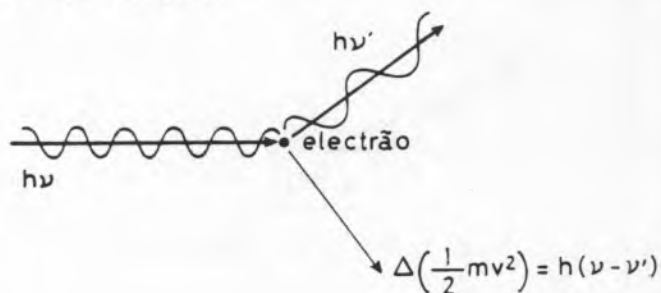


Fig. 2

Efeito de Compton.

B. Energia e Massa

A Einstein se devem também os conceitos relativos (função do estado de movimento) de espaço, tempo, massa. Em particular, a massa (m =força/aceleração e não a quantidade de matéria) aumenta com a velocidade, sendo frequente considerá-la como uma forma de energia concentrada através da relação

$$E = m c^2 \quad (9)$$

A validade desta expressão viria a ser comprovada nos anos 30 com as transformações nucleares em que ocorrem variações de massa Δm (massa em repouso) reflectidas em variação de energia (em sentido restrito):

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (10)$$

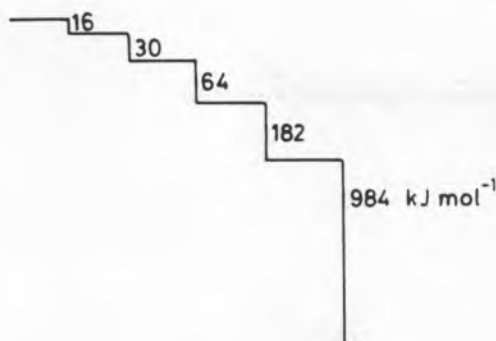
Veremos mais adiante que, melhor do que se considerarem transformações de massa em energia, é tomar massa (em sentido relativo) e energia total relacionada por (9). Isto é, são a *mesma coisa* e não coisas interconvertíveis (²).

C. Energia de Átomos

Deixando a energia associada à composição e estrutura dos núcleos atômicos (assunto mais do âmbito da Física), reconhecemos de novo descontinuidade e quantização agora para a energia do electrão no átomo mais simples, o átomo de hidrogénio, de acordo com a interpretação iluminada, e também corajosa, feita por Bohr do espectro emitido por átomos H excitados. Neste particular, constitui um primeiro exercício interessante a comparação feita pelo aluno das diferenças entre os valores sucessivos das energias das radiações emitidas em cada série (em kJ mol⁻¹):

Ultravioleta (UV)	Visível (V)	Infravermelho (IV)		
(série de Lyman)	(série de Balmer)	1.ª série (Pascher)	2.ª série (Brackett)	3.ª série (Pfund)
1276 16 1260 30 1230 64 1166 182 984 182	292 16 276 30 246 64 182 64	110 16 94 30 64 30	46 16 30 16	16

e o reconhecimento de que a primeira diferença em cada série iguala o primeiro valor na série seguinte. Estas observações são então interpretadas em termos dum diagrama das energias possíveis para o átomo H em forma de escada com degraus de «altura» sucessivamente decrescente:



Com o valor da energia para o primeiro nível obtido da energia de ionização do átomo (risca-limite na série de Lyman) — 1312 kJ mol⁻¹ — ficam as energias dos restantes níveis estabelecidas.

O porquê desses e só esses valores de energia para o electrão do átomo H (e, semelhantemente, para iões monoatômicos e monoelectrónicos) não se encontra, de maneira satisfatória, no modelo mecânico de Born; ele requer o reconhecimento, de maneira adequada, do electrão não só como partícula mássica e com carga eléctrica (e) mas também «como onda de De Broglie». A partículas de quantidade de movimento mv associa-se um comprimento de onda de De Broglie

$$\lambda = h/mv \quad (11)$$

De novo, a constante de Planck h intervém determinantemente: ausência de «comportamento ondulatório», $\lambda=0$, corresponderia a $h=0$, tal como a inexistência de quantização da energia radiante.

A equação (11) estabelece uma ponte entre as equações clássicas do movimento ondulatório e a equação central da mecânica quântica — equação de Schrödinger — a qual reproduz os valores de energia experimentalmente registados para o electrão * de H:

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

e proporciona uma visão correcta da ocupação do espaço à volta do núcleo pelo electrão.

É um exercício simples substituir (11) na equação clássica para ondas estacionárias numa dimensão

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (13)$$

onde ψ é a amplitude da vibração, e obter a equação de Schrödinger para uma dimensão:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (14)$$

onde E é a energia total da partícula e V a sua energia potencial. A extensão a 3 dimensões é imediata. Neste processo de «dedução» da equação de onda de Schrödinger, há que notar que ψ deixa de representar a amplitude duma vibração (mecânica ou electromagnética): ψ^2 (ou $\psi^* \psi$ em geral) passa a ser a função densidade de probabilidade para a partícula, na interpretação original de Born. Com esta interpretação, surgem naturalmente, condições matemáticas impostas a ψ e que balizam a resolução da equação de onda originando valores discretos para E (e, consequentemente, certas funções ψ). Para uma partícula livre ($V=0$) limitada a movimento segundo um segmento de recta de comprimento a , obtém-se facilmente

$$E = k^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

para a respectiva energia (cinética). A descontinuidade dos valores E ,

* É vulgar referirmo-nos a energia do electrão e , em particular, a energia potencial do electrão (e bem assim, energia potencial gravítica dum corpo) quando, em rigor, nos deveríamos referir a energia do sistema electrão + núcleo (e energia potencial gravítica do sistema corpo + Terra).

$$E_{k+1} - E_k = (2k+1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (16)$$

que voltaria a ser nula para $h=0$, é tanto mais notória quanto menores forem m ou a : a quantização da energia cinética duma partícula é importante no mundo microfísico e passa despercebida no mundo macrofísico. A interpretação de ψ feita por Born autoriza a referência a «ondas probabilísticas» para os electrões nos átomos em oposição a ondas materiais (ou trajectórias ondulatórias) e a ondas electromagnéticas. Notar-se-á que, enquanto a energia pode ser conhecida com exactidão (ou com uma pequena incerteza) por resolução da equação de onda, designadamente em átomos monoelectrónicos, a posição do electrão fica indeterminada: ela é caracterizada em termos de funções de densidade probabilística (orbitais) e não em termos de certeza. E isto não constitui uma limitação da teoria, mas é uma conclusão realista no mundo microfísico, em conformidade como Princípio da Incerteza de Heisenberg. As incertezas na posição (q) e na energia, ou, melhor, na quantidade de movimento (p) estão obrigatoriamente relacionadas de modo que se uma for pequena a outra é elevada:

$$\Delta q \cdot \Delta p \approx h \quad (17)$$

o mesmo se dizendo da energia dum estado e o seu tempo de vida

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \quad (18)$$

O produto das incertezas é pequeno para sistemas macroscópicos mas é decisivo ao nível atómico. É neste sentido que se pode aceitar a frase de H.R. Pagels⁽³⁾: «o mundo não tem o determinismo dum relógio mas a contingência duma roleta».

De novo a constante h nos aparece. Com $h=0$, uma das incertezas seria zero qualquer que fosse a outra. *A constante de Planck está no centro da quantização da energia radiante, das «características ondulatórias» de partículas materiais, da descontinuidade de seus valores de energia, do grau de incerteza do nosso conhecimento do mundo microfísico. Podemos considerá-la um elo de ligação entre estes vários aspectos.*

D. Energia de Electrões em Átomos Polieletrónicos

Em átomos com mais de um electrão, além do problema da energia dos vários estados, fundamental e excitados, depara-se-nos o da energia a atribuir a cada electrão, na medida em que seja válido considerar a energia de um electrão individual quando é certo que não podemos ignorar as energias de interacção entre eles.

As diferenças nos valores das energias das sucessivas ionizações e, melhor, as energias mínimas necessárias à remoção de um electrão com formação dum ião positivo, por efeito fotoeléctrico, são uma indicação clara de que, salvo para o átomo He, os electrões dos átomos não podem ser considerados todos com a mesma energia. Eles «distribuem-se» por níveis de energia bem definidos característicos de cada átomo.

As energias mínimas para remoção electrónica, I , respeitam ao fenómeno

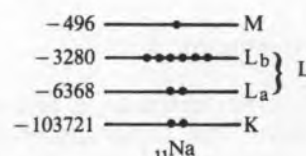


sendo

$$I = (E_{A^+} + E_{e^-}) - E_A = E_{A^+} - E_A \quad (20)$$

com $E_{e^-}=0$. Em razoável aproximação, $-I$ é a energia do electrão e^- enquanto pertencente ao átomo A . Não é precisamente igual a esta energia, pois os $Z-1$ electrões de A^+ não têm justamente a mesma energia que têm no átomo A (a diferença corresponde designadamente à repulsão com o electrão removido em A^+ mas presente em A) *.

