

A ENERGIA DAS MOLÉCULAS

A disposição espacial dos átomos de uma estrutura molecular, a quebra e a formação de ligações químicas, dando origem a novas substâncias, são os dois temas centrais da Química. Nada é mais básico para a compreensão da arquitectura e da reactividade moleculares que a energia das moléculas.

J. A. MARTINHO SIMÕES

O princípio do menor esforço e a lei da máxima desorganização são as expressões populares das duas primeiras leis da Termodinâmica, sintetizadas pela equação 1. O sentido da “seta do tempo” que determina a evolução das coisas (a energia de Gibbs, G), é definido por um balanço entre o esforço (a entalpia, H) e a desordem (o produto da temperatura absoluta, T , pela entropia, S): uma situação estável corresponde a um mínimo de esforço (H) e a um máximo de desordem (S).

$$G = H - TS \quad (1)$$

De entre as vastas aplicações da equação 1 (Einstein, nas suas Notas Autobiográficas, afirmou que as duas leis da Termodinâmica clássica são, de todas as leis físicas, as mais universais), interessa-nos desenvolver algumas que se relacionam com a Química. E a Química preocupa-se com as moléculas e as suas transformações – as reacções químicas. Em que medida a equação 1 nos pode ajudar a compreender e a prevêr a estrutura de um dado conjunto de átomos, a sua estabilidade e a sua reactividade, é um dos objectivos deste artigo. A discussão será complementada pela descrição sumária de algumas das técnicas que modernamente se usam em estudos experimentais na área da energética de moléculas.

A Conversão do Metano, Einstein e Entalpias de Formação

O gás natural, essencialmente

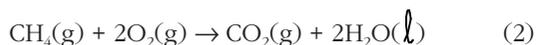
constituído por metano, é não só o principal combustível gasoso como também matéria-prima para uma variedade de produtos, por exemplo metanol e amoníaco. A sua utilização é, no entanto, dificultada por vários factores, alguns de carácter económico: as principais reservas de gás natural estão afastadas dos locais com tecnologia para o transformar, o que encarece bastante os produtos finais. O problema é agravado pelo facto de o custo do transporte de gás natural ser várias vezes superior ao transporte de um combustível líquido com valor energético equivalente e de este acréscimo do custo aumentar muito com a distância a percorrer. Essa diferença de custos tem várias origens. Por exemplo, para que o gás seja transportado em grandes quantidades há necessidade de o comprimir a pressões elevadas, o que implica um consumo de energia (logo, de dinheiro); por outro lado, o transporte de gases a altas pressões exige a utilização de recipientes adequados para suportar essas pressões. Seria assim vantajoso arranjar um método simples e barato de converter o metano numa outra substância, de preferência líquida à temperatura ambiente, antes do transporte para o destino final.

A conversão do metano, assunto que será tratado mais adiante, é, de facto, uma questão muito importante nos nossos dias e também um bom exemplo para se introduzirem alguns conceitos elementares na linguagem dos químicos, mas nem sempre bem compreendidos. A reacção de combustão do metano



Licenciado e doutorado em Engenharia Química e agregado em Química pelo Instituto Superior Técnico, José Artur Martinho Simões é Professor Catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Foi Visiting Associate do California Institute of Technology e Visiting Research Officer no National Research Council of Canada. A sua actividade científica desenvolve-se na área da energética das moléculas, em especial as que contêm metais de transição e, mais recentemente, as espécies transientes. Autor de dezenas de artigos em revistas internacionais, é “Expert Analyst” da publicação CHEMTRACTS - Inorganic Chemistry e membro do Editorial Advisory Board da série Structure Energetics and Reactivity in Chemistry. É Secretário-Geral da Sociedade Portuguesa de Química.

(equação 2; “g” e “l” designam gás e líquido, respectivamente) é uma reacção praticamente total, isto é todo o metano é consumido por reacção com o oxigénio. Na linguagem termodinâmica (equação 3), isto significa que a soma das energias de Gibbs dos produtos da combustão, uma mole de dióxido de carbono e duas moles de água, é bastante menor que a soma das energias de Gibbs dos reagentes, uma mole de metano e duas de oxigénio.



$$G(\text{CO}_2) + 2G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{CH}_4) - 2G(\text{O}_2) = \Delta G \ll 0 \quad (3)$$

Recorrendo à equação 1, a equação 3 pode ser escrita em termos das entalpias e das entropias de produtos e reagentes, ou, de forma mais abreviada, em termos das *variações* (Δ) da entalpia e da entropia para a reacção 2:

$$\Delta G = [H(\text{CO}_2) + 2H(\text{H}_2\text{O}) - H(\text{CH}_4) - 2H(\text{O}_2)] - T[S(\text{CO}_2) + 2S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{CH}_4) - 2S(\text{O}_2)] = \Delta H - T\Delta S \ll 0 \quad (4)$$

É oportuno referir que a análise anterior pressupõe que a reacção de combustão do metano ocorre a pressão e a temperatura constantes. Se ela se desse num recipiente fechado, com um volume constante, a linguagem utilizada incluiria as variações da energia de Helmholtz, ΔA , e da energia interna, ΔU ($A = U - TS$; $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, a temperatura constante). A Termodinâmica elementar ensina-nos que a variação de entalpia, ΔH , pode ser identificada com o calor libertado ou absorvido no processo a pressão constante, enquanto que ΔU equivale ao calor libertado ou absorvido se a reacção ocorrer a volume constante. As duas energias são facilmente relacionáveis, mas os químicos preferem falar em termos de entalpia, uma vez que normalmente lidam com processos que decorrem a pressão constante.

A variação da entalpia (ou, simplesmente, entalpia) para muitas reacções químicas é, em módulo, bastante maior que a variação do termo entrópico. Por outras palavras, o peso da contribuição de $T\Delta S$ para o valor de ΔG é frequentemente desprezável face ao valor de ΔH . Por exemplo, na caso da reacção 2 a 298 K, $T\Delta S = -72,4$ kJ/mol, comparado com $\Delta H = -890,7$ kJ/mol. Embora nem sempre assim seja (o peso do termo $T\Delta S$ pode ser maior que o de ΔH), centraremos a nossa atenção no aspecto energético das moléculas, esquecendo a sua entropia. Quase no final do artigo, veremos um exemplo em que o termo $T\Delta S$ não é desprezável.

A entalpia de combustão do metano pode determinar-se no laboratório com o auxílio de um *calorímetro de combustão*. Este método experimental, que normalmente se baseia na medida da elevação de temperatura provocada pela reacção completa de uma

Caixa 1 - Unidades

As unidades de energia, temperatura e pressão no Sistema Internacional são respectivamente o *joule* (símbolo J), o *kelvin* (K) e o *pascal* (Pa). 1000 calorias equivalem a 4 184 J, sendo uma caloria a quantidade de calor necessária para elevar de 1 kelvin (ou de um grau celsius) a temperatura de 1 grama de água inicialmente a 15°C. Por exemplo, a combustão do metano liberta uma enorme quantidade de energia, 890,7 kJ/mol, ou seja 55 519 joules por grama do combustível – é uma reacção muito *exotérmica*. Por outras palavras, a combustão de uma mole ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas, ou 16 gramas) de metano é suficiente para aquecer cerca de três litros de água de 0 a 70°C.

A equivalência entre a escala absoluta de temperatura e a que usamos no dia-a-dia é dada pela relação: (temperatura em K) = (temperatura em °C) + 273,15. A temperatura ambiente, 25°C, equivale, portanto, a 298,15 K.

As unidades de pressão no Sistema Internacional são as menos conhecidas do não iniciado: a pressão atmosférica normal equivale a 101 325 Pa ou 1,01325 bar (1 bar = 10^5 newton por metro quadrado). Assim, para a maioria dos efeitos práticos, podemos identificar 1 atm com 1 bar.

Caixa 2 - Calorimetria

Muitos dos calorímetros actuais são do tipo *isoperibol*, ou seja, o recipiente fechado onde a reacção ocorre, seja ela de combustão ou qualquer outra, está mergulhado num banho onde a temperatura (normalmente 25°C) é mantida tão constante quanto possível ($\pm 0,001^\circ\text{C}$). A quantidade de calor libertada ou absorvida (reacções *exotérmicas* ou *endotérmicas*, respectivamente) é determinada medindo a variação de temperatura no recipiente, provocada pela reacção. Para se conhecer a constante de proporcionalidade entre a quantidade de calor e a variação de temperatura, o calorímetro tem que ser previamente calibrado, o que normalmente se faz recorrendo ao efeito Joule (a passagem de corrente eléctrica através de uma resistência liberta calor) ou utilizando uma reacção cuja variação de entalpia seja bem conhecida. Na calorimetria de combustão mais tradicional, o recipiente é construído para suportar uma pressão elevada de oxigénio (cerca de 30 bar). A ignição da substância a “queimar” faz-se por passagem de corrente num filamento eléctrico. É importante garantir que a combustão seja completa e limpa. Por exemplo, deve procurar-se que a combustão de um hidrocarboneto produza apenas água e dióxido de carbono e não deixe resíduos de carbono. Para tal, ensaiam-se as melhores condições experimentais, inclusive, se necessário, misturando-se a amostra com uma outra substância que auxilie a combustão. Em muitos casos é extremamente difícil conseguir combustões completas. Houve mesmo alguém que afirmou que o controle da reacção de combustão é mais uma arte que uma ciência.

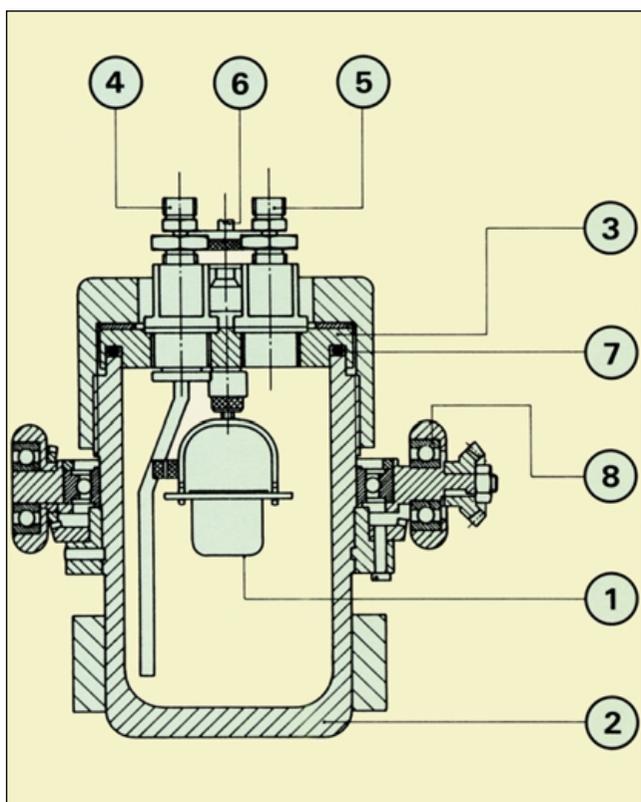


Fig. 1 – Diagrama de uma bomba de combustão rotativa. (1) Cadinho (onde a amostra é colocada); (2) corpo da bomba; (3) cabeça da bomba; (4) válvula para a entrada de oxigênio; (5) válvula para saída de gás (permite a análise dos gases formados na combustão); (6) eléctrodo (para a ignição da amostra); (7) anel de vedação em borracha; (8) sistema de rolamentos e rodas dentadas para rotação da bomba. Esta operação, realizada após a combustão, e que permite a lavagem das paredes com um líquido, é essencial para o estudo de muitas substâncias. A dimensão típica das amostras utilizadas na bomba da figura é da ordem de grandeza de 1 grama.

