

J. PINTO PEIXOTO ▪ F. R. DIAS AGUDO ▪ J. TIAGO DE OLIVEIRA ▪ J. CAMPOS FERREIRA
MARGARITA RAMALHO ▪ A. RIBEIRO GOMES ▪ ARMANDO POLICARPO ▪ F. DUARTE SANTOS
J. GOMES FERREIRA ▪ L. A. MENDES VICTOR ▪ MANUEL LARANJEIRA ▪ M. GOMES GUERREIRO
J. CÂNDIDO DE OLIVEIRA ▪ ROBALO CORDEIRO ▪ J. CELESTINO DA COSTA ▪ A. CASTRO CALDAS
BARAHONA FERNANDES ▪ ARANTES E OLIVEIRA ▪ A. F. CARVALHO QUINTELA ▪ A. BARBOSA
DE ABREU ▪ GOUVÊA PORTELA ▪ L. BRAGA CAMPOS ▪ J. J. DELGADO DOMINGOS ▪ A. F.
OLIVEIRA FALCÃO ▪ DOMINGOS MOURA ▪ H. CAMPOS NETO ▪ A. LARCHER BRINCA ▪ J. F.
QUINTINO ROGADO ▪ M. AMARAL FORTES ▪ M. BAPTISTA BRAZ ▪ M. PEREIRA COUTINHO
FERNANDO ESTÁCIO ▪ P. O. PEREIRA SANTOS ▪ A. A. MONTEIRO ALVES ▪ BRITALDO RODRI-
GUES ▪ L. AIRES DE BARROS ▪ MATOS ALVES ▪ M. PORTUGAL FERREIRA ▪ ANTÓNIO RIBEIRO
FRANCISCO GONÇALVES ▪ TELLES ANTUNES ▪ LUÍS ARCHER ▪ J. MONTEZUMA DE CARVALHO
J. FIRMINO MESQUITA ▪ ABÍLIO FERNANDES ▪ J. MALATO-BELIZ ▪ ARSÉNIO PATO DE
CARVALHO ▪ A. XAVIER DA CUNHA ▪ ALLEN DEBUS ▪ J. SIMÕES REDINHA ▪ SEBASTIÃO
J. FORMOSINHO ▪ A. M. A. ROCHA GONSALVES ▪ L. ALMEIDA ALVES ▪ OLIVEIRA CABRAL
FRAÚSTO DA SILVA ▪ JOSÉ V. PINA MARTINS ▪ AMÉRICO COSTA RAMALHO ▪ FERNANDO
REBELO ▪ C. ALBERTO MEDEIROS ▪ ILÍDIO DO AMARAL ▪ MANUEL GARRIDO ARAÚJO
MANUEL VIEGAS GUERREIRO ▪ A. SIMÕES LOPES ▪ A. SOUSA FRANCO ▪ ONÉSIMO T. ALMEIDA
JUSTINO MENDES DE ALMEIDA ▪ FRANCISCO GAMA CAEIRO ▪ RÓMULO DE CARVALHO

HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO DA CIÊNCIA EM PORTUGAL NO SÉC. XX

III VOLUME



PUBLICAÇÕES DO II CENTENÁRIO DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA
LISBOA • 1992

dentos. Na maior parte dos casos a sua criação ficou a dever-se à iniciativa e ao clima científico propício que estes professores souberam incitar em torno dos seus alunos e discípulos e que foi conhecendo concretização à medida que as condições o permitiam.

Dir-se-á que a termodinâmica química teve em Portugal uma evolução semelhante à das ciências em geral. De facto, assim aconteceu. Contudo, a sua implantação e a rapidez com que o conseguiu, é uma particularidade que importa realçar. Este êxito tem naturalmente várias origens, parecendo-nos de referir, dentro outras, a própria importância desta ciência, o seu extenso campo de aplicação, a utilização de equipamento de custo de aquisição e manutenção não muito elevado e não sujeito a uma rápida desactualização.

O DESENVOLVIMENTO DA CINÉTICA QUÍMICA EM PORTUGAL

SEBASTIAO J. FORMOSINHO *

Summary

The development of chemical kinetics in Portugal can be divided into three periods. In the first period (1920-1950) the research was mainly addressed to academic promotion on an individual basis and had no impact at the international level. A second period can be traced around 1955-1970, which corresponds to the establishment of research groups around a few leaders. In the third period clearly developed research programmes emerged and the research in the field has started to have an impact on the international scientific community.

O admirável sucesso da teoria mecânica de Newton — partículas e forças simples actuando entre si — nos domínios da Mecânica e da Astronomia levou os cientistas do século XIX a tentar introduzir uma interpretação mecânica em todos os domínios dos fenómenos naturais. E estas conclusões foram também aplicadas na interpretação da «afinidade química», vindo a constituir a denominada «mecânica química». É neste contexto que se veio a desenvolver a Cinética Química.

Os primeiros estudos da cinética química parecem remontar a 1850 com Ludwig Wilhelm (1) que investigou pela primeira vez a velocidade da inversão do açúcar da cana na presença de ácidos, e formulou a lei matemática (1.^a ordem) do progresso de reacções. A verdade, porém, é que este trabalho passou despercebido durante 34 anos, até ter chamado a atenção de Ostwald (2). Poderá parecer estranho que um factor tão

* Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

óbvio como é o estudo da variável tempo na «afinidade química» não tenha surgido mais cedo. Farber (3) coloca esta questão e mostra que houve, de facto, algumas tentativas anteriores de estudo de evolução temporal de reacções químicas (mesmo anteriores a Wilhelm), mas que tais tentativas foram observações isoladas. É que a importância prática de tais estudos estava ainda longe de existir nos finais do século XVIII. Esta necessidade só veio a ser sentida com o desenvolvimento da indústria química, que se situa nos inícios do século XIX e a que os químicos terão respondido um pouco tardiamente, só vindo a permitir o surgimento da investigação industrial nos finais deste mesmo século. Julgamos que os estudos de História de Cinética Química de Christine King (4) explicam bem esta problemática, através das inúmeras dificuldades teóricas, experimentais e conceptuais presentes nos trabalhos iniciais de Berthelot e Péan de St. Gilles (5), Guldberg e Waage (6), e Harcourt e Esson (7) que verdadeiramente estabeleceram as bases de um novo domínio da química — a Cinética Química.

Dificuldades iniciais no desenvolvimento da Cinética Química no séc. XX

Uma das dificuldades mais importantes no desenvolvimento da Cinética Química, encontrou-se na ausência de preparação matemática dos químicos da época.

Por exemplo, Morris Travers na biografia de William Ramsey refere que a sua falta de preparação matemática foi a razão determinante para este cientista não se ter voltado para a Física (4). Harcourt refere também a sua impreparação matemática e a sua incompreensão de muitos dos tratamentos matemáticos dos seus trabalhos científicos, tratamento esse devido ao matemático Esson (professor de geometria em Oxford). Tais desenvolvimentos matemáticos eram suficientemente complexos para não serem completamente entendidos por outros matemáticos seus contemporâneos e, por maioria de razão, pelos químicos da época (4). Também os trabalhos de Guldberg e Waage resultaram da associação de um professor de matemática aplicada e de um químico e os trabalhos tão promissores de Berthelot e Pean de St. Gilles foram definitivamente abandonados com a prematura morte do segundo cientista aos 31 anos.

Berthelot e St. Gilles no estudo cinético de reacções de esterificação mostraram que a quantidade de éster formado em cada instante era

proporcional ao produto das «massas activas» das substâncias reagentes e inversamente proporcional ao volume, mas um pouco inexplicavelmente estes autores não deram conta do seu papel na lei de velocidade (4). Julgo que devo apontar uma possível hipótese explicativa deste facto que encontrei numa notícia sobre a vida e os trabalhos de Marcelin Berthelot (8). Aí se refere o entendimento que Berthelot fazia do papel de matemática em química: «os matemáticos fazem do conjunto dos fenómenos físicos e químicos um bloco incoerente. Forçam-nos a ajustar-se melhor ou pior às suas fórmulas, admitindo por todo o lado a reversibilidade e continuidade, que, aliás, estão em contradição com um grande número de fenómenos químicos, nomeadamente com lei das proporções definidas».

Guldberg e Waage alcançaram o conceito de equilíbrio químico em 1864-67 através das leis de mecânica clássica: haveria duas forças opostas, uma devido aos reagentes, outra aos produtos, que actuavam durante a reacção química e que se poderiam equilibrar. Numa analogia da teoria de gravitação, tais forças seriam proporcionais ao produto das massas das diferentes substâncias; aliás duas leis foram estabelecidas, uma relativamente às massas e outra ao efeito do volume e só posteriormente foram condensadas numa única lei, relativa às concentrações ou «massas activas».

Guldberg e Waage também sentiram inicialmente dificuldades em encontrar os expoentes adequados que deviam afectar as concentrações das diferentes substâncias; este problema resolveram-no, em 1887, em termos da teoria cinético-molecular. Mas mais importante que tudo o resto, estes autores não conseguiram distinguir as leis de velocidade (dizemos hoje nas condições iniciais) das derivadas das condições de equilíbrio. Este facto complicou em muito o desenvolvimento futuro da cinética química. A natureza dinâmica do equilíbrio químico não estava em dúvida, mas estava longe de ser abarcada toda a sua complexidade e a ligação entre equilíbrio e cinética (4).

Os trabalhos de Harcourt e Esson são um modelo de meticulosidade experimental e teórica, mas também neles são patentes as inúmeras dificuldades conceptuais e técnicas com que estes autores se tiveram de defrontar. O estudo cinético requeria reacções relativamente lentas que pudessem ser iniciadas e paradas rápida e facilmente.

As reacções que melhor satisfiziam tais condições experimentais eram mecanisticamente bastante complicadas. Apesar de Harcourt reconhecer que tais reacções se não davam num único passo, estava longe

de poder reconhecer todas as suas complexidades. Não obstante, aqueles autores encontraram leis matemáticas que davam boa conta do progresso das reacções químicas. Dentro do espírito da época — de compreender as reacções químicas em termos de leis mecânicas —, Harcourt e Esson reconheceram que podiam exprimir a capacidade de uma certa substância reagir numa certa quantidade através da existência de um potencial de mudança. Com o passar do tempo este potencial varia, porque varia a quantidade de substância presente. Contudo, se o intervalo de tempo escolhido para a transformação for pequeno, a velocidade da reacção pode ser considerada constante durante esse intervalo de tempo e a variação de quantidade de substância é tão pequena que o potencial inicial e final é praticamente o mesmo. Nestas condições o paralelismo mecânico da velocidade de um móvel que se desloca a distância s num tempo t , conduz

$$\begin{array}{ccc} v = \frac{ds}{dt} & \frac{dy}{dt} = -ky & (1) \\ \text{mecânica} & \text{químico} & \end{array}$$

naturalmente à escrita de uma equação diferencial para a quantidade de substâncias Y , que se transforma no tempo t , no pressuposto que a velocidade de transformação é directamente proporcional à quantidade de substância que reage (k é a constante de proporcionalidade). Aliás esta expressão já tinha sido proposta por Wilhelmy, mas aqueles autores consideraram muitas outras leis para sistemas mais complexos, como aqueles em que há consumo de duas substâncias.