Assim se pode apurar, por exemplo (ver Tabela 1), que os 11 electrões de Na se distribuem como segue:



uma distribuição que se pode representar por K^2, L_a^2, L_b^6, M^1 em que a relação dos valores -6368 e -3280 os faz considerar níveis duma mesma «camada» L . A «capacidade» do nível L_b surge como tripla das de K e

Z =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
					801	1086	1402	1314	1681	2084	496	737
				520	899	1248	1601	1962	2748	3652	4677	5200
											6368	8860
	1312	2373	5596	11096	18525	27788	38883	51909	66909	83951	103721	12600

Tab. 1
Energias de remoção electrónica para os primeiros 12 átomos da Tabela Periódica

L_a . Uma comparação com o átomo H com uma orbital $1s$, uma orbital $2s$ e três orbitais $2p$, etc. em energia crescente sugere uma correspondência do nível L_b às orbitais $2p$, a par de K a $1s$, L_a a $2s$, M a $3s$, com uma diferença: L_b e L_a diferem em energia ao passo que as orbitais $2s$ e $2p$ no átomo H não. Transpondo, com esta modificação, as orbitais do átomo H para os átomos polieletrónicos, tem-se a configuração electrónica de Na

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1 \quad (21)$$

com dois electrões no máximo por cada orbital (uma primeira abordagem pedagógica e experimental do Princípio de Pauli).

Se os electrões não experimentassem forças de repulsão entre si, a equação de Schrödinger conduziria, de facto, a orbitais idênticas às dum átomo monoelectrónico (com núcleo de carga $-Ze$); em particular, $2s$ e $2p$ corresponderiam à mesma energia. As repulsões interelectrónicas tornam impossível a resolução analítica da equação de onda. Mas, se elas forem consideradas, aproximadamente, em termos de média, então a equação é solúvel numericamente e permanece o conceito de orbital como função para um (ou dois) electrão (ões). Mais, estas orbitais são, na forma, semelhantes às de H: $1s, 2s, 2p, 3s$, etc. Designam-se por orbitais SCF (da expressão inglesa «self-consistent field», em relação com o método de cálculo seguido).

Assim, por exemplo, os 2 electrões do átomo de hélio são descritos por uma função $1s$ SCF (são atribuídos à

* Além disso, há, em regra, dois ou mais valores I próximos conforme o nível energético em que o ião A^+ surja formado (ver por exemplo, a Ref. 4).

orbital 1s, como se diz correntemente) — configuração electrónica $1s^2$ — enquanto os 10 electrões de Na^+ são descritos por orbitais 1s, 2s e 2p SCF — configuração electrónica $1s^2, 2p^2, 2p^6$.

A energia total dos 2 electrões em He não é, como um iniciado esperaria à primeira vista, a soma das energias individuais, considerada cada uma destas como a energia de cada electrão no campo atractivo do núcleo e no campo repulsivo médio do outro electrão.

Na verdade, em $E_1 + E_2$ estamos a considerar duas vezes a energia (única) relativa à repulsão entre o electrão 1 e o electrão 2: E_{12} (repulsão).

Logo,

$$E = E_1 + E_2 - E_{12} \text{ (repulsão)} \quad (22)$$

O mesmo se aplica, por extensão, a átomos com mais de 2 electrões. Esta é uma razão importante pela qual nem sempre a configuração mais estável se obtém preenchendo primeiro as orbitais de menor energia. Por exemplo, para o ferro ela é



e não



apesar de $E_{3d} < E_{4s}$, enquanto no ião Fe^{2+} se tem

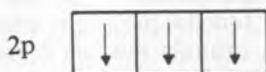


e não

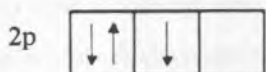


A energia calculada para os electrões dum átomo polieletrónico depende (salvo no caso de He na configuração mais estável) de se «prender» cada electrão a sua orbital (com certo spin) ou de se admitir, mais realisticamente já que os electrões são indiscerníveis, que a cada orbital possa ser atribuído um qualquer dos vários electrões (em qualquer estado de spin, apenas com a condição de os 2 electrões para cada orbital terem spins opostos).

A linguagem que se usa é a de «permuta dos electrões 1, 2, 3, ... entre orbitais» e àquela diferença de energia chama-se *energia de permuta* ou *energia de troca*; as orbitais SCF passam a designar-se por orbitais de Hartree-Fock. O acordo com a experiência, nomeadamente a antissimetria das funções de onda electrónicas a qual inclui o Princípio de Pauli, exige a consideração desta energia de troca, uma energia a que, no entanto, não correspondem forças clássicas. A energia de troca é negativa para um par de electrões com o mesmo spin e nula para electrões com spin oposto. Assim se interpreta o facto de que o estado



para o átomo N é mais estável do que, por exemplo,



um caso de verificação da regra de Hund.

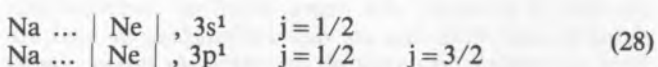
Como a energia de troca para dois electrões não deve ser contada duas vezes, de novo à soma das energias individuais deveremos subtrair a energia de troca:

$$E = \sum_i E_i - \sum_{i < j} E_{ij}(\text{repulsão}) - \sum_{i < j} E_{ij}(\text{troca}) \quad (27)$$

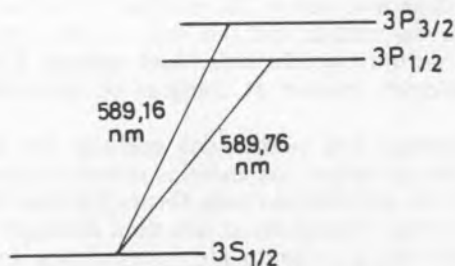
para obtermos um valor aceitável para a energia electrónica total.

Estes valor não é ainda exacto pois baseia-se no conceito (aproximado) de orbital como função que descreve o comportamento dum electrão no campo do núcleo e no *campo médio* dos restantes electrões. Mas o campo de repulsão electrónica não é um campo médio, antes um campo muito mais complexo aliado às situações instantâneas e fluctuantes dos electrões. À diferença entre estas interacções instantâneas e uma situação média chama-se *correlação electrostática* e a diferença energética designa-se por *energia de correlação*. Como é bem sabido, muito se pode compreender, porém, utilizando o conceito aproximado de orbital, ignorando a correlação de electrões.

O termo orbital anda aliado ao conceito de spin falando-se até, por exemplo, de orbitais-spin $1s_\alpha$ ou $1s_\beta$ para um electrão 1s de spin α ou um electrão 1s de spin β , respectivamente. A noção de spin, como correspondendo a um momento magnético intrínseco do electrão, nasceu em 1926 para interpretar as riscas múltiplas dos espectros de emissão dos átomos, designadamente as riscas duplas nos espectros de metais alcalinos. Para um caso monoelétronico como é o da configuração de valência do sódio, $3s^1$, ou da respectiva configuração excitada $3p^1$, a composição do momento angular de spin (caracterizado pelo número quântico $s = 1/2$) com o momento angular orbital (caracterizado pelo número quântico l) determina um momento angular total caracterizado pelo número quântico $j = |l \pm s|$; diferentes valores j reflectem diferentes energias para a interacção spin-orbital. No caso referido,



tendo-se dois níveis de energia próximos na configuração excitada — $3P_{1/2}$ e $3P_{3/2}$ — e apenas um para a configuração mais estável — $3S_{1/2}$. Daí as duas transições a cerca de 590 nm:

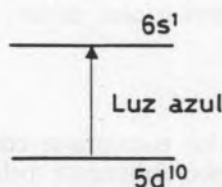


Na verdade, o número quântico j surge, de maneira mais fundamental, na mecânica quântica relativística de Dirac em 1928. Aqui, enquanto o número quântico n continua aliado ao tamanho e à energia da orbital, a forma e também a energia desta dependem de j : $j = |l \pm 1/2|$ para um átomo monoelétronico, com $l = 0, 1, \dots (n-1)$. Para H excitado a $n = 2$ têm-se três ní-

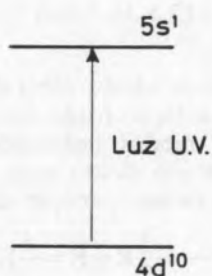
veis energéticos $2S_{1/2}$ ($m_j = \pm 1/2$); $2P_{1/2}$ ($m_j = \pm 1/2$); $2P_{3/2}$ ($m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$) — correspondendo os dois primeiros a formas esféricas (apesar de $2P_{1/2}$ respeitar a uma configuração $2p^1$)*. As diferenças energéticas são pequenas em H, mas tornam-se importantes em átomos de maior Z.

Uma outra perspectiva de efeitos relativísticos na energia electrónica de átomos decorre das variações de massa do electrão com a sua velocidade⁽⁵⁾. Junto do núcleo os electrões, especialmente os electrões s (e, depois, os p), aceleram; a sua massa aumenta e como consequência disso, a sua distância média ao núcleo diminui**. A contracção verificada corresponde a maior estabilidade. Naturalmente, este efeito será mais notório para átomos de elevada carga nuclear. Assim se pode interpretar, por exemplo, o facto de o raio atómico do metal alcalino frâncio, ${}_{87}\text{Fr}$, ser inferior ao do cézio, ${}_{55}\text{Cs}$, contrariando o generalizado aumento de tamanho ao longo do grupo (o cézio é, assim, o maior de todos os átomos). De igual modo se pode interpretar a inversão nas energias de 1.^a ionização (remoção de electrões s) no grupo IB: $I_{\text{Cu}} \geq I_{\text{Ag}} < I_{\text{Au}}$.