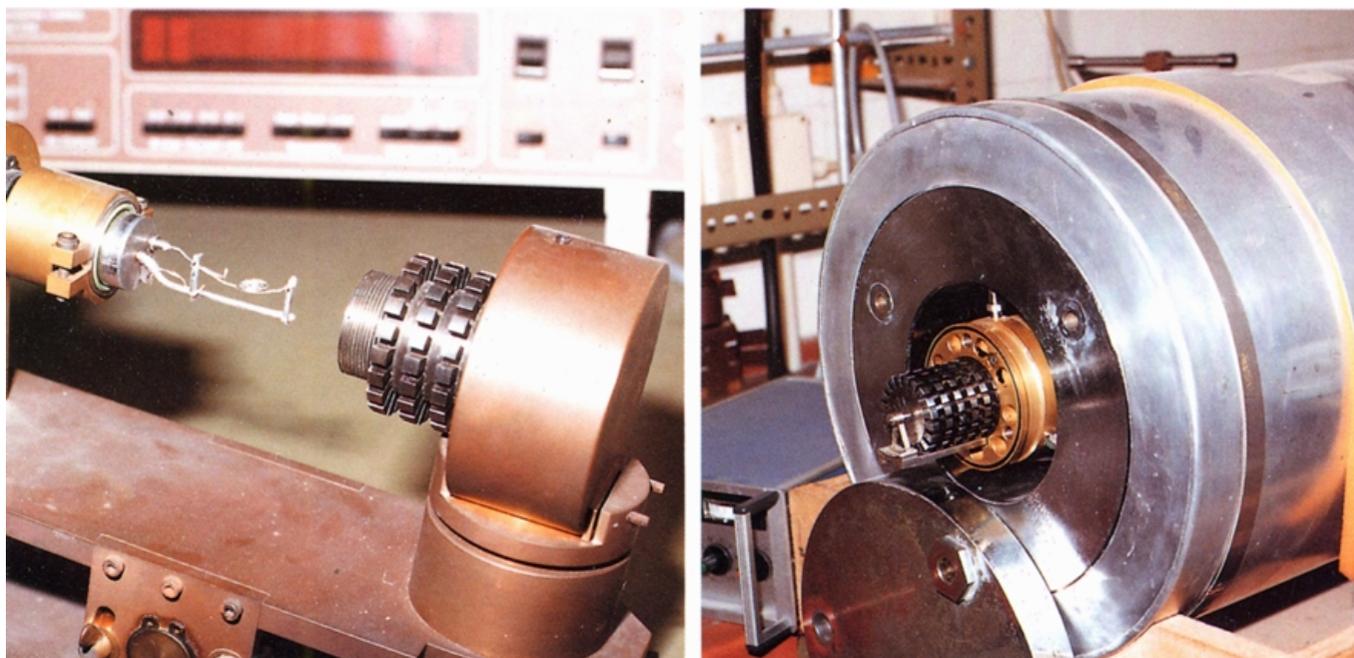


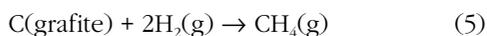
Fig. 2 – Fotografia de uma micro-bomba de combustão. Este calorímetro, instalado num laboratório do IST, permite medir as entalpias de combustão de amostras com massas de cerca de 10-15 mg, o que possibilita investigar a energética de compostos que não se encontram disponíveis em grandes quantidades. Foi o caso do piracileno e, também, do C_{60} ambos referidos no texto.

substância com o oxigênio, já no século passado e desde então tem sido utilizado pelos químicos para avaliar o conteúdo energético de muitas moléculas (Figuras 1 e 2). No entanto, como ficou bem expresso pela equação 4, a medida proporcionada pelo calorímetro é uma *diferença* entre as entalpias dos produtos e dos reagentes e não o *valor absoluto* da entalpia da molécula que é objecto de estudo.

Em princípio, não seria difícil conhecerem-se os valores absolutos dos conteúdos energéticos (ou entálpicos) das moléculas: bastaria determinar rigorosamente as massas molares e aplicar a equação de Einstein $E = mc^2$. O problema está, contudo, no rigor com que é possível determinar essas massas molares. Consideremos novamente a combustão do metano, que liberta 890,7 kJ/mol. De acordo com a equação de Einstein, isto significa que a soma das massas molares dos produtos é apenas cerca de 10^{-11} kg menor que a soma das massas molares dos reagentes. Esta exactidão é, por enquanto, inatingível: nos casos mais favoráveis, como o hidrogénio, a massa atómica molar é conhecida com um rigor inferior a 10^{-8} kg. Para quaisquer efeitos práticos, continua portanto válida a lei da conservação da massa de Lavoisier (numa reacção química a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos).

A expressão de Einstein não é pois muito útil aos químicos que se preocupam com a energética das moléculas. Na falta de alternativa para se determinarem valores absolutos para as energias (ou entalpias), houve que escolher uma *escala relativa* para essas grandezas. Um paralelo da vida corrente é a *altitude* de um lugar, definida em relação ao nível médio das águas do mar, e as alturas dos degraus de uma escada.

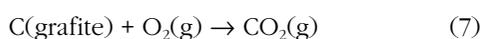
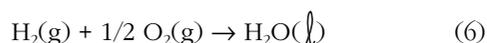
Ninguém com um mínimo de senso vai definir a altitude dos vários degraus, mas sim as alturas de cada um deles, estabelecidas em relação ao solo ou à cota do degrau anterior. É um pouco assim com as entalpias das moléculas: elas são arbitrariamente estabelecidas relativamente às entalpias das moléculas dos seus *elementos* constituintes, nos seus *estados de referência*, isto é os estados mais estáveis, à pressão de 1 bar e a uma dada temperatura. Em geral, usa-se para esta temperatura 298,15 K (25° C). Por exemplo, toma-se a entalpia do metano igual à entalpia da reacção 5, uma vez que os estados mais estáveis do hidrogénio e do carbono, naquelas condições (1 bar e 298,15 K), são respectivamente o gasoso e o sólido (grafite).



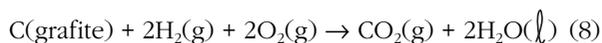
Uma vez que a entalpia desta reacção se refere à formação do metano a partir dos seus elementos constituintes, chama-se-lhe *entalpia de formação* do metano. E, uma vez que ela foi definida nas condições padrão referidas acima, acrescenta-se-lhe a palavra *padrão*.

As *entalpias de formação padrão* (ou, mais abreviadamente, entalpias de formação), embora não tenham significado físico, reflectem pois o conteúdo entálpico das moléculas, relativamente aos seus elementos constituintes, cujas entalpias de formação padrão se tomam arbitrariamente iguais a zero. Podem representar-se pelo símbolo ΔH_f° , ou, mais modernamente, por $\Delta_f H_m^\circ$ (onde “o” indica o estado padrão e “m” significa que se trata de uma grandeza definida para uma mole da substância em causa).

Não é fácil determinar experimentalmente a entalpia da reacção 5. Assim, a entalpia de formação do metano não é directamente acessível. No entanto, o problema pode ser resolvido recorrendo à medida laboratorial das entalpias das reacções 6 e 7, respectivamente a combustão do hidrogénio e da grafite. Essas entalpias não são mais que as entalpias de formação da água e do dióxido de carbono.



Obtém-se $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,83 \pm 0,04$ e $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \pm 0,13$ kJ/mol (o valor que se segue ao “±” indica a incerteza do resultado experimental). É agora simples calcular o valor da entalpia de formação do metano, igual à entalpia da reacção 5. Primeiro soma-se duas vezes a entalpia da reacção 6 [ou $2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell)$] com a entalpia da reacção 7 [ou $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$], o que equivale à entalpia da reacção 8. Finalmente, subtrai-se deste resultado o valor experimental da entalpia de combustão do metano (reacção 2). Chega-se à entalpia da reacção 5, ou seja $\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,4 \pm 0,4$ kJ/mol. Esta metodologia vem resumida nas equações 9 e 10.



$$\begin{aligned} \Delta H(8) &= \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) \\ &- \Delta_f H_m^\circ(\text{C, grafite}) - 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) \end{aligned} \quad (9)$$

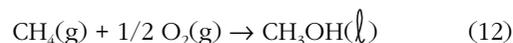
$$\begin{aligned} \Delta H(2) &= \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) \\ &- 2\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = \Delta H(8) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) \end{aligned} \quad (10)$$

Desta descrição, um pouco maçadora mas necessária para os não iniciados no domínio da energética das moléculas, podem extrair-se duas conclusões importantes: (1) uma entalpia de formação é o conteúdo energético de uma molécula (ou de uma mole), relativo às moléculas dos seus elementos constituintes; (2) a entalpia de qualquer reacção química pode ser calculada desde que sejam conhecidas as entalpias de formação de todos os reagentes e produtos (Σ indica uma soma):

$$\Delta H_{\text{reacção}} = \Sigma \Delta_f H_m^\circ(\text{produtos}) - \Sigma \Delta_f H_m^\circ(\text{reagentes}) \quad (11)$$

A importância prática da segunda conclusão é enorme. Dado o número virtualmente infinito de reacções químicas possíveis, seria estulto pensar-se na viabilidade de determinar experimentalmente a variação de entalpia para todas elas... O acesso a uma base de dados de entalpias de formação de moléculas diminui consideravelmente o problema, uma vez que esses valores permitem calcular a entalpia de muitas reacções que não foram objecto de estudo no laboratório. Mesmo assim, embora a variedade de moléculas existentes seja obviamente muito inferior à de reacções, é impossível conhecerem-se experimentalmente as entalpias de formação de todas! Daí a necessidade de se desenvolverem *métodos de previsão* para valores de entalpias de formação que são desconhecidos. Em breve voltaremos a este assunto.

Regressemos agora ao problema da utilização industrial do metano. Como se disse, haveria imenso interesse em transformar este gás num produto líquido à temperatura ambiente, menos dispendioso de transportar até aos locais onde existe tecnologia para posteriores transformações. Um produto adequado seria, por exemplo, o metanol, CH_3OH , normalmente produzido através do chamado “gás de síntese” (monóxido de carbono e hidrogénio), o qual é por sua vez obtido por gaseificação do carvão em presença de vapor de água e oxigénio. Poder-se-ia, para tal, imaginar a reacção



A entalpia de formação do metanol no estado

líquido é conhecida ($-239,1 \pm 0,3$ kJ/mol), o que, juntamente com a entalpia de formação do metano ($-74,4 \pm 0,4$ kJ/mol), permite calcular a entalpia da reacção 12: $-164,7$ kJ/mol. Sendo um processo muito *exotérmico* (ΔH muito menor que zero, ou seja a reacção liberta calor), a variação de energia de Gibbs vai ser também bastante negativa (embora neste caso $T\Delta S = -48,3$ kJ/mol a 298 K seja significativo), logo pode prevê-se que praticamente todo o metano vai ser convertido em metanol. Infelizmente, não é assim: o metano prefere reagir com o oxigénio de acordo com a equação 2, a qual é, como podemos ver, 726 kJ/mol mais exotérmica. Por outras palavras, o metano reage de forma a que os produtos da reacção tenham o *menor* conteúdo energético possível.

O conhecimento das entalpias de formação de reagentes e produtos permite-nos pois prevê qual ou quais as reacções que vão dominar um dado processo: em princípio serão as mais exotérmicas. Em casos mais difíceis de decidir (por exemplo, valores de ΔH semelhantes) é necessário ter em conta a contribuição de $T\Delta S$. Estes termos são aliás essenciais se se pretende determinar o *rendimento* de cada reacção, ou seja a percentagem de reagente que se transforma em determinados produtos, a qual se relaciona de forma simples com ΔG . Este assunto, embora obviamente importante, não será explorado no presente artigo.

Convém ainda referir que, embora a conversão do metano não possa concretizar-se eficazmente por mera reacção do gás com oxigénio, ela é possível através de esquemas reaccionais bem diferentes, mediante o uso de catalisadores¹ e de oxidantes suaves. Este é, aliás, um assunto fascinante, e constitui um dos tópicos de investigação mais “quentes” da química de hoje.

Adivinhas, Adivinhas Fundamentadas e Estimativas

Uma das características mais notáveis da língua inglesa é a sua capacidade para, de forma sintética, traduzir rigorosamente uma ideia complexa. É o caso da expressão “educated guess”, que aqui foi traduzida por “adivinha fundamentada”, mas que – como quase sempre acontece nas línguas latinas – requer uma explicação adicional. Embora possa ter significados mais sofisticados, uma adivinha é simplesmente uma previsão sem qualquer base que a sustente (“wild guess”). Pelo contrário, uma adivinha fundamentada baseia-se na intuição e na experiência adquirida, embora as ligações com o facto a adivinhar possam ser tão ténues que dificilmente sejam explicadas. Em Ciência, as adivinhas fundamentadas têm um papel crucial, uma vez que ultrapassam a mera aplicação dos modelos e dos resultados conhecidos e permitem descobrir o que é realmente novo.

1 – Ver o artigo *Catálise e Catalisadores*, de A. Romão Dias no número 3 do Colóquio-Ciências.

Seria interessante continuar a discussão anterior, mas não é esse o nosso objectivo. Ela só foi invocada para salientar um terceiro grau de adivinhação – a *estimativa* – que é, como vimos atrás, muito importante no domínio da energética das moléculas, uma vez que nos permite prevê com rigor as entalpias de formação de muitas moléculas que não foram objecto de estudo laboratorial. Quando se fala em *estimativa* ou em *previsão*, pensa-se imediatamente num método ou modelo que nos permita calcular, tanto quanto possível de forma simples, os valores daquelas grandezas.

As entalpias de formação de muitas moléculas podem, felizmente, ser estimadas através de vários métodos. A descrição destes modelos seria fastidiosa e bastaria dizer que existem, não fora a sua aplicação na análise de um problema extremamente interessante: a relação entre a energia e a estrutura das moléculas.