Um outro conjunto de dificuldades, tema de vários estudos históricos, foi ainda o efeito da temperatura na velocidade das reacções químicas. A bem conhecida lei de Arrhenius demorou muito a ser considerada válida; muitas outras expressões foram propostas para interpretar tais efeitos (4, 9). A acrescentar a todos estes problemas havia ainda uma grande dificuldade de comunicação científica, com o desconhecimento mútuo de trabalhos semelhantes, e muitas vezes paralelos, dos diferentes grupos de investigação, levando todos a percorrer mais ou menos os mesmos caminhos em vez de beneficiarem dos progressos já alcançados.

Muitas destas dificuldades conceptuais e experimentais vieram a morrer com o trabalho brilhante de van't Hoff (10), onde surge o conceito de ordem de reacção e a possibilidade de, através da cinética química, se conhecer o mecanismo de uma reacção química (11)*. O interesse pelos estudos de cinética química manteve-se bastante alto até 1890, mas depois declinou, «devido à falta de estímulo de teorias cinéticas que sugerissem experiências, criassem o debate» (2) e, no fundo, permitissem interligar estrutura molecular e reactividade química.

Esse interesse veio a renascer, após 1913, com a «hipótese da radiação» devido a M. Trautz, Jean Perrin e William Lewis. O facto de Perrin e Lewis serem dois cientistas de grande prestígio veio alertar a comunidade científica para esta importante problemática, que teria provavelmente passado mais uma vez despercebida, dada a preparação matemática que requeria. Lewis, por exemplo, foi o primeiro químico a desenvolver uma teoria de cinética química com base na mecânica estatística e na teoria quântica.

Claro que Lewis era uma excepção à formação matemática da generalidade dos químicos britânicos, que mesmo na década dos anos 20 continuavam a ter uma preparação matemática insuficiente para atacar, ou mesmo compreender, tais problemas. A «teoria de radiação» que foi recebida com entusiasmo, veio a suscitar um vivo debate e contribuir em muito para desenvolver as teorias da cinética química. Toda esta problemática está bem ilustrada no trabalho de King e Laidler sobre a «Cinética Química e a Hipótese da Radiação» (13).

Primórdios da Cinética Química em Portugal

É no contexto da problemática anteriormente exposta, com as várias dificuldades descritas e com certeza presentes, talvez mesmo de forma mais agravada, na comunidade científica nacional, que temos de apreciar os primeiros passos da Cinética Química no nosso País.

Se bem que o tema da catálise possa não ter necessariamente relevância para a cinética química, começarei por referir um trabalho de

* De facto, van't Hoff designou por *molecularidade* o que hoje se convencionou designar por *ordem*. Quando se queria referir ao conceito actual da molecularidade, este autor era explícito referindo, «o número de moléculas que intervêm na reacção» (13). O termo *ordem* é devido a Ostwald.

1918 intitulado «Catálise», da autoria de Matheus de A. Albuquerque publicado na *Rev. Quim. Pura Apl.* (2.^a série, ano III, n.º 4-5-6, Abril e Junho de 1918, p. 155) (14), em que o autor se propõe rever alguns pontos de vista da catálise e apresentar uma nova hipótese sobre mecanismo da acção catalítica. O artigo está escrito numa linguagem por vezes um pouco obscura e não constitui, de facto, um progresso no campo, quando comparado com livros de texto da época. Depreende-se que o autor não considera um catalisador como uma substância que aumenta (ou diminui; catalisador negativo) a velocidade de uma reacção, como parece já ser corrente em livros de texto da época (15), mas sobre este «mecanismo», que designa por «hipótese energética (aumento de velocidade da reacção)» refere o seguinte: «Ostwald propõe a definição de catálise que se segue: Catálise é uma acção de um corpo sobre outros que reagem, de modo que aumenta a velocidade da reacção sem aparecer como produtos dela. O *como* do fenómeno escapa e, se bem que sugerindo experiências sobre a velocidade dele, deixa-nos quasi no mesmo ponto em que estávamos. De resto pode ter ou não significação. Pode ser a velocidade um fenómeno dependente no número de moléculas presentes (reacções incompletas) ou constituir uma característica das moléculas, uma constante expressão da sua afinidade para com a outra com que reage» (14).

Matheus Albuquerque não entende que estas variações de velocidade se referem a aumentos de constantes cinéticas, k , (aliás nunca as refere). Este aspecto já está bem explícito, por exemplo, no texto de Senter (15): «Sob o ponto de vista do tratamento quantitativo das velocidades de reacções, é importante realçar que as equações já estabelecidas (leis de velocidade) permanecem válidas na presença dos catalisadores, cujo único efeito é alterar o valor de constante de velocidade, k . A aceleração produzida pelo catalisador é, na maioria dos casos, proporcional à sua quantidade. A ausência desta quantificação não permite a Albuquerque dar qualquer contributo válido neste domínio, e também não é correcto dizer que este conceito nos deixa quase no mesmo ponto onde estávamos. Ainda Senter, utilizando a analogia da lei de Ohm quando invoca a expressão

$$\text{velocidade de reacção} = \frac{\text{força condutora}}{\text{resistência}}$$

procura progredir na interpretação do efeito de catálise: «a força condutora é o mesmo que a energia livre do sistema; da resistência pouco

ou nada se sabe. Da equação anterior resulta claro que a velocidade pode ser alterada de dois modos, ou aumentando a força condutora ou diminuindo a resistência. Um catalisador não causa qualquer efeito na energia do sistema, pelo que temos que assumir que aumenta a velocidade por diminuição da resistência». De uma forma apenas qualitativa esta *resistência* (também designada por «atrito químico») seria o que hoje se designa por *energia de activação*.

A hipótese nova que Albuquerque propõe é a seguinte: que o corpo catalisador se combina com um dos reagentes e que a afinidade residual [diríamos hoje insaturação] permite satisfazer estas condições. O exemplo apresentado é de uma reacção $AB + DE \rightarrow AD + BE$; se AB forma um composto intermediário com C (AB-C) de forma que as afinidades de A para B se enfraqueçam a ponto tal que se tornem menores que as de A para D e de B para E, há catálise. O que é necessário é que a combinação AB-C não implique a de AD-C ou a de BE-C.

Sob o nosso ponto de vista tem mais interesse histórico a análise que Matheus de Albuquerque faz sobre a hipótese das radiações. Neste período esta teoria encontrava-se no seu auge, se bem que debaixo de crítica severa por parte de alguns cientistas (13). Claramente aquele autor não lhe confere grande crédito: «Pouco há a dizer sobre esta hipótese das radiações, que consiste em supor que por meio de radiações térmicas de relativo pequeno comprimento de onda [*sic*], o catalisador determina uma reacção [o catalisador emite luz que é absorvida pelas moléculas de um dos reagentes]. Na suposição de que as catálises ácidas são devidas às agências dos hidrogénios ionizáveis, calculou-se que a radiação seria entre 1μ e 10μ . A água e outras substâncias possuem uma moderada absorção nestes limites de onda (infra-vermelho) (A. Lamble e W.C. Lewis) [o trabalho referido presumimos ser o de A. Lamble e W.C.M. Lewis, *Zeit. phys. Chem.*, **105**, 2330 (1914); **107**, 233 (1915)]. É possível que esta hipótese venha a explicar certas reacções atribuídas aos solventes e a catálises. Explicá-las-á todas?»

«Contudo, enquanto a relação entre a emissão de luz e a absorção seja metálica (Wood, *Optique Physique*), o que não é geral, e que ela seja devida a uma ressonância segundo a teoria de Planck, e isto creio que está longe de se confirmar» (14).

O que Albuquerque refere é a necessidade de as moléculas reagentes absorverem luz na região luminosa do infravermelho, equivalente à energia de activação, e isto está longe de ser geral. Aliás foi a ausência de bandas de absorção a determinadas frequências, por parte dos

reagentes de certas reacções químicas, um dos argumentos que contribuiu para o descrédito da hipótese de radiação na sua formulação mais geral, a de explicar a existência de reacções unimoleculares e bimoleculares e o grande efeito de temperatura nas velocidades de reacção.

Verdadeiramente o primeiro trabalho de cinética química de que temos conhecimento em Portugal data de 1920, da autoria de Achilles Machado, professor da Faculdade de Ciências de Lisboa, e intitula-se «Aplicação da ponte de Wheatstone ao estudo da marcha da hidrólise da ureia pela massa de Soja hispida». Este trabalho científico foi publicado na *Rev. Chim. Pura Appl.* (16); trata-se de um trabalho sem qualquer referência.

Achilles Machado inicia o artigo justificando a escolha da reacção referida pela sua acessibilidade experimental e fundamentando a condutividade eléctrica como método de seguir a evolução temporal de uma reacção de hidrólise, catalisada por uma enzima; apresenta curvas da variação da condutibilidade das soluções em função do tempo, a temperatura constante, sem os respectivos pontos experimentais. O autor coloca a questão de até que ponto a marcha de hidrólise obedece à fórmula logarítmica

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (3)$$

onde a é a quantidade inicial de ureia, x a quantidade de ureia hidrolisada no fim do tempo t e k uma constante. As medidas de condutibilidade permitem determinar x .

Porque há dificuldades em conhecer o instante inicial da reacção, Achilles Machado considera medidas de condutibilidade em dois instantes sucessivos (separados cerca de $\frac{1}{2}$ min) t e t' , e faz modificações à lei de 1.^a ordem deduzindo a equação.

$$k = \frac{1}{t'-t} \ln \frac{a-x'}{a-x} \quad (4)$$

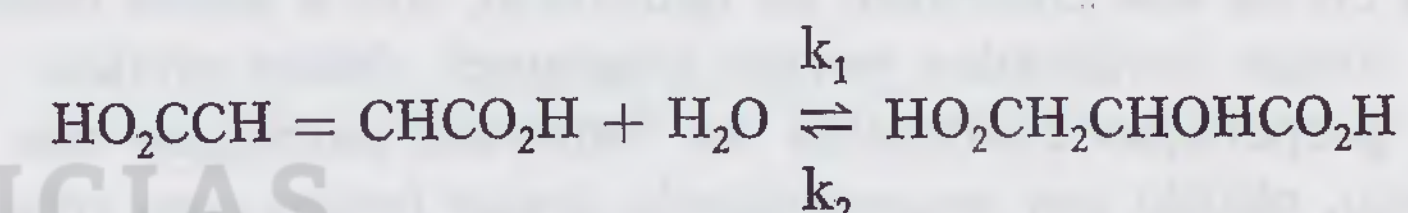
que lhe permite estimar k sem conhecer o valor do instante inicial. Este método tem indubitavelmente uma certa similitude com o método

de Guggenheim (17) que data de 1926 para o estudo de reacções de 1.^a ordem, em que a concentração inicial do reagente é desconhecida. Achilles Machado não utiliza porém um método gráfico para estimar k , mas estima-as por cálculo para cada instante. Quando a concentração da ureia é relativamente elevada, k mantém-se constante durante a reacção, mas para soluções mais diluídas k cresce com a hidrólise. São discutidos alguns possíveis erros experimentais que poderiam causar tal efeito e conclui-se que esta variação parece não ser devida a tais erros. Não é porém discutido o mecanismo de catálise enzimática proposto já em 1913 (18) por Michaelis e Menten. O autor estuda ainda efeitos de concentração da ureia e de enzima nos valores de k . Com uma técnica bastante incipiente, o trabalho tem o mérito de abrir um novo campo de investigação na Faculdade de Ciências de Lisboa.

