

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

EFEITO DA VISCOSIDADE DO SOLVENTE EM REA  
ÇÕES HETEROGÊNEAS DE TRANSFERÊNCIA DE E  
LETRONS : SISTEMA HEXACIANOFERRATO E SIS  
TEMA FERROCENO.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
"MESTRE EM CIÊNCIAS "

JOEL MOACYR SILVA GUARDIANO

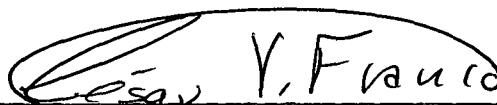
FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL

DEZEMBRO - 1988

EFEITO DA VISCOSIDADE DO SOLVENTE EM REA  
ÇÕES HETEROGÊNEAS DE TRANSFERÊNCIA DE E  
LETRONS : SISTEMA HEXACIANOFERRATO E SIS  
TEMA FERROCENO .

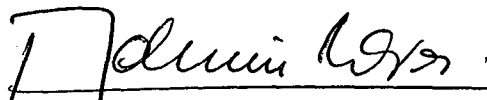
**JOEL MOACYR SILVA GUARDIANO**

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA  
BANCA EXAMINADORA .



Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco

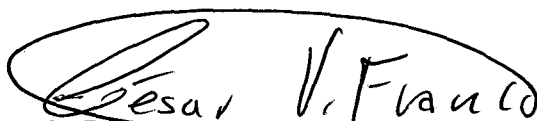
Orientador



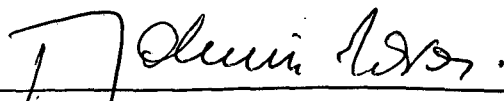
Prof. Dr. Ademir Neves

Coordenador

BANCA EXAMINADORA :



Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Wilson Erbs

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

EFEITO DA VISCOSIDADE DO SOLVENTE EM REA  
ÇÕES HETEROGÊNEAS DE TRANSFERÊNCIA DE E  
LETRONS : SISTEMA HEXACIANOFERRATO E SIS  
TEMA FERROCENO.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
"MESTRE EM CIÊNCIAS "

JOEL MOACYR SILVA GUARDIANO

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL

DEZEMBRO - 1988

À minha mãe ALICE  
( in memoriam )

## A G R A D E C I M E N T O S

- À minha esposa, filhos, pai e irmãos.
- Aos professores do curso, em especial, àqueles que foram um pouco além dos conhecimentos científicos .
- Ao meu orientador Prof. Dr. Cesar Vitório Franco, pelo entusiasmo e amor à ciência .
- Aos colegas e amigos, entre estes, ao Prof. Noel Massinhan Levi, à Profª Tereza Cristina Rozone, pelo estímulo, colaboração e amizade .
- Aos profissionais do Laboratório da Copel, PR, ao Prof. Darci de Souza da FURB, Blumenau, ao Eng. Pesquisador Marcio Antonio Sens do CEPTEL, RJ., ao Prof. Armando Bergamini do Departamento de Química da UFPR, ao Prof. Dr. Karl Wieghardt da Universidade de Bochum, Alemanha Ocidental, na pessoa do Prof. Dr. Ademir Neves , pelo auxílio científico, em alguns casos, sobrepujados por intensa fraternidade .
- Ao professores e funcionários de meu Departamento de origem e também aos funcionários do Departamento de Química da UFSC.
- À muitas pessoas que não foram acima incluídas mas igualmente merecedoras do meu agradecimento.

## SUMÁRIO

<u>INTRODUÇÃO</u> . . . . .	01
Voltametria Cíclica . . . . .	01
Velocidade de reação . . . . .	18
Considerações gerais . . . . .	18
Adiabaticidade e não adiabaticidade . . . . .	23
Solventes . . . . .	29
Considerações Gerais . . . . .	29
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u> . . . . .	40
Preparação de soluções . . . . .	40
Reagentes . . . . .	40
Outros reagentes e solventes . . . . .	40
Medidas Físico-Químicas - Determinações . . . . .	41
Medidas de viscosidade . . . . .	41
Medidas Óticas . . . . .	41
Determinação do ferro . . . . .	41
Determinação da constante dielétrica . . . . .	42
Medidas de pH . . . . .	44
Medidas Eletroquímicas . . . . .	44
Sistema eletrônico . . . . .	45
Célula eletrolítica e eletrodos . . . . .	45
Determinação do coeficiente de difusão . . . . .	47
Determinação do coeficiente $\Psi$ . . . . .	47

<u>RESULTADOS</u> . . . . .	48
Sistema ferroceno, $[\text{Fe}(\text{C}_p)_2]^{0/+}$ , ( $\text{C}_p$ =ciclopentadieno), em sulfóxido de dimetila, DMSO . . . . .	48
Dados de Voltametria Cíclica . . . . .	48
Resultados para a medidas das constantes dielétricas . . . . .	53
Raio hidrodinâmico . . . . .	55
Sistema hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , em solução aquosa. . . . .	
Dados de Voltametria Cíclica . . . . .	60
Constantes dielétricas e raio hidrodinâmico . . . . .	67
<u>DISCUSSÃO</u> . . . . .	70
<u>CONCLUSÃO</u> . . . . .	92
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> . . . . .	94

## LISTA DE TABELAS

I	Separação de pico de potencial em função do parâmetro cimétrico $\Psi$ . . . . .	17
II	Diâmetro e área dos eletrodos de trabalho . . . . .	45
III	Dados de Voltametria Cíclica, $\Delta E_p$ e $\Psi$ , viscosidade, $\eta$ , coeficiente de difusão, $D$ , e constante heterogênea de velocidade, $k_{obs}^0$ , para o sistema ferroceno, $10^{-4}M$ , em Tetrametilamoniotetrafluoroborato, $0,5M$ , em presença de sacarose a $298^{\circ}K$ . . . . .	50
IV	Constantes dielétricas, $\epsilon_{ot}$ e $\epsilon_s$ , para o solvente DMSO em presença de sacarose a $298^{\circ}K$ . . . . .	54
V	Coeficiente de difusão, $D$ , viscosidade, $\eta$ , e raio hidrodinâmico, $r$ , para a solução constituída por ferroceno $10^{-4}M$ , em sulfóxido de dimetila, DMSO, em eletrólito Tetrametilamoniotetrafluoroborato, $0,5$ , em sacarose a $298^{\circ}K$ . . . . .	56
VI	Resultados de voltametria Cíclica, $E_p$ e $\Psi$ , viscosidade da solução, $\eta$ , coeficiente de difusão $D_o$ e $D_R$ , constante heterogênea de transferência de elétrons, $K_{obs}^0$ , para o sistema hexacianoferrato(II) e (III), $1,01M$ , em presença de dextrose a $295^{\circ}K$ . . . . .	61
VII	Constante dielétricas, $\epsilon_{ot}$ e $\epsilon_s$ , para a solução de dextrose a $295^{\circ}K$ . . . . .	68