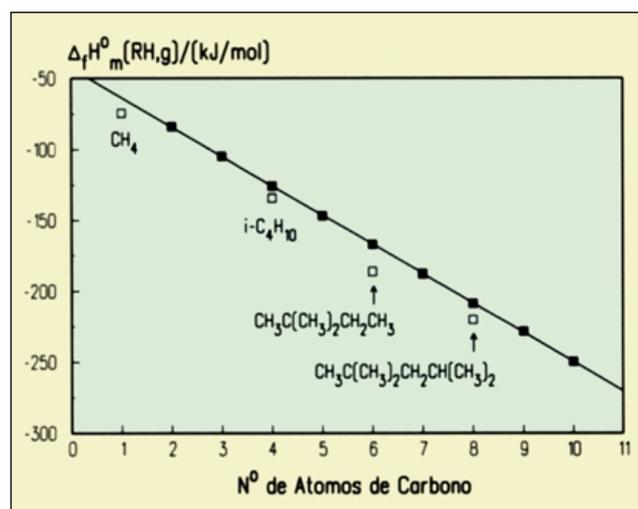
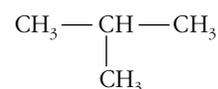


Fig. 3 – Entalpias de formação de vários alcanos, representadas em função do número de átomos de carbono da cadeia. Os desvios à linearidade (metano e alcanos de cadeia ramificada) são explicados no texto.

A Figura 3 mostra-nos uma representação das entalpias de formação de alguns hidrocarbonetos saturados (alcanos) em função do número de átomos de carbono. Pode observar-se que os valores para as moléculas de cadeia linear de átomos de carbono.

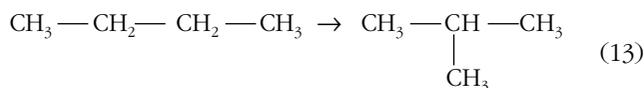


caem, de forma perfeita, numa recta, enquanto que os de cadeia ramificada, como o isobutano,



têm entalpias de formação inferiores às que se preveriam com base na recta e no respectivo número de átomos de carbono. Isto significa que a existência de cadeias ramificadas confere uma estabilidade adicional às moléculas. Por exemplo, as entalpias de forma-

ção do butano linear e ramificado indicam-nos que a entalpia da reacção 13 (*isomerização* na fase gasosa) é igual a - 8,6 kJ/mol.



Qual é a origem desta estabilização do isobutano em relação ao seu análogo de cadeia linear? Atendendo a que ambas as moléculas têm o mesmo número de átomos de carbono e de hidrogénio, a resposta só pode ser que o conjunto das ligações químicas no isobutano é mais estável que no butano. Mas uma ligação química estável é uma ligação forte, ou seja, é necessário gastar muita energia (ou entalpia) para quebrá-la. Assim, por outras palavras, a soma das *entalpias de ligação* no isobutano terá que ser 8,6 kJ/mol maior que no butano. Para avançarmos um pouco mais, temos que definir quais os tipos de ligações presentes numa e noutra molécula. Cada átomo de carbono num hidrocarboneto saturado, de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, tem sempre quatro ligações simples; se três dessas ligações se fazem com átomos de hidrogénio, o átomo de carbono diz-se *primário*; se duas são com átomos de hidrogénio (logo, as outras duas com átomos de carbono), o átomo de carbono em causa é *secundário*; se o átomo de carbono está ligado a um único átomo de hidrogénio (e três de carbono), chama-se *terciário*; finalmente, chama-se *quaternário* a um átomo de carbono ligado a quatro outros átomos de carbono. No butano temos seis ligações C-H primárias (dois grupos CH_3), quatro ligações C-H secundárias (dois grupos CH_2) e três ligações C-C. O isobutano é constituído por nove ligações C-H primárias, uma ligação C-H terciária e três ligações C-C. Assim, a entalpia que teríamos de gastar para quebrar todas as ligações em cada uma das moléculas (a chamada *entalpia de atomização*, ΔH_{atom}) poderá ser calculada pelas equações 14 e 15, onde o símbolo E representa a entalpia das ligações e os índices “p”, “s” e “t” indicam se a ligação C-H é primária, secundária ou terciária.

$$\Delta H_{\text{atom}}(\text{butano}) = 6E(\text{C-H})_p + 4E(\text{C-H})_s + 3E(\text{C-C}) \quad (14)$$

$$\Delta H_{\text{atom}}(\text{isobutano}) = 9E(\text{C-H})_p + E(\text{C-H})_t + 3E(\text{C-C}) \quad (15)$$

Se admitirmos, em primeira aproximação, que as entalpias das ligações C-C são constantes, concluímos que a origem da estabilização do isobutano, 8,6 kJ/mol, é essencialmente devida ao maior número de ligações C-H primárias:

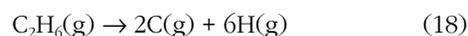
$$\begin{aligned} 8.6 \text{ kJ/mol} &= \Delta H_{\text{atom}}(\text{isobutano}) - \Delta H_{\text{atom}}(\text{butano}) \\ &= 3E(\text{C-H})_p - 4E(\text{C-H})_s + E(\text{C-H})_t \end{aligned} \quad (16)$$

Para continuarmos esta espécie de jogo, temos de confirmar se, de facto, as ligações C-H primárias são

mais fortes (ou mais energéticas) que as secundárias. Nada mais fácil: a recta da Figura 3 foi construída com base nos alcanos lineares – logo envolvendo apenas ligações C-C, C-H primárias e C-H secundárias. Por exemplo, para o etano (CH_3CH_3) e para o propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) é fácil ver que:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{atom}}(\text{propano}) - \Delta H_{\text{atom}}(\text{etano}) \\ = 2E(\text{C-H})_s + E(\text{C-C}) \end{aligned} \quad (17)$$

obtendo-se idêntico resultado para os pares (propano, butano), (butano, pentano), (pentano, hexano), etc. Ora as entalpias de atomização são grandezas facilmente calculáveis através das entalpias de formação do alcano respectivo e dos seus átomos constituintes na fase gasosa, por exemplo,



$$\begin{aligned} \Delta H(18) = \Delta H_{\text{atom}}(\text{etano}) &= 2\Delta_f H_m^o(\text{C}, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^o(\text{H}, \text{g}) \\ &- \Delta_f H_m^o(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \end{aligned} \quad (19)$$

É assim possível, utilizando valores experimentais de entalpias de formação de alcanos lineares e ramificados, construir um sistema de equações que conduz aos valores de $E(\text{C-H})_p$, $E(\text{C-H})_s$, $E(\text{C-H})_t$, e $E(\text{C-C})$. Os resultados confirmam a conclusão extraída sobre a causa da maior estabilidade do isobutano face ao seu isómero linear: $E(\text{C-H})_p = 410,8$ kJ/mol, $E(\text{C-H})_s = 407,0$ kJ/mol, $E(\text{C-H})_t = 403,9$ kJ/mol e $E(\text{C-C}) = 357,6$ kJ/mol. Notemos, finalmente, que o metano, CH_4 , também se situa abaixo da recta da Figura 3. A estabilização extra do metano reflecte-se no valor de $E(\text{C-H}) = 415,8$ kJ/mol, superior a $E(\text{C-H})_p$.

A discussão anterior foi deliberadamente detalhada porque é necessário compreender bem as regras do jogo para o poder criticar. E o jogo é, como vimos, tão simples como útil: apenas com base nos quatro parâmetros definidos, as três entalpias de ligação C-H e a entalpia de ligação C-C, podemos prevêêr as entalpias de atomização (logo, as entalpias de formação) de todos os alcanos! Conseguimos também explicar porque é que alcanos ramificados são mais estáveis que os seus isómeros lineares (são indicados mais dois casos na Figura 3). O que convém salientar é que os parâmetros a que chamámos entalpias de ligação têm um significado físico difícil de compreender: o processo de quebra simultânea de todas as ligações de uma molécula é meramente conceptual e, como veremos adiante, não é lícito identificar um desses parâmetros com a verdadeira entalpia de ligação química, ou seja com a entalpia gasta para quebrar uma só ligação. Com o objectivo de evitar confusões, chamar-lhes-emos, a partir de agora, *termos de entalpia de ligação* ou *simplesmente termos de ligação*.

A utilidade dos termos de entalpias de ligação, um conceito proposto nos anos 50 por um químico cana-

diano, Keith Laidler, não se restringe, evidentemente, aos alcanos. Aplica-se, em princípio, a quaisquer moléculas. É apenas necessário que sejam conhecidos suficientes valores experimentais de entalpias de formação para que se possam calcular os termos de entalpia de ligação adequados. É o caso, por exemplo, dos álcoois (Figura 4), onde, para além dos termos definidos para os alcanos, há que ter em conta $E(C-O)$ e $E(O-H)$.

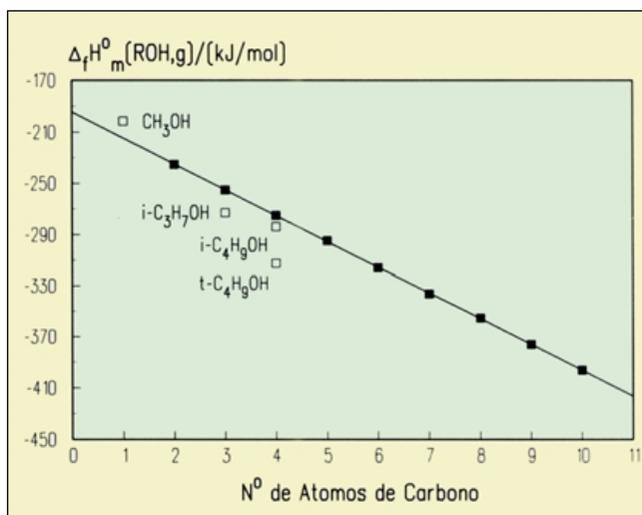
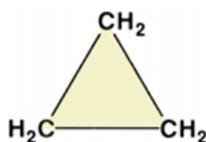


Fig. 4 – Uma representação semelhante à da Figura 3: entalpias de formação de álcoois alquílicos em função do número de átomos de carbono da cadeia. Os quadrados negros indicam cadeias lineares.

Existem outras possibilidades, ou outros métodos, para se estimarem, com rigor, entalpias de formação de moléculas orgânicas, mas o que descrevemos é suficiente para o nosso objectivo imediato: continuar a relacionar a estrutura e a energética de algumas moléculas.

Energética e Estrutura: Tensão das Ligações Químicas.

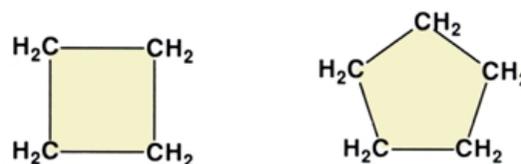
Consideremos a molécula do ciclopropano, formada por três grupos CH_2 ligados segundo um triângulo equilátero:



A entalpia de formação desta molécula na fase gasosa é $53,3 \pm 0,6$ kJ/mol. O número não nos diz muito, mas se o utilizarmos para calcular a entalpia de atomização, 3×405 kJ/mol, podemos comparar este valor com o que poderíamos prevêr com base nos termos de entalpia de ligação $6E(C-H)_s + 3E(C-C)$ obtidos acima, ou seja 3×515 kJ/mol. A diferença, 110 kJ/mol, traduz a destabilização do ciclopropano face a uma molécula imaginária, contendo o mesmo número de ligações C-C e C-H, mas onde estas não estivessem sob

tensão. Nos alcanos não cíclicos, as quatro ligações químicas centradas em cada átomo de carbono têm uma geometria tetraédrica, ou seja fazem ângulos de cerca de 109° entre si. Esta situação ideal (que corresponde ao que os químicos chamam uma hibridação sp^3) está longe de verificar-se no ciclopropano, onde os ângulos entre duas ligações C-C são apenas de 60° . Assim, aquela enorme destabilização (110 kJ/mol) podia ser antecipada.

Será igualmente previsível que as tensões nas ligações do ciclobutano, C_4H_8 , e no ciclopentano, C_5H_{10} , moléculas que têm a configuração de um quadrado e de um pentágono regular, respectivamente,



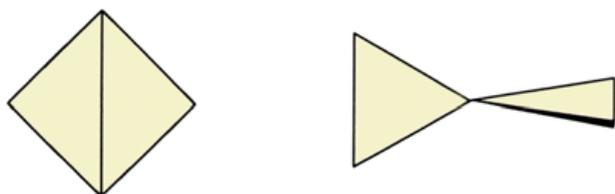
sejam inferiores à do ciclopropano. De facto assim é. As entalpias de formação destas duas moléculas, $28,4 \pm 0,6$ kJ/mol e $-76,4 \pm 0,8$ kJ/mol, juntamente com os termos $E(C-C)$ e $E(C-H)_s$, conduzem a destabilizações de 104 kJ/mol e 18 kJ/mol. O pequeno valor no caso do ciclopentano reflecte o facto de os ângulos entre as suas ligações C-C serem de 108° , logo já bastante próximos dos verificados nos alcanos não-cíclicos.