O segundo trabalho de cinética química de que temos conhecimento data de 1927, e é a tese de dissertação do concurso para Professor Catedrático de Química da Universidade do Porto de Abílio Barreiro, intitulada «As Constantes de Velocidade das Reacções» (19). Este trabalho requer apreciação com algum detalhe que remeto para a secção seguinte.

No domínio experimental o trabalho de Achilles Machado é realmente pioneiro dos estudos cinéticos no nosso País. Só uma década depois, e ainda relativo a catálises enzimáticas, vai surgir um conjunto de estudos cinéticos de Kurt Jacobsohn e colaboradores (20) e D. António Pereira Forjaz (21).

No seu extenso programa de investigação sobre enzimologia Kurt Jacobsohn e colaboradores (20) estudam a cinética de hidratação bioquímica do ácido fumárico com formação de ácido 1-málico, segundo reacção reversível



seguida no tempo através da rotação óptica do ácido málico.

A enzima utilizada é a fumarase. A integração da equação

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x \quad (5)$$

conduz à expressão

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty} \quad (6)$$

onde r é a rotação óptica da solução no tempo t e r_0 e r_∞ os respectivos valores no início e fim da reacção. O valor da constante de equilíbrio é $K = k_2/k_1$.

Os autores obtiveram valores de $K = 0,25$, independente da natureza do ácido (ácido málico ou fumárico) bem como da concentração (moderada) do substrato e pH. O processo segue bem uma cinética monomolecular (1.ª ordem como hoje diríamos) dado que $k_1 + k_2$ é constante durante o curso da reacção. Para concentração de substrato elevada, os autores utilizam uma cinética de Michaelis-Menten (18) e estimam os valores da respectiva constante K_M . Estudaram também a cinética a partir da reacção inversa, desidratação do ácido málico, e verificaram ser diferente a razão k_2/k_1 . Baseados em sugestões apresentadas na bibliografia científica, os autores propõem interpretar tais anomalias em termos de existência de compostos substrato/enzima. Há que referir que tais estudos enfermam das dificuldades existentes na época para a obtenção de enzimas com o adequado grau de pureza.

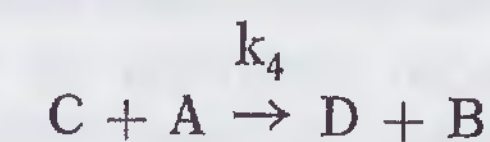
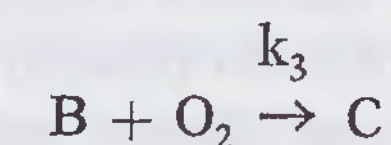
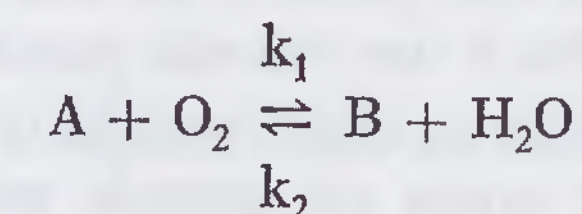
Pereira Forjaz (22) na linha de outros investigadores que estudaram os efeitos biológicos de ondas hertzianas, produziu um conjunto de investigações sobre a acção de radiação electromagnética na cinética de reacções catalisadas pela urease, fosfatase e fumarase. No caso da fumarase, já estudado cineticamente por Jacobsohn e colaboradores, utiliza um rádio-oscilador que permite variar o comprimento de onda entre 0,1 e 400 m. O objectivo do trabalho era verificar se na reacção reversível de hidratação do ácido fumárico haveria variação de velocidade de reacção ou da sua constante de equilíbrio, sob a acção destas radiações. Não foram verificados porém quaisquer destes efeitos.

Como preparação enzimática da fumarase empregou um suco de fígado fresco, obtido por maceração do órgão fresco com três volumes de água seguido de centrifugação. Para evitar o crescimento de microorganismos (penicilina (bolor)) adicionava-se ao suco 1% de toluol.

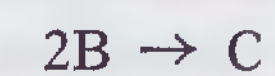
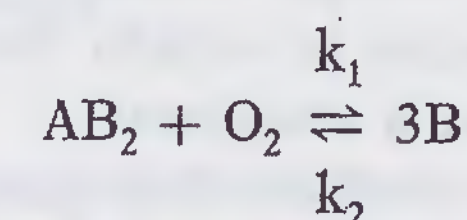
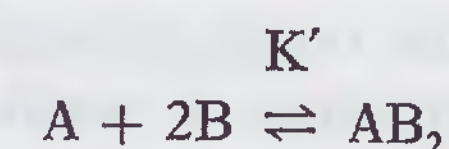
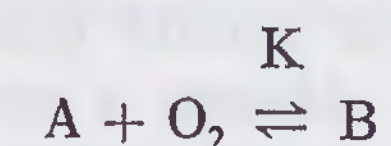
O desenvolvimento de *penicilium* inactiva rapidamente a acção enzimática do suco de fígado, mas as ondas hertzianas pareciam paralisar o poder destrutivo do microorganismo. As críticas já anteriormente feitas em relação ao «grau de pureza» das enzimas mantêm-se válidas e tornam inviável dar um significado químico-físico a este trabalho, que,

aliás, nada refere sobre a hipótese das radiações ou aspectos físicos de absorção de radiações electromagnéticas pelos reagentes.

Todos os trabalhos experimentais que tenho vindo a referir lidam com reacções de 1.ª ordem, as de tratamento matemático mais simples. Por contraste, merece realce um trabalho de Ruy Couceiro da Costa, já em 1953 (22), apresentado numa lição inaugural nas comemorações das Bodas de Ouro da Real Sociedad Española de Física y Química, intitulado «Estudo teórico da marcha de algumas reacções químicas». A formação matemática deste cientista é já de bom nível, o que lhe permitiu desenvolver, a par de trabalhos experimentais, outros de investigação teórica sobre reacções químicas (23). No trabalho em apreço é de realçar a análise matemática de mecanismos de reacções complexas de oxidação-redução relevantes em Biologia tais como



e de processos autocatalíticos



A dissertação de Abílio Barreiro

Por merecer uma discussão mais aprofundada retomamos o segundo trabalho de cinética química de que temos conhecimento no nosso País. Como já referimos, trata-se da dissertação para concurso de um lugar de Professor Catedrático de Química da Universidade do Porto intitulada «As Constantes de Velocidade das Reacções» (19). Por se tratar de um trabalho difícil de encontrar julgo oportuno apresentar uma lista de conteúdos na Tabela 1; eu próprio tentei, sem êxito, encontrar um exemplar desta tese em diversas bibliotecas universitárias e académicas, para além de diversos contactos a nível pessoal com familiares do autor. Felizmente já muito próximo da data deste Colóquio, o Professor João de Oliveira Cabral, a quem estou muito grato, encontrou e facultou-me a consulta de um exemplar que possuía na sua biblioteca pessoal.

A dissertação em análise é um *mise-au-point* sobre teorias das velocidades de reacções elementares, com um relevo muito especial à *Teoria ou Hipóteses de Radiação* ainda em grande pujança em 1927. Alguns lapsos matemáticos do manual de *Química Física* (Imprensa Portuguesa, Porto, 1945 (1.º vol.) e 1948 (2.º vol.)) do mesmo autor, bem como testemunho de alguns colegas e antigos alunos revelam que o Professor Abílio Barreiro não dispunha da preparação matemática adequada para ter bom êxito numa investigação científica no domínio das teorias da Cinética Química. Como químico que era, neste aspecto estaria bem enquadrado com o panorama internacional que atrás referimos. Não obstante estas dificuldades, o autor dá um relato equilibrado, realçando o essencial das dificuldades e vantagens das diferentes propostas teóricas destinadas a explicar o grande efeito da temperatura no coeficiente (constante) de velocidade de reacções elementares de 1.ª e 2.ª ordem.

Após justificar o interesse do estudo que vai apresentar, Abílio Barreiro equaciona o problema: «Mostra a experiência que as velocidades das reacções aumentam de 3 a 4 vezes pela elevação de 10º de temperatura; e isso deve depender ou da variação do número de choques intermoleculares, os quais determinam a possibilidade das reacções de 2.ª ordem, ou da variação de energia cinética de translação das moléculas, ou de qualquer modificação no estado dessas partículas, e que as torna, em maior número, aptas a reagirem».

Por aplicação da teoria cinética dos gases mostra que quer o número de choques quer a variação de energia cinética média (externa ou interna) por elevação de 10º não cresce mais de 2-3%, isto é um

TABELA I

Lista de conteúdos da dissertação de Abílio Barreiro «As Constantes de Velocidade das Reacções» (1927)

INTRODUÇÃO

I — *Influência da temperatura sobre as velocidades das reacções*

1. Considerações gerais
2. Equação de Arrhenius
3. Doutrina de Marcelin, Rice e Tolman

II — *Teorias cinética e termodinâmica (1907 a 1919) da velocidade específica*

- *4. Goldschmidt e Krüger
- *5. Trautz
- *6. Herzfeld

III — *Fórmulas estatísticas clássicas (1920) da velocidade específica*

- *7. Polanyi

IV — *Teoria de radiação (1919) para interpretação das velocidades das reacções*

8. Noções gerais de radiação
9. Factor de activação das reacções — *Perrin
- *10. Lewis
11. Factor de sensibilidade das reacções

V — *Fórmulas estatísticas generalizadas (1920) da velocidade específica*

- *12. Tolman versus Perrin
13. Velocidade de uma reacção monomolecular
- *14. Tolman.