VIII	Viscosidade, $\eta$ , coeficientes de difusão, $D_O$ e $D_R$ raios hidrodinâmicos, $r_O$ e $r_R$ , para o sistema he- xacianoferrato (II) e (III) $1,01 \cdot 10^{-3} M$ , em KCL, 0,1 M a $295^\circ K$ . . . . .	69
IX	Tempo de relaxação de Debye, $\tau_D$ , tempo de relaxa- ção longitudinal, $\tau_L$ , energia livre de ativação de esfera externa $\Delta G_{OS}^*$ , para o sistema hexacia- noferrato (II) e (III) em sulfóxido de dimetila, DMSO, e sacarose . . . . .	74
X	Raio de Debye, $r_{it}$ , constante heterogênea de ve- locidade observada, $k_{obs}$ , constante heterogênea de velocidade calculada, $k_{cal}$ , para o sistema fer- roceno-ferricinium, $10^{-4}$ , em Tetrametilamoniote- trafluoroborato, 0,5M, com viscosidade da solu- ção modificada pela presença de sacarose a $298^\circ K$ . . . . .	80
XI	Viscosidade, $\eta$ , raio equivalente dos reagentes, $r_{it}$ , constante heterogênea de velocidade observa- da, $k_{obs}$ , constante heterogênea de velocidade calculada, $k_{cal}$ , para o sistema hexacianoferra- to (II) e (III), $1,01 \cdot 10^{-3} M$ , em KCL, 0,1M, em presença de sacarose a $295^\circ k$ . . . . .	84
XII	Tempos de relaxação longitudinal, $\tau_L$ , calculados a partir da equação (49) . . . . .	88

## LISTA DE FIGURAS

1	Instrumentação usada em Voltametria Cíclica . . . . .	02
2	Um voltamograma cíclico típico . . . . .	04
3	Um típico sinal de excitação da V.C. . . . .	06
4	Detalhe de voltamograma, trecho a-b-c . . . . .	09
5	Detalhe de voltamograma, trecho c-d-e . . . . .	09
6	Detalhe de voltamograma, trecho e-f-g-h . . . . .	11
7	Detalhe de voltamograma, trecho h-i-j-k . . . . .	11
8	Energia potencial em função de configuração nuclear . . . . .	22
9	Representação por computação estereográfica das curvas de energia potencial . . . . .	23
10	Representação por computação estereográfica das curvas de energia potencial . . . . .	23
11	Representação por computação estereográfica das curvas de energia potencial . . . . .	23
12	Um hipotético perfil de superfície de energia potencial para reagentes e produtos . . . . .	26
13	Um esboço esquemático para a energia livre em função da configuração nuclear no processo redox. . . . .	31
14	Plote da variação da constante dielétrica estática com a concentração de dextrose para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . . . . .	43

15	Sistema constituído pelo eletrodo saturado de calomelano e a célula eletrolítica . . . . .	46
16	Voltamograma cíclico para o sistema ferroceno referente à solução I . . . . .	51
17	Voltamograma cíclico para o sistema ferroceno referente à solução X . . . . .	52
18	Plote do coeficiente de difusão, $D$ , em função do recíproco da viscosidade, $1/\eta$ , para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o T <sub>M</sub> ATFB. . . . .	57
19	Plote da constante de velocidade observada, $k_{obs}^0$ , para a reação de transferência de elétron em função do coeficiente de difusão, $D$ , para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o T <sub>M</sub> ATFB em sacarose a 25°C . . . . .	58
20	Plote para a constante de velocidade observada, $k_{obs}^0$ , para a reação de transferência de elétron em função do inverso da viscosidade para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o T <sub>M</sub> ATFB em sacarose a 25°C . . . . .	59
21	Voltamograma cíclico para o sistema hexacianoferrato (II) e (III) referente à solução I . . . . .	62
22	Voltamograma cíclico para o sistema hexacianoferrato (II) e (III) referente à solução IX . . . . .	63
23	Plote do coeficiente de difusão, $D_0$ , em função do recíproco da viscosidade, $1/\eta$ , para o sistema hexacianoferrato (II) e (III) . . . . .	64
24	Plote da constante de velocidade observada, $k_{obs}^0$ , em função do coeficiente de difusão, $D$ , para o sis	

	tema hexacianoferrato (II) e (III) . . . . .	65
25	Plote da constante de velocidade observada, $k_{obs}^o$ , em função do recíproco da viscosidade, $1/\eta$ , para o sistema hexacianoferrato (II) e (III). . . . .	66
26	Plote do raio iterativo equivalente dos reagentes $a_{it}$ , em função do recíproco da viscosidade da so lução $1/\eta$ , para o sistema hexacianoferrato (II) e (III) . . . . .	89
27	Plote da constante de velocidade observada, $k_{obs}$ , em função da constante de velocidade calculada , $k_{cal}$ , para o sistema ferroceno em DMSO e sacarose. . . . .	90
28	Plote da constante de velocidade observada, $k_{obs}$ , em função da constante de velocidade calculada , $k_{cal}$ , para o sistema hexacianoferrato (II) e (III). . . . .	91

## R E S U M O

Este trabalho propõe discutir algumas questões sobre a constante heterogênea de velocidade de transferência de elétrons, usando a Voltametria Cíclica, quando a viscosidade da solução é modificada pela adição de diferentes quantidades de sacarose ou dextrose. Os resultados obtidos mostram que há uma significativa dependência entre a viscosidade da solução e a constante heterogênea de velocidade, tal qual se relata na literatura pertinente.

Acredita-se que a principal contribuição deste trabalho seja a discussão da equação de Marcus para os casos em que originariamente esta equação não faz nenhuma previsão tal qual o caso em que se analisa o efeito da viscosidade do solvente. Assim, a partir de resultados experimentais, propõem-se uma equação que relaciona a viscosidade do solvente com o raio equivalente dos reagentes. Discute-se também a variação do raio hidrodinâmico com a viscosidade da solução. Esta discussão permite concluir que há um comportamento diferenciado entre a água e o sulfóxido de dimetila, DMSO, quando estas substâncias agem como solvente. Calcula-se em cada caso o tempo de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ , e este procedimento, bem como as considerações feitas permite obter uma excelente concordância entre as constantes heterogêneas de velocidade de transferência de elétrons, observada,  $k_{obs}^0$  e calculada,  $k_{cal}^0$ .