A estabilização do electrão $6s^1$ (e a respectiva banda) em Au relativamente a $5d^{10}$ ajuda também a compreender o facto de o ouro ser amarelo — absorção de radiações azuis na excitação $5d \rightarrow 6s$



ao passo que a prata só absorve ultravioletas:



À mesma estabilização orbital $6s$ em Au se pode atribuir o facto de, em fase gasosa, a energia de dissociação de $\text{Au}_2(\text{g})$ ser superior à de $\text{Ag}_2(\text{g})$. Sendo Hg_2^{2+} isoelectrónico de Au_2 , não surpreende, pois, que aquele seja um ião estável em relação a Hg^+ .

E. Energia de Electrões em Moléculas

Os conceitos de orbital e de spin são transferíveis de átomos para moléculas, embora, em geral, com aproximações adicionais no respeitante às orbitais moleculares. Tal como nos átomos, a espectroscopia fotoelectrónica permite obter, com satisfatória aproximação, as energias para os vários electrões. Por exemplo, para a molécula N_2 , apura-se do respectivo espectro (Fig. 3) que os seus 14 electrões se distribuem por 5 níveis de energia: $-39,5$, $-3,60$, $-1,81$, $-1,64$ e $-1,50 \text{ MJ mol}^{-1}$. Conforme a Figura mostra, 4 electrões são atribuídos às duas orbitais $1s$, uma de cada átomo, que permanecem praticamente idênticas às dum átomo N

isolado; os restantes 10 (electrões de valência) são atribuídos a 5 orbitais moleculares, uma ligante σ e uma antiligante σ essencialmente definidas a partir de orbitais $2s$, uma ligante σ , essencialmente definida a partir de orbitais $2p_x$ (eixo coincidente com eixo inter-nuclear), duas ligantes π , definidas com base nas orbitais $2p_y$ e $2p_z$.

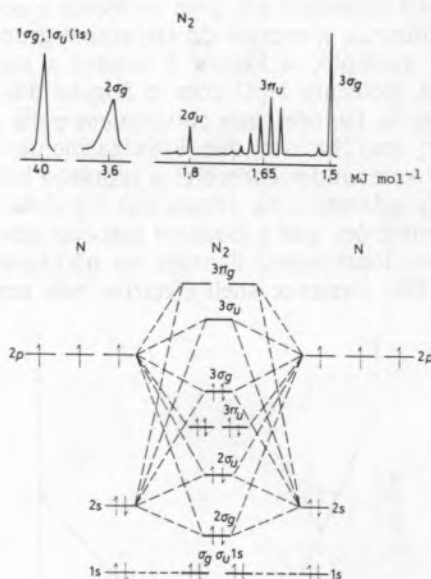


Fig. 3
Espectro fotoelectrónico de N_2 e diagrama de energias de orbitais moleculares⁽⁶⁾.

Na Figura 4 faz-se uma idêntica comparação para a molécula H_2O . Notar-se-á que as bandas espectrais simples respeitam a orbitais moleculares não-ligantes, ao passo que as bandas desdobradas resultam de remoção electrónica de orbitais ligantes: esta é acompanhada de alterações nos estados vibracionais da molécula e daí a multiplicidade de picos próximos.

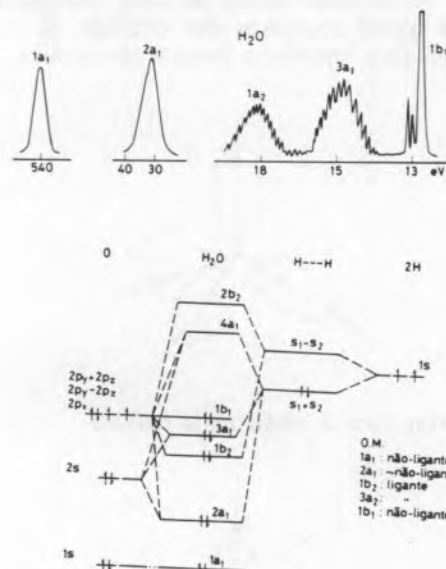


Fig. 4
Espectro fotoelectrónico de H_2O e diagrama de energias de orbitais moleculares⁽⁷⁾.

* Recorde-se que o conjunto das três orbitais $2p$ tem simetria esférica.

** Tome-se, por analogia, a expressão do raio das órbitas no modelo de Bohr: $r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m e^2$.

O facto da energia dos electrões 1s variar de elemento para elemento (conforme a carga nuclear) permite utilizar a espectroscopia fotoelectrónica para análise elemental (Técnica ESCA: «electron spectroscopy for chemical analysis»).

F. Energia Molecular e Geometria Molecular

A geometria assumida por uma molécula é aquela para a qual é mínima, a energia do respectivo grupo de átomos. Por exemplo, a Figura 5 mostra a variação da energia da molécula H_2O com o ângulo das ligações. São vários os factores que contribuem para a energia molecular, mas há um que é vulgarmente singularizado, por vezes indevidamente: a repulsão interelectrónica, designadamente na forma das repulsões entre os pares de electrões que é possível associar com orbitais moleculares localizadas, ligantes ou não-ligantes (modelo VSEPR: «valence shell electron pair repulsion»).

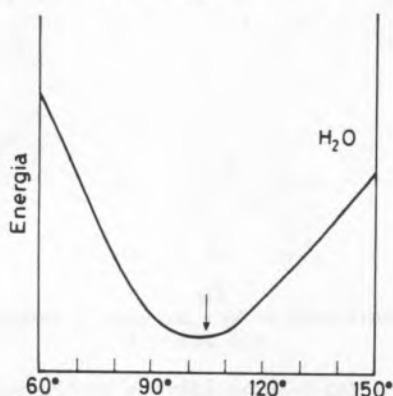
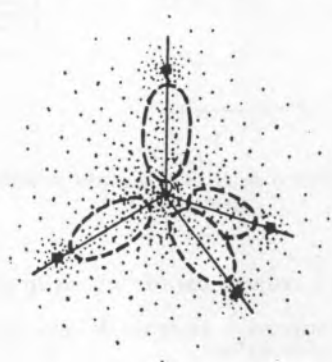


Fig. 5
Variação da energia duma molécula H_2O com o ângulo de ligação ($^\circ$).

É de notar que, enquanto o modelo original considera repulsões de Pauli aliadas à correlação de spin, os textos normalmente discutem as repulsões coulombianas de pares de electrões como se estes estivessem localizados em torno dos eixos das orbitais. É o caso de CH_4 , com uma hipotética nuvem electrónica



a contrastar com a visão mais realista



Apesar destas limitações que o tornam insuficiente como modelo explicativo, o modelo VESPR tem tido bastante êxito, o que se deve à sua capacidade de prever correctamente as geometrias moleculares, com poucas excepções. Há, porém, que não confundir prever correctamente com explicar.

Embora se tenha referido a energia molecular, não se discute agora a energia de ligação e a energia de rede, já que correspondem a valores de variação de energia para transformações, caindo, assim, na categoria «Energia e transformações da matéria» a analisar mais adiante.

G. Energia e Cinética Molecular

Já se recordou a relação qualitativa entre temperatura e energia cinética molecular, que é possível construir comparativamente cedo com alunos iniciados numa visão corpuscular e dinâmica da matéria.

Para gases ideais, obtendo-se a equação

$$PV = \frac{2}{3} \times \text{energia cinética translacional molar} \quad (29)$$

por via teórica e sendo

$$PV = RT \quad (30)$$

verificada experimentalmente para 1 mol, vem, para a energia cinética translacional molar,

$$E_{c.t.} = \frac{3}{2}RT \quad (31)$$

A expressão anterior encontra-se confirmada de múltiplas maneiras, nomeadamente pela comparação de velocidades de efusão e de difusão de gases e pelos valores das capacidades caloríficas de gases monoatômicos, a volume constante:

$$C_v = \frac{\Delta E_{c.t.}}{\Delta T} = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (32)$$

Para gases diatômicos ideais, além dos três modos independentes de translação (cada um contribuindo $R/2$ para C_v) há dois modos independentes de rotação. Atribuindo a cada um destes uma contribuição $R/2$ para C_v (princípio de equipartição da energia), vem

$$C_v = \frac{\Delta E_{c.t.} + \Delta E_{c.r.}}{\Delta T} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (33)$$

desde que se possam ignorar alterações na energia vibracional. Para uma molécula triatômica não linear, com três modos normais de rotação, será, semelhantemente

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (34)$$

A tabela mostra os valores C_v para vários gases, a várias temperaturas. Notar-se-á a crescente importância da contribuição ΔE_v da energia vibracional com a complexidade molecular e com a temperatura. No entanto verifica-se que nesses exemplos a contribuição de ΔE_v à temperatura ambiente é bastante inferior às de $\Delta E_{c.r.}$ e de $\Delta E_{c.t.}$ (não há equipartição da energia).

A expressão obtida por Planck para a energia média $\bar{\epsilon}_v$ (cinética mais potencial) dum oscilador linear, designadamente duma molécula diatômica, em função de T é

	298K	400K	800K	1000K
He	12,5	12,5	12,5	12,5
H ₂	20,5	20,9	21,3	21,9
N ₂	20,8	20,9	23,1	24,4
H ₂ O	25,3	25,9	30,4	32,9
CO ₂	28,8	33,0	43,1	46,0

Tab. 2
Capacidades caloríficas molares (a volume constante)
de gases para várias temperaturas: $C_v/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\bar{\epsilon}_v = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT-1}} \quad (35)$$

sendo ν a frequência de vibração característica do oscilador. Esta equação foi obtida admitindo que a energia vibracional está quantizada — $\epsilon_v = nh\nu$ para um oscilador linear, expressão depois substituída por $\epsilon_v = (n + 1/2)h\nu$ — e considerando uma distribuição de Boltzmann para N osciladores pelos sucessivos níveis de energia. Com ela, Planck reproduziu a distribuição de energia radiante dum corpo negro a que já nos referimos.