VI — *Significação das constantes de velocidade na teoria quantum. Trautz (1920)*

- *15. Trautz
16. Coeficiente térmico da velocidade de reacção

VII — *Discussão da teoria de radiação*

- *17. Langmuir
- *18. Daniel Berthelot

VIII — *Conclusão*

- *19. O modelo de Bohr-Rutherford e a velocidade específica

* Títulos da nossa autoria; A. Barreiro não dá qualquer subtítulo.

factor inferior em 100-150 vezes ao observado experimentalmente. Excluídas pois estas hipóteses, o Autor continua: «Pode ainda assim admitir-se que o grande coeficiente térmico experimental provenha de que, em virtude da distribuição maxwelliana das velocidades, a fracção de moléculas que têm energia cinética excepcionalmente grande, e, por isso, supostas a reagirem, aumenta duma maneira excessivamente rápida com a temperatura. Porém Perrin, ..., contesta a possibilidade das moléculas se dissociarem por acção dos choques ou de energia mecânica: em primeiro lugar, por causa da enormidade das forças químicas em presença das acções mecânicas, o que pode exemplificar-se com a resistência da afinidade das moléculas de hidrogénio à força centrífuga, que devem adquirir quando este gás é aquecido a 2000°; pois que giram então com uma frequência média de 100.000 biliões de voltas por segundo, e sem que haja alteração do calor específico; em segundo lugar, porque, como efeito de choques muito violentos, entre moléculas carregadas ou neutras, se tem observado apenas uma ionização abundante ..., e que não acompanha geralmente as reacções químicas; finalmente porque, para um dado corpo dissociável, a proporção transformada é a mesma, qualquer que seja a sua concentração e, portanto, o número de choques, donde resulta que a vida média de uma molécula não depende também das considerações da energia cinética, e se conclui que esta não aumentará a eficácia dos choques, embora influa, pelo número deles, na velocidade da reacção» [esta última ordem de razões prende-se com a dificuldade de interpretação das reacções unimoleculares, que Perrin julgava como genuinamente de 1.^a ordem].

«Só restam, pois, para explicar a influência de temperatura na velocidade da reacção, as considerações do equilíbrio entre moléculas activas e inactivas, a que já em 1889 recorreu Arrhenius, as da energia interna, não apenas média, que vão sendo invocadas pelos métodos da mecânica Estatística desde Marcellin (1913) e Rice (1915), e, mais particularmente, as considerações de Perrin, que procura explicar as variações de energia interna do átomo ou da molécula por uma sucessão de estados estáveis, mais ou menos numerosos, segundo o esquema atómico de Bohr, e em que o diâmetro da molécula (ou de órbita do electrão mais externo) varia como a radiação que recebe. A órbita electrónica do hidrogénio, por exemplo, distender-se-ia desde $1,1 \times 10^{-8}$ cent. de diâmetro, no estado mais estável, que corresponde às condições ordinárias, até $1,2 \times 10^{-5}$ cent., que é a ordem da distância média das moléculas num tubo de Crookes».

Em 1915, H. M. Dawson, relator da secção de Química dos *Annual Reports on the Progress of Chemistry* da Sociedade Química Inglesa refere, a propósito das dificuldades de interpretação de Arrhenius: «nunca encontrou uma boa aceitação a hipótese de que há duas espécies de moléculas-activas e inactivas e que a variação da reacção [com a temperatura] é devida fundamentalmente a um deslocamento do equilíbrio entre estas duas espécies moleculares. Foi agora sugerido [Marcellin] que as moléculas activas são as que possuem um conteúdo energético total igual ou superior a um certo limite. Este valor limite representa a energia crítica, e a diferença entre a energia média das moléculas determina a influência da temperatura no coeficiente de velocidade ...» (24).

De facto, Abílio Barreiro resumindo as ideias da época, refere a este propósito: «A forma activa é fisicamente isómero da inactiva, e ambas são, no conceito de Arrhenius, termodinamicamente distintas. É fácil de ver, contudo, que nem a sugestão da equação de van't Hoff, aplicada ao equilíbrio entre a forma activa e inactiva dum reagente, e identificando assim os diferentes estados desse equilíbrio com a velocidade da acção directa numa reacção reversível, nem a relação empírica (...), que se refere apenas à velocidade de acções irreversíveis, justificam duma maneira completa a equação de Arrhenius. Deve mesmo acrescentar-se que este equilíbrio, a que se refere Arrhenius (...), seria notavelmente deslocado pelos catalisadores, o que não sucede aos equilíbrios químicos a que se aplica a equação de van't Hoff». Muito deste criticismo reconhecêmo-lo ainda hoje a respeito do quase-equilíbrio entre reagentes e complexos activados proposto por Eyring na teoria do estado de transição.

A questão que no fundo os químicos procuravam responder era esta: como é que as moléculas adquirem o excesso de energia? Realmente este ponto não tinha sido abordado por Arrhenius.

Houve que procurar, como nos diz Abílio Barreiro, outra base de raciocínio na consideração da distribuição estatística de energia interna das moléculas. Aliás vários livros de Química-Física da época apresentam a lei de Arrhenius como uma expressão empírica, entre outras, da variação de k com T (25).

King e Laidler no seu excelente trabalho «Chemical Kinetics and the Radiation Hypothesis» (13) apresentam uma lista de cientistas a favor e contra a Hipótese de Radiação que reproduzimos na Tabela 2. Verificamos que dois cientistas de renome mudaram de campo entre

TABELA II

As forças na batalha para a hipótese de radiação¹³

A FAVOR		CONTRA	
Químicos	Físicos	Químicos	Físicos
Trautz Perrin Tolman McC. Lewis Daniels (até 1926) G. N. Lewis (até 1925) Rideal	J. Rice	T. W. J. Taylor Langmuir Hinshelwood Daniels (depois de 1928) Christiansen G. N. Lewis (depois de 1927) F. O. Rice H. C. Urey H. S. Taylor H. A. Taylor	Einstein Lindemann J. J. Thomson

1927 e 1928, exactamente no período em que decorreu a apresentação da tese de Abílio Barreiro. O tema da tese era pois, ao tempo, de grande actualidade e terá sido uma escolha feliz. A posição de Abílio Barreiro neste campo parece ser favorável à teoria de radiação, mas não nos termos em que ela foi formulada por Trautz e Perrin. Inclina-se para as novas perspectivas abertas pelo modelo atómico de Bohr, sem excluir, no entanto, o papel das colisões moleculares: «Para apreciar a influência da radiação sobre as reacções precisamos, antes de mais, de encarar a estrutura das partículas que reagem e de ver se a luz poderá de algum modo afectar o seu estado. De entre os modelos atómicos propostos, o de Bohr-Rutherford é o que tem alcançado maior sucesso...».

«Certa nas reacções fotoquímicas e ainda um pouco discutível nas reacções térmicas, a influência da radiação não deve excluir a influência cinética do número de choques. A radiação é evidentemente a cinética

interior* de moléculas, como a temperatura é, por assim dizer, a cinética exterior. As altas temperaturas, como as altas frequências, promovem as decomposições».

Abílio Barreiro tem uma bibliografia actualizada até 1925. Parece-me, contudo, não ter tido conhecimento (escrito) do debate que a Farady Society teve em 1921 onde se discutiu de uma forma breve (2 horas de sessão) a Teoria da Radiação. Esta controvérsia foi publicada nas *Trans. Faraday Soc.*, de 1922 [17, 546 (Perrin), 573 (McC. Lewis), 598 (Lindemann)]. Julgamos que esta revista, muito mais recente que a *J. Chem. Soc.* que o autor cita para o mesmo período, não devia estar acessível no nosso País. Este facto, no essencial, pouco altera os argumentos apresentados na dissertação, com a possível excepção da argumentação de Lindemann que parece, hoje, ser tão incisivo, como o de Langmuir que o autor refere de forma extensa. Esta é obviamente uma visão anacrónica ou presentista do problema.

O primeiro ataque à hipótese da radiação foi feita por F. A. Lindemann numa breve nota no *Philosophical Magazine* de 1926 (26). Se Abílio Barreiro consultou o *Philosophical Magazine*, como refere na sua tese (*Phil. Mag.*, 39, 1920, pp. 26 a 30), deverá ter visto o trabalho de Lindemann que antecede os trabalhos referidos, mas não o terá considerado relevante. Aí este cientista apenas dizia que a densidade de radiação que um sistema recebia ao ser exposto à luz solar aumentava por várias ordens de grandeza em relação ao escuro; no caso da inversão da sacarose referia que a velocidade de reacção era a mesma às escuras e à luz solar, quando deveria aumentar cerca de 10^{14} vezes.

Claro que este argumento teve resposta fácil, se se entender que nem toda a radiação é eficaz, mas só aquela que é absorvida pelas moléculas, como Langmuir já tinha referido e que, através de verificação experimental, o levou a rejeitar a hipótese da radiação. Porém este cientista não forneceu nenhuma explicação alternativa de como as moléculas podiam ganhar a sua energia para reagirem. Contentou-se com a explicação de Perrin: as moléculas que sofrem uma reacção unimolecular não podem adquirir energia por colisões, o que já não acontece nas reacções bimoleculares. Cada molécula tem de conter a

* Se numa leitura actual substituirmos a palavra *cinética* por *energia*, teremos uma ideia mais clara de todo o entendimento que o termo *radiação* pretendia abarcar na hipótese da radiação.

energia necessária para se dissociar (como os núcleos radioactivos), e isto é válido qualquer que seja a temperatura. A diferença entre moléculas activas e não activas não reside na sua energia interna total, mas na disponibilidade da energia interna para causar reacções químicas (27).

Na *Discussion da Faraday Society* de 1921, Lindemann apresenta uma crítica aos artigos apresentados por Perrin e Lewis, previamente divulgados sob a forma de «provas de página» como é de norma nestas *Discussions* (28): «depois de todo este criticismo, julgo que é melhor apresentar uma sugestão construtiva no sentido de ir ao encontro da dificuldade do Prof. Perrin [sobre reacções unimoleculares]. Tomando o caso mais simples da dissociação, podemos assumir que a dissociação só pode ocorrer se a força centrífuga devida à rotação for superior a um certo valor ... A dificuldade [de Perrin] desaparece se admitirmos que a molécula sujeita a uma elevada força centrífuga não se dissocia instantaneamente, mas só após um tempo superior ao necessário para estabelecer a distribuição de Maxwell».

Claro que Lindemann não estava correcto a respeito do grande papel de rotação nas reacções moleculares. Como aliás as considerações iniciais de Abílio Barreiro, referidas anteriormente, bem o confirmam. Contudo, a ideia da existência de um intervalo de tempo entre a dissociação e o ganho da energia adequado pelas moléculas, foi considerado por Perrin, e bem, de grande importância.

Não obstante, de início a hipótese de Lindemann para o mecanismo das reacções unimoleculares só foi levada a sério por C. N. Hinshelwood, que lhe deu grande clareza e publicidade no seu livro «*The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*» (Clarendon Press, Oxford), publicado em 1926, julgamos que demasiado tarde para influenciar as ideias de Abílio Barreiro. Aí Hinshelwood mostra que, através do mecanismo de Lindemann, as moléculas podem ser activadas por colisão e podem decompor-se com uma velocidade independente da pressão, desde que a decomposição seja muito mais lenta que a activação por colisões.

De facto, a hipótese de Lindemann e os trabalhos de Hinshelwood vieram a dar um golpe mortal à hipótese de radiação, mas ainda em 1926, o próprio Hinshelwood (29) afirma: «A sugestão de Lindemann ainda encontra maiores dificuldades [do que a hipótese da radiação] ... As reacções unimoleculares são o que parecem ser, exactamente transformações em moléculas isoladas, que não são afectadas por alteração em outras moléculas ... Presentemente ainda nos parece que não é de

excluir alguma forma generalizada da teoria de radiação». A posição de A. Barreiro, na mesma época, não está muito afastada destas ideias.