Se o ciclohexano, um hexágono regular, fosse plano, os ângulos entre as ligações C-C seriam de 120° e assim esperar-se-ia uma maior destabilização que no caso do ciclopentano. No entanto, a entalpia de formação do C_6H_{12} , $-123,4 \pm 0,8$ kJ/mol, conduz-nos a uma entalpia de atomização que é coincidente com a soma $6E(C-C) + 12E(C-H)_s$, ou seja, a uma total ausência de tensão nas ligações. Este resultado é consistente com a geometria real da molécula, que não é plana mas antes adopta configurações onde as quatro ligações centradas em cada carbono formam ângulos tetraédricos. As duas possibilidades, “barco” e “cadeira”, são as seguintes (os átomos de hidrogénio não serão representados de agora em diante):

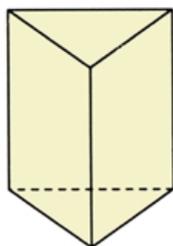


Todos os exemplos anteriores são conhecidos de qualquer iniciado em Química. Mas recordá-los não deixa de ser um exercício interessante, até porque nos permite abordar casos de moléculas menos clássicas e com geometrias interessantes. O biciclobutano,

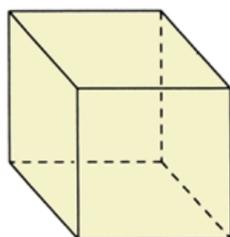
C_4H_6 , e o espiropentano, C_5H_8 , ambas definindo dois triângulos,



têm entalpias de formação na fase gasosa iguais a 217,2 e 185,1 kJ/mol. Um exercício idêntico aos anteriores conduz a destabilizações semelhantes em ambos os casos: 266 e 259 kJ/mol, respectivamente. No entanto, estes valores são mais do dobro do resultado obtido para o ciclopropano (110 kJ/mol), formado por um só triângulo! Outro caso curioso é o do prismano, C_6H_6 , um isómero do benzeno, assim chamado porque tem uma forma prismática, e um dos raros hidrocarbonetos não substituídos que é explosivo quando puro:

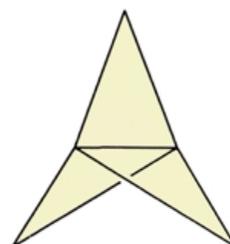


A sua entalpia de formação, estimada em 534 kJ/mol, conduz a uma destabilização de 568 kJ/mol (!), superior em cerca de 36 kJ/mol à destabilização de dois ciclopropanos e três ciclobutanos. Finalmente, o cubano (em forma de cubo), C_8H_8 ,



cuja entalpia de formação é de 622 kJ/mol, tem uma entalpia de destabilização de 667 kJ/mol, aproximadamente 43 kJ/mol maior que a destabilização de seis ciclobutanos. Ao contrário do prismano, o cubano não é explosivo. À primeira vista este resultado parece incompatível com a maior destabilização do cubano. No entanto, é preciso não esquecermos que a destabilização reflecte-se nas ligações químicas entre os átomos e que, quanto maior for o número destas ligações, mais “distribuído” se torna o excesso de entalpia. É por isso que muitas vezes se prefere falar em *destabilização por ligação* ou mesmo em *destabilização por átomo de carbono*. Para o prismano a destabilização por ligação é igual a $568/9 = 63$ kJ/mol, enquanto que no caso do cubano ela é igual a $667/12 = 56$ kJ/mol.

Os exercícios anteriores são suficientes para ilustrar a relação entre a geometria das ligações químicas e a sua energética. O conhecimento detalhado das regras do jogo permite-nos, por exemplo, estimar o conteúdo energético de moléculas cujas entalpias de formação não foram determinadas experimentalmente. Um exemplo, apenas: é previsível que o (1, 1, 1) - propelano, C_5H_6 ,



uma molécula cuja geometria lembra uma hélice (“propeller”), tenha uma entalpia de destabilização por ligação pelo menos igual à do biciclobutano ($266/5 = 53$ kJ/mol), ou seja, as suas sete ligações corresponderão a uma entalpia de destabilização de $7 \times 266/5 = 372$ kJ/mol. Só nos resta repetir o processo utilizado nos exercícios acima, mas agora em sentido inverso, para chegarmos a um valor mínimo da entalpia de formação do propelano na fase gasosa: 318 kJ/mol.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{atom}}(\text{propelano}) &= 7E(\text{C-C}) + 6E(\text{C-H})_s - 372 = \\ 4573 \text{ kJ/mol} &= 5\Delta_f H_m^{\circ}(\text{C}, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}, \text{g}) \\ &\quad - \Delta_f H_m^{\circ}(\text{propelano}, \text{g}) \end{aligned} \quad (20)$$

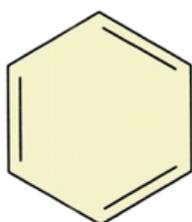
Existem outros métodos, alguns um pouco mais sofisticados que o que temos vindo a descrever, para avaliar a destabilização das moléculas devida a geometrias desfavoráveis. Não há contudo modo totalmente seguro de prever se uma dada molécula é suficientemente estável para poder ser sintetizada e isolada. É óbvio que uma molécula com uma grande destabilização por ligação será provavelmente muito instável, mas é necessário não esquecer que a reacção de decomposição dessa molécula, originando produtos energeticamente mais favoráveis, pode ser inibida por uma grande barreira de activação². Será o caso da decomposição do propelano, cuja elevada entalpia de destabilização levou inclusive à previsão de que não se conseguiria isolar esta molécula. Não só tal foi possível, em 1982, como se constatou a sua razoável “estabilidade”!

Energética e Estrutura: Aromaticidade

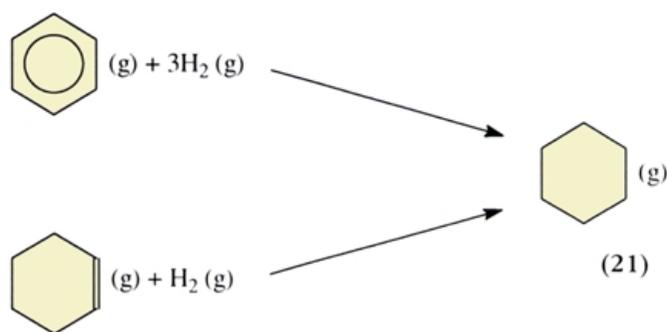
Se o conhecimento dos termos de entalpia de ligação nos pode antecipar a destabilização de uma molécula relativamente a uma dada referência (ligações

2 – Ver o artigo Reacções Químicas, de Sebastião J. Formosinho, no número 5 do Colóquio-Ciências. Ver também a Caixa 4 do presente artigo.

químicas não sujeitas a tensões), pode pensar-se que a situação inversa, ou seja, a avaliação da estabilização também será possível. E, de facto, assim é. A *aromaticidade* das moléculas (ver Caixa 3) pode ser aferida através de um método semelhante ao descrito. A única diferença é que agora a entalpia de formação calculada com os termos de ligação vai ser superior ao valor experimental, isto é a molécula tem um conteúdo entálpico menor (é mais estável) que o esperado. O caso clássico é o do benzeno, C_6H_6 , uma molécula plana cujas ligações não estão sujeitas a tensão, uma vez que formam entre si ângulos de 120° (exactamente o valor exigido por hibridações sp^2). Se o anel benzénico tivesse a estrutura

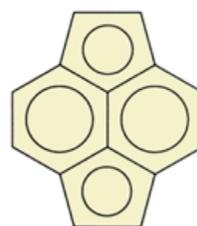


observar-se-ia que os comprimentos das três ligações C-C seriam maiores que os das três ligações C=C. A experiência mostra-nos, todavia, que as seis ligações são idênticas, e a Química Teórica fornece-nos uma explicação detalhada desta observação. A entalpia de *ressonância* do benzeno, que mede o grau de aromaticidade da molécula, pode ser estimada comparando a sua entalpia de formação, $\Delta_f H_m^\circ(C_6H_6, g) = 82,6$ kJ/mol, com a entalpia de formação da molécula hipotética do ciclo-hexatrieno representada acima. Mas que termos de ligação vamos utilizar? Para além de $E(C-C)$ e $E(C-H)$, que já definimos, será necessário conhecer mais termos: por exemplo, um correspondente a uma ligação dupla carbono-carbono, $E(C=C)$, o outro que reflecta a ligação entre um carbono de uma ligação dupla e hidrogénio, $E(C_d-H)$. Embora esses valores existam, obtidos, tais como os que vimos anteriormente, com base no conhecimento experimental de entalpias de formação de muitas moléculas, no caso presente não são necessários. A solução mais simples para avaliar a entalpia de ressonância do benzeno consiste em comparar a sua entalpia de *hidrogenação* com a entalpia de hidrogenação do ciclo-hexeno, C_6H_{10} . Como se vê na reacção 21, em ambos os casos o produto é a molécula de ciclohexano e as respectivas entalpias de reacção, $-206,0$ e $-118,4$ kJ/mol, calculam-se facilmente através dos valores experimentais das entalpias de formação, $\Delta_f H_m^\circ(C_6H_6, g) = 82,6$, $\Delta_f H_m^\circ(C_6H_{10}, g) = -5,0$ e $\Delta_f H_m^\circ(C_6H_{12}, g) = -123,4$ kJ/mol.

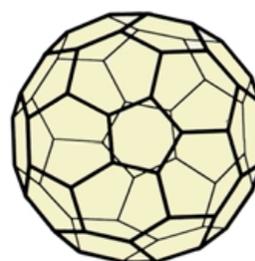


Ora se a molécula de benzeno tivesse a geometria do hipotético ciclo-hexatrieno, seria de esperar que a sua entalpia de hidrogenação fosse exactamente três vezes maior (três ligações duplas) que a do ciclo-hexeno (uma ligação dupla), ou seja $-355,2$ kJ/mol. Mas a hidrogenação do benzeno só liberta $206,0$ kJ/mol, o que significa que a molécula é cerca de 149 kJ/mol *mais estável* do que seria de esperar. Está encontrada a energia de ressonância do benzeno, pelo menos em primeira aproximação.

A estimativa da aromaticidade de moléculas é um assunto fascinante, mas torna-se complicado, em especial quando as moléculas são estabilizadas por ressonância mas simultaneamente são destabilizadas devido à existência de tensões nas ligações. Por exemplo, não é trivial calcular (e individualizar) o efeito da aromaticidade e da destabilização (esta devida aos anéis de cinco membros) na molécula do piracileno, $C_{14}H_8$,



com base no valor experimental da sua entalpia de formação, determinado recentemente com o micro-calorímetro de combustão da Figura 2. Mais complicado ainda, será avaliar os mesmos efeitos numa espécie de "poli-piracileno" - o célebre buckminsterfulereno ou futeboleno, C_{60} .



Não vamos desenvolver mais este assunto tão vasto. O que se disse é suficiente para ilustrar um dos métodos favoritos para estimar a ressonância de moléculas

Caixa 3 - Aromaticidade

Embora o significado químico moderno de *aromaticidade* nada tenha a ver com *aroma*, na origem da palavra está o facto de que muitas das moléculas responsáveis por sensações olfactivas são (quimicamente) *aromáticas*. Já no final do século XIX se explicava a fraca reactividade de moléculas cíclicas, como o benzeno, pela existência de ligações simples e duplas, dispostas alternadamente. Esta alternância permite “desenhar” as ligações duplas no lugar das ligações simples (e vice-versa). Tal conferiria, acreditava-se então, uma estabilidade adicional à molécula (logo, tornava-a menos reactiva). O caso do benzeno é paradigmático: como se refere no texto, todas as ligações carbono-carbono têm comprimentos iguais. Se a estrutura da molécula fosse a que se mostra (três ligações duplas alternadas com três simples), as ligações C=C, mais fortes que as C-C, seriam mais curtas. É precisamente devido às duas possibilidades equivalentes de desenhar as ligações duplas na molécula de benzeno que se utiliza o grafismo mostrado por exemplo na equação 21 – a circunferência inscrita no hexágono traduz a *deslocalização* (a não-localização) das ligações. Deslocalização e aromaticidade são, no entanto, dois conceitos distintos. Uma molécula com ligações deslocalizadas não é necessariamente aromática. É o caso do ciclobutadieno, C₄H₄, que se pode escrever



Esta molécula, para além de estar destabilizada devido à sua geometria desfavorável (os ângulos entre os átomos de carbono são de 90° e não de 120°), diz-se *anti-aromática*: a energia de *ressonância* é nula. A energia de *ressonância* é a diferença entre a energia da molécula hipotética com as ligações localizadas (à esquerda) e a energia da molécula com as ligações deslocalizadas (à direita).

