

- 239 "Radioisotope Production and Quality Control" Technical Report Series no. 128, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971.
- 240 H. Ebihara, *Radiochim. Acta*, **6**, 120 (1966).
- 241 K. E. Collins, J. C. Catral, W. T. Toh, S. D. Detera e P. A. Kapauan, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **11**, 303 (1972).
- 242 R. Bell e G. Stöcklin, *Radiochim. Acta*, **13**, 57 (1970).
- 243 G. E. Boyd, J. W. Cobble e S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 237 (1952).
- 244 M. Anbar e P. Neta, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **14**, 634 (1963).
- 245 N. Saito, M. Furukawa e I. Tominaga, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1432 (1957).
- 246 D. Naumann e S. Riedel, *Kernenergie*, **2**, 1122 (1959).
- 247 C. Chang e C. Lin, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **11**, 14 (1964).
- 248 W. Herr, *Z. Naturforsch.*, **7B**, 201 (1952).
- 249 B. R. Payne, P. Scargill e G. B. Cook em "Radioisotopes in Scientific Research", vol. 2, Pergamon Press, London, 1957, p. 154.
- 250 C. Heitz, *Bull. Soc. Chim. (France)*, 2442 (1967).
- 251 K. E. Collins e C. H. Collins, *Nucl. Appl.*, **5**, 140 (1968).
- 252 G. Harbottle e M. Millman em "Radioisotope Production and Quality Control", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971, p. 617.
- 253 K. E. Collins, C. H. Collins, P. A. Kapauan, Q. O. Navarro, A. F. Kapauan e G. P. Gennaro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2971 (1972).
- 254 K. E. Collins, C. H. Collins, P. A. Kapauan, A. F. Kapauan, R. Kuloh, A. Taufiq e P. Amin Singgih, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **13**, 169 (1973).
- 255 D. R. Christman, R. D. Finn, K. I. Karlstrom e A. P. Wolf, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 435 (1975).
- 256 D. L. Silvester em "Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1973, p. 197.
- 257 A. P. Wolf em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, 1975, p. 271.
- 258 A. G. Maddock e F. P. Coelho, *J. Chem. Soc.*, 4702 (1954).
- 259 A. Black e A. Morgan, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **21**, 5 (1970).
- 260 E. Lebowitz, P. Richards e J. Baranosky, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **23**, 392 (1972).
- 261 L. E. Feinendegen em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 285.
- 262 A. Schmidt e G. Hotz, *Int. J. Rad. Biol.*, **24**, 307 (1973).

* Universidade de São Paulo – Instituto de Física e Química de São Carlos – Departamento de Química e Física Molecular – CP 369 – 13560 – São Carlos – SP.

† Para conferir maior flexibilidade ao texto e evitar que o leitor seja obrigado a recorrer à Parte I deste artigo (*Química Nova*, **2**, 4 (1979)), as referências citadas nesta Parte II serão iniciadas pelo número 116 e incluirão algumas das referências já citadas na anterior.

ARTIGO

ORDENS DE REAÇÃO E COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

Willy Günter Engel

Instituto de Matemática
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Prof. Sarmiento Leite, 425
90000 – Porto Alegre, RS, Brasil

(Recebido em 15/03/1979)

1. INTRODUÇÃO

A completa independência das ordens de reação dos coeficientes estequiométricos usualmente é considerada como um fato empírico em Cinética Química, o que é amplamente ilustrado por textos de inúmeros autores tais como Laidler¹, Frost e Pearson², Benson³, Amdur e Hammes⁴, Stevens⁵, King⁶, Dawson⁷, Emanuel e Knorre⁸, Cremer e Pahl⁹, Kehlen, Kuschel e Sackmann¹⁰, Christen¹¹, Glasstone¹², More¹³, Castellan¹⁴, Rosenbaum¹⁵, Duffey¹⁶, Rose¹⁷, Ulich e Jost¹⁸, Eucken e Wicke¹⁹, e outros. Dentro deste contexto, Denbigh²⁰ e outros^{21,22} mostram que as restrições termodinâmicas relativas à forma permissível das equações cinéticas são menos restritivas do que muitas vezes é suposto. Por outro lado, embora seja dada por Aris²³ uma prova puramente matemática e um tanto esotérica da equivalência das *cinéticas* descrevendo o mesmo conjunto de reações, o tratamento abaixo é estabelecido de maneira bem mais simples, mostrando que a mencionada independência possui um caráter puramente racional, isto é, não empírico, independente da experiência.