A segunda ordem de questões prende-se com o mecanismo interno de como podem reagir as moléculas. Como já o dissemos, não tem papel significativo, a energia rotacional. O papel de energia de vibração só veio a ser apontado por Villars em 1930 (30) e é ainda a ausência, em 1926, de uma explicação plausível para a cinética interna das moléculas que leva vários cientistas, e também Abílio Barreiro, a recorrer à hipótese de radiação, mas na perspectiva promissora da teoria quântica de Bohr.

Investigação individual e ausência de impacto internacional

Que conclusões tirar desta primeira perspectiva do desenvolvimento da Cinética Química em Portugal? Na perspectiva cinética nenhum dos cientistas invocados criou de facto um «programa e uma escola de investigação». Os trabalhos apresentam-se isolados, revelando as dificuldades de constituição de equipas de investigação (excepção aos trabalhos de enzimologia de Jacobsohn); estávamos em Portugal na era da «investigação individual», por vezes mais motivada pela progressão académica do que pela criação de saber. Acrescidas estas dificuldades a outras próprias do campo em apreço, não é de admirar que tais trabalhos não tenham tido impacto na comunidade científica internacional. Para avaliar de um possível impacto destas investigações adoptei a metodologia de consultar o *Annual Report* da Sociedade Química Inglesa na busca de referências aos trabalhos dos cientistas portugueses. Para cada artigo a pesquisa fez-se num período de 10 anos, para cobrir diferentes relatores e a variabilidade dos temas em apreciação, cuja frequência pode não ser anual, e ter em conta possíveis reapreciações ou dificuldades de difusão de tais trabalhos. Em nenhum dos casos foi encontrada qualquer referência aos trabalhos em questão, se bem que vários deles (20, 21) vêm sumariados nos *Chemical Abstracts*.

É óbvio que uma tal metodologia não está isenta de criticismos; muito preferível seria conseguir recolher as possíveis citações que tais trabalhos colheram na bibliografia. Mas esta tarefa é impossível na ausência de um *Science Citation Index*. Acresce ainda que nessa época muitos dos artigos, um pouco na tradição francesa, eram extraordinariamente escassos em referências científicas. Aliás verifica-se o mesmo

entre os cientistas portugueses; por exemplo, não encontrei referência aos estudos cinéticos de Achilles Machado por parte de Jacobshon. A grande vantagem do *Ann. Rep.* é que cobre praticamente todo o século XX (início em 1904) com critérios relativamente uniformes e permite uma certa comparação entre os diferentes períodos deste século.

Os progressos da cinética nos 2.º e 3.º quartéis do séc. XX

As décadas de 30 e 40 vieram resolver muitas das dificuldades conceptuais teóricas e experimentais da Cinética Química, herdadas dos finais do século XIX (31). Numa breve panorâmica diremos que no domínio teórico foi o sucesso da teoria das colisões versus a hipótese das radiações, o entendimento claro da lei de Arrhenius e o seu conceito de moléculas activas (32) o nascer da Teoria do Estudo de Transição (33), com Eyring e Polanyi, e o conceito de Superfície de Energia Potencial (31, 33, 34), o esclarecimento experimental dos mecanismos de reacções unimoleculares e das reacções de radicais (31) e, já no final da década de 40, o advento das técnicas de reacções rápidas, nomeadamente as técnicas de relaxação e fotólise por relâmpago que permitiram o estudo de reacções na gama dos mili- e micro-segundos (35). Claro que tais progressos foram concomitantes com outros de igual importância nos campos da Termodinâmica Química, Mecânica Estatística e Química Quântica (33, 36).

Podemos resumir este progresso teórico através da expressão da lei de Arrhenius para a constante cinética de uma reacção elementar

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

onde E_a é a energia de activação e A um factor de frequência. A teoria das colisões e a teoria do estado de transição (TET) resolveram de forma adequada o cálculo de A ; a questão da estimativa de E_a em termos de estruturas moleculares dos reagentes ficou conceptualmente resolvida através do conhecimento das Superfícies de Energia Potencial (SEP).

Mas os Químicos têm um vasto conhecimento tácito do conceito de *famílias de reacções*: moléculas semelhantes reagem quimicamente de modo semelhante, e alterações estruturais que tenham alguma similitude também provocam alterações similares da reactividade química. Estas

ideias que são de índole qualitativa, e particularmente úteis em química orgânica, começaram a ser traduzidas em relações quantitativas, através de uma via essencialmente empírica, nas chamadas *relações lineares de energia livre* (LFER, abreviatura inglesa): a constante cinética é proporcional à constante de equilíbrio $k = GK^a$ ou em termos de TET, $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\circ + \text{const}$ (relação de Brönsted). Neste campo, que se desenvolveu em paralelo com o dos conceitos teóricos já referidos, sobressaem os nomes de Brönsted, Hammett, Grunwald, Winstein e Taft. A história deste domínio já foi feita por Grunwald (37). A estes nomes permito-me adicionar um outro, de um verdadeiro precursor no campo, dos finais do século XIX e princípios do século XX: J. A. Müller (38). Em síntese diríamos que Müller, num programa de investigação que vem de 1886 até aos finais da sua vida em 1935, reconhece que as velocidades das reacções químicas (leia-se hoje constantes cinéticas) dependem da energia da reacção — velocidade aumenta com um aumento da exotermicidade da reacção — e da «deformação molecular» — as reacções mais rápidas são aquelas em que a deformação é mínima (39).

Müller é pois um verdadeiro precursor da existência de relações *cinético-termodinâmicas* e *cinético-não-termodinâmicas* que só vieram a ter tradução quantitativa em 1956, com Marcus (40). A expressão de Marcus para a energia livre de activação é

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G(o)^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{4\Delta G(o)^\ddagger}\right)$$

onde ΔG° é a energia de reacção (o factor termodinâmico) e $\Delta G(o)^\ddagger$ é o contributo não-termodinâmico, a barreira de energia intrínseca de uma reacção. Esta barreira intrínseca seria a barreira de energia de reacção, estimada cineticamente, se a energia de reacção fosse nula.

Neste período, e na década de 50, foram encontradas várias relações entre estrutura e reactividade, a relação de Brönsted, o postulado de Hammond, o princípio da Reactividade-Selectividade e o de Westheimer (41). Também vão sendo conhecidas várias reacções que não obedecem a estas relações ou até lhe são contrárias.

É óbvio que tais relações estão contidas no conceito de SEP, mas a verdade é que não decorrem de modo claro da resolução da equação de Schrödinger para uma reacção química, mesmo após todas as apro-

ximações que em geral são necessárias. Daí que a via empírica do estudo das relações reactividade-estrutura tenha seguido o seu próprio caminho, e que será através de modelos de cruzamento de curvas de energia potencial, modelos unidimensionais como é exemplo a teoria de Marcus, que outros níveis de progresso se devem encontrar neste campo. Um breve bosquejo histórico sobre o desenvolvimento de tais modelos, que é concomitante com o das superfícies de energia potencial, foi já apresentado (42).

Tais modelos semi-empíricos para a reactividade química utilizam dados termodinâmicos (ΔG° , ΔH°) e conceitos do estado de transição para suprir a falta de informação ou as dificuldades sobre as superfícies de energia potencial. Daí sofrerem das dificuldades e limitações à TET (33), mas realmente não são uma verdadeira TET, o que não diminui o seu interesse para caracterizar as estruturas dos estados de transição e estabelecer relações entre estrutura e reactividade. Estes progressos da década de 30 e 40 não tiveram impacto na investigação científica realizada em Portugal no mesmo período, no domínio da Cinética Química.

O vasto campo da Cinética Química abarca três níveis distintos de entendimento e conceptualização (43). O mais vasto e qualitativo dá um ênfase especial às *substâncias*: que produtos é possível obter a partir de determinados reagentes e em que condições? Esta informação que vinha sendo recolhida, mesmo antes de a Química ser uma verdadeira ciência, é indispensável, mas não tem grande capacidade de prever novos fenómenos, porque a transformação macroscópica da grande maioria das reacções químicas se processa através de uma sequência mais ou menos complexa de reacções elementares.

O segundo nível de entendimento procura identificar as etapas elementares e a sua sequência numa reacção química (o *mecanismo da reacção*), bem como medir quantitativamente os factores que afectam as velocidades dessas reacções lidas através da equação de Arrhenius. Este objectivo abarca também a descoberta dos intermediários presentes numa reacção e a sua identificação estrutural, espectroscópica e termodinâmica. Este esforço que vem desde os finais do século XIX e princípios do século XX, mereceu já o reconhecimento do Prémio Nobel da Química: em 1956 atribuído a C. N. Hinshelwood e N. A. Semenov pelos seus estudos cinéticos de mecanismos de reacções químicas, nomeadamente reacções em cadeia de radicais livres; em 1967 R. G. W. Norrish,

G. Porter e M. Eigen pela invenção das técnicas de estudo de reacções rápidas.

Em 1986 o Prémio Nobel da Química é atribuído a J. C. Polanyi, D. R. Herschbach e Y. T. Lee, premiando os progressos realizados nas décadas de 60, 70 e 80 com o que Herschbach (43) classifica como o terceiro entendimento das transformações químicas. As variáveis de concentração, temperatura e coeficientes de velocidades são a consequência estatística do que é a realidade molecular: a imensidade das colisões entre espécies moleculares. Uma colisão é basicamente um acontecimento mecânico, que envolve o rearranjo de átomos e moléculas através da interacção molecular durante a colisão. Em cinética química procura-se também conhecer a *dinâmica* detalhada das reacções elementares através do diálogo entre um caminho teórico e experimental. O caminho teórico requer cálculos complicados e extensos de mecânica quântica para conhecer os potenciais de interacção moleculares em função das distâncias interatómicas — as superfícies de energia potencial — e depois o cálculo das trajectórias nessas superfícies para as espécies em diferentes estados de energia. O caminho experimental recorre a técnicas sofisticadas como feixes moleculares e à espectroscopia da luminescência química em condições de colisão única. Assim, é possível conhecer a orientação e distribuição de energia dos produtos que nascem após uma colisão molecular, preparar os reagentes em estados de energia translacional, rotacional, vibracional e electrónica bem definida, conhecer os efeitos de tais parâmetros e de orientação molecular na reactividade química, explorar melhor a natureza dos intermediários e da sua evolução dinâmica. Todo este conhecimento permite sondar as superfícies de energia potencial e calcular, em termos absolutos, as velocidades de reacções simples. Os progressos mais relevantes neste domínio estão excelentemente relatados nas Conferências Nobel dos recipiendários do Prémio Nobel da Química de 1986 (43, 44).