Notar-se-á que para H₂, por exemplo ($\nu = 1,3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$), enquanto a energia $E_{c.t.}$ aumenta de 12,5 Jmol⁻¹ para um aumento de 1° C e $E_{c.r.}$ aumenta de 8,3 Jmol⁻¹, $E_v = N_a \epsilon_v$ aumenta de $3 \times 10^{-6} \text{ Jmol}^{-1}$ com T aumentando de 298K para 299K e aumenta de $5 \times 10^{-3} \text{ Jmol}^{-1}$ com um incremento térmico de 498K para 499K.

A menor contribuição de E_v para C_v decorre de uma quantização mais forte da energia vibracional, isto é, uma maior diferença entre as energias de níveis sucessivos ($h\nu$) do que para os níveis rotacionais ou translacionais. Assim, variações térmicas numa zona de temperaturas baixas (em que o nível vibracional predominantemente ocupado é o primeiro) pouca alteração produzem na distribuição molecular pelos vários níveis vibracionais, ao passo que são já significativas as alterações de energia rotacional e translacional.

Uma outra diferença reside no facto de que a cada nível vibracional (numa molécula diatómica) corresponde um único estado, ao passo que o número de estados para cada nível rotacional ou translacional aumenta com a respectiva energia. Em consequência, a distribuição molecular por níveis vibracionais faz-se de acordo com uma lei de distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\exp(-E_o/kT)} = \exp [-(E_i - E_o)/kT] \quad (36)$$

enquanto as distribuições por níveis rotacionais e translacionais se fazem segundo uma lei de distribuição Maxwell, respectivamente

$$N_i \propto (2J_i + 1) \exp(-E_i/kT) \quad (36a)$$

(onde J_i é o número quântico rotacional) e

$$dN(v) \propto v^2 \exp(-mv^2/2kT) \cdot dv \quad (37)$$

(onde v é a velocidade molecular de translação). Para temperaturas muito elevadas, sendo $h\nu/kT \ll 1$, a equação (35) torna-se

$$\epsilon_v = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} \approx kT \quad (38)$$

e a contribuição vibracional para C_v respeita o princípio da equipartição da energia. Para um metal, a capacidade calorífica molar a temperatura suficientemente alta (dependendo de ν) é

$$C_v \approx 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (39)$$

de acordo com as observações de Dulong e Petit no primeiro quartel do séc. XIX. A expressão (39) decorre de (38), fazendo intervir o factor 3 para corresponder a vibrações em 3 dimensões e atendendo a que num cristal metálico só E_v contribui para C_v .

H. Energia e Condutibilidade

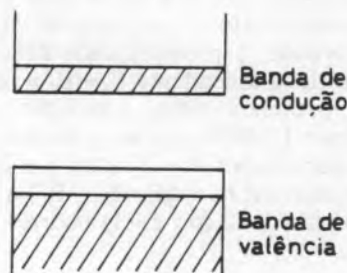
A condutibilidade térmica é directamente interpretada em termos de transporte de energia cinética molecular duma superfície mais quente para outra mais fria dum material:

$$\text{velocidade de transporte de energia por unidade de área} = -K \Delta T / \Delta d \quad (40)$$

sendo ΔT e Δd as diferenças de temperatura e a distância entre as superfícies consideradas, respectivamente, e K a condutibilidade térmica específica do material. Embora a condutibilidade eléctrica esteja directamente aliada ao transporte de carga eléctrica, a sua interpretação, designadamente em metais e semi-metais, também envolve o conceito de energia, no contexto da teoria das bandas.

Na verdade, a condutibilidade eléctrica é elevada quando há níveis energéticos vazios (banda de condução) próximos dos níveis ocupados (banda de valência). Nestas condições, a aplicação duma diferença de potencial eléctrico pode polarizar o movimento dos electrões com excitação da banda de valência à banda de condução.

Nos metais, as duas bandas sobrepõem-se parcialmente. No cobre, por exemplo, temos uma banda 3d, 4(s,p) de níveis contíguos, parte da qual está ocupada. No diamante, a banda 2(s,p) divide-se num conjunto de níveis ligantes contíguos totalmente preenchidos e num outro de níveis anti-ligantes, vazios, o primeiro dos quais difere em $\approx 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ do último nível ocupado. No caso do silício, com uma banda 3(s,p.), a separação correspondente passa a cerca de 100 kJ mol^{-1} . Esta diferença é suficientemente pequena para que, por acção luminosa ou térmica, alguns electrões passem à banda anti-ligante, ficando em condições de excitação semelhantes às dum metal; simultaneamente, os níveis que ficaram vazios na banda de valência, tornam-se acessíveis aos restantes electrões:



I. Energia e Teoria das Perturbações

A perturbação da função de onda electrónica dum metal (ou dum semimetal) causada pela aplicação duma

diferença de potencial equivale à excitação de electrões de níveis ocupados (banda de valência) para níveis vazios (banda de condução), excitação tanto mais fácil quanto menor for a diferença de energia entre uns e outros.

Uma forma geral de descrever a alteração dos sistemas devida a um agente perturbador consiste em exprimir a nova função de onda para o sistema perturbado, ψ' , em termos de uma mistura da função de onda fundamental para o sistema não perturbado, ψ_0 , com fracções de funções de onda para estados excitados do sistema não perturbado, ψ_n :

$$\psi' = \psi_0 + \sum_{n \neq 0} \lambda_n \psi_n \quad (41)$$

Os coeficientes de mistura λ_n são dados em termos dos integrais de interacção $H'_{on} = \int \psi_0^* \hat{H}' \psi_n d\tau$ (sendo \hat{H}' o hamiltoniano perturbador) e das energias E_0 e E_n correspondentes a ψ_0 e a ψ_n . Numa aproximação de 2.^a ordem,

$$\lambda_n = \frac{\int \psi_0^* \hat{H}' \psi_n d\tau}{E_0 - E_n} \quad (42)$$

Para idênticos valores do numerador em (42), λ_n cresce com a proximidade dos níveis E_0 e E_n . Paralelamente, ψ' distingue-se mais de ψ_0 num sistema de estados excitados mais acessíveis: a perturbação produzida por \hat{H}' é então maior.

J. Energia e Espectroscopia

Uma perturbação muito importante dum sistema é a que é produzida por interacção com radiações electromagnéticas, isto é, com campos eléctricos e magnéticos que variam periodicamente no tempo. Aqui, o resultado final da perturbação interpreta-se geralmente em termos de transição do sistema dum estado estacionário para outro.

A absorção de energia radiante traduz-se numa excitação ΔE do sistema. Esta absorção pode verificar-se na condição $h\nu = \Delta E$ (necessária mas não suficiente) ou, embora menos sensivelmente $h\nu > \Delta E$ como sucede no efeito Raman; neste último caso é difundida radiação com $h\nu' = h\nu - \Delta E$. A desexcitação dum sistema com emissão de radiações pode paralelamente ocorrer com $h\nu = -\Delta E$, ou $h\nu > -\Delta E$, num efeito Raman de sentido oposto ao anterior, em que a radiação difundida tem maior frequência que a radiação incidente.

A emissão espontânea de radiação por um sistema previamente excitado tem uma probabilidade proporcional a ΔE . A probabilidade da emissão pode, contudo, aumentar na presença de radiação $h\nu = \Delta E$. É esta estimulação da emissão que está no origem do efeito LASER («light amplification by stimulated emission of radiation»). Na verdade, a probabilidade de radiação produzir uma transição ascendente $E_1 \rightarrow E_2$ é igual à probabilidade de produzir uma transição descendente $E_2 \rightarrow E_1$. O efeito LASER supõe, portanto, uma prévia inversão das populações dos estados 1 e 2.

Verificada a condição $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$, a probabilidade duma transição 1→2 (ou 2→1) ocorrer é proporcional ao integral

$$\int \psi_1^* \hat{O} \psi_2 d\tau \quad (43)$$

onde o operador O corresponde ao mecanismo de interacção da radiação com o sistema em causa. Para uma transição electrónica, por exemplo, \hat{O} muda de sinal

com o sentido \times do campo eléctrico oscilatório da radiação; por isso as transições atómicas $1s \rightarrow 2s$ têm probabilidade nula, já que as orbitais $1s$ e $2s$ são ambas esféricamente simétricas e o integral acima é então nulo. Assim se compreende, também, que o espectro de emissão do hidrogénio excitado inclua as duas transições $2p \rightarrow 1s$ ($2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}$ e $2P_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$) mas não $2s \rightarrow 1s$ ($2S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$).

O mecanismo de interacção é de natureza eléctrica, implicando o campo eléctrico oscilatório da radiação, no caso de transições electrónicas, vibracionais ou rotacionais. Noutros tipos de espectroscopia, designadamente a ressonância magnética nuclear, a interacção é de natureza magnética: entre núcleos magnéticos (núcleos com spin) orientados num campo magnético externo e o campo magnético oscilatório da radiação.

Como é sabido, a separação entre níveis energéticos sucessivos decresce na sequência:

a) níveis electrónicos, b) níveis vibracionais, c) níveis rotacionais; níveis magnéticos de spin electrónico, d) níveis magnéticos de spin nuclear. Em consequência, as transições radiactivas respectivas implicam:

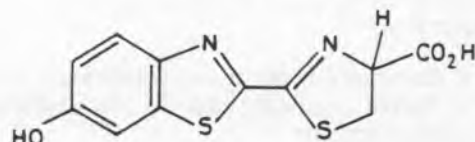
a) luz visível e ultravioleta; b) luz infravermelha; c) microondas; d) ondas de rádio.