2. UM TEOREMA SOBRE ORDENS DE REAÇÃO E COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

A equação estequiométrica de uma reação quimicamente irreversível pode ser escrita empregando um número teoricamente infinito de conjuntos finitos e não vazios de coeficientes positivos, não necessariamente inteiros $\{a, b, \dots, m, n, \dots\}$, $\{a', b', \dots, m', n', \dots\}$, ...:



Suponhamos que uma reação quimicamente irreversível obedeça à assim chamada *lei da ação das massas* e que o conceito de *ordem de reação* possua para ela um significado bem definido, como é conhecido da Cinética Química. Então a *velocidade* v da reação (1) pode ser expressa por²⁴

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots (3),$$

onde (em condições dadas, tais como temperatura constante e outras bem conhecidas da Cinética Química) k é a *constante de velocidade*, as variáveis independentes $[A]$, $[B]$, ... as *concentrações molares* dos reagentes A , B , ...; α, β, \dots as *ordens* (parciais) relativamente aos reagentes A , B , ... e $\alpha + \beta + \dots = n$ a *ordem global* da reação.

Observação: Para uma assim chamada reação *autocatalítica* a velocidade também pode vir a depender da concentração de um dos produtos como M , a expressão (3) para v então sendo escrita alternativamente na forma $v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [M]^\mu$ (onde o expoente μ é comumente unitário), mas este fato obviamente não altera o argumento abaixo.

De (3) obtemos:

$$\frac{d[A]}{dt} = -ka[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (4)$$

Partindo, por outro lado, de (2), e admitindo ordens α', β', \dots , obtemos similarmente:

$$v' = -\frac{1}{a'} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} \dots \quad (5)$$

Substituindo (4) em (5):

$$k \frac{a}{a'} [A]^\alpha [B]^\beta \dots = k' [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} \dots,$$

da qual segue

$$[A]^{\alpha-\alpha'} [B]^{\beta-\beta'} \dots = \frac{k'a'}{ka} \quad (6)$$

A expressão no membro direito de (6) é uma constante para as mencionadas "condições dadas", pois ela não depende das variáveis independentes $[A]$, $[B]$, ... Mas isto é possível se e somente se $\alpha = \alpha', \beta = \beta', \dots$. Conseqüentemente

$$\frac{k'a'}{ka} = [A]^0 [B]^0 \dots = 1 \quad (7)$$

com

$$\alpha + \beta + \dots = n = \text{const.} \quad (8)$$

Estes resultados nos permitem enunciar o seguinte *Teorema*

"Suponhamos uma reação quimicamente irreversível, à qual é aplicável o conceito de ordem de reação. Então as ordens parciais α, β, \dots desta reação não dependem dos coeficientes (estequiométricos) da correspondente equação estequiométrica; conseqüentemente, também a ordem global $n = \alpha + \beta + \dots$ é uma constante única, característica da reação considerada em condições dadas, ao passo que as constantes de velocidade dependem dos coeficientes estequiométricos escolhidos".

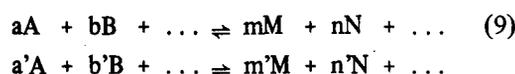
3. OBSERVAÇÕES FINAIS

O resultado (7) acima, ampliado para outros coeficientes estequiométricos de reagentes: $b, c, \dots b', c', \dots$, pode ser posto na forma:

$$\frac{k'}{k} = \frac{a}{a'} = \frac{b}{b'} = \frac{c}{c'} = \dots \quad (8)$$

mostrando que os valores numéricos das constantes de velocidade k, k', \dots são inversamente proporcionais aos correspondentes coeficientes estequiométricos. E como os conjuntos $\{a, b, c, \dots\}$ são em número teoricamente infinito, as constantes de velocidade também o são teoricamente neste número. Conseqüentemente, em trabalhos experimentais sobre Cinética Química é de sua importância explicitar a que modo de escrever (a que coeficientes estequiométricos) as constantes de velocidades obtidas devem ser referidas, o que infelizmente nem sempre sucede claramente na literatura sobre o assunto!