Os primeiros programas de investigação de Cinética Química em Portugal

A História das Ciências revela-nos que as teorias científicas são bem mais do que princípios universais, falsificáveis, numa perspectiva popperiana, através de uma lógica dedutiva. E também não são os meros resultados da observação contemplativa da natureza e dos seus fenómenos, que de proposições para casos singulares se transformam, através

da indução*, em proposições de âmbito universal. Que confiança é possível ter num esquema indutivo como o seguinte:

Sócrates é mortal
Sócrates é homem
Todos os homens são mortais
ou
Todos os mortais são homens

Para além da óbvia falta de confiança em proposições universais assim formuladas a partir de proposições singulares, não haverá já nestas mesmas uma pré-teoria? Os vocábulos homem e mortal já encerram em si uma universalidade, e os resultados das observações estão impregnados de teoria e das suas linguagens.

As teorias surgem como *estruturas abertas* que contêm as ferramentas intelectuais e as sugestões de como elas mesmas podem ser desenvolvidas e alargadas. Oferecem, pois, verdadeiros *programas de investigação*, em que se mantém inalterável um cerne duro de proposições universais, mas a que se vem juntar um círculo protector de proposições auxiliares, de condições iniciais, etc. Esta visão devido a Lakatos, revela que, através das respectivas ferramentais intelectuais e instrumentais, tais programas se podem manter fecundos por anos ou décadas na descoberta de novos factos e na previsão de fenómenos desconhecidos (45). Na nossa perspectiva tais programas não são apenas as grandes correntes de pensamento científico dos grupos de investigação que gravitam à volta dos paradigmas da ciência, mas são também os programas mais modestos que pequenas equipas de investigação desenvolvem durante certo tempo; o fundamento dos dois tipos de actividade científica é o mesmo. Pois também no nosso País há que buscar

* É tão legítima ou ilegítima a construção de proposições universais a partir de um caso singular, como a partir de vários. Dir-se-á que nesta última situação a probabilidade da proposição induzida é maior. A verdade porém é que qualquer das probabilidades é tão baixa (em relação à universalidade) que não pode constituir um critério de legitimidade. Em ciência as explicações com base estatística estão alicerçadas em situações de probabilidade elevada ou média, mas nunca em probabilidades infinitamente pequenas.

as origens de tais programas de investigação com incidência na Cinética Química, como forma mais avançada de produzir ciência.

Aparentemente, a década de 60, entre nós, é pobre no domínio da investigação em apreço. Diríamos que há uma transição de gerações, pois grande número de actuais investigadores neste campo estavam a iniciar ou iriam fazer, já no início dos anos 70, a sua preparação de doutoramento no estrangeiro. Daí que neste período, de novo nada consta no *Ann. Rep. Chem. Soc.* sobre trabalho realizado em Portugal. Neste período encontram-se, porém, as raízes dos primeiros *programas de investigação* que virão a dar os seus frutos já em plena década de 70 e, naturalmente, ainda de forma mais madura, na de 80.

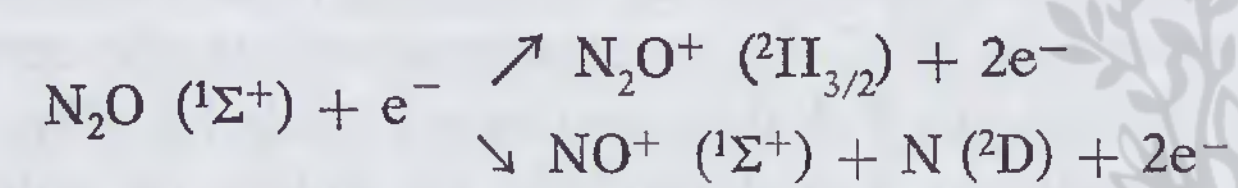
Surgem ainda trabalhos isolados como o de M. Alzira Almoester Ferreira, sobre a cinética de decomposição do ácido hiponitroso (46); o estudo foi realizado através da medida da abundância isotópica de ^{15}N no óxido de diazoto. A cinética é de 1.^a ordem e os resultados concordam com os estudos anteriores de Hughes e Stedam [*J. Chem. Soc.*, 1239 (1963)] utilizando uma técnica diferente, para valores de pH cerca de 7 e temperatura de 20° C. As constantes cinéticas são cerca de 5 vezes superiores às obtidas por Polydonopoulos e Pipinis [*Z. Phys. Chem.*, 40, 5 (1964)], mas atendendo à instabilidade do ácido, os valores parecem razoáveis. Um outro trabalho de M. Alves da Silva, com o mesmo carácter do anterior, é estudo cinético da cisão de benzilamina sobre o politereftalato de etileno em que se determina a velocidade de cisão das ligações do polímero e a evolução do grau de polimerização médio durante o ataque (47). Veja-se ainda o estudo cinético [Brito Correia *et al.* (48)] sobre a copolimerização do metacrilato de metilo vapor sobre polietileno (em pó) irradiado com radiação γ . Após ser irradiado o polietileno fica em contacto com o vapor de metacrilato de metilo. Os radicais formados sob a radiação vão actuar como centros para a copolimerização do metilmetacrilato e a evolução dos radicais, no tempo, vai ser seguida por ressonância paramagnética electrónica. Os autores propõem um mecanismo cinético de reacções em cadeia para interpretar semiquantitativamente os resultados, pois do confronto da curva experimental e calculada para a concentração de radicais em função do tempo, seria possível obter valores das constantes cinéticas, o que de facto não foi realizado.

J. C. Conte inicia no País um programa de investigação sobre mecanismos de transferência de energia não-radiativa; publica diversos tra-

balhos (49) sobre transferência não-radiativa de energia em condições de excitação estacionária em sistemas binários e ternários com formação de excímero. Tratando-se embora de um programa do âmbito da física molecular, tem incidências cinéticas pois envolve esquemas cinéticos de múltiplas etapas; a transferência de energia em sistemas ternários é interpretada em termos das transferências binárias.

Estuda também a supressão (quenching) por O_2 e transferência de energia de pireno e obtém as constantes cinéticas de supressão do monómero e do excímero do composto aromático; a supressão parece não ter uma natureza estática. A supressão do excímero é mais eficaz que a do monómero.

M. A. Almoester Ferreira apresenta também uma primeira investigação (5) do que virá, mais tarde, a constituir um programa de investigação no domínio das reacções de moléculas pequenas e iões por espectrometria de massa: estudo dos mecanismos de formação de NO^+ a partir de N_2O



Estudos idênticos são apresentados para outras molécula ionizadas (51).

No âmbito da Cinética Química em Portugal é de César Viana e dos seus colaboradores o primeiro programa de investigação: aplicação dos métodos da termodinâmica à cinética química. O período inicial do seu desenvolvimento centra-se sobre a cinética de reacções e solvólise do cloreto de t-butilo (52); investigam-se aspectos de efeitos da força iónica na catálise ácida e autocatálise e procuram-se interpretar mecanisticamente, em termos de teorias correntes, os efeitos observados. Concomitantemente procuram-se os melhores métodos analíticos e gráficos para relacionar constantes cinéticas com a temperatura e a pressão e, após uma revisão crítica dos métodos existentes, o responsável deste programa de investigação propõe um método novo (53).

Já em plena década de 70 surgem no nosso País outros programas de investigação com relevância em cinética e reactividade químicas. Na secção seguinte ocupar-nos-emos deles, bem como da evolução destes que acabámos de referir.

A internacionalização do conhecimento gerado na comunidade portuguesa

A revolução científica iniciada no século XVII passou de longe à margem das universidades que só já em pleno século XIX, através das comunidades alemães, a vieram a encontrar. A investigação nas universidades não era uma actividade social; era uma actividade supletiva do ensino, motivadora pelo seu carácter lúdico e, em relação aos professores mais exigentes, necessária ao ensino e à carreira académica como treinamento da agilidade intelectual do mestre no confronto com os problemas da Natureza. Mas tudo isto tinha muito pouco a ver com a construção real da ciência, o seu interesse prático, e inevitavelmente a sua natural competitividade. Esta fase perdurou na Universidade Portuguesa — a Universidade de Coimbra — e teve as suas consequências no despertar da Universidade como escola de investigação e no desenvolver no professor universitário de um verdadeiro investigador. Daí que só em meados do século XX se começam nas nossas Universidades os primeiros programas de investigação, que se desenvolvem, por maioria de razão, ainda mais tarde nos domínios da Cinética Química, campo cujas dificuldades iniciais já explanámos.

A Ciência moderna contém em si perspectivas diferentes que se completam mutuamente: subjectivista, consensualista e objectivista. O conhecimento científico é um conjunto de convicções de cada cientista como indivíduo, ou das que são partilhadas e aceites pelas comunidades científicas, ou vai para além disso adquirindo uma existência autónoma que não depende do cientista e da opinião consensual dos cientistas, a não ser para a geração e desenvolvimento desse mesmo conhecimento (54)

O carácter objectivo de ciência julgamos só possível encontrá-lo através de uma perspectiva histórica, onde se esbatem as revoluções, conflitos e resistências, para emergir, de forma mais serena, a evolução do conhecimento científico. O carácter subjectivo encontra-se nos relatos dos próprios cientistas, aquilo que cada um julga justificável e justificado como conhecimento científico por si próprio, o que depende, em muito, do seu ponto de partida epistemológico. Nesta última fase do desenvolvimento de Cinética Química em Portugal, o que vamos privilegiar é a base consensual do conhecimento. Já não se faz história, mas um relato de actualidades. Isto coloca porém uma questão delicada — somos simultaneamente juízes e réus; aquilo que julgamos de maior

relevo é inevitavelmente o que conhecemos melhor e mais nos motiva. Como evitar ser juizes em causa própria?

Como critério para a selecção dos trabalhos a relatar escolhemos o do impacto na comunidade científica internacional. Assim registamos apenas os programas de investigação relativos aos trabalhos que vêm referidos nos *Ann. Report Chemical Society*, bem como aos correspondentes *Specialist Reports* que no início de 70 esta Sociedade decidiu publicar para melhor cobrir os progressos da química, perante as pressões de comunicação e informação decorrentes do crescimento exponencial desta ciência. Assim é juiz a própria comunidade, através de um registo de créditos bem firmados ao longo deste século. Poderíamos ter adoptado um outro método, o das citações científicas, recorrendo ao *Science Citation Index*, quiçá eliminando até as autocitações, que afinal confirmam a existência de programas de investigação. A verdade, porém, é que isto constituiria uma mudança de metodologia. Como já o dissemos, mas convém reafirmá-lo agora, o *Ann. Report* permite-nos um critério muito mais uniforme ao longo de todo o século XX.

Cela va sans dire! C'est vrai, mais cela va mieu en la disant! Nesta nossa exposição temos vindo a considerar apenas trabalhos científicos realizados no País e, eventualmente, trabalho em colaboração com grupos estrangeiros, mas não nos referimos ou referiremos a trabalhos de cientistas portugueses realizados noutros países, mesmo que publicados entre nós.

A vastidão do campo da cinética química e as suas implicações em outros campos, leva-nos a colocar limites ao material em apreciação. Excluimos aspectos de relevância tecnológica, nomeadamente a catálise e cinética de reactores, problema de fenómenos de transporte em que a Teoria de Estado de Transição tem inegável interesse, temas de relaxação vibracional e rotacional estimados através de perfis de bandas espectroscópicas, que virão a ser eventualmente referidos neste congresso por outros intervenientes.