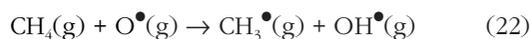
A classificação moderna das moléculas em aromáticas e anti-aromáticas é devida a Hückel e apenas pode ser compreendida com base numa descrição detalhada das ligações químicas (feita com o auxílio da Mecânica Quântica). Do ponto de vista prático, no entanto, essa análise conduz à conclusão que uma molécula que tenha $4n + 2$ electrões π , sendo n um número inteiro, é aromática (como o benzeno), enquanto se tiver $4n$ electrões π diz-se anti-aromática. Os electrões π (um por cada átomo de carbono que tenha uma ligação dupla; 6 no benzeno e 4 no ciclobutadieno), são os responsáveis pelas ligações químicas deslocalizadas, que por isso se chamam também *ligações π* .

orgânicas – a determinação de entalpias de hidrogenação – e, talvez, para estimular a consulta de artigos onde o problema seja tratado em maior profundidade (ver sugestões de leitura).

Energias de Dissociação: Do Hidrogénio à Vitamina E

As técnicas calorimétricas clássicas, como os calorímetros de combustão (Figuras 1 e 2), são adequadas para determinar entalpias de formação de moléculas com *tempos de vida* longos, ou seja, moléculas cuja estabilidade nos permite manuseá-las durante minutos, horas, ou anos... É assim possível, para muitas delas, determinar entalpias de formação e, como vimos, prevê estas grandezas para muitas outras que não foram objecto de estudo experimental. Como poderemos conhecer a energética de moléculas *transientes*, ou seja espécies com tempos de vida por exemplo da ordem do mili-segundo ou do micro-segundo? Isto pode parecer irrelevante, porque, afinal de contas, lidamos com moléculas estáveis. No entanto, o mecanismo das reacções químicas, o modo como os reagentes originam os produtos, envolve muitas dessas espécies transientes. Por exemplo, a "simples" reacção de oxidação do metano (reacção 2) não ocorre por mera interacção (colisão) entre uma molécula de CH₄ e duas moléculas de O₂: o mecanismo é muito mais complexo e inclui dezenas de *passos elementares* (colisões reactivas entre moléculas) envolvendo uma variedade de espécies transientes. Por outras palavras, o conhecimento das entalpias de formação do metano, do dióxido de carbono e da água dá-nos informação sobre a energética inicial e final do processo, mas nada nos diz sobre a energética do *percurso*. E esta é obviamente importante para os químicos. Ignorá-la seria um pouco como construir uma estrada entre dois locais sem antes se procurar otimizar o traçado. Ora uma das maiores utilidades na compreensão detalhada dos mecanismos das reacções químicas é exactamente conseguir otimizar as condições experimentais em que essas reacções ocorrem e mesmo arranjar percursos alternativos com o auxílio de catalisadores.³

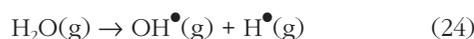
Regressemos ao exemplo da combustão do metano. A reacção 22 é um dos passos elementares dessa combustão e envolve três radicais livres (moléculas com pelo menos um electrão desemparelhado). Para calcular a variação de entalpia que lhe está associada (equação 23) é necessário conhecer as entalpias de formação daquelas espécies transientes.



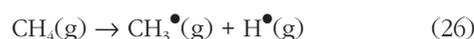
$$\Delta H(22) = \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3^\bullet, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{OH}^\bullet, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{O}^\bullet, \text{g}) \quad (23)$$

3 – Vd, nota 1.

A entalpia de formação do radical hidroxilo, OH^\bullet , pode ser obtida desde que se saiba a *entalpia de dissociação* da ligação O-H da água (ou seja a entalpia da reacção 24), representada por $D(\text{HO-H})$; a entalpia de formação do radical metilo, CH_3^\bullet , pode ser calculada se se achar a entalpia de dissociação da ligação C-H do metano (a entalpia da reacção 26), $D(\text{H}_3\text{C-H})$; finalmente, a entalpia de formação do radical O^\bullet é igual a metade da entalpia de dissociação do O_2 . Como se vê pelas equações 25 e 27, necessitamos também conhecer a entalpia de formação do átomo H^\bullet , que se pode obter através da entalpia de dissociação H-H da molécula de hidrogénio.



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{OH}^\bullet, \text{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + D(\text{HO-H}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{H}^\bullet, \text{g}) \quad (25)$$



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3^\bullet, \text{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + D(\text{H}_3\text{C-H}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{H}^\bullet, \text{g}) \quad (27)$$



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{O}^\bullet, \text{g}) = D(\text{O-O})/2 \quad (29)$$



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}^\bullet, \text{g}) = D(\text{H-H})/2 \quad (31)$$

O caso conceptualmente mais simples da determinação de uma entalpia de dissociação é o de uma molécula diatómica como o H_2 . Se imaginarmos que a ligação entre os dois átomos de hidrogénio vibra como uma mola, podemos pensar na dissociação como correspondendo à quebra da mola quando a sua extensão atinge um dado valor. A energia da molécula (ou da mola) é assim função da extensão e esta dependência pode ser expressa de uma forma aproximada por uma equação do tipo da representada na Figura 5 - o chamado potencial de Morse:

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (32)$$

V é energia potencial do oscilador, D_e a *energia de dissociação espectroscópica* (assim chamada porque se determina com base em técnicas espectroscópicas), r_e a distância entre os dois átomos no ponto mínimo da curva, e a é uma constante que depende da frequência de vibração (número de oscilações por segundo), ν , da energia de dissociação e da massa dos átomos. O facto de a curva da Figura 5 passar por um mínimo é facilmente explicável. Por um lado, se os átomos de hidrogénio são comprimidos um contra o outro, a partir de uma certa distância predominará a repulsão

entre eles - logo é preciso fornecer energia para vencer essa repulsão (parte esquerda da curva); por outro lado, para estender e eventualmente quebrar a ligação também é necessário fornecer energia (parte direita da curva). O ponto mais estável, correspondendo a um equilíbrio entre atracção e repulsão, acontece para $r = r_e$. A Mecânica Quântica ensina-nos que, ao contrário de uma mola, a energia de vibração de uma ligação química não pode tomar quaisquer valores, entre $V = 0$ e $V = D_e$. Alguns dos valores da energia permitidos estão assinalados na Figura 5 ($\nu = 0, 1, 2, \dots$). Observa-se que a diferença entre as energias de dois níveis consecutivos decresce à medida que a energia aumenta, de tal modo que no limite da dissociação essa diferença é nula. Assim sendo, somando todas as diferenças, é fácil calcular D_e . Para o caso do H_2 obtém-se 458 kJ/mol.

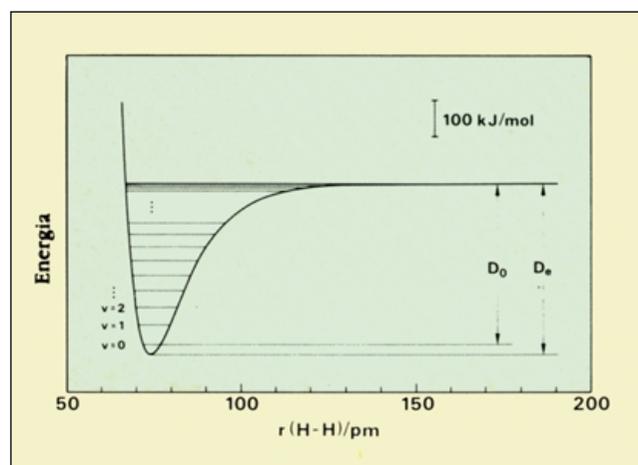


Fig. 5 – A curva de Morse para o caso do hidrogénio. As linhas horizontais dentro do "fosso" representam as energias de vibração permitidas da molécula. São indicadas pelo número quântico de vibração, $\nu = 0, 1, 2, \dots$. Como se explica no texto, D_e é a energia de dissociação do H_2 ao zero absoluto.

O método que acabou de se descrever pode ser aplicado com maior ou menor aproximação, consoante a expressão que se utilize para representar a energia dos níveis vibracionais. O caso mais simples baseia-se no potencial de Morse, referido acima, e é conhecido como o método de Birge-Sponer. Para os objectivos do presente artigo, mais importante que explorar este assunto é salientar que o valor da energia de dissociação em que estamos interessados não é nem D_e nem a *energia de dissociação química*, D_0 , também indicada na Figura 5 e facilmente obtida a partir de D_e . D_0 representa, como se vê, a diferença de energia entre o limite da dissociação e o primeiro nível de energia vibracional. Por outras palavras, como o mínimo de energia vibracional que as moléculas de hidrogénio podem ter é a do nível $\nu = 0$, D_0 (e não D_e) corresponde de facto à energia que é necessário fornecer à molécula de H_2 para a dissociar. A única questão é que este valor de D_0 (432,0 kJ/mol no caso em estudo) se refere à temperatura do zero absoluto e não a

298 K, temperatura de referência para o cálculo das entalpias de reacções. A conversão é porém imediata: basta conhecer as capacidades caloríficas (C_p) do H_2 e do H^\bullet (calculáveis com grande rigor através dos algoritmos da Termodinâmica Estatística) e aplicar a equação 33. Obtém-se $D_{298} = 436,0$ kJ/mol.

$$D_{298} = D_0 + \int_0^{298} [2C_p(H^\bullet, g) - C_p(H_2, g)]dT \quad (33)$$

O método espectroscópico de determinação de entalpias de dissociação, doravante apenas designadas por D e referidas a 298 K, é mais dificilmente aplicável a moléculas com mais de dois átomos (muitas molas a oscilarem simultaneamente perturbam-se umas às outras...) e mesmo a moléculas diatómicas para as quais não existe informação sobre a energia dos níveis vibracionais. Felizmente que temos hoje ao nosso dispor uma variedade de técnicas experimentais para esse objectivo. Muitas delas são extremamente sofisticadas e foram desenvolvidas na última década. Na Figura 6, onde se apresenta uma (tentativa de) sistematização das mais importantes, é notória a importância da espectrometria de massa neste campo. É precisamente através de algumas entre as muitas variantes deste método instrumental que é possível obter as entalpias de formação dos radicais CH_3^\bullet e OH^\bullet , envolvidos na reacção 22.

Não é necessário entrar em detalhes técnicos de instrumentação para entender os fundamentos essenciais da determinação de, por exemplo, $\Delta_f H_m^\circ(CH_3^\bullet, g)$, por espectrometria de massa. Se uma molécula de metano absorver uma quantidade de energia suficiente, observa-se a quebra de uma (ou mais) das ligações C-H. Essa energia pode ser fornecida por vários métodos, mas os mais vulgares consistem na absorção pelas moléculas de metano de radiação electromagnética com um comprimento de onda adequado, ou na colisão

dessas moléculas com um feixe de electrões de energia conhecida. A radiação ou os electrões suficientemente energéticos desencadeiam o processo esquematizado na Figura 7. Como se vê, não só se quebra a ligação H_3C-H como também se ioniza uma das espécies produzidas: é arrancado um electrão ao radical CH_3^\bullet , formando-se o *catião* CH_3^+ .

Variando a energia da radiação ou do feixe de electrões é possível medir a energia mínima capaz de produzir CH_3^+ . Esta energia mínima chama-se *energia de aparecimento* do ião em estudo e representa-se por $AE(CH_3^+)$. Na Figura 8 mostra-se o aspecto geral de uma curva de aparecimento de um dado ião. Em ordenadas representa-se uma grandeza proporcional à quantidade dos iões que se formam e em abcissas a energia da radiação ou do feixe de electrões. O valor de AE de um dado ião corresponde aproximadamente à abcissa para a qual a intensidade deixa de ser nula (limiar de detecção do ião).

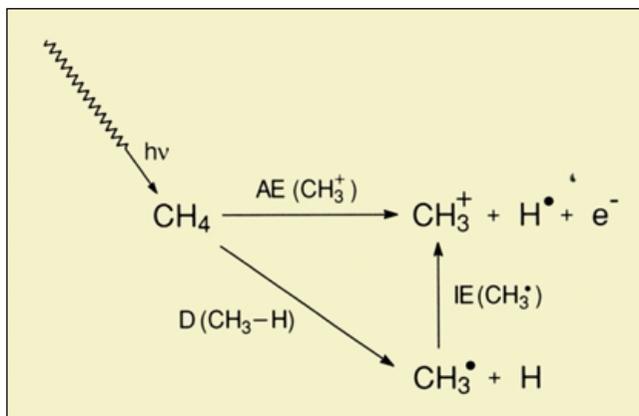


Fig. 7 – Ilustração esquemática da determinação da energia de dissociação C-H no metano através da medida da energia de aparecimento do catião CH_3^+ e da energia de ionização adiabática do radical CH_3^\bullet .