## A B S T R A C T

This work intended to explain some questions about standard rate constant of the heterogeneous electron transfer,  $k^{\circ}$ , by using cyclic voltametry, C.V., when solution viscosity is modified by adding different amounts of sucrose or dextrose. Results obtained show a significative influence of viscosity on standart rate constant, as it is related by literature the subject.

It is belived that the main contribution of this work is the consideration of the Marcus'equation in cases that the primitive equation does not do any prevision as the situation in that the viscosity of solvent is investigated. In this sense and from experimental results we propose an equation for dependency of viscosity of solvent on equivalent radius of reactants. In addition we discuss the dependency of viscosity on the relaxation time of Debye. This discution offers an interesting conclusion about the behavior of wat and DMSO (dimetilsulfoxide) when these substances works as solvents. In each case the longitudinal time of relaxation is calculated. With some consideration about the pre-exponential factor it is possible to calculate the standard rate constant of electron transfer,  $k_{cal}^{\circ}$ . The results obtained shows an exceleant agreement with the experimental results.

## SIMBOLOGIA UTILIZADA

- a = Raio equivalente dos reagentes.
- $\Delta a$  = Variação no comprimento de ligação entre as formas oxidada e reduzida.
- A = Área do eletrodo.
- C = Concentração.
- D = Coeficiente de difusão.
- E = Potencial.
- $E^{\circ}$  = Potencial formal do par redox.
- $f_{is}$  = Constante de força de ligação de esfera interna.
- G = Ganho.
- $\Delta G^*$  = Barreira de energia livre de ativação.
- F = Faraday.
- h = Constante de Planck.
- i = Intensidade de corrente.
- $i_{pa}$  = Pico de corrente anódica.
- $i_{pc}$  = Pico de corrente catódico.
- k = Constante de velocidade
- $k_B$  = Constante de Boltzmann.
- $K_p$  = Constante de equilíbrio de formação do complexo precursor.
- n = Número de elétrons transferidos.
- n = Índice de refração.

- $N_A$  = Número de Avogadro.
- $|O|$  = Concentração da espécie oxidante.
- $|R|$  = Concentração da espécie redutora.
- $R_e$  = Distância entre eletrodos e reagentes.
- $R$  = Constante geral dos gases perfeitos.
- $S$  = Sensibilidade.
- $T$  = Temperatura absoluta.
- $v$  = Velocidade de varredura.
- $x$  = Distância imagem ao eletrodo.
- $\epsilon$  = Constante dielétrica.
- $\psi$  = Parâmetro cinético.
- $k_{el}$  = Coeficiente de transmissão eletrônica.
- $\mu$  = Massa reduzida.
- $\tau$  = Tempo de relaxação.
- $\eta$  = Viscosidade.
- $\alpha$  = Coeficiente de transferência.



## CAPÍTULO I

### 1.1. - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Voltametria Cíclica, V.C., é uma técnica eletroanalítica que se aplica ao estudo de compostos eletricamente ativos e tem-se tornado nos últimos anos, devido a sua versatilidade e comodidade na leitura, numa útil ferramenta no campo da Química Inorgânica, Química Orgânica e Bioquímica. A Figura 1 é uma representação esquemática da instrumentação usada em V. C. <sup>1</sup>.

O aparelho é essencialmente um potenciostato ligado a um gerador de sinal e como tal ele registra a resposta do sistema em estudo colocado na célula a um dado sinal de excitação. Um voltamograma é o registro da resposta do sistema em estudo e se assemelha em muitos aspectos a um espectrograma convencional.

A Voltametria Cíclica formal tem uma série de características peculiares. Fundamental para o entendimento de um voltamograma é o conceito de potencial. O potencial elétrico, como a altura de uma montanha, sempre se refere a um nível tomado como referência. Quando se diz que a altura de um morro está em torno de 350 m, esta altura se refere ao nível do mar tomado como referência e igual a zero metro. Semelhantemente quando se diz que o potencial padrão do eletrodo de zinco, ou par  $Zn/Zn^{2+}$ , é 0,76 Volts, isto significa que um potenciômetro se equilibra num potencial correspondente a 0,76 Volts quando se usa como

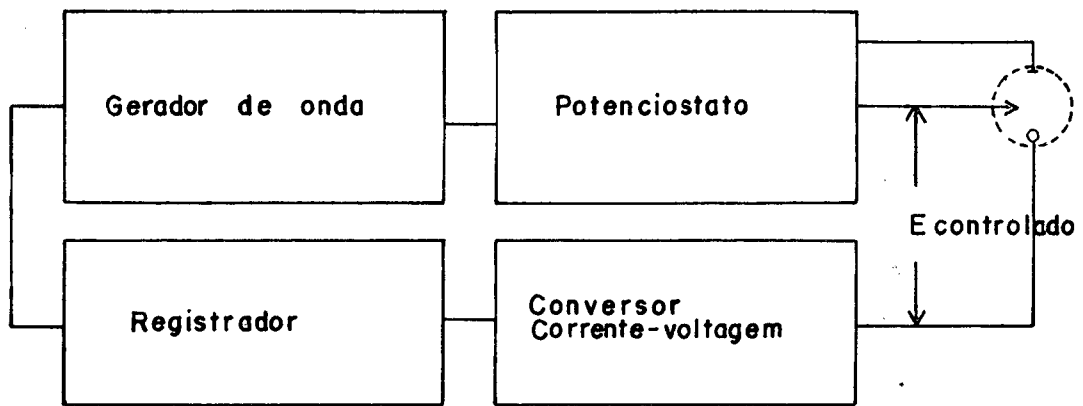
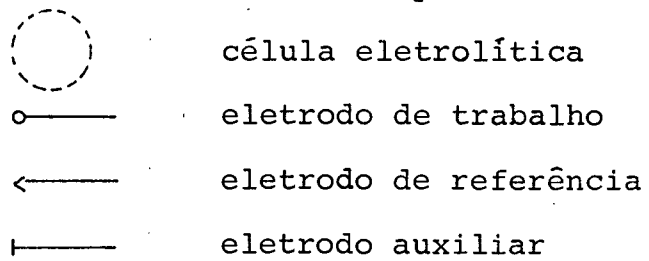


Figura 01 - Instrumentação usada para Voltametria Cíclica



eletrodo uma lâmina de Zinco e o eletrodo normal de Hidrogênio, (ENH), o qual é tomado como referência e lhe é atribuído arbitrariamente o potencial zero volt. Deve ficar convencionado, entretanto, as condições de pressão, temperatura, concentração, etc.