Cabe ainda acrescentar que a exposição acima, aplicada a reações quimicamente irreversíveis, em princípio ainda serve de base para o tratamento de reações quimicamente reversíveis (não esquecer a diferença entre reversibilidade e irreversibilidade químicas e termodinâmicas!) e isto diretamente, quando se pode considerar a reação quimicamente reversível formada por duas reações quimicamente irreversíveis *elementares* (não *complexas*, constituindo cada qual uma única *etapa*) *opostas*:



cuja velocidade resultante v será dada (para cada escolha dos coeficientes estequiométricos) pela diferença entre a velocidade v_1 da reação quimicamente irreversível da esquerda para a direita e a velocidade v_2 da reação quimicamente irreversível da direita para a esquerda. Usando (9):

$$v = v_1 - v_2 = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta \dots - [M]^\mu [N]^\nu \dots \quad (10)$$

Finalmente, quando a reação (quimicamente reversível em princípio) é *complexa*, o *mecanismo de reação* pode ser decomposto em vários pares de *etapas elementares*, aos quais se pode aplicar (um a um) o tratamento dado por (10) acima. No caso de etapas que podem ser consideradas quimicamente irreversíveis (uma das reações opostas negligenciável), uma das reações opostas do par pode ser suprimida em (10).

Cumpramos expressar ainda que em lugar de todo o nosso tratamento a completa independência das ordens de reações dos coeficientes estequiométricos pode ser visualizada mais diretamente, se considerarmos que as ordens α, β, \dots são expoentes em (3), ao passo que os correspondentes coeficientes a, b, \dots não o são conforme (1), e conseqüentemente não pode haver conexão necessária entre ambos conjuntos (embora no caso de reações *elementares* sempre se possa encontrar coeficientes que coincidem numericamente com as respectivas ordens parciais de reação, coeficientes cuja soma então corresponde ao que é chamado a *molecularidade* da reação, como é sabido da Cinética Química). Entretanto, historicamente tal independência não foi sempre percebida, especialmente na época dos primórdios da Cinética Química, vício arraigado que infelizmente persiste ainda até hoje em certos textos (especialmente nos *elementares*!), ao estabelecerem uma pretensa conexão necessária entre coeficientes estequiométricos e ordens de reação. O objetivo de toda a nossa exposição foi justamente o de demonstrar racionalmente (sem apelo à experiência empírica) a falácia da necessidade de tal conexão, e que na nossa opinião será de grande utilidade didática, pelo menos para iniciantes que pela primeira vez entram em contato com a matéria.