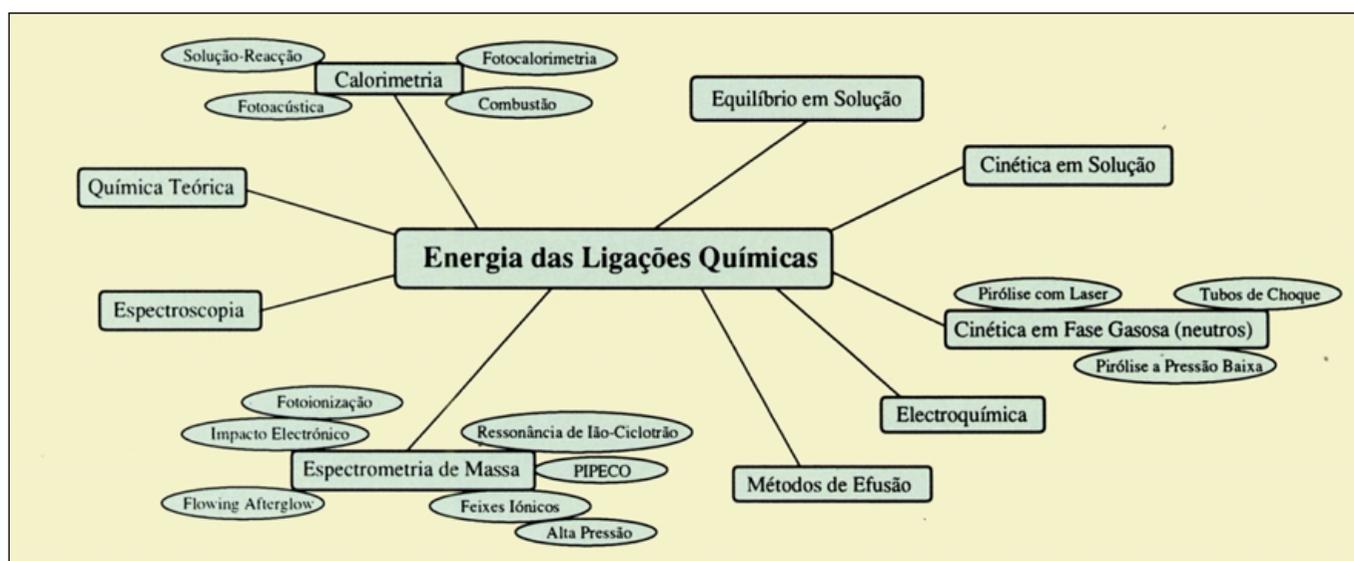


Fig. 6 – Sistematização de algumas das técnicas utilizadas para o estudo da energética de moléculas e de reacções químicas.

Como se vê na Figura 7, para obter o valor da entalpia da reacção 26,

$$D(\text{CH}_3\text{-H}) = AE(\text{CH}_3^+) - IE(\text{CH}_3^\bullet) \quad (34)$$

e daí calcular a entalpia de formação do CH_3^\bullet , é ainda necessário saber a energia envolvida na ionização deste radical, conhecida como *energia de ionização adiabática* e representada por $IE(\text{CH}_3^\bullet)$. A energia de ionização adiabática (a energia mínima para se arrancar um electrão ao radical metilo a zero kelvin) é normalmente medida através de uma técnica chamada *espectroscopia do fotoelectrão* (“photoelectron spectroscopy”, PES; ou UV-PES quando a radiação ionizante é ultravioleta), a qual se baseia num princípio muito semelhante ao de uma célula fotoelétrica.

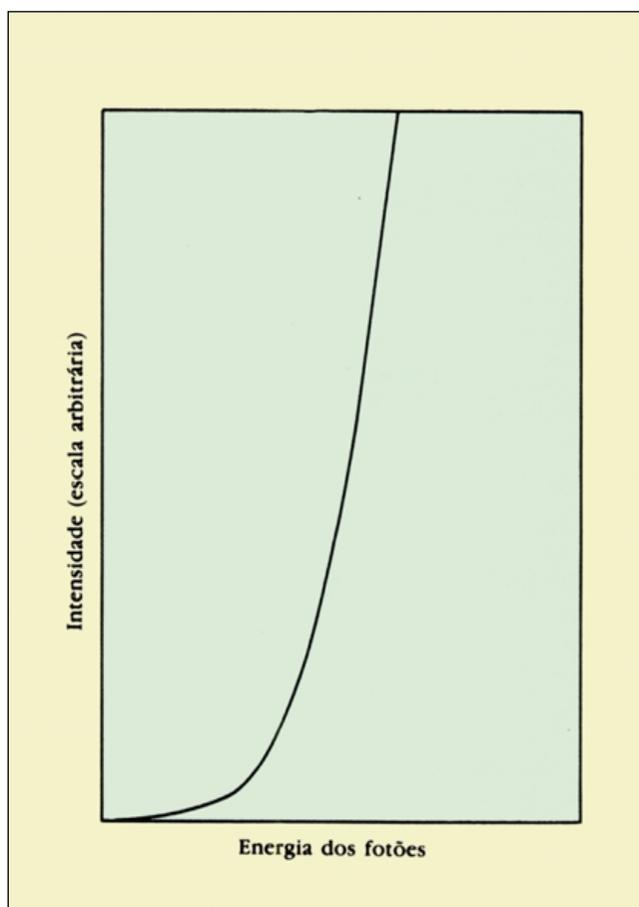
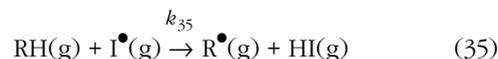


Fig. 8 – Curva de aparecimento de um ião. A intensidade é proporcional à quantidade de iões formados e cresce com a energia dos fótons (ou electrões) do feixe incidente. No entanto, se se aumentar muito esta energia, a intensidade irá eventualmente diminuir, devido ao facto de, nessas condições, a energia ser suficiente para preferencialmente se quebrar mais do que uma ligação C-H no metano (esta parte da curva não é mostrada na figura). O início da detecção dos iões (parte inicial da curva) marca aproximadamente a *energia de aparecimento* do ião, a partir do precursor neutro.

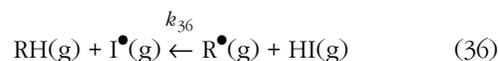
O procedimento que muito resumidamente acabamos de descrever – medida de energias de aparecimento de iões e de energias de ionização de radicais – ilustra um dos métodos que durante déca-

das foi o favorito para investigar a energética de espécies transientes, neutras ou iónicas. Embora continue a ser utilizado, existem hoje outras técnicas que em geral proporcionam valores mais fiáveis de energias de dissociação, em particular no caso de espécies neutras. São vários os problemas associados à medida de energias de aparecimento, estando a discussão deste assunto fora do âmbito do presente texto. Apenas se refere, como exemplo, uma possível fonte de erro. Os iões formados por acção do feixe de radiação ou de electrões podem ser produzidos não no estado *fundamental* (estado de mais baixa energia) mas num estado excitado. Se assim for, o valor medido para a energia de aparecimento será um majorante do verdadeiro valor, uma vez que se gastou mais energia que a necessária para produzir o ião no estado fundamental. Como se vê pela equação 34, o valor obtido para a energia de dissociação será também um majorante.

Entre as técnicas sistematizadas na Figura 6, as de cinética em fase gasosa são das mais utilizadas para investigar a energética de radicais. Consideremos um radical alquilo, R^\bullet , que pode ser produzido a partir de um alcano, por abstracção de um átomo de hidrogénio (o metano dá origem ao metilo, o etano ao etilo, o propano ao propilo, etc). Esta abstracção do átomo de hidrogénio é frequentemente feita com o auxílio de um átomo de halogénio, como o iodo:



O estudo da variação da constante de velocidade (k_{35}) com a temperatura conduz ao valor da *entalpia de activação da reacção* (ΔH^\ddagger), a qual permite calcular a entalpia da reacção desde que seja conhecida a entalpia de activação da reacção inversa de 35 (ver Caixa 4):



$$\Delta H(35) = \Delta H^\ddagger(35) - \Delta H^\ddagger(36) \quad (37)$$

O procedimento descrito, conhecido como *método de iodacção*, foi, desde os anos 60, aplicado à determinação das entalpias de formação de muitos radicais. Tinha, no entanto, um ponto fraco: por razões várias, a entalpia de activação da reacção 36 não era conhecida, admitindo-se que teria um valor baixo, da ordem de 4-8 kJ/mol. O valor de $\Delta H(35)$, e logo o da entalpia de formação de R^\bullet , continham assim uma incerteza proveniente daquela estimativa. No entanto, como havia alguma evidência experimental que a hipótese era razoável, durante muitos anos os valores das entalpias de formação de radicais obtidos pelo método da iodacção foram os “oficialmente” aceites pela comunidade científica. Outros métodos experimentais (Figura 6) iam produzindo, contudo, resultados de $\Delta_f H_m^\circ(\text{R}^\bullet, \text{g})$ discordantes, sistematicamente *superiores* (em cerca de 12 kJ/mol) aos obtidos pela técnica da iodacção. A primeira vista esta discrepância é difí-

Caixa 4 - Cinética

Para uma breve introdução à Cinética Química, incluindo o significado mais detalhado de grandezas como *constante de velocidade* e *energia de activação*, veja-se o artigo de Sebastião J. Formosinho no *Colóquio-Ciências* n.º 5. Como o nome indica, a constante de velocidade de uma reacção reflecte a velocidade de transformação dos reagentes em produtos. Uma energia de activação, por outro lado, traduz o facto de os reagentes, para se transformarem em produtos, terem que vencer uma dada barreira de energia. Em reacções elementares envolvendo espécies neutras, o topo dessa barreira de energia situa-se sempre acima da energia dos reagentes e dos produtos. É o que se mostra esquematicamente na Figura 9: do “vale” dos reagentes passa-se ao “vale” dos produtos através de uma montanha. Assim, para que a reacção ocorra é necessário fornecer energia suficiente aos reagentes. Como aumentar a temperatura do meio reaccional mais não é que aumentar a energia destas moléculas, é previsível que a velocidade da reacção (logo, a constante de velocidade) aumente com a temperatura no caso de uma reacção elementar. Como se indica na Figura 9, a entalpia de activação, $\Delta H^\ddagger(1)$, é a diferença entre a entalpia de formação da espécie formada no topo da barreira (o chamado *estado de transição* ou *complexo activado*, X^\ddagger) e a soma das entalpias de formação dos reagentes. Portanto, a entalpia da reacção é a diferença entre $\Delta H^\ddagger(1)$ e a entalpia de activação no sentido inverso, $\Delta H^\ddagger(-1)$.

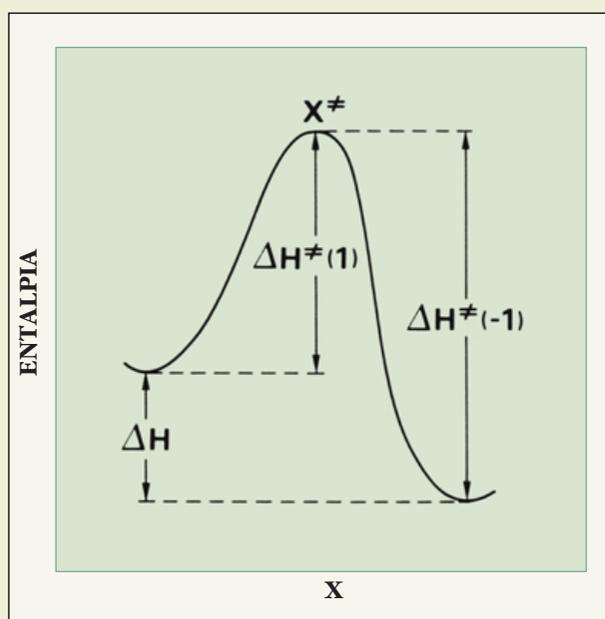


Fig. 9 – Diagrama de energia (ou de entalpia) de uma reacção elementar, x é a chamada *coordenada reaccional* e aqui representa o avanço da reacção (os reagentes estão no vale da esquerda, os produtos à direita). Os restantes símbolos vêm explicados na Caixa.

cil de explicar: se os resultados da iodacção estavam errados devido à hipótese de atribuir um valor baixo a $\Delta H^\ddagger(36)$, admitir um valor mais elevado apenas acentuaria a diferença (ver equação 37)! A questão só foi resolvida (?) em 1990, quando o grupo de um químico americano, David Gutman, demonstrou experimentalmente que a constante de velocidade da reacção 36 diminui com o aumento de temperatura – logo tem uma entalpia de activação negativa! Esta hipótese estava fora de cogitação porque se admitia que a reacção 36 era elementar, implicando um valor positivo para a entalpia de activação. Os valores negativos de $\Delta H^\ddagger(36)$ encontrados por Gutman para vários radicais alquilo não só explicaram a discrepância entre os resultados do método de iodacção e os obtidos por outras técnicas, como também indicaram que o mecanismo da reacção entre o HI e R^\bullet é mais complexo do que se antecipava: não se trata de uma simples colisão entre duas moléculas.

A saga da energética dos radicais alquilo – um assunto extremamente importante dadas as aplicações deste tipo de dados em processos industriais (por exemplo, relacionados com a combustão de hidrocarbonetos) – não vai certamente parar por aqui. Para além do seu interesse científico e tecnológico, será um bom exemplo de análise para os sociólogos da Ciência. Embora, durante anos e anos, se acumulassem provas de que os valores obtidos com base na hipótese $\Delta H^\ddagger(36) = 4-8$ kJ/mol são menores que os valores correctos, a maioria dos químicos preferiu (e alguns ainda preferem) ignorar essa evidência.