Não se desenvolve mais, aqui, o vastíssimo tópico da espectroscopia.

K. Energia e Luminescência

É porém, mister fazer uma breve referência aos fenómenos de luminescência — fluorescência e fosforescência — pelos quais moléculas ou sistemas previamente excitados espontaneamente emitem luz. A excitação agora é feita por fotões — **fotoluminescência** — ou é o resultado de reacções químicas — **quimioluminescência**. Um exemplo da primeira é proporcionado pelas lâmpadas fluorescentes correntes: aqui, a luz ultravioleta emitida por átomo Hg (vapores de mercúrio) excitados por descarga eléctrica por seu turno excita o material branco (sais de Zn, Cd, Ca, Sb) que reveste o interior do tubo fazendo-o emitir luz visível).

Na quimioluminescência, uma reacção química produz substâncias em estados electrónicos excitados (em prejuízo dum aumento de energia cinética molecular). Particularmente interessantes são os fenómenos de bioluminescência de que a luz emitida pelos pirilampus para efeitos de acasalamento é um exemplo. Neste caso o composto luciferina



é oxidado na presença duma enzima, a luciferase, e de ATP; a oxi-luciferina obtida num estado excitado fluoresce (⁹).

L. Energia e Probabilidade — Entropia

A espectroscopia atómica assenta na quantização da energia electrónica dos átomos e a espectroscopia molecular resulta da descontinuidade não só dos valores possíveis para a energia electrónica mas também dos valores permitidos para as energias vibracional e rotacional. A separação dos níveis sucessivos diminui nesta sequência. Quanto à energia cinética translacional de

sistema fechado, ΔE não é normalmente zero mas a energia total do «sistema + meio exterior» mantém-se invariável. Estas observações absolutamente gerais constituem a 1.^a **Lei da Termodinâmica**.

Através da relação da equivalência

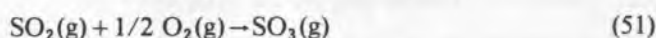
$$E = mc^2 \quad (50)$$

a variação de energia ΔE dum sistema fechado é acompanhada duma variação de massa $\Delta m = \Delta E/c^2$; semelhantemente, à variação $-\Delta E$ para o meio exterior corresponde uma variação da sua massa de $\Delta m = -\Delta E/c^2$. A massa total, tal como a energia total, mantém-se constante. Note-se que massa é aqui de novo tomada como força/aceleração e não como quantidade de matéria; na verdade, para um sistema fechado a quantidade de matéria não varia.

Em transformações nucleares, ocorre uma significativa conversão de energia potencial (nuclear) em energia cinética das partículas resultantes. Daí, por exemplo, as elevadas temperaturas produzidas pelas reacções de fissão nuclear em centrais nucleares e por reacções de fusão nuclear nas estrelas. O cálculo dessa energia convertida pode fazer-se pela relação $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ desde que se considerem as massas *em repouso* das partículas intervenientes no processo. É só nesse sentido (massa em repouso) que se pode falar de conversão de massa em energia, pois a massa real (dependente da velocidade) não varia: tal como a energia, a massa não pode ser criada nem destruída (2).

Em reacções químicas e em transformações físicas não-nucleares, a massa em repouso do sistema (fechado) praticamente não varia (Lei de Lavoisier). Os valores de energia em conversão são comparativamente muito menores do que nas transformações nucleares e melhor se interpretam em termos de energia potencial e cinética atômico-molecular. Nestes casos é a energia interna U do sistema que importa normalmente considerar e não a sua energia cinética ou potencial como um todo macroscópico.

Cedo se pode reconhecer com iniciados em Química que as transformações num sistema isolado (e, de facto, em qualquer sistema) em geral são acompanhadas de variações de temperatura, graças a interconversões de energia potencial e energia cinética molecular. Por exemplo, a dissolução de nitrato de amónio em água ocorre com diminuição de energia cinética molecular (nomeadamente das moléculas H_2O , em maior número que os iões NO_3^- e NH_4^+) e aumento de energia potencial (especialmente dos iões NO_3^- e NH_4^+ cujas interacções atractivas com as moléculas H_2O são mais fracas do que o balanço das forças entre iões no sólido NH_4NO_3). Já na dissolução de NaOH ocorre o oposto. Paralelamente, certas misturas de líquidos ocorrem com elevação térmica, por exemplo, clorofórmio + acetona) enquanto noutras o contrário se verifica (por exemplo, acetona + dissulfureto de carbono), reflectindo as diferenças nas forças intermoleculares ao passar-se dos líquidos puros à mistura. De igual modo, as moléculas SO_3 obtidas na reacção



ficam animadas de um acréscimo de energia cinética em relação às moléculas iniciais SO_2 e O_2 , o contrário se passando com NO obtido na reacção



em relação aos reagentes, consequência, em ambos os casos, das diferenças nas energias de ligação em produtos e reagentes.

Ocorrendo as transformações em sistemas fechados, as alterações de energia cinética molecular traduzem-se em desequilíbrio térmico com o meio exterior e, correspondentemente, em transferências de calor (energia cinética molecular) para ou do exterior. A quantidade de calor que seria necessário transferir para que a temperatura final do sistema (produtos) permanecesse igual à temperatura inicial (reagentes) define o *calor da transformação*, q .

Ao mesmo tempo, o sistema poderá experimentar transferência de energia com o exterior na forma de *trabalho*, w .

Se $w = 0$, ΔU e q identificam-se em grandeza; q (cedido pelo sistema) = $-\Delta U$, q (recebido pelo sistema) = ΔU . Caso contrário,

$$\Delta U = q(\text{recebido pelo sistema}) - w(\text{produzido pelo sistema}) \quad (53)$$

(e semelhantemente para outros sentidos de transferência q e w). Quando w se limita a trabalho aliado a variações de volume V do sistema na forma $P\Delta V$ (forma esta que supõe as chamadas condições de pressão constante: pressão exterior constante e igual às pressões inicial e final do sistema, P), então

$$q_p(\text{recebido pelo sistema}) = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad (54)$$

utilizando a definição da função entalpia $H = U + PV$. Com $\Delta V = 0$ (e outras formas w nulas), é

$$q_v(\text{recebido pelo sistema}) = \Delta U \quad (55)$$

É importante notar que estas relações só são válidas quando formas de trabalho como w (eléctrico) são nulas, além de exigirem, respectivamente, pressão constante (no sentido referido) ou volume constante. Assim, se poderá, por exemplo, compreender que a expansão isotérmica dum gás ideal seja endotérmica, apesar de $\Delta U = \Delta H = 0$. Na verdade, $\Delta U = 0$ porque a energia interna dum gás ideal só depende da temperatura e, no caso considerado, T é constante; $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 + 0 = 0$ porque, para um gás ideal, PV é constante desde que T não varie; por outro lado, para que $\Delta U = 0$ havendo trabalho produzido sobre o exterior terá de haver q (recebido pelo sistema). No caso em questão, temos $\Delta V > 0$ *sem que* P seja constante, já que a expansão supõe que a pressão final seja inferior à pressão inicial; portanto, nem temos q_v nem q_p . Antes de identificar q_v ou q_p com variações em funções de estado (U, H , respectivamente), é possível e desejável verificar casuisticamente que os valores q relativos a várias transformações se relacionam uns com os outros da mesma maneira como as equações químicas daquelas transformações se relacionam: se uma equação se exprime por uma soma algébrica doutras, o correspondente valor q será uma idêntica soma algébrica dos q 's relativos a estas. Esta generalização — lei de Hess — pode encontrar, depois, a sua justificação nas relações de q com ΔU ou ΔH e na definição de função de estado ou conservação da energia.

Identificamos q_v (recebido pelo sistema) = ΔU qualitativamente com as diferenças entre as energias de ligação (em sentido lato, para incluir ligações intermoleculares e energia reticular) de reagentes e produtos. Quantitativamente é

$$\Delta U = \Sigma(\text{energias de ligação nos reagentes}) - \Sigma(\text{energias de ligação nos produtos}) \quad (56)$$

o que se confirma pela lei de Hess e corresponde à visão de energia «consumida» na ruptura de ligações e de energia «libertada» na formação de novas ligações. Há aqui dois aspectos que passam facilmente despercebidos ao aluno. Um é que energia «consumida» quer dizer energia (cinético-molecular) transferida do exterior e que energia «libertada» significa energia (cinético-molecular) transferida para o exterior. O outro é que aquela «contabilidade energética» não significa que a reacção suponha a ruptura de todas as ligações dos reagentes ou que o mecanismo da reacção implique primeiro ruptura de ligações e, a seguir, formação de novas associações.

Na verdade a equação (56) é utilizada ao invés para obter energias de ligação a partir de valores experimentais ΔU ; e não só energias de ligação no sentido vulgar, mas também energias de rede ou energias de ligação intermoleculares.