A equação de Nernst colocada na forma :

$$\frac{[O]}{[R]} = \exp \frac{nF}{RT} (E - E^{\circ})$$

em que

n = Número de elétrons transferidos por molécula

F = Constante de Faraday

R = Constante geral dos gases perfeitos

T = Temperatura Kelvin

E = Potencial aplicado no eletrodo de trabalho

$E^{\circ}$  = Potencial formal de redução do par em estudo

|O| = Concentração da espécie oxidante

|R| = Concentração da espécie redutora

tem-se mostrado bastante adequada para o entendimento de um voltamograma típico como é mostrado na Figura 2 .

Um voltamograma é uma resposta do sistema em estudo a um dado sinal de excitação . Este sinal de excitação é mantido pelo eletrodo de trabalho . Suponha-se que se tenha em uma

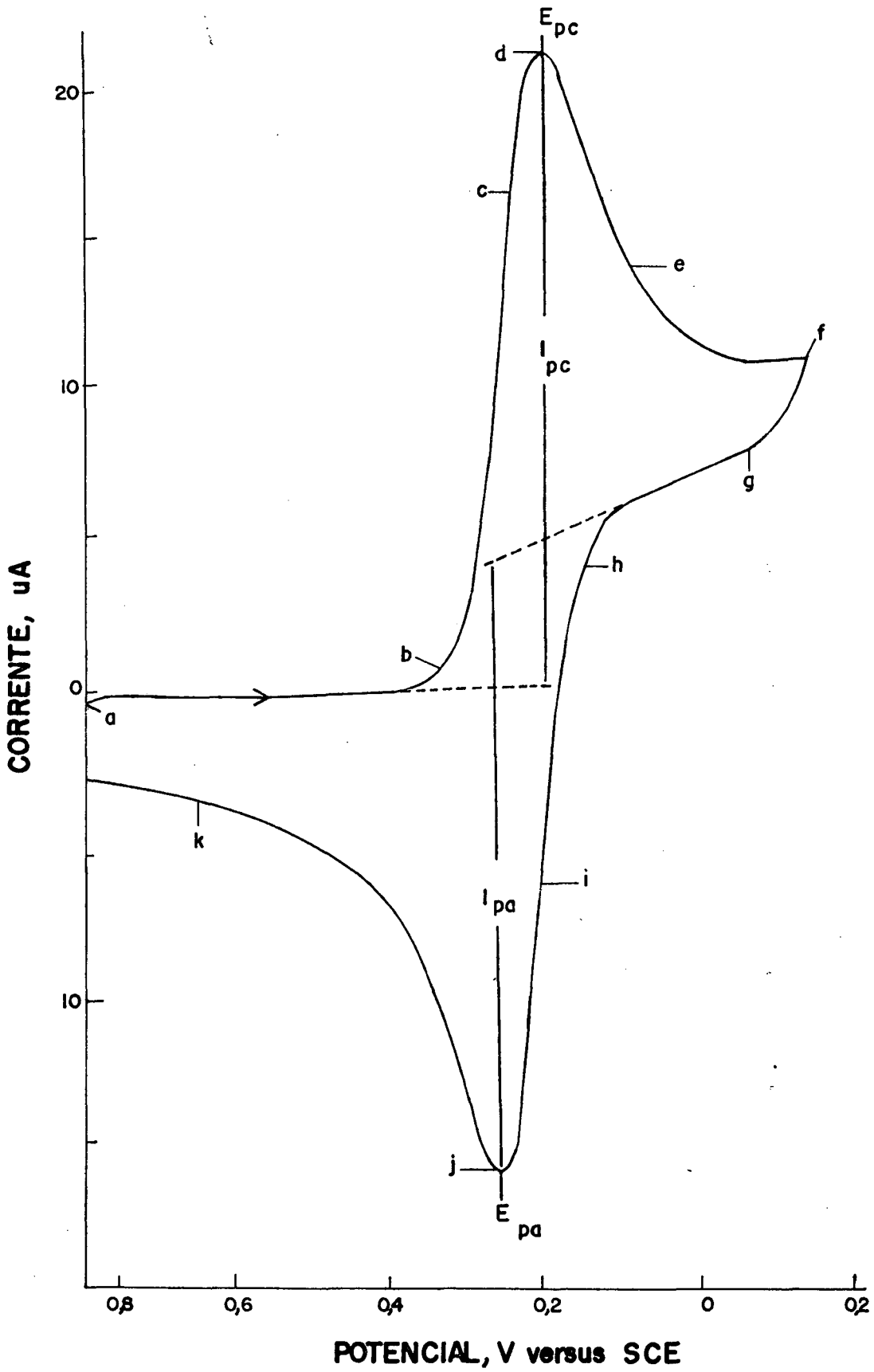
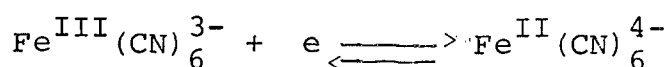


Figura 02 - Um voltamograma cíclico típico

cubeta previamente submetida a um fluxo de gás inerte como o  $N_2$  ou Argônio, uma solução 6mM de  $K_3Fe(CN)_6$  em 1 M de  $KNO_3$  sendo este último o eletrólito. Introduzimos nesta solução três eletrodos. Um eletrodo, chamado de eletrodo de referência, por exemplo, eletrodo saturado de calomelano ou eletrodo de Prata/Cloreto de Prata. Introduzimos ainda um segundo eletrodo denominado eletrodo de trabalho o qual pode ser um eletrodo de carvão, Ouro, Platina, etc. O terceiro eletrodo, geralmente de Platina, é o denominado eletrodo auxiliar, o qual, mantém a corrente elétrica exigida para a eletrólise no eletrodo de trabalho.