Acresce ainda que a necessidade de limitar este trabalho não nos permite descrever, mesmo em forma resumida, os diferentes trabalhos em apreço. Limitar-nos-emos por isso a um breve relato das linhas mestras dos respectivos programas de investigação. Um maior aprofundamento dos temas requer do leitor interessado, a consulta dos trabalhos originais ou de artigos de revisão temáticos.

Na década de 70 e 80 continuou a desenvolver-se um programa para a investigação de modelos cinéticos no transporte de energia radiativa e

não-radiativa (55), que evolui para estudo do efeito de difusão molecular em cinética química e de coeficientes de velocidade dependentes do tempo (56).

O programa de aplicação de métodos de termodinâmica à cinética química continuou a desenvolver-se essencialmente com base no estudo cinético, termodinâmico e mecanístico de reacções de solvólise de halogenetos do butilo terciário (57).

O estudo de reacções de transferência de electrões em espécies electrónicas excitadas teve um desenvolvimento muito significativo no nosso País. Tais estudos abarcam espécies orgânicas e inorgânicas e pretendem esclarecer o efeito da energia da reacção, efeito de solvente, distância crítica de transferência electrónica, natureza dos estados excitados nas constantes cinéticas (58). Também foram estudadas reacções de transferência de electrões entre radicais aniões de compostos aromáticos por espectroscopia paramagnética electrónica. Os estudos de reactividade química de estados electrónicos excitados constituem uma fracção dos programas de investigação em Fotoquímica que tiveram um grande desenvolvimento no País.

Apesar de fora do âmbito deste nosso trabalho, pelo seu impacto na ciência portuguesa, permita-me deixar aqui registados alguns dos artigos citados no *Specialist Report on Photochemistry* (59).

Entre nós surgiu também uma corrente de investigação no estudo de reacções elementares em fase gasosa, por técnicas de espectrometria de massa e espectroscopia fotoelectrónica e por feixes moleculares. Os trabalhos têm incidido essencialmente sobre reactividade de iões gasosos, reacções ião-molécula e mecanismo de arpão (60).

No domínio teórico também podemos registar um surto de investigação a partir de meados da década de 70. Inicialmente estabelecida para o estudo de transições não-radiativas, a «teoria de efeito túnel» para vibrações moleculares (61) tem sido aplicada aos estudos de reacções no estado fundamental. Já na década de 80 nasceu um modelo teórico unidimensional, intitulado «modelo de intersecção de estados», para estimar as barreiras de energia das reacções químicas. O modelo que abarca, como casos particulares, outras teorias correntes de reactividade como a teoria de Marcus, o modelo BEBO, relações lineares e não-lineares de energia livre, o postulado de Hammond e o princípio de reactividade-selectividade, tem sido aplicado à racionalização de uma enorme variedade de reacções em fase gasosa e a solução tem permitido encontrar novas perspectivas para a reactividade química (62).

Extensamente cultivados nos finais da década de 70 encontramos no nosso País programas de investigação no domínio do cálculo de superfícies de energia potencial (63) e da dinâmica molecular e reactividade química (64). É de realçar o desenvolvimento de um novo método de cálculo de superfícies de energia potencial, conhecido por expansão-dupla multicorpos (Double many-body expansion (DMBE)) que permite uma descrição dos canais assintóticos dos sistemas moleculares. É um método geral, tanto no caso das interações fracas como para sistemas quimicamente ligados, e está baseado em conceitos de energia de Hartree-Fock alargada e energia de correlação dinâmica. A devida apreciação do papel das forças de longa-distância surge como essencial na reactividade química de sistemas de barreira de energia baixa e em situações de baixa e ultra-baixa temperaturas, incluindo o efeito de túnel. Neste programa de investigação encontram-se algumas das melhores superfícies de energia potencial da época, para sistemas poliatômicos pequenos.

Não obstante não usufruirmos da perspectiva histórica sobre este último período do desenvolvimento da Cinética Química em Portugal, não podemos deixar de realçar o grande desenvolvimento da investigação realizada, direi mesmo surpreendente, se atendermos à dimensão científica das suas raízes nacionais.

Este carácter de surpresa atenua-se quando se toma uma perspectiva externalista, como é apresentada por diferentes intervenientes deste Colóquio. Realço, entre outros, factores ligados ao impacto da Comissão de Estudos de Energia Nuclear no desenvolvimento da investigação e do ensino das Ciências Físicas e Químicas na década de 60, a criação de grupos de investigação e a propensão cultural, em Portugal, para tarefas intelectuais em detrimento das de índole manual que socialmente se revestem, entre nós, de menor prestígio social.

Referências

1. L. Wilhelmy, *Pogg. Ann.*, **81**, 413, 499 (1850).
2. W. Ostwald, *J. prakt. Chem.*, **29**, 358 (1884).
3. E. Farber, *Chymia*, **7**, 135 (1961).
4. M. C. King, *Ambix*, **28**, 70 (1981); **29**, 49 (1982); **31**, 16 (1984).
5. M. Berthelot e L. P. St. Gilles, *Annales de Chimie*, **65**, 385 (1862); **66**, 5 (1862); **68**, 255 (1863).
6. C. M. Guldberg e P. Waage, *Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiana*, **35**, 111 (1864); *Ostwald's Klassiker der exacten Naturwissenschaften*, **104**, 3 (1899); vide Lamor, *Manchester Mem.* **32**, n.º 10 (1908).
7. A. V. Harcourt e W. Esson, *Chem. News.*, **10**, 171 (1864); **18**, 13 (1868); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **14**, 470 (1865); *Phil. Trans.*, **156**, 202 (1866).
8. E. Jungfleisch, *Bull. Soc. Chem.*, 102 (1913).
9. S. R. Logan, *J. Chem. Educ.*, **59**, 279 (1982); K. J. Laidler, *ibid.*, **61**, 494 (1984); E. W. Lund, *ibid.*, **45**, 125 (1968).
10. J. H. van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, Amsterdão, 1884.
11. A. Findlay e T. William, *A Hundred Years of Chemistry*, University Paperbacks, Methuen, Londres, 1965, p. 89.
12. A. J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Harper & Row, New York, 1964, p. 534.
13. M. C. King e K. J. Laidler, «Chemical Kinetics and the Radiation Hypothesis», *Arch. Hist. Exact. Sciences*, **30**, 45 (1984).
14. M. A. Albuquerque, *Rev. Quim. Pura Appl.*, **13**, 155 (1918).
15. G. Senter, *Outlines of Physical Chemistry*, Methuen, Londres, 1909, pp. 201-208; H. C. Jones, *The Elements of Physical Chemistry*, MacMillan, Londres, 1910, pp. 533-536.
16. A. Machado, *Rev. Quim. Pura Appl.*, **15**, 50 (1920).
17. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **1**, 538 (1926).
18. L. Michaelis e M. L. Menten, *Biochem. Zeit.*, **49**, 333 (1913).
19. A. Barreiro, *As Constantes de Velocidade das Reacções*, Tip. Enciclopédia Portuguesa Lda., Porto, 1927, 89 págs.
20. K. P. Jacobsohn, J. Tapadinhas e F. Bello Pereira, *Biochem. Zeit.*, **249**, 72 (1932); K. P. Jacobsohn, F. Bello Pereira e J. Tapadinhas, *ibid.*, **254**, 113 (1932); K. P. Jacobsohn, A. da Cruz, J. Tapadinhas e F. B. Pereira, *Rev. Quim. Pura Appl.*, **23**, 17 (1933); F. Bello Pereira e A. da Cruz, *Comp. Rend. Soc. Biol.*, **117**, 723 (1934); K. P. Jacobsohn e A. da Cruz, *IX Congr. Intern. Quim. Pura Aplicada (Madrid)*, **5**, 91 (1934); K. P. Jacobsohn e J. Tapadinha, *Enzymologia*, **5**, 302 (1938).

21. A. Pereira Forjaz, *Compt. Rend.*, **197**, 1124 (1933); *Rev. Quim. Pura Appl.*, **25** (III série), 97 (1935); *XV Congr. de Química Industrial*, Bruxelas, Set., 1935.
22. R. G. Couceiro da Costa, *Las Ciencias* (Madrid), **19** (n.º 3), 609 (1935).
23. R. G. Couceiro da Costa, *Rev. Quim. Pura Appl.*, **20** (III série), 34 (1930); *O Instituto*, **89**, 342, 393 (1935).
24. H. M. Dawson, *Ann. Report*, **12**, 11 (1915).
25. H. C. Jones (ref.º 15), p. 553; G. Senter, pp. 209, 213.
26. F. A. Lindemann, *Phil. Mag.*, **39**, 21-25 (1920).
27. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 2190 (pág. 2201) (1920).
28. F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598 (pág. 599) (1922).
29. C. N. Hinshelwood, *Chem. Rev.*, **3**, 227 (1926).
30. D. S. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1732 (1930).
31. M. H. Back e K. J. Laidler, *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
32. *Discussions of the Faraday Society on «Reaction Kinetics»*, London, 1937.
33. K. J. Laidler e M. C. King, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2657 (1983).
34. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1941.
35. «Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics», Nobel Symposium 5, Interscience Publishers, 1967.
36. R. Zahradnik em *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, Eds. R. Daudel e A. Pullman, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1971, pag. 87.
37. E. Grunwald, *CHEMTECH*, **14**, 698 (1984).
38. S. J. Formosinho, *Rev. Univ. Coimbra*, **35**, 137 (1989).
39. Referem-se apenas o primeiro e o último artigo do programa de investigação de J. A. Müller sobre o «princípio da menor deformação»: A. Müller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **45**, 438 (1886) e J. A. Müller e E. Peytral, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **196**, 279 (1933).
40. R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).
41. N. Agmon, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 333 (1981).
42. S. J. Formosinho e A. J. C. Varandos, *Mem. Acad. Ciências de Lisboa* (Classe de Ciências), **29**, 55 (1988).
43. D. R. Herschbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1221 (1987).
44. Y. T. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 939 (1987); J. C. Polanyi, *ibid.*, **26**, 952 (1987).