Em geral, reagentes e produtos diferem no número global de ligações e no somatório das respectivas energias de ligação. Pode, porém, verificar-se (e demonstrar-se) que, sempre que as espécies em jogo tenham estruturas que respeitem a regra do octeto, a soma das ordens de ligação nos produtos é igual à dos reagentes (10). Por exemplo, em



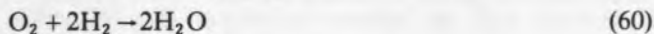
por cada 1+3 ligações que se rompem nos reagentes formam-se 2×3=6 ligações nos produtos, com um saldo $\Delta U = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$, mas as ordens de ligação nos reagentes somam

$$3(\text{N}=\text{N}) + 3 \times 1(\text{H}-\text{H}) = 6 \quad (58)$$

e nos produtos também:

$$2 \times 3(\text{N}-\text{H}) = 6 \quad (59)$$

Esta *regra da conservação das ordens de ligação* pode ser usada, com proveito, na introdução de ligações múltiplas. Por exemplo, sabendo que as ligações para átomos H são simples, pode concluir-se de



que a ligação em O_2 vale por duas: ligação dupla (ordem de ligação 2).

Uma outra constatação geral, agora limitada a reacções em fase gasosa com moléculas com estrutura em conformidade com a regra do octeto, tem a ver com ΔH e a comparação entre diferenças de electronegatividade nos produtos e nos reagentes. Por exemplo, em



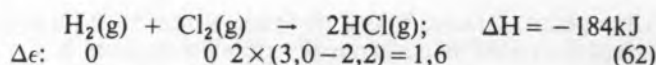
é

$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (4,0 - 2,2) = 3,6 \quad (61)$$

(Pauling)

e a elevada exotermicidade da reacção correlaciona-se com o aumento de $\Delta \epsilon$ ao passar de reagentes a produtos: substituição de ligações apolares por ligações fortemente polares.

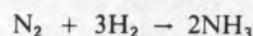
Para



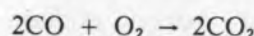
$|\Delta H|$ é já menor em conformidade com uma menor variação em $\Delta \epsilon$. O mesmo sucede ao passar de Cl_2 a Br_2 e a I_2 como reagentes (11).

Isto não deve surpreender, uma vez que a escala de electronegatividade de Pauling se baseia precisamente no reconhecimento de que uma ligação H-X é mais forte do que seria de esperar por comparação com a média (geométrica) das energias de ligação H-H e X-X e a diferença é tanto maior quanto maior for a electronegatividade de X (i.é. a polaridade de H-X).

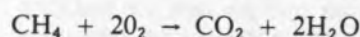
De igual modo se espera que



$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times 3 \times (3,0 - 2,2) = 4,8 \quad (63)$$



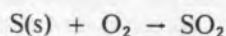
$$\Delta \epsilon: \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2 \quad 0 \quad 2 \times 2 \times (5,5 - 2,5) = 4,0 \quad (64)$$



$$\Delta \epsilon: \quad 4 \times (2,5 - 2,2) = 1,2 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2$$

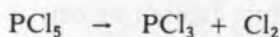
$$2 \times 2 \times (3,5 - 2,2) = 5,2 \quad (65)$$

ou mesmo



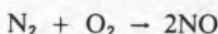
$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 2,5) = 2 \quad (66)$$

sejam exotérmicas, como são, ao passo que



$$\Delta \epsilon: \quad 5 \times (3,5 - 2,1) = 7 \quad 3 \times (3,5 - 2,1) = 4,2 \quad 0 \quad (67)$$

deverá ser endotérmica, como é de facto. Note-se, porém, que



$$\Delta \epsilon: \quad 0 \quad 0 \quad 2 \times (3,5 - 3,0) = 1,0 \quad (68)$$

onde a estrutura de NO não obedece à regra do octeto, é endotérmica e não exotérmica como a discussão anterior levaria a prever. Acrescenta-se que a comparação quantitativa dos valores ΔH e $\Delta \epsilon$ só é legítima em reacções semelhantes como as de formação dos halogenetos de hidrogénio referidos em primeiro lugar.

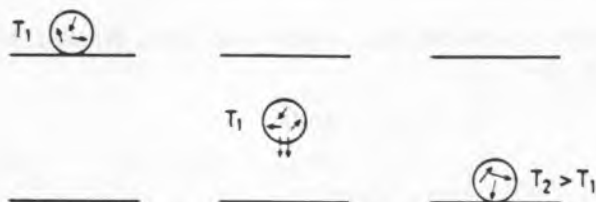
Termina-se este capítulo com uma referência à energia total do Universo que é costume considerar um sistema isolado e, portanto, de energia constante. Para esta energia contribuem parcelas positivas, especialmente a energia equivalente à massa em repouso $E = mc^2$, e parcelas negativas designadamente uma contribuição dominante correspondente à atracção gravitacional entre galáxias. Existem especulações sobre se não permanecem por identificar parcelas positivas que permitissem o elegante e atraente, porque simples, resultado: energia total do Universo nula (3).

B. Dispersão e Degradação da Energia

A chamada crise da energia dos nossos dias não radica numa diminuição de energia, pois é considerada constante a energia total do Universo e, sobretudo, é positivo o balanço energético do planeta Terra. O que vai diminuindo no Universo é a capacidade de obter trabalho útil; a esta diminuição corresponde uma diminuição da chamada **energia livre**.

Uma pedra, ou uma massa de água, a uma altura h em relação ao solo pode produzir trabalho durante a sua queda, enquanto o fenómeno inverso obviamente exige trabalho do exterior. Uma vez no chão, a sua capacidade de produzir trabalho é menor: a sua energia potencial gravítica é menor* e a sua energia livre é menor. Um litro de gasolina pode produzir trabalho pela sua combustão, com produção de cerca de 3 kg de CO_2 e 1,4 kg de H_2O (além doutros gases em menor quantidade); uma vez estes gases disseminados na atmosfera, reduziu-se a possibilidade de obter trabalho. Os mesmos átomos estão agora associados de maneira diferente, formando moléculas de menor energia potencial química, mais estáveis; a energia livre diminuiu.

Espontaneamente (isto é, deixadas a si mesmas) as pedras caem (rapidamente) e não sobem, a gasolina transforma-se (rapidamente ou não, conforme a temperatura) em CO_2 e H_2O e não o inverso. Os sistemas pedra + Terra e gasolina + oxigénio evoluem para estados de menor energia potencial, de menor energia livre, até atingir máxima estabilidade, equilíbrio. Mas, em condições em que possam ser tratados como sistemas isolados, a sua energia total não varia: a diminuição de energia potencial corresponde um aumento igual de energia cinética. Na queda do grave (no vácuo) energia potencial gravítica vai dando lugar a uma crescente energia cinética do corpo; quando ele encontra uma superfície, esta energia cinética macroscópica anula-se dando lugar a um aumento da temperatura do corpo (e da superfície com que choca). Na verdade, é a energia cinética molecular (média) pluridireccional que aumenta à custa da energia cinética unidireccional de que as moléculas vinham coerentemente animadas durante a queda do corpo; figurativamente:



Na combustão do hidrocarboneto a diminuição de energia (electrostática) atómico-molecular é acompanhada de aumento da energia cinética atómico-molecular; em particular, a energia cinética translacional média das moléculas (aliás, em maior número nos produtos que nos reagentes, no caso da gasolina) aumenta e, logo, a temperatura aumenta também. Esquematicamente:



Nos dois primeiros exemplos dados acima, a maior capacidade de produzir trabalho (em princípio, porque a real produção de trabalho supõe que os sistemas dei-

xam de ser isolados), a maior energia livre, corresponde a maior energia potencial. Então, a evolução, espontânea, para o equilíbrio é acompanhada de aumento de temperatura. Mas muitos são os sistemas cuja evolução para o equilíbrio ocorre, pelo contrário, através de fenómenos endotérmicos: energia cinética molecular parcialmente convertida em energia potencial. Por exemplo, como já recordado, o nitrato de amónio é bastante solúvel em água, com grande abaixamento térmico. Isto quer dizer que a capacidade teórica de produzir trabalho, aliada à energia livre, não está obrigatoriamente relacionada com a energia potencial, como o não estava já com a energia total; e que o estado de equilíbrio, de energia livre mínima, não é necessariamente um estado de energia potencial mínima.

Uma característica é, porém, comum a todos os casos: a entropia no estado final de qualquer sistema isolado é maior que no estado inicial (seria igual se este fosse já um estado de equilíbrio ou se a evolução se desse através de sucessivos estados de equilíbrio). Assim é com o aumento de T no caso da queda do grave, com o aumento de T e do número de moléculas de gases no caso da combustão da gasolina, e com o aumento do volume em que os iões NH_4^+ e NO_3^- se movem no caso da dissolução do nitrato de amónio, aumento este que compensa o efeito da diminuição de T na entropia. Então, o estado de equilíbrio dum sistema isolado é um estado de energia livre mínima e de entropia máxima. Estas observações sobre a entropia dum sistema isolado são absolutamente gerais e constituem a 2.ª Lei da Termodinâmica.

Esta conclusão geral não supreende se atendermos a que maior entropia significa maior dispersão atómico-molecular por níveis de energia e a esta corresponde maior probabilidade. De facto, as razões das probabilidades para o estado final e para o estado inicial em cada um dos exemplos tratados acima são tão grandes que é inevitável que, deixada a si mesma, a pedra caia e não suba, que a gasolina se transforme em CO_2 e H_2O e não o contrário, que o nitrato de amónio se dissolva espontaneamente na água. No primeiro caso é a força da gravidade a responsável pelo fenómeno, nos outros são os incessantes movimentos de átomos e moléculas.

O Universo enquanto considerado como sistema isolado, experimenta um aumento contínuo de entropia, a *dispersão energética* é sucessivamente maior apesar de a energia total se manter constante. Esta dispersão energética corresponde a menor energia livre e neste sentido se pode falar de *degradação da energia*.