Considere que se aplique um potencial no eletrodo de trabalho e que a taxa de variação deste potencial em relação ao tempo permaneça constante entre limites bem definidos. A denominação, em inglês, para esta taxa é "scan rate" a qual pode ser traduzida como velocidade de varredura. O aparelho permite que a velocidade de varredura seja ajustada pelo operador. Isto equivale, na prática, a um verdadeiro controle do fluxo de energia entregue ao sistema em estudo. Neste sentido a velocidade de varredura pode ser interpretada como a taxa com que varia o potencial em relação ao tempo. Um ciclo é considerado completo quando o sistema inicialmente colocado a um potencial limite superior  $E_A$  atinge um potencial limite inferior  $E_B$  e retorna a posição inicial  $E_A$ . Ver Figura 3.

Seja dado como exemplo para sistema em estudo a reação de óxido-redução.



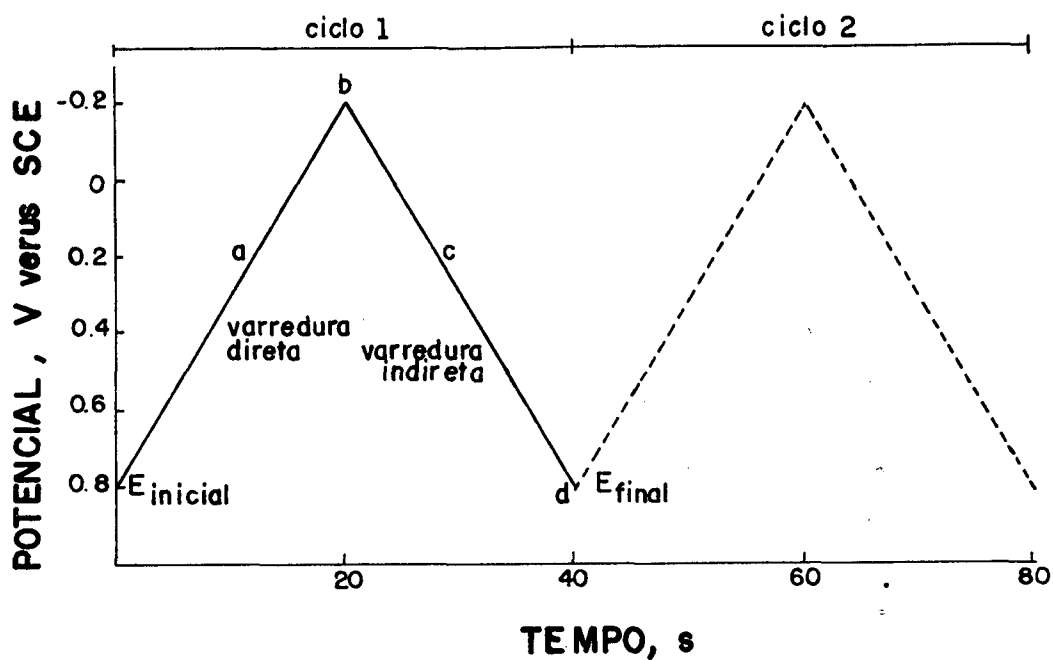
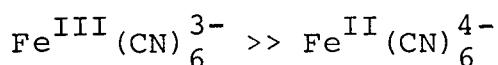


Figura 03 - Um típico sinal de excitação da V.C. Este sinal tem a forma triangular com limites, superior igual a 0,8 V e inferior igual a -0,2 V. Notar que a inclinação 0,05 V/s é a taxa com que varia o potencial em relação ao tempo .<sup>1</sup>

Esta reação é bem comportada em relação à equação de Nernst. Isto é, a reação ocorre no sentido em que ela está escrita quando se passa de 0,8 V a -0,2 V e em sentido contrário quando passa de -0,2 V a 0,8 V pois o potencial padrão ou  $E_{1/2}$  para esta reação se situa entre os limites considerados.

O potencial  $E^0$  é um limite no voltamograma. Quando se "varre" o sistema no sentido dos potenciais decrescentes a partir de um valor inicial  $E_A \gg E^0$  ( $E_A$  muito maior que  $E^0$ ) o termo  $\exp nF/RT (E_A - E^0)$  da equação de Nernst torna-se muito grande. Isto equivale dizer, entre outras considerações, que a concentração de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  no sistema é muito maior que a concentração de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ . De acordo com (1)

$$\exp F/RT (E - E^0) = \frac{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|}{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}|} \quad (n = 1)$$



Esta situação corresponde ao trecho ab no voltamograma da Figura 2.

A reta suporte que contém os pontos a e b do voltamograma é chamada de linha de base. Ela corresponde a situação em que a concentração do oxidante se encontra em grande excesso em relação à concentração do redutor.

Com a diminuição do potencial a capacidade do eletrodo em fornecer elétrons ao sistema aumenta. Isto se traduz na prática por uma diminuição da concentração do  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  em torno do eletrodo. A intensidade da corrente é proporcional a taxa de variação da concentração com a distância ao eletrodo. Co

locando em equações:

$$i \propto \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2)$$

$$i = K \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{sendo} \quad (3)$$

$$K = n A F D \quad \text{onde} \quad (4)$$

$$i = n A F D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5)$$

Na equação (5) está contida a lei de Fick. Nesta equação

$i$  = intensidade da corrente

$n$  = número de elétrons transferidos por ion

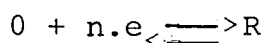
$A$  = área do eletrodo

$D$  = coeficiente de difusão

$C$  = concentração

$x$  = distância ao eletrodo.

No trecho ab do voltamograma da Figura 2 a taxa  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$  é muito pequena (Ver detalhe Fig. 4), isto equivale a dizer que  $i_{ab} \approx 0$ . Neste trecho a corrente CATÓDICA é quase nula. Deve - se notar que um preciso quadro cinético de qualquer processo deve estar de acordo com uma equação termodinâmica. Para uma reação em eletrodo o equilíbrio é caracterizado pela equação de Nernst. No caso geral deve ser obedecida a relação





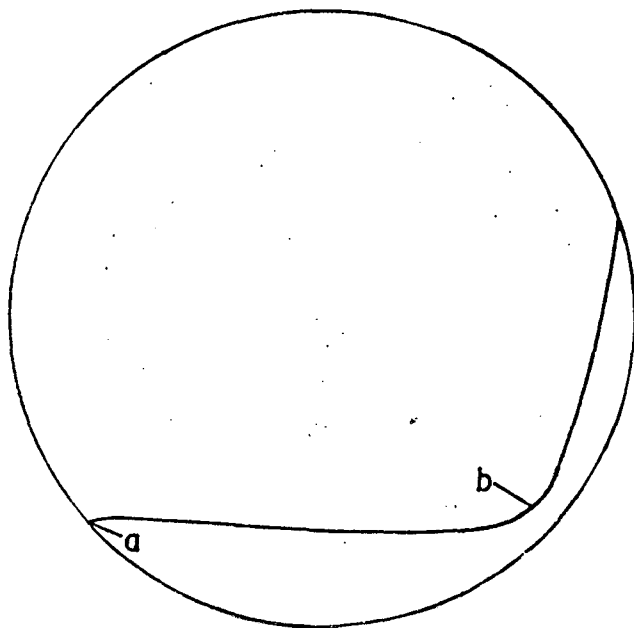


Figura 4 . Neste trecho do voltamograma a corrente catódica é quase nula e a concentração do oxidante é muito maior que a concentração do redutor .