A demonstração e o enunciado do teorema supra mencionado foram apresentados pelo autor deste artigo por ocasião da 1ª Reunião Anual da SBQ, associada à 30ª Reunião Anual da SBPC, em 15 de julho de 1978²⁵.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 2ª ed., McGraw-Hill, N.Y. (1965).
- ² A. A. Frost e R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2ª e., John Wiley & Sons, N. Y. (1961).
- ³ S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, N. Y. (1960).
- ⁴ I. Amdur e G. G. Hammes, *Chemical Kinetics: principles and selected topics*, McGraw-Hill, N. Y. (1966).
- ⁵ B. Stevens, *Chemical Kinetics*, Chapman & Hall, London (1961).
- ⁶ E. L. King, *How Chemical Reactions Occur*, W. A. Benjamin, N. Y. (1964).
- ⁷ E. E. Dawson, *Kinetics and Mechanisms of Reactions*, Methuen, London (1973).
- ⁸ N. Emanuel e D. Knorre, *Cinétique Chimique*, Mir, Moscou (1975).
- ⁹ E. Cremer e M. Pahl, *Kinetik der Gasreaktionen*, Walter de Gruyter, Berlin (1961).
- ¹⁰ H. Kehlen, F. Kuschel e H. Sackmann, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, Vieweg, Braunschweig (1974).
- ¹¹ H. R. Christen, *Chemie-Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen*, Diesterweg - Salle, Frankfurt am Main (1974).
- ¹² S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, 2ª ed., décima quarta impressão, Van Nostrand, N. Y. (1961).
- ¹³ W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4ª ed., Prentice-Hall, N. J. (1972).
- ¹⁴ G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, Addison - Wesley, Mass. (1964).
- ¹⁵ E. J. Rosenbaum, *Physical Chemistry*, Meredith Corporation, N. Y. (1970).
- ¹⁶ G. H. Duffey, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, N. Y. (1962).
- ¹⁷ J. Rose, *Dynamic Physical Chemistry*, Isaac Pitman & Sons, London (1961).
- ¹⁸ H. Ulich e W. Jost, *Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Steinkopf, Darmstadt (1960).
- ¹⁹ A. Ecken e E. Wicke, *Grundriss der Physikalischen Chemie*, 9ª ed., Geest & Portig, Leipzig (1958).
- ²⁰ K. G. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, University Press, Cambridge (1956), p. 442-447.
- ²¹ M. Manes, L. J. Hofer e S. Weller, *J. Chem. Phys.* 18 (1950), 1355.
- ²² C. A. Hollingsworth, *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 921, 1649.
- ²³ R. Aris, *Arch. Rational Mech. Anal.* 19, 81 (1965) (teoremas 14 e 15).
- ²⁴ S. W. Benson, *op. cit.*, p. 11.
- ²⁵ W. G. Engel, *Ciência e Cultura*, 30(7), 323 (1978).

NOTA TÉCNICA

MÉTODO SIMPLES PARA O CÁLCULO DAS FORMAS E DAS ORIENTAÇÕES ESPACIAIS DOS ORBITAIS "f".

Ilzemar Schneider

*Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria
97.100 - Santa Maria - RS - Brasil*

(Recebido em 10/08/1979)

As formas e as orientações especiais dos orbitais s, p e d são encontradas, com grande facilidade, na literatura, tanto de nível superior como secundário. Portanto, todo estudo do assunto está muito bem familiarizado com estes orbitais.

O mesmo já não sucede com os orbitais f. As suas formas, bastante diferentes entre si e, as suas orientações espaciais aparecem poucas vezes e somente em revistas científicas ou obras bastante especializadas. Nestas, tem-se, às vezes, dificuldades em interpretar as verdadeiras orientações espaciais dos orbitais nas figuras apresentadas. Também, em alguns casos, há discordâncias entre os autores nas formas e orientações espaciais^{1, 2, 3, 5, 6}.

Estes fatos motivaram o cálculo das funções de onda globais destes orbitais conforme Schneider⁸, a partir das funções de onda parciais.

O sistema de cálculo para as funções de onda parciais encontra-se na literatura^{4, 6, 7}. Em seguida, foram calculados, pelo método da derivação, os ângulos das densidades eletrônicas máximas das equações de onda de cada orbital 4f. Logo após, para uma exata visualização das formas e orientações espaciais dos orbitais 4f, cada orbital foi inscrito em um cubo.

DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO

As funções de onda parciais representadas nas Tabelas 1, 2 e 3 foram extraídas de Pauling e Wilson⁶.

A seguir, obteve-se a função de onda global para cada orbital 4f fazendo o produto das funções de onda parciais, acima representadas, para cada conjunto dos três primeiros números quânticos. A indicação genérica da função de onda global é a seguinte:

$$\psi_{m\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{n\ell}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Os resultados encontram-se na tabela 4.

Logo após, efetuou-se a análise matemática destas equações, derivando-as em relação a θ e ϕ , para a pesquisa dos máximos existentes. Obteve-se, assim, os valores dos ângulos para θ e ϕ que correspondem às densidades eletrônicas máximas para cada orbital, com a respectiva indicação do sinal positivo ou negativo para a função de onda em cada ângulo calculado.

Estes resultados estão expressos na Tabela 5.