Os sub-sistemas do Universo são normalmente abertos ou fechados e não isolados. Uma transformação dum sistema fechado não tem obrigatoriamente que ocorrer com aumento da respectiva entropia. Basta que o conjunto «sistema fechado + meio exterior» experimente um aumento de $S_{\text{total}} = S_s + S_e$. Assim, com $\Delta S_s < 0$ será $\Delta S_e > 0$ tal que $\Delta S_s + \Delta S_e > 0$.

Se o sistema fechado apenas receber ou ceder calor ao exterior, então ΔS_e só varia em consequência desse calor. Para uma transformação exotérmica, o calor transferido do sistema para o exterior aumenta a dispersão atómico-molecular no exterior; e isto tanto mais quanto menor for a dispersão energética inicial do meio exterior, logo, quanto menor for T_e . A relação é

$$\Delta S_e = \frac{q}{T_e} \text{ (cedido pelo sistema)} \quad (69)$$

* Em rigor é da energia potencial do sistema Terra + pedra que se deveria falar, mas continuaremos a usar aquela expressão.

(Entretanto para o próprio sistema é $\Delta S_s = -q_{rev}/T'_s$ com intervenção do calor que seria cedido se a transformação fosse reversível). Então qualquer processo espontâneo num sistema fechado, com V constante e apenas sujeito a trocas de calor com o exterior,

$$\Delta S_s + \Delta S_e > 0 \quad (70)$$

$$\Delta S_s + \frac{q}{T_e} \text{ (cedido pelo sistema)} > 0 \quad (71)$$

$$\Delta S_s - \frac{\Delta U_s}{T_e} > 0 \quad (72)$$

ou, considerando o exterior suficientemente vasto e/ou de elevada capacidade calorífica para que T_e se mantenha igual a T'_s , $T_e = T_s = T$,

$$\Delta S - \frac{\Delta U}{T} > 0 \quad (73)$$

onde se eliminaram os sufixos s .

A capacidade de o sistema produzir trabalho terá diminuído com a transformação referida e que levou o sistema a um estado de equilíbrio. A sua energia livre F terá diminuído:

$$\Delta F < 0 \quad (74)$$

As duas últimas desigualdades relacionam-se pela definição

$$F = U - TS \quad (75)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (76)$$

Para uma transformação a pressão constante, H toma o lugar de U e

$$G = H - TS \quad (77)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (76)$$

As funções F e G são as energias livres de Helmholtz e de Gibbs, respectivamente.

Tal como o valor dum calor de reacção se caracteriza normalmente através duma leitura da respectiva equação química em termos molares, também ΔS , ΔU , ΔH , ΔG , ΔF o são. Em particular, considerados reagentes e produtos a 25° C e à pressão de 1 atm, ou com concentração de 1 mol dm⁻³ no caso de soluções líquidas, ΔG° para

$$aA + bB = cC + dD \quad (79)$$

é

$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \quad (80)$$

Se nestas condições $\Delta G^\circ = 0$, teremos equilíbrio com $K_e = 1$ o que sugere uma relação logarítmica entre ΔG° e K_e . Na verdade,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (81)$$

com sinal «menos» a justificar que $K_e > 1$ se $\Delta G^\circ > 0$ (a

reacção ocorre de reagentes a produtos quando todos estão em concentração ou pressão unitária) e $K_e < 1$ se $\Delta G^\circ < 0$ (a reacção ocorre de produtos a reagentes, nas condições referidas).

Para quaisquer concentrações (ou pressões) não unitárias, ΔG difere de ΔG° na medida em que o «cociente da reacção»

$$\chi = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (82)$$

difira de 1. Assim,

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \chi \quad (83)$$

ou

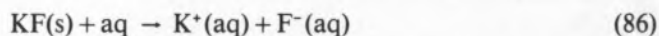
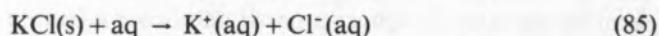
$$\Delta G = RT \ln \chi / K_e \quad (84)$$

com $\Delta G = 0$ para $\chi = K_e$ e $\Delta G = \Delta G^\circ$ com $\chi = 1$. Além disso, para $\Delta G < 0$ é $\chi < K_e$ e a reacção evolui no sentido directo; para $\Delta G > 0$, é $\chi > K_e$ e o contrário se verifica. Como

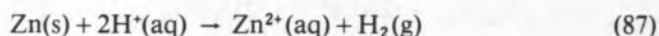
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

a extensão duma reacção depende do jogo de valores ΔH° , ΔS° , sendo maior quanto mais exotérmica ela for, i.e. ΔH° mais negativo, e quanto mais exentrópica for, i.e. quanto maior for ΔS° . Também ΔG é tanto mais negativo, i.e. a evolução no sentido directo até ao equilíbrio é tanto maior quanto mais negativo for ΔH e maior for ΔS . É neste sentido que se devem tomar frases um tanto ambíguas, como «os sistemas tendem para um estado de energia mínima e de entropia máxima»; «a extensão das reacções é determinada por um duplo critério: energia mínima e energia máxima».

O sinal de ΔH° depende de se as ligações são globalmente mais fortes nos produtos ou nos reagentes. Em alguns casos é possível prever o sinal de ΔH° . Foi o que vimos em certas reacções entre gases. Para reacções de dissolução há que ter em conta as entalpias de hidratação. Por exemplo, em



as ligações $\text{F}^- \dots \text{H}_2\text{O}$ em $\text{F}^-(\text{aq})$ são mais fortes (devido essencialmente ao menor tamanho de F^-) do que $\text{Cl}^- \dots \text{H}_2\text{O}$, o que é suficiente para tornar a segunda reacção exotérmica enquanto a primeira é endotérmica, apesar de a energia de rede de KF ser maior do que a de KCl . São também os fenómenos de hidratação que, por vezes, alteram as previsões do sinal de ΔS° só apenas em termos do volume de produtos e reagentes. Por exemplo, em



é $\Delta S^\circ < 0$ apesar de se obter um gás, devido à redução da mobilidade das moléculas H_2O associadas a Zn^{2+} . Já se referiu que ΔG corresponde ao trabalho útil w ,

que não $P\Delta V$, que é possível obter numa transformação a pressão constante. Acrescenta-se que é o trabalho útil teórico, isto é, o trabalho útil máximo que se obterá numa transformação reversível w_{rev} . Na verdade, de

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \\ &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \\ &= Q_p - P\Delta V - w + P\Delta V - T\Delta S = \\ &= Q_p - w - T\Delta S\end{aligned}\quad (88)$$

tem-se $\Delta G = -w$ apenas quando $q_p = -T\Delta S$, i.e., para uma transformação reversível:

$$\Delta G = -w_{rev}\quad (89)$$

No caso particular da reacção de transferência de electrões numa pilha electroquímica, é

$$w_{rev} = nF \cdot \Delta\epsilon\quad (90)$$

e a força electromotriz $\Delta\epsilon$ da pilha adquire a forma (Equação de Nernst)

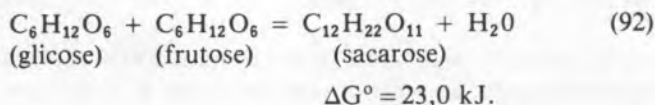
$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \chi\quad (91)$$

por utilização de (83).

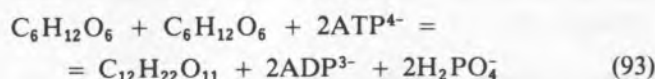
As reacções redox — electrólise — correspondem a $\Delta G > 0$ e exigem trabalho do exterior. Este, w_{irrev} , é, em grandeza, superior ao trabalho máximo teórico da pilha correspondente à reacção espontânea inversa da electrólise $w_{rev} = -\Delta G$; a diferença aparece na forma de calor.

Deve-se salientar que, naquele caso, não tem lugar apenas o fenómeno electrólise ($\Delta G_1 > 0$) mas igualmente o fenómeno espontâneo ($\Delta G_2 < 0$) — porventura outra reacção química — que produz o trabalho eléctrico necessário à electrólise. O fenómeno conjunto ocorre espontaneamente; às duas reacções (provocada e provocadora) somadas corresponde um valor $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ necessariamente negativo.

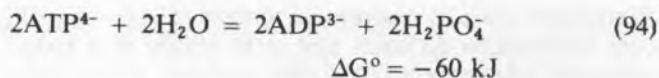
Uma situação semelhante ocorre no domínio de reacções de interesse biológico. Por exemplo, a síntese da sacarose na cana do açúcar a partir da glicose e frutose é uma reacção pouco extensa:



Porém, biologicamente a síntese é abundante graças a reacção da glicose e frutose com iões adenosinotrifosfato (abreviado para ATP^{4-}), sendo o fenómeno total representado pela equação

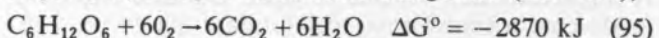


onde ADP^{3-} é o ião adenosinodifosfato. Esta reacção é já muito mais extensa do que (92) pois o seu valor ΔG° é -37 kJ . A reacção (93) pode supor-se a soma de (92) com



idêntica relação existindo entre os respectivos valores ΔG° . Pode-se então imaginar que a reacção (94) de hidrólise do ATP é fonte de trabalho útil, de valor máximo teórico $-\Delta G^\circ = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ capaz de provocar a reacção de síntese da sacarose de pequeno grau de espontaneidade. É neste sentido que se diz que o ATP é um armazém de energia numa célula viva. O trabalho útil $-\Delta G^\circ$ decorrente da reacção (94) pode ser utilizado não só em biossíntese, como no exemplo acima, mas na forma de trabalho mecânico (movimentos musculares) e em transporte de fluidos no organismo.