Os estudos energéticos na fase gasosa têm uma grande vantagem sobre os realizados em solução: a informação obtida (entalpias de reacção, entalpias de formação, entalpias de dissociação) refere-se à “molécula isolada”, isto é os valores não vêm afectados por energias *intermoleculares*. Na fase gasosa, a baixas pressões, as moléculas estão afastadas umas das outras, o número de colisões é pequeno, e portanto são desprezáveis as energias de atracção e de repulsão entre elas (daí a designação “molécula isolada”). O mesmo não acontece no estado líquido, onde as moléculas estão muito mais próximas das suas vizinhas. A entalpia de coesão intermolecular no estado líquido influencia, como seria de esperar, o valor da entalpia de formação. Por exemplo, a entalpia de formação do benzeno na fase gasosa é maior (82,6 kJ/mol) que na fase líquida (49,0 kJ/mol). A diferença, 33,6 kJ/mol, chamada *entalpia de vaporização*, reflecte a entalpia das interacções das moléculas de benzeno líquido. Por outras palavras, para obter “moléculas isoladas” a 25° C é necessário fornecer uma entalpia de 33,6 kJ/mol ao benzeno na fase condensada. Como é óbvio, estas interacções variam de substância para substância, sendo mais intensas para moléculas polares e/ou para moléculas que possam interactuar entre si de alguma forma particular. É o caso da água, cuja estrutura no estado líquido envolve a formação de ligações de

hidrogénio. A sua entalpia de vaporização, 44,0 kJ/mol, é superior à do benzeno, uma molécula não-polar.

Quando em vez de um líquido constituído por um só tipo de moléculas (benzeno ou água), temos uma solução, por exemplo uma pequena quantidade de metano em benzeno, embora a interacção entre as moléculas de metano seja diminuta, o mesmo pode não acontecer com as interacções entre as moléculas de metano e as de benzeno, uma vez que estas últimas estão presentes em grande número e “rodeiam” as de metano. Esta interacção *soluto-solvente* vai também reflectir-se na entalpia de formação dos constituintes da solução. No caso metano-benzeno, a interacção é fraca (as entalpias de formação do metano gasoso e em solução são parecidas), mas existem muitos exemplos para os quais a *entalpia de solvatação* (diferença entre as entalpias de formação da molécula em solução e na fase gasosa) é enorme.

As considerações nos dois parágrafos anteriores foram feitas apenas com intenção de abordar em seguida alguns dos métodos que modernamente se utilizam para estudar a energética de espécies transientes em solução. No entanto, elas permitem também salientar a importância que o estudo das forças *intermoleculares* tem para a compreensão da energia das moléculas. No presente artigo, restringiu-se a discussão às forças *intramoleculares*, ou seja, às forças de ligação química entre os átomos de uma molécula.

Como vimos no exemplo metano-benzeno, as entalpias de solvatação podem ser pequenas. Se assim for, a entalpia de uma dada reacção em solução será muito semelhante à entalpia da mesma reacção na fase gasosa (isto também pode acontecer se a soma das entalpias de solvatação dos reagentes for igual à soma das entalpias de solvatação dos produtos). A única maneira de, em última análise, confirmar este facto é fazer as medidas em ambas as condições e comparar os valores obtidos... No entanto, a experiência acumulada ajuda a prevê-lo, num dado caso, se os valores em solução e na fase gasosa serão mais ou menos parecidos. Mas mesmo que tal não aconteça, isso pode não retirar qualquer importância à medida que se faça em solução. Muitas reacções de interesse ocorrem em solução e é em solução que é necessário conhecer a sua energética. Um exemplo, simultaneamente interessante e relevante, prende-se com o mecanismo de acção da coenzima B₁₂, cuja molécula se mostra na Figura 10. Embora seja possível estudar aspectos da energética desta molécula na fase gasosa (com o auxílio de lasers ou através de impacto com átomos de gases raros – técnicas associadas a espectrómetros de massa), é mais útil fazê-lo em solução, sob condições o mais semelhantes possível às que se encontram num organismo vivo. A coenzima B₁₂ é por vezes impropriamente chamada vitamina B₁₂, cuja molécula difere da Figura 10 por ter um grupo ciano, C≡N, ligado ao átomo de cobalto, em vez do grupo adenosílico (o grupo ligado ao cobalto pela parte superior; ver Figura 10).

Ao contrário da coenzima B₁₂, a vitamina B₁₂ não existe em sistemas biológicos.

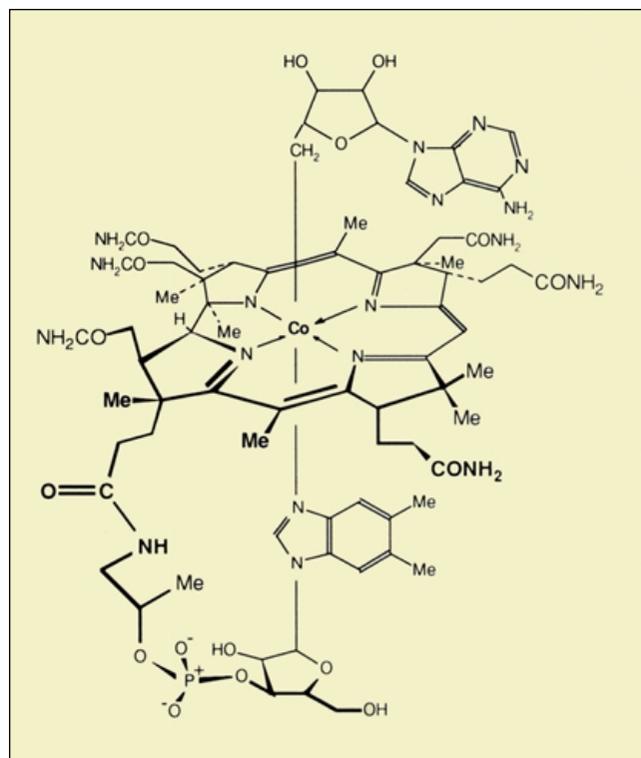
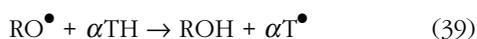


Fig. 10 – Molécula de coenzima B₁₂. O átomo de cobalto situa-se no centro de um anel macrocíclico (constituído por quatro derivados do pirrol) e está ligado, acima do anel, a um átomo de carbono da adenosina (constituída pela ligação da desoxirribose com a adenina). Abaixo do anel, o cobalto está ligado a uma base (dimetilbenzoimidazol), a qual por sua vez se liga a um grupo ribose e este a um grupo fosfato. Note-se ainda que o fosfato se encontra ligado a um dos grupos laterais do macrociclo.

Embora o mecanismo de acção da coenzima B₁₂ esteja longe de ser conhecido em detalhe, sabe-se hoje que o passo inicial que desencadeia todos os processos bioquímicos em que está envolvida consiste na quebra da ligação cobalto-carbono. Um dos factores determinantes para comprovar este passo mecanístico foi precisamente a medida da entalpia daquela ligação. Apenas uma ligação débil seria consistente com a hipótese de uma cisão fácil. Na última década foram feitos dezenas de estudos com o objectivo de avaliar $D(\text{Co}-\text{C})$, todos eles baseados em medidas da energia de activação da reacção de quebra da ligação e estimando um valor para a entalpia de activação do processo inverso. Os valores obtidos situam-se na gama de 109 a 144 kJ/mol, o que confirma, de facto, a debilidade da ligação (comparar, por exemplo, com a entalpia de dissociação carbono-carbono no etano, 378 kJ/mol). Contudo, é preciso não esquecer que a fiabilidade daqueles valores pode ser posta em causa pela estimativa da entalpia de activação da reacção inversa (recordar o caso da iodacção, discutido acima).

Seria importante conseguir obter $D(\text{Co}-\text{C})$ por um método mais directo, sem aproximações de fiabilidade

desconhecida (embora, segundo se pense, razoáveis). Há casos em que, felizmente, tal é possível. Continuando no domínio das vitaminas, o α -tocoferol (α TH), normalmente designado por vitamina E (Figura 11), é um dos anti-oxidantes mais importantes dos organismos vivos, evitando a chamada *peroxidação lipídica* das membranas celulares. Este fenómeno tem um mecanismo complexo que envolve a formação de radicais peróxido, ROO^\bullet , e alcóxido, RO^\bullet , “ancorados” nas moléculas dos lípidos (um lípido, ou uma gordura, é um éster formado pela reacção de um álcool – normalmente o glicerol – com três moléculas de ácidos gordos, ou seja ácidos orgânicos de cadeia longa; R representa assim um grupo lipídico). A consequência última da acção destes radicais é a formação de ligações cruzadas entre cadeias de diferentes moléculas de lípidos. À semelhança do que acontece na vulcanização da borracha, onde o enxofre adicionado se liga a duas cadeias de hidrocarbonetos distintas e assim se obtém um material mais rígido, as ligações cruzadas entre as cadeias lipídicas impedem a mobilidade das moléculas. Ora esta mobilidade é essencial para assegurar uma correcta *fluidez* da membrana celular. O papel desempenhado pela vitamina E consiste em impedir a proliferação daqueles radicais e portanto evitar a formação de ligações cruzadas entre os lípidos. Quais os seus mecanismos de acção? Um deles envolve a cedência do átomo de hidrogénio do grupo OH (Figura 11) ao radical peróxido ou alcóxido, formando-se o radical α -tocoferilo, abreviadamente designado por αT^\bullet , e gerando-se as espécies pouco reactivas ROOH e ROH :



Como se discutiu no início do presente artigo, as reacções 38 e 39 são favoráveis apenas se as respectivas entalpias forem menores que zero (em ambos os casos os termos entrópicos, $T\Delta S$, são desprezáveis). Ora as entalpias reaccionais são definidas pelas diferenças $D(\alpha\text{T-H}) - D(\text{ROO-H})$ e $D(\alpha\text{T-H}) - D(\text{RO-H})$, respectivamente (gasta-se entalpia na quebra da ligação O-H no α -tocoferol e ganha-se entalpia na formação da ligação O-H no peróxido ou no alcóxido). Logo, $\Delta H(38)$ ou $\Delta H(39)$ são menores que zero se a ligação O-H no α -tocoferol for mais fraca que as dos outros dois compostos de oxigenio. Por outras palavras, a eficácia da vitamina E como anti-oxidante está directamente relacionada com a debilidade da sua ligação O-H.

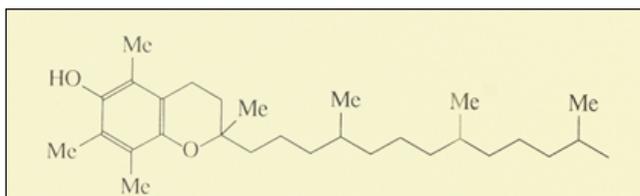
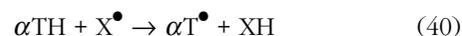


Fig. 11 – α -Tocoferol, ou vitamina E. Os símbolos Me indicam grupos metilo (CH_3^\bullet).

Mais importante do que provar que, de facto, a ligação O-H no α -tocoferol é fraca, é estudarem-se os factores que provocam a sua debilidade. Só assim é possível definir estratégias para sintetizar outras moléculas que actuem como anti-oxidantes e possam, por exemplo, ser utilizadas como fármacos. A medida da entalpia daquela ligação, $D(\alpha\text{T-H})$, foi realizada em 1988 por dois químicos argentinos, Coronel e Colussi, através de um *método de equilíbrio* em solução. Utilizando uma das técnicas favoritas dos químicos de radicais livres, a ressonância paramagnética electrónica, conseguiram determinar a *constante de equilíbrio* de uma reacção do tipo



onde X^\bullet é um radical que abstrai o átomo de hidrogénio da vitamina E. Em contraste, por exemplo, com a reacção de oxidação do metano (reacção 2), na qual, como vimos, a conversão do metano em dióxido de carbono e água era praticamente total, dada a sua elevada exotermicidade, a reacção 40 é pouco exotérmica, de modo que, ao “misturar-se” αTH com X^\bullet , nem todas as moléculas de α -tocoferol serão consumidas. Esperando tempo suficiente, chegar-se-á a uma situação de equilíbrio: as concentrações de reagentes e produtos atingirão valores estacionários. Ora são estas concentrações que podem ser medidas e relacionadas de forma simples com a constante de equilíbrio K (o símbolo [] indica concentração):

$$K = [\alpha\text{T}^\bullet][\text{XH}] / ([\alpha\text{TH}][\text{X}^\bullet]) \quad (41)$$

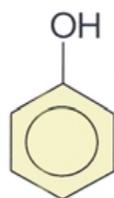
A constante de equilíbrio relaciona-se, por sua vez, com a variação da energia de Gibbs padrão da reacção,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (42)$$

e esta com a entalpia (equação 4). Como a variação de entropia da reacção 40 é pequena, ΔG é aproximadamente igual a ΔH (a aproximação seria desnecessária se se conhecesse a variação de K com a temperatura; a Termodinâmica ensina-nos como relacionar essa variação com o valor de ΔH , sem fazer intervir a variação de entropia). Finalmente, atendendo que $\Delta H(40) = D(\alpha\text{T-H}) - D(\text{X-H})$, sendo esta última conhecida, pode calcular-se a entalpia de dissociação O-H na vitamina E.