Para o caso particular que se analisa, o oxidante é o  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  e o redutor é o  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  .

A partir de **b** o oxidante vai se reduzindo pela diminuição gradativa do potencial . Há um aumento da taxa  $(\frac{\partial C}{\partial x})_{x=0}$  .

Em **d** a corrente atinge seu valor máximo . Há um pico de corrente . A este pico se chama genericamente de  $i_{pc}$  : CORRENTE DE PICO CATÓDICO . Figura 5 .

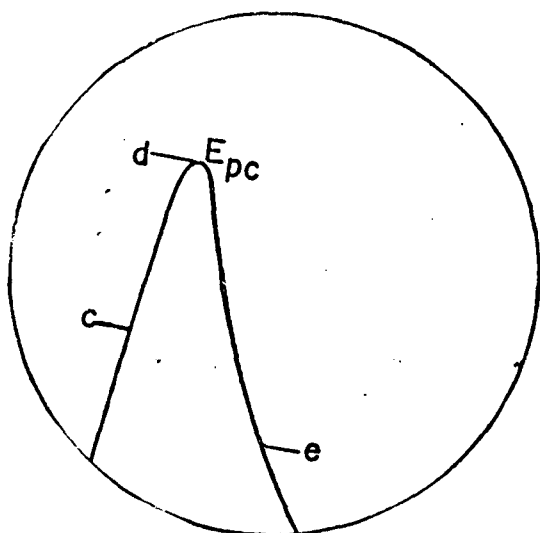


Figura 5 . Em **c** a concentração do oxidante deve , ser igual a concentração do redutor . Para este ponto  $E = E^{\circ}$

Para a medida de  $i_{pc}$  conta-se a distância a partir da linha de base e se multiplica esta distância pelo GANHO e pela SENSIBILIDADE, que são características eletrônicas do aparelho. Tanto o GANHO, (G), quanto a SENSIBILIDADE, (S), são fornecidos pelo aparelho de acordo com ajuste prévio efetuado pelo operador, isto é .

$$i_{pc} = I.G.S. \quad (6)$$

onde

I = distância até a linha de base (cm)

G = Ganho (mA/Volt)

S = Sensibilidade (mV/cm)

Em  $c$  atinge-se a situação em que  $E = E^0$ . Para este ponto deve ter de acordo com (1)

$$\frac{Fe^{III} (CN)_6^{3-}}{Fe^{II} (CN)_6^{4-}} = 1$$

O valor de  $E = E_{pc}$  é denominado de PICO DE POTENCIAL CATÓDICO, é calculado medindo-se a distância horizontal contada a partir de  $d$  até a ordenada que passa em 0 (zero) volt.

A partir de  $d$  e no sentido de  $d$  para  $f$ , ver a figura 6. A corrente descreve mas ainda é uma corrente de redução. Devido a redução de  $Fe^{III} (CN)_6^{3-}$  em  $Fe^{II} (CN)_6^{4-}$  as imediações do eletrodo apresenta agora baixa concentração do oxidante. Em -0,15 Volt a direção da varredura é trocada mas ainda o potencial é suficientemente negativo para reduzir o  $Fe^{III} (CN)_6^{3-}$  mesmo que o sentido da varredura seja o dos potenciais crescentes. Quando o potencial do eletrodo se torna mais elevado e tal que se-

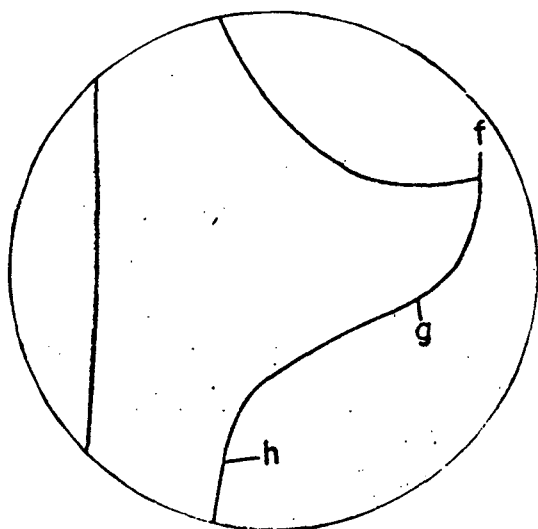
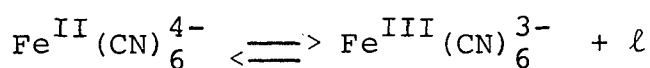


Figura 6 - De **d** para **f** a corrente decresce mas ainda é uma corrente de redução.

ja fortemente oxidante o  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  que havia se acumulado nas adjacências do eletrodo pode ser oxidado. Tem lugar então a reação de oxidação



Esta reação dá origem à corrente anódica de **i** para **k**, (Figura 7). A corrente anódica aumenta rapidamente até que a concentração de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  seja diminuída originando o pico **j**.

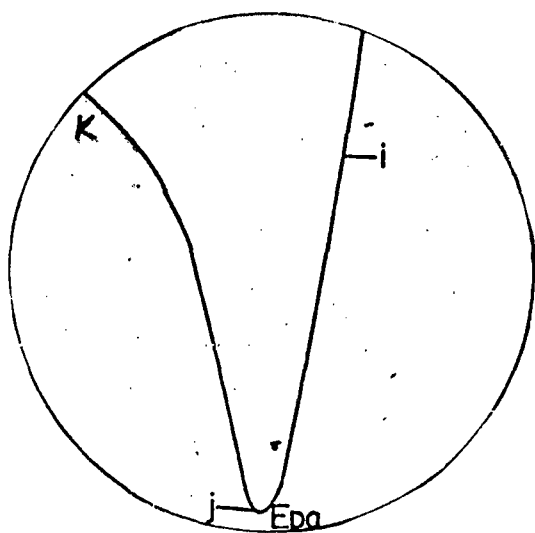


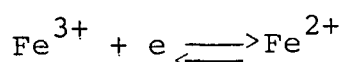
Figura 7 - **j** é o pico de potencial anódico. A concentração do redutor diminui nas imediações do eletrodo.