Não se deve, contudo, colher a ideia de que a energia livre disponível em (94) é transferida, como se fosse calor, para permitir a reacção (92). Se assim fosse, seria preferível recorrer directamente, por exemplo, à reacção de combustão da glicose durante os fenómenos de respiração, reacção fortemente exergónica ($\Delta G^\circ \ll 0$),



O sistema ATP/ADP, além de ΔG° favorável, intervm, de facto, na reacção (93) (de igual modo, ADP é convertido em ATP durante a respiração). Isto é, a equação (93) não é simplesmente a equação para a simultaneidade de duas reacções (92) e (94) mas representa, na verdade, uma sequência de novas reacções. A ideia de ATP como armazém de energia é frequentemente aliada à possibilidade de «libertação» dessa energia por ruptura de ligações na molécula ATP^{4-} . Tal como já recordámos atrás a ruptura de ligações é um fenómeno endotérmico e a reacção (94) só é exotérmica (e exergónica) porque simultaneamente se formam novas ligações, globalmente mais fortes.

C. Energia de activação Se a discussão anterior se centrou nas relações do conceito de energia com a extensão das reacções químicas, agora refere-se a chamada **energia de activação** como um conceito fundamental na cinética das reacções. Na verdade, não há uma mas várias energias de activação de valores algo diferentes, como o leitor pode encontrar, por exemplo, num artigo de revisão recente publicado neste boletim (12). O mesmo se diz de energia livre de activação. Mas, quer a energia de activação seja caracterizada por via empírica quer por via teórica, sempre tem subjacente a ideia de que uma molécula ou o conjunto de duas moléculas em colisão devem possuir energia acima do valor médio da energia molecular, em maior ou menor magnitude, para que se transformem noutras espécies. Sendo os outros factores idênticos, menor energia de activação significa maior proporção de moléculas em transformação por unidade de tempo e, portanto, maior velocidade de reacção.

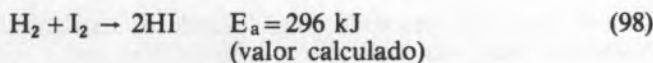
No caso particular da dissociação duma molécula diatómica X_2



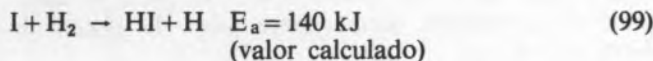
a energia de activação é simplesmente a energia da ligação em X_2 . Por exemplo, para



é $E_a = 136 \text{ kJ}$. Para colisões bimoleculares, tem-se, por exemplo (13)

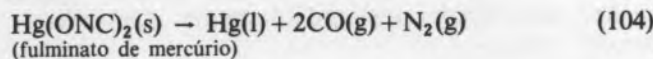
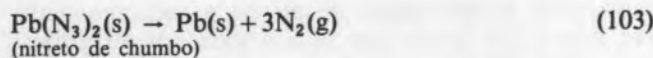
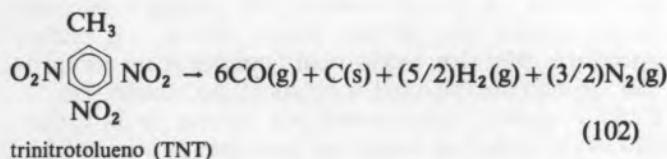
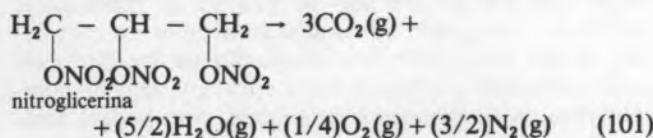
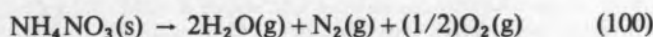


e



Comparando as energias de activação das reacções aco-
pladas (97), (99) com a energia de activação de (98),
compreende-se que o mecanismo preferido para a con-
versão de H_2 e I_2 em HI suponha (97) e (99) e não a
colisão de H_2 com I_2 (98).

Uma observação relativamente geral é que reacções
mais exotérmicas (ou mais exergónicas) têm uma en-
ergia de activação (ou uma energia livre de activação)
menor; i.e. a maior estabilidade energética dos produ-
tos em relação aos reagentes traduz-se num estado de
transição (complexo activado) de características mais
próximas dos produtos e, por isso, de energia relativa-
mente baixa (regra de Hammond). É o que sucede com
certos explosivos (11), por exemplo



com valores ΔH altamente negativos e valores ΔS alta-
mente positivos ($\Delta G \ll 0$). A energia de activação é tão
baixa nos dois últimos casos que basta uma ligeira va-
riação térmica, uma pequena descarga eléctrica, ou um
ligeiro choque mecânico para que a reacção se verifi-
que explosivamente, com produção de elevadas quanti-
dades de gases e de calor. Eles são frequentemente usa-
dos como detonadores de outros explosivos como o ni-
trato de amónio, a nitroglicerina e o TNT.

As relações das energias de activação com entalpias (ou
energias livres) de reacção e com outros parâmetros de-
signadamente comprimentos de ligação e constantes de
força de ligação são objecto dum modelo teórico semi-
quantitativo bem sucedido, desenvolvido por Formosinho
e Varandas do Departamento de Química da Uni-
versidade de Coimbra (13-15).

AGRADECIMENTO

O autor agradece aos seus colegas Prof. S. Formosinho Simões e
Prof. A.J.C. Varandas as sugestões dadas.

REFERÊNCIAS ESPECÍFICAS

1. R.D. Larsen, «The Planck Radiation Functions», *J. Chem. Educ.*, **62**, 199 (1985).
2. R.S. Trepton, «Conservation of Mass: Fact or Fiction», *J. Chem. Educ.*, **63**, 103 (1986).

3. H.R. Pagels, «O código cósmico» Ed. Gradiva, Lisboa (1986).
4. S. Suzer, «Multiplets in Atmos and Ions Displayed by Photoelectron Spectroscopy», *J. Chem. Educ.*, **59**, 814 (1982).
5. D.R. McKelvey, «Relativistic Effects on Chemical Properties», *J. Chem. Educ.*, **60**, 112 (1983).
6. Por exemplo, J.N. Murrell, S.F.A. Kettle e J.M. Tedder, «The Chemical Bond», Ed. J. Wiley & Sons, 1978.
7. Por exemplo, A.D. Baker e D. Betteridge, «Photoelectron Spectroscopy», em *International Series in Analytical Chemistry*, vol. 53, Ed. Pergamon Press, 1972.
8. W.E. Palke e B. Kirtman, «Valence Shell Electron Pair Interactions in H_2O and H_2S . A Test of the Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5717 (1978).
9. F. McCapra, «Chemiluminescence», *Essays in Chemistry*, vol. 3, p. 101 Ed. J.N. Bradley, R.G. Gillard e R.F. Hudson, Academic Press (1972).
10. V.M.S. Gil, S.J. Formosinho e A.C. Cardoso, «Bond Orders and Multiple Bonding», *Educ. in Chem.*, **25**, 11 (1988).
11. R.J. Tykodi, «Thermodynamics and Reactions in the Dry Way», *J. Chem. Educ.*, **63**, 107 (1986).
12. L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, «Energia de Activação? Qual?», *Bul. Soc. Port. Quím.*, **29**, 17 (1987).
13. S.J. Formosinho, «Fundamentos de Cinética Química», Ed. Fund. C. Gulbenkian, 1983.
14. S.J. Formosinho, «Molecular Structure and Chemical Reactivity. The Role of the Activation Energy», *Rev. Port. Quím.*, **27**, 427 (1985).
15. S.J. Formosinho e A.J.C. Varandas, «Energy Barriers and Molecular Structure. I, II», *Educ. in Chem.*, submetido a publicação.

Passatempo

Problema n.º 3

Costuma ler as letras pequenas dos rótulos que se encontram em sua casa? Onde poderá encontrar os seguintes produtos químicos?

- 1 — Hipoclorito de sódio
- 2 — Glutamato monossódico
- 3 — Ácido cítrico
- 4 — Sulfato de magnésio
- 5 — Monofluorofosfato de sódio
- 6 — Hidrogenotartarato de potássio
- 7 — N,N-di-*tert*-butil-m-toluamida
- 8 — Butóxido de piperonilo
- 9 — Cânfora, mentol, extractos de turpentina, timol
- 10 — Ácido acetil salicílico
- 11 — Alantoína

Envie as vossas respostas para o Boletim. Entre os vencedores será sorteada a aguarela que se reproduz na contracapa deste número.

Soluções do passatempo n.º 2

Ácido, amilo, anião, ânodo, asbesto, átomo, azoto, balança, balão, base, boro, bromo, Bunsen, cal, cítrico, clorídrico, coloide, condensar, dose, elemento, éter, fenol, ferro, fogo, fósforo, gás, gel, gelo, grafite, ião, iodo, ionizar, ítrio, lima, metal, mole, neon, odor, óleo, ouro, óxido, ozono, prata, precipitado, rádio, reacção, rénio, Rutherford, sal, selénio, soda, sódio, sulfúrico, teor, tório, xenon, zinco e (muito a propósito de química) fascínio.

O vencedor foi Adelino J.S. Lisboa de Vila do Conde.