O valor obtido para $D(\alpha\text{T-H})$, 318 kJ/mol, traduz, de facto, uma ligação O-H muito fraca. Compare-se, por exemplo, com a entalpia de dissociação O-H num álcool alquílico (metanol, CH_3OH , etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etc.), cerca de 430 kJ/mol! Qual a razão de tamanha diferença? A primeira suspeita recai no facto de a ligação O-H na vitamina E estar ancorada no

anel benzênico. Se assim for, a entalpia de dissociação O-H na molécula de fenol,



será mais próxima da medida para a vitamina E.

Os Gritos das Moléculas

A entalpia de dissociação O-H no fenol é cerca de 365 kJ/mol, logo bastante mais próxima da observada na vitamina E. O enfraquecimento da ligação O-H no fenol, relativamente à dos álcoois alquílicos, explica-se facilmente em termos da estabilização por ressonância do radical $C_6H_5O^\bullet$. Idêntica estabilização deve verificar-se também no α -tocoferol. No entanto, é ainda necessário justificar 47 kJ/mol – tal é a diferença entre as entalpias de dissociação O-H no fenol e na vitamina E. Por outras palavras, a debilidade da ligação nesta última molécula não é apenas consequência da estabilização por ressonância do radical αT^\bullet .

Uma discussão mais profunda da questão levanta-se no parágrafo anterior está fora do âmbito deste artigo. A debilidade de ligações O-H em moléculas contendo grupos fenóxido permite-nos todavia introduzir uma técnica experimental, a *calorimetria fotoacústica*, que pode dar uma contribuição significativa para investigar esse e outros problemas semelhantes, os quais, sendo embora de índole académica, têm um impacto significativo em áreas como as indústrias farmacêutica e alimentar.

A calorimetria fotoacústica é uma técnica que permite a medida directa da energética de reacções envolvendo espécies transientes em solução. Foi pela primeira vez aplicada a este tipo de problemas por um cientista americano, Kevin Peters, no início dos anos 80. Um diagrama simplificado de um calorímetro fotoacústico é apresentado na Figura 12. O seu princípio de operação é extremamente simples: A célula de quartzo C contém uma solução onde está presente a substância em estudo. Com o auxílio de um laser⁴ pulsado, de comprimento de onda adequado, irradia-se a amostra, provocando a quebra de uma dada ligação. A energia dos fotões do laser, $h\nu$, é no entanto superior à entalpia de dissociação da ligação em causa, de modo que nem toda essa energia é utilizada para quebrar a ligação. A energia que sobra é depositada na solução. Este súbito depósito de energia (o laser é pulsado e cada pulso tem uma duração de cerca de 10 nanosegundos, 10^{-8} s), sob a forma de calor, provoca o aparecimento de uma *onda de choque* que se trans-

mite através da solução e que vai ser detectada por um transdutor piezoeléctrico (M) em contacto com a célula.

Tal como uma pedra que se atira a um lago, e as ondas formadas se propagam circularmente, com centro no ponto onde a pedra cai, a onda de choque criada pela deposição de energia na solução tem origem na compressão repentina das moléculas do solvente. Ora esta onda, formada pela deposição de energia, em nada se distingue de uma onda sonora: o som propaga-se num meio por ciclos de compressão-expansão das moléculas desse meio. Assim, utilizando um dispositivo que seja sensível a variações de pressão (um microfone!), transformando-as em sinais eléctricos, é possível não apenas detectar essas variações como também medir a sua intensidade. É este o papel do transdutor ou detector *piezoeléctrico* (a palavra significa que o dispositivo transforma energia mecânica - variações de pressão - em energia eléctrica).

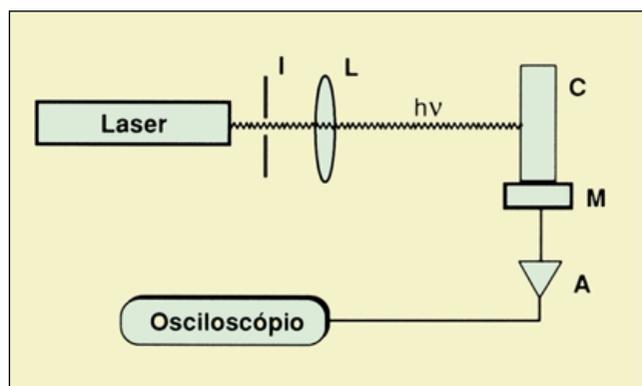


Fig. 12 – Diagrama simplificado de um calorímetro fotoacústico. **I** – íris; **L** – lente colimadora; **C** – célula de quartzo; **M** – transdutor piezoeléctrico; **A** – pré-amplificador.

O sinal eléctrico detectado pelo microfone é amplificado e registado num osciloscópio. A sua amplitude é proporcional à quantidade de energia depositada na solução (quanto maior for a pedra, maiores são as ondas...), pelo que, para calcular a entalpia da ligação em estudo, apenas há que fazer um simples balanço: a energia total posta em jogo, $h\nu$, é parcialmente utilizada para quebrar a ligação (D), sendo o que resta depositado sob a forma de calor (ΔH_{obs}):

$$h\nu = D + \Delta H_{obs} \quad (43)$$

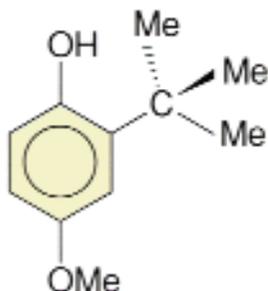
Embora a aplicação prática da calorimetria fotoacústica seja um pouco mais complexa do que transparece da descrição anterior, o princípio básico do método é tal como se indicou. E foi usando um calorímetro fotoacústico que um grupo canadiano (Griller e colaboradores) investigou, em 1988, o efeito de grupos substituintes no anel benzênico na entalpia de dissociação O-H. Verificou-se, por exemplo, que a presença de um grupo butilo terciário, $(CH_3)_3C$, em posição oposta à ligação O-H, enfraquece esta ligação

⁴ – Ver o artigo *Os Lasers*, de José Salcedo, no número 1 do Colóquio-Ciências

em cerca de 8 kJ/mol, enquanto que se esse grupo for o metóxido, CH₃O, a ligação fica 25 kJ/mol mais fraca, relativamente à observada no fenol.



Embora estes valores não se apliquem no caso do α -tocoferol, eles ilustram bem a importância do efeito do substituinte na energética da ligação O-H. Aliás, a aplicação prática do efeito do grupo metóxido não é difícil de encontrar. A molécula



é utilizada para conservar margarinas e outras gorduras, evitando o desenvolvimento do desagradável sabor a ranço. O seu mecanismo de acção como anti-oxidante é parecido com o da vitamina E: o hidrogénio é abstraído por radicais peróxido, evitando-se assim o ataque destes às ligações duplas das cadeias insaturadas de carbono das gorduras e dos óleos. Existem muitas outras moléculas usadas como conservantes alimentares que se baseiam na debilidade de ligações O-H de grupos fenóxido: a salva, o tomilho e o cravinho da Índia são alguns exemplos.

A calorimetria fotoacústica, bem como outras técnicas mencionadas na Figura 6, têm dado uma contribuição importantíssima para o conhecimento da energética das moléculas. Os exemplos apresentados serão talvez suficientes para aguçar o apetite do leitor para se informar sobre outros casos, não menos relevantes, como a energética de ligações silício-hidrogénio em silanos, um assunto que poderá ter um impacto assinalável na química farmacêutica. Não é possível, no entanto, encerrar este capítulo sem explicar a razão do seu título – Os Gritos das Moléculas. Na apresentação do autor deste artigo, antes de um seminário, alguém mencionou que um dos tópicos a abordar seria uma técnica que permite ouvir os gritos das

moléculas – de dor, pois que se partem ligações. Embora a imagem seja boa, está longe de ser correcta: quem grita são as moléculas de solvente, que se vêm apertadas umas contra as outras!

Entalpias de Ligação Metal-Hidrogénio e Metal-Carbono: As Chaves da Catálise

Haverá talvez algum exagero no título deste tópico, mas uma dose moderada de “marketing” não é descabida em Ciência. E, de facto, a energética de ligações entre metais de transição e grupos orgânicos ou inorgânicos (designados normalmente por *ligandos*), desempenha um papel muito importante na compreensão das reacções elementares de que se compõem os ciclos catalíticos⁵. Podemos aplicar os critérios descritos no início deste artigo para avaliar se uma dada reacção será mais favorável para um metal que para outro, e assim tentar definir estratégias de síntese (e de catálise). Como exemplo, regressemos ao problema da activação do metano, a que Derek Barton chamou “a busca do Santo Graal dos Químicos”. Quebrar a ligação C-H desta molécula, com o auxílio de um *complexo organometálico*, **M** (assim se chama uma molécula onde o elemento central é um metal, em geral de transição, ligado a pelo menos um átomo de carbono de um dos ligandos), implica que a energia de Gibbs da reacção



é menor que zero. Neste caso o termo $T\Delta S$ não é desprezável: vale cerca de -44 kJ/mol a 298 K. Assim, a condição em termos de entalpia é $\Delta H < -44$ kJ/mol. Por outro lado, atendendo a que

$$\Delta H(44) = D(CH_3-H) - D(M-H) - D(M-CH_3) \quad (45)$$

e que $D(CH_3-H) = 439$ kJ/mol, para que se observe aquela condição é necessário que a soma das entalpias de dissociação $D(M-H) + D(M-CH_3)$ exceda a entalpia de dissociação C-H no metano em 483 kJ/mol. Ora as entalpias de dissociação metal-carbono e metal-hidrogénio são ambas substancialmente mais baixas que este valor. Apenas alguns metais têm ligações suficientemente fortes para garantir a activação do metano ou de outros alcanos. É o caso do irídio, como se demonstrou, por exemplo, pela estabilidade do complexo.

5 – Vd. Nota 1.

AGRADECIMENTOS

Este artigo reflecte parte da minha actividade científica ao longo de 16 anos, iniciada por sugestão dos Doutores A. Romão Dias e Jorge Calado (IST). Durante esse período tentei manter-me sempre em idade escolar – a única maneira de aproveitar ao máximo os ensinamentos dos excepcionais estudantes de doutoramento com quem tive a sorte de colaborar. Para todos vai o meu reconhecimento. Ao Doutor Jorge Calado agradeço também algumas sugestões que contribuíram para melhorar a qualidade pedagógica do texto.

SUGESTÕES DE LEITURA

A quase totalidade dos conceitos básicos referidos neste artigo encontram-se explicados de forma pedagógica no livro: P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4.^a edição, Oxford University Press, Oxford, 1990.

Para aprofundar as relações entre estrutura e energética de moléculas orgânicas recomendam-se as obras da série *Molecular Structure and Energetics*, editadas por J. F. Liebman e A. Greenberg (VCH Publishers, New York), em especial os volumes 2, 3 e 6.

A controvérsia sobre as entalpias de formação de radicais foi recentemente revista num artigo de David Gutman (*Accounts of Chemical Research*, 1992, **23**, 375).

Os principais métodos experimentais e teóricos utilizados para estudar a energia das moléculas (com ênfase nas espécies organometálicas) encontram-se revistos numa publicação recente: *Energetics of Organometallic Species* (editada por J. A. Martinho Simões), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992. Muitas outras referências bibliográficas sobre métodos experimentais podem encontrar-se no artigo de revisão *Transition Metal-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Strengths: The Keys to Catalysis*, de J. A. Martinho Simões e J. L. Beauchamp (*Chemical Reviews*, 1990, **90**, 629). Este artigo cobre uma área que aqui apenas foi aflorada.

Sobre a activação do metano e outros hidrocarbonetos, recomendam-se dois artigos de divulgação, um de N. D. Parkyn (*Chemistry in Britain*, 1990, **26**, 841) e outro de Jay Labinger (*Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 1993, n.º 48), bem como a obra *Selective Hydrocarbon Activation* (editada por J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liegman e A. Greenberg), VCH Publishers, New York, 1990. Este livro contém artigos sobre aspectos energéticos da activação de hidrocarbonetos e também uma discussão detalhada sobre o mecanismo de acção da vitamina B₁₂.

Finalmente, sobre um assunto apenas referido no texto (aplicação dos radicais de silício à síntese química), pode ver-se um artigo recente de C. Chatgililoglu (*Accounts of Chemical Research*, 1992, **25**, 188).