45. I. Lakatos, «Falsification and the Methodology of Scientific Programmes» em *Criterium and the Growth of Knowledge*, Eds. I. Lakatos e A. Musgrave, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1974, p. 91.
46. M. A. Almoester Ferreira, *Rev. Port. Quim.*, **9**, 85 (1967).
47. M. Alves da Silva, *Rev. Port. Quim.*, **14**, 220 (1972).
48. P. Brito Correia, M. H. Sá da Bandeira e H. M. Novais, *Rev. Port. Quim.*, **12**, 77 (1970).
49. J. C. Conte e V. R. Pereira, *Rev. Port. Quim.*, **10**, 200 (1968); J. C. Conte, *ibid.*, **11**, 169 (1969); J. C. Conte, *ibid.*, **9**, 13 (1967).
50. M. A. Almoester Ferreira, *Rev. Port. Quim.*, **10**, 167 (1968).
51. M. A. Almoester Ferreira, *Rev. Port. Quim.*, **9**, 22 (1967); M. A. Almoester Ferreira e M. E. Fronteira e Silva, *ibid.*, **12**, 70 (1970); M. A. Almoester Ferreira e M. L. Costa, *ibid.*, **14**, 21 (1972); M. A. Almoester Ferreira e M. M. Vaz Pires, *ibid.*, **14**, 29 (1972); A. M. Almoester Ferreira, «Rec. Top. Mass. Spectrom, Lect. NATO Study Inst.», ed. R. I. Reed, 1969, pp. 11-23.
52. C. A. N. Viana, *Rev. Port. Quim.*, **12**, 9 (1970).
53. C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque e M. I. M. A. Montenegro, *Rev. Port. Quim.*, **13**, 242 (1971); C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque e M. I. S. Pereira, *ibid.*, **14**, 40 (1972).
54. A. F. Chalmers, *What is this thing called Science*, The Open University Press, Milton Keynes, 1978, chapt. 7.
55. J. M. G. Martinho, A. G. da Silva e J. C. Conte, *Portugal. Phys.*, **34**, 149, 157 (1970); J. C. Conte e J. M. G. Martinho, *J. Luminescence*, **22**, 273, 285 (1981); *Rev. Port. Quim.*, **23**, 54 (1981); J. M. G. Martinho e J. C. Conte, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 975 (1982); *Can. J. Chem.*, **61**, 1693 (1983); J. M. G. Martinho, V. Pereira, A. G. da Silva e J. C. Conte, *J. Photochem.*, **30**, 383 (1985); J. M. G. Martinho, A. L. Maçanita e M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Phys.*, **90**, 53 (1989); M. Berberan-Santos, *Am. J. Phys.*, **54**, 1139 (1986); **55**, 952 (1987); M. Berberan-Santos e M. J. E. Prieto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **83**, 1391 (1987); *J. Chem. Phys.*, **88**, 6341 (1988).
56. J. M. G. Martinho e J. C. Conte, *J. Luminescence*, **27**, 441 (1982); J. C. Conte e J. M. G. Martinho, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 350 (1987); S. M. B. Costa e A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2408 (1980); *J. Photochem.*, **11**, 429 (1979); J. C. André, F. Barros, J. M. G. Martinho, *J. Luminescence*, **44**, 185 (1989); S. J. Formosinho, *J. Chem. Educ.*, **59**, 281 (1982); M. N. Berberan-Santos e J. M. G. Martinho, *J. Chem. Educ.*, **67**, 375 (1990).
57. R. M. C. Gonçalves e C. A. N. Viana, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 1541 (1976); *ibid.*, **76**, 753 (1980); *Rev. Port. Quim.*, **22**, 125 (1980); R. M. C. Gonçalves, C. A. N. Viana e A. M. N. Simões, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1923 (1984).

58. S.M.B. Costa, A.L. Maçanita, E.C.C. Melo e M.J. Prieto, *J. Photochem.*, **11**, 361 (1979); S.M.B. Costa e E.C.C. Melo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 1 (1980); *J. Photochem.*, **13**, 10 (1981); S.M.B. Costa e M.J. Prieto, *ibid.*, **23**, 343 (1983); S.M.B. Costa, A.L. Maçanita e S.J. Formosinho, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4089 (1984); S.M.B. Costa, M.R. Aires-Barros e J.P. Costa, *J. Photochem.*, **28**, 153 (1985); S.M.B. Costa, J.M.F.M. Lopes e M.J.T. Martins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 2371 (1986); S.M. Costa em «Photocatalytic Production of Energy rich Compounds», eds. D.O. Hall e G. Grassi, Elsevier, Londres, 1988; H.D. Burrows e J.D. Pedrosa de Jesus, *J. Photochem.*, **5**, 265 (1976); H.D. Burrows, S.J. Formosinho, M.G. Miguel e F. Pinto Coelho, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 163 (1975); H.D. Burrows e S.J. Formosinho, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1043 (1982); H.D. Burrows, A.C. Cardoso, S.J. Formosinho e M.G. Miguel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 49 (1985); B.J. Herold, M. das Mercês Marques, H.M. Novais, S. Steenken e H. Hermann, *Radicaux Libres Organiques*, Coll. Int. CNRS, **278**, 73 (1978); M.C.B.L. Shohoji, B.J. Herold, H.M. Novais e S. Steenken, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1465 (1986).
59. M.F. Thomaz, M.I. Barradas e B. Stevens, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 160 (1972); *J. Lumin.*, **11**, 55 (1975); I. Barradas, J.A. Ferreira e M.F. Thomaz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **69**, 388 (1973); S.J. Formosinho, *Mol. Photochem.*, **7**, 13, 41 (1976); H.D. Burrows e S.J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **73**, 201 (1977); S.J. Formosinho e A.M. da Silva, *ibid.*, **72**, 2044 (1976); L.C. Pereira, I.C. Ferreira e M.P.F. Thomaz, *Chem. Phys. Lett.*, **43**, 157 (1976); H.D. Burrows, S.J. Formosinho, A.M. da Silva e S.E. Carlin, *J. Photochem.*, **6**, 317 (1976); H.D. Burrows, J. Dias da Silva e M.I.V. Batista, em «Proceed. Int. Conf. Biol. Molecules», 1974, ed. J.B. Birks, Chichester, 1976, pág. 116; J.L. Baptista, S.J. Formosinho e M.F. Leitão, *Chem. Phys.*, **28**, 425 (1978); S. Prabhakar, A.M. Lobo e I.M.C. Oliveira, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 419 (1977); S.J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1978 (1978); R.B. Cundall e L.C. Pereira, *Rev. Port. Quim.*, **20**, 13 (1978); L.C. Pereira, I.C. Ferreira e M.P.F. Pereira, *Rev. Port. Quim.*, **9**, 363 (1978); os mesmos autores e M.I.B. Jorge, *ibid.*, **9**, 425 (1978); S. Prabhakar, A.M. Lobo e M.R. Tavares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 884 (1978); S.B. Costa, A.L. Maçanita e M.J. Prieto, *J. Photochem.*, **11**, 109, 429 (1979); M.A.F. Tavares, *J. Chem. Phys.*, **72**, 43 (1980); M.A.J. Rodgers e H.D. Burrows, *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 234 (1979); S.B. Costa, M.J. Prieto e R.S. Davidson, *J. Photochem.*, **12**, 1 (1980); S.B. Costa, M.M. Queimado e J.J.R. Fraústo da Silva, *ibid.*, **12**, 31 (1980); S.B. Costa, A.R. Dias e F.J.S. Pina, *J. Organomet. Chem.*, **175**, 193 (1979), **217**, 357 (1981); H.D. Burrows, S.J. Formosinho, M.F.J.R. Paiva e E.J. Rasburn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 685 (1980); S. Prabhakar, A.M. Lobo, M.R. Tavares e I.M.C. Oliveira, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1273 (1981); L.J.A. Martins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 533 (1982); S.J. Formosinho, M.G. Miguel e H.D. Burrows, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 1717, 1735, 1745 (1984); M.E.R. Oliveira, L.C. Pereira, E.W. Thomaz, R.H. Bisky e R.B. Cundall, *J. Photochem.*, **31**, 373 (1985); S.J. Formosinho e M.G. Miguel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 1891 (1985); M.G. Calhorda, S.B. Costa, A.R. Dias e F.J. Pina, *Nouv. J. Chem.*, **8**, 619 (1984).

60. M.A. Almoester Ferreira e M.M. Pires, *Adv. Mass. Spectrometry*, **6**, 939 (1974); M.A. Almoester Ferreira em «Ionic Processes in the Gas Phase», Reidel Pub., 1984, pp. 287-302; M.A. Almoester Ferreira, M.L. Costa, M.C. Oliveira e C. Borges, em «Proceedings of the 33 Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics», S. Diego (Califórnia), 1985; M.C. Oliveira, T. Baer, S. Olesik e M.A. Almoester Ferreira, *Int. J. Mass. Spect. Ion. Proc.*, **82**, 299 (1988); M.L. Fraser-Monteiro, L. Fraser-Monteiro, J. de Wit e T. Baer, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3622 (1984); A.M.C. Moutinho, A.W. Kleyn e J. Los, *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 249 (1979); K. Lacmann, M.J.P. Maneira, A.M.C. Moutinho e V. Weigmann, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1767 (1983); E.E.B. Cowan, M.A.D. Fluendy, A.M.C. Moutinho, A.J. F. Praxedes, *Mol. Phys.*, **52**, 1125 (1984); A.M.C. Moutinho, *Portgal. Phys.*, **115**, 157 (1984); M.J.P. Maneira, R.F.M. Zobe e A.M.C. Moutinho, *ibid.*, **17**, 75 (1986).
61. S.J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **70**, 605 (1974); *ibid.*, **72**, 1313 (1976); L.G. Arnaut, S.J. Formosinho e A.M. da Silva, *J. Photochem.*, **27**, 185 (1984); L.G. Arnaut e S.J. Formosinho, *ibid.*, **31**, 315 (1985), **39**, 13 (1987); *Adv. Photochem.*, **16**, 67 (1989); S.J. Formosinho, *Pure. Appl. Chem.*, **58**, 173 (1986).
62. A.J.C. Varandas e S.J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 953 (1986); S.J. Formosinho, *Tetrahedron*, **42**, 4557 (1986); *ibid.*, **43**, 1109 (1987); *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 61 (1987); *ibid.*, 839, 1209 (1988); *Pure. Appl. Chem.*, **61**, 891 (1989); L.G. Arnaut e S.J. Formosinho, *J. Phys. Chem.*, **92**, 685 (1988); S.J. Formosinho e J.J.C. Teixeira Dias, *J. Mol. Catal.*, **42**, 127 (1987).
63. A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3786 (1979); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 129 (1980); A.J.C. Varandas e J. Brandão, *Mol. Phys.*, **45**, 857 (1982); *ibid.*, **37**, 387 (1966); A.J.C. Varandas, *Mol. Phys.*, **53**, 1303 (1984); *J. Mol. Struct. Theochem.*, **120**, 401 (1985); A.J.C. Varandas, F.B. Brown, C.A. Mead, D.G. Truhlar e N.C. Blais, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6258 (1987); A.J.C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 455 (1987); A.J.C. Varandas e A.A.C.C. Pais, *Mol. Phys.*, **65**, 843 (1988); A.J.C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 255 (1988); A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4379 (1989).
64. A.J.C. Varandas, *Chem. Phys.*, **69**, 259 (1982); A.J.C. Varandas e J.N. Murrell, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 1 (1982); B.C. Garrett, D.G. Truhlar, A.J.C. Varandas e N.C. Blais, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 1065 (1986); V.M.F. Morais e A.J.C. Varandas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 2247 (1987); L.A.M. Quintales, A.J.C. Varandas e J.M. Alvarinho, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4552 (1988); G.C. Hancock, C.A. Mead, D.G. Truhlar e A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3492 (1989); V.M.F. Morais e A.J.C. Varandas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **85**, 1 (1989).