Este é o pico de potencial anódico  $E_{pa}$ . Tal qual  $E_{pc}$  este pico é determinado, na prática, contando a distância em cm, desde o pico  $j$  até o eixo das ordenadas. A linha de base anódica é a reta suporte que contém o ponto  $g$ . A distância medida desde  $j$  até a linha de base é a medida de  $i_{pa}$  e é chamada de corrente de pico anódico. Estas medidas são essenciais para a determinação das características de um voltamograma. A observação que se faz é que estas medidas, como era de se esperar, apresentam erros e há sistemas que apresentam voltamogramas muito mais complexos.

Um acoplamento eletroquimicamente reversível é o acoplamento redox no qual ambas as espécies presentes trocam rapidamente elétrons com o eletrodo de trabalho. O potencial formal de redução  $E^{O'}$  para o par é a média aritmética

$$E^{O'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (7)$$

Há que se distinguir o potencial formal de redução  $E^{O'}$  do potencial  $E^O$ . Usualmente torna-se inconveniente operar com atividades na avaliação dos potenciais de meia cela porque os coeficientes de atividade quase sempre não são conhecidos. Para evitar esta dificuldade define-se o potencial formal  $E^{O'}$ . Esta grandeza é o potencial de meia cela medido em relação ao eletrodo normal de Hidrogênio, NHE, quando a relação entre as concentrações do oxidante e redutor é unitária e quando está presente no meio outras substância com concentrações definidas. O potencial formal  $E^{O'}$  incorpora em sua definição o potencial padrão e os coeficientes de atividade  $i$ . Considere por exemplo, o sistema



para o qual se aplica a equação de Nernst na forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} |\text{Fe}^{3+}|}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} |\text{Fe}^{2+}|} \quad (8)$$

fazendo

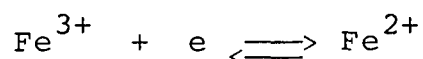
$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9)$$

a equação (8) se torna igual a

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} \quad (10)$$

em que  $E^{0'}$  é o potencial formal definido na equação (7).

Deve-se ter em conta que a força iônica afeta os coeficientes de atividade e em assim sendo  $E^{0'}$  varia de solução para solução, ou seja, conforme o meio. Devido a este fato se encontra na literatura valores listados de  $E^{0'}$  para diferentes eletrólitos e concentrações. Na verdade  $E^{0'}$  contém também, muitas vezes, fatores relacionados com a complexidade do sistema em estudo. Isto acontece, por exemplo, com o  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  em HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nestes meios ambas as espécies são complexadas e então a equação química



não descreve com precisão o potencial de meia cela. Em tal caso usa-se  $E^{0'}$  para uma descrição mais completa do equilíbrio.  $E^{0'}$  conterá os termos que envolvem as constantes de equilíbrio e concentrações de algumas espécies envolvidas no equilí

brío.

O número de elétrons transferidos em uma reação em eletrodo para um par reversível pode ser determinado pela separação entre os picos de potenciais. Tem-se que

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (11)$$

$$= 0,059/n \quad \text{e ainda}$$

$$\frac{0,059}{n} = \frac{RT}{nF} \ln 10 \quad (12)$$

Operando numericamente a 298 K se encontra:

$$\frac{0,059}{n} = \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96488} \cdot 2,3026\dots$$

onde  $n$ ,  $R$ ,  $F$  e  $T$  já foram definidos anteriormente. Desta maneira a redução do  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  para  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  deve apresentar uma separação de pico igual a 0,059 Volt quando se opera a 298 K. Esta separação de pico aumenta quando o par redox apresenta irreversibilidade, ou seja no caso em que a transferência do elétron para o eletrodo seja muito lenta. A separação de pico igual a 0,059 volt/elétron deve existir para o caso de comportamento ideal.

A equação de Randles-Sevcik fornece o pico de corrente  $i_p$ . Esta equação pode ser escrita como

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (13)$$

sendo

$i_p$  = pico de corrente em Ampere

$n$  = número de elétrons transferidos

$A$  = área do eletrodo em  $\text{cm}^2$

$D$  = Coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$

$v$  = velocidade de varredura em  $\text{volt/s}$

$C$  = concentração em  $\text{mol/cm}^3$

De acordo com esta equação  $i_p$  aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura e é proporcional à concentração. Para um par reversível os picos catódico e anódico deveriam ser iguais, ou seja

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (14)$$

A relação (14) pode, entretanto, ser significativamente influenciada por reações em eletrodo. Para reações quase reversíveis em eletrodos a relação  $i_{pa} \approx i_{pc}$  descreve em condições adequadas<sup>3</sup> uma função definida por

$$\Psi = \frac{k^0 \cdot (D_O/D_R)^{\alpha/2}}{[D_O \cdot \pi \cdot v \cdot (nF/RT)]^{1/2}} \quad (15)$$

Desde que  $\Psi$  seja uma função tabelada para diferentes valores de  $\Delta E_p$  pode-se escrever a (15) explícita em relação a  $k^0$  e nestas condições tem-se que

$$k^0 = \Psi [D_O \cdot \pi \cdot v \cdot (nF/RT)]^{1/2} \cdot \left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{\alpha/2} \quad (16)$$

e esta equação se torna bastante útil para calcular  $k^0$  em reações quase reversíveis em eletrodo desde que se conheça  $\Delta E_p$ .

Nesta equação tem-se :

$\Psi$  = parâmetro cinético (tabelado, adimensional)

$D_O$  = coeficiente de difusão para a espécie oxidante em  $\text{cm}^2/\text{s}$

$D_R$  = coeficiente de difusão para a espécie redutora em  $\text{cm}^2/\text{s}$

$v$  = velocidade de varredura em Volt/s

$\alpha$  = coeficiente de transferência

F, R e T tem suas conotações usuais . A constante  $k^0$  obtida ao usar estas unidades de medida será dada em  $\text{cm}/\text{s}$  . A tabela I apresenta alguns valores para o parâmetro  $\psi^2$  .



Tabela I - Separação de pico de potencial em função do parâmetro cinético  $\Psi$  para Voltametria Cíclica.<sup>2</sup>

$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$	$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
59	19,00	95	0,653
61	11,50	100	0,568
62	8,40	105	0,496
63	6,45	110	0,441
64	5,10	115	0,394
65	4,30	120	0,356
66	3,63	125	0,323
67	3,16	130	0,295
68	2,81	135	0,269
69	2,51	140	0,248
70	2,26	145	0,229
75	1,51	150	0,212
80	1,14	160	0,185
85	0,92	170	0,162
90	0,77		

## 1,2, - VELOCIDADE DE REAÇÃO

### 1.2.1. - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um das conceituações mais importante da Química é o conceito de velocidade de reação. A velocidade de uma reação química, geralmente, é definida em termos das modificações das concentrações dos reagentes ou produtos em relação ao tempo de reação. Uma formulação mais ampla e microscópica é feita considerando-se a dinâmica quântica, neste caso, avalia-se a velocidade de transição entre estados de Zero Ordem para o elemento de matriz e se considera a Regra do Ouro que estipula o seguinte:

"A velocidade de transição entre dois estados é proporcional ao quadrado do elemento matricial correspondente a uma perturbação de primeira ordem acoplada a estados de ordem Zero" 5,6,7.

A expressão matemática para a Regra de Ouro tem a forma

$$\text{velocidade (s}^{-1}\text{)} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \rho \langle H' \rangle^2}{h} \quad (17)$$

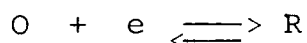
onde  $\rho$  corresponde à "densidade" ou número de estado finais capazes de se acoplar ao estado inicial e  $\langle H' \rangle$  representa o elemento matricial<sup>7</sup>.

A velocidade de transição entre dois estados se relaciona com a grandeza das forças que modificam as posições (ou movimentos) das partículas. A constante de velocidade observada pode ser entendida genericamente como

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{max}} \cdot f_e \cdot f_v \cdot f_s \quad \text{em que} \quad (18)$$

- $k_{\max}$  = constante para velocidade inicial  
 $f_e$  = fator limitante devido às modificações na configuração eletrônica  
 $f_v$  = fator limitante devido às modificações na configuração nuclear  
 $f_s$  = fator limitante devido às modificações na configuração de spin.

O presente trabalho trata de reações de transferência de elétrons em eletrodos. Supõem-se como ponto de partida que se cumpra a reação



em que O é uma espécie complexa oxidante e R, uma espécie complexa reduzida.

Allen J. Bard e col.<sup>9</sup> apresentam a possibilidade de se estudar o comportamento eletroquímico do par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em solução aquosa com dextrose bem como o comportamento eletroquímico do par  $\text{Fc}^{0/+}$  (Fc = ferroceno) em sulfóxido de dimetila ( $\text{Me}_2\text{SO}$ ) com sacarose. Salienta-se que embora o efeito do solvente sobre a velocidade de transferência eletrônica seja considerado em inúmeros trabalhos, não é muito comum encontrar publicações que tratam do efeito da viscosidade do solvente em reações de transferência eletrônica homogênea ou heterogênea. O que se sabe é que há relação entre o coeficiente de difusão e a constante de velocidade observada. A modificação da viscosidade altera os valores do coeficiente de difusão da solução e por conseguinte, deve-se obter distintos valores para  $k_{\text{obs}}^0$  tal qual se pode verificar nas Tabelas III e VI.

A transferência de carga em um solvente polar é sempre

acompanhada de uma variação da orientação dos dipolos nas camadas de solvatação das partículas reagentes, ou seja, há uma variação da polarização do solvente chamada de reorganização do solvente. Em muitos casos, a dinâmica desta reorganização determina a velocidade da transferência de carga<sup>13,14</sup>. Suponha-se, por exemplo, que os níveis de energia em um íon B seja  $\epsilon_B$  e que em um íon A seja  $\epsilon_A$ . A transferência de carga do íon A para o íon B acarreta uma variação de energia,  $\epsilon_B - \epsilon_A$ , a qual deve ser compensada para satisfazer a lei da conservação de energia. Quando a reação se processa na fase gasosa pode-se admitir que esta energia seja compensada pela variação da energia entre choques de partículas. Se a reação, entretanto, se processa num líquido polar, há que se admitir no mínimo, uma interação do tipo íon-dipolo. Há que se admitir também que os níveis de energia dos elétrons depende da interação com os núcleos aos quais eles pertencem. Estas interações originam uma polarização do solvente e é de se esperar que haja flutuações espaciais correspondente da energia. Há uma determinada configuração dos dipolos do solvente que torna igual os níveis de energia dos íons A e B. Nesta configuração de equilíbrio há uma real probabilidade de transferência do elétron desde que este esteja a uma distância  $r$ , citada por alguns autores como inferior a  $10 \text{ \AA}$ . A probabilidade diminui com o aumento de  $r$ <sup>15</sup>.

Nas considerações feitas acima está contido o princípio de Franck-Condon o qual afirma que o movimento do elétron é muito maior que o movimento nuclear. A transferência do elétron é mais provável quando a estrutura do estado ini-

cial é semelhante à estrutura do estado final .

### 1.2.2. - ADIABATICIDADE E NÃO ADIABATICIDADE

Atualmente há um enorme esforço em estabelecer teorias que permitam um cálculo exato para a previsão da constante de velocidade de transferência de elétrons. O que se deseja é encontrar o sistema de equações que permita obter.

$$k_{\text{cal}} = k_{\text{obs}} \quad (19)$$

Nesta equação  $k_{\text{cal}}$  é uma constante de velocidade calculada e  $k_{\text{obs}}$  é uma constante de velocidade observada. Para alcançar tal objetivo é necessário um conhecimento permenorizado da estrutura dos reagentes e solventes. E por demais óbvio que tal objetivo se relaciona com o desenvolvimento da própria Química, sobretudo, da Química Quântica para as interações íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo, etc.

Um marco fronteiroço para a cinética das reações que envolvem a transferência de elétron foi a teoria de Marcus<sup>17</sup>. Esta teoria foi construída, tendo como base o conceito de superfície de energia potencial. Estas superfícies são obtidas graficando-se em um dos eixos cartezianos a energia potencial e nos N-1 eixos restantes o número de variáveis independentes necessárias para definir a energia potencial dos reagentes e produtos. As Figuras 9, 10 e 11 representam uma tal superfície para o caso constituído por um sistema linear F-H-H em que F e H são núcles de fluor e Hidrogênio respectivamente . A figura 8 é uma representação bidimensionak para as curvas de energia potencial da molécula de  $M_2$  em diferentes estados rotacionais<sup>16</sup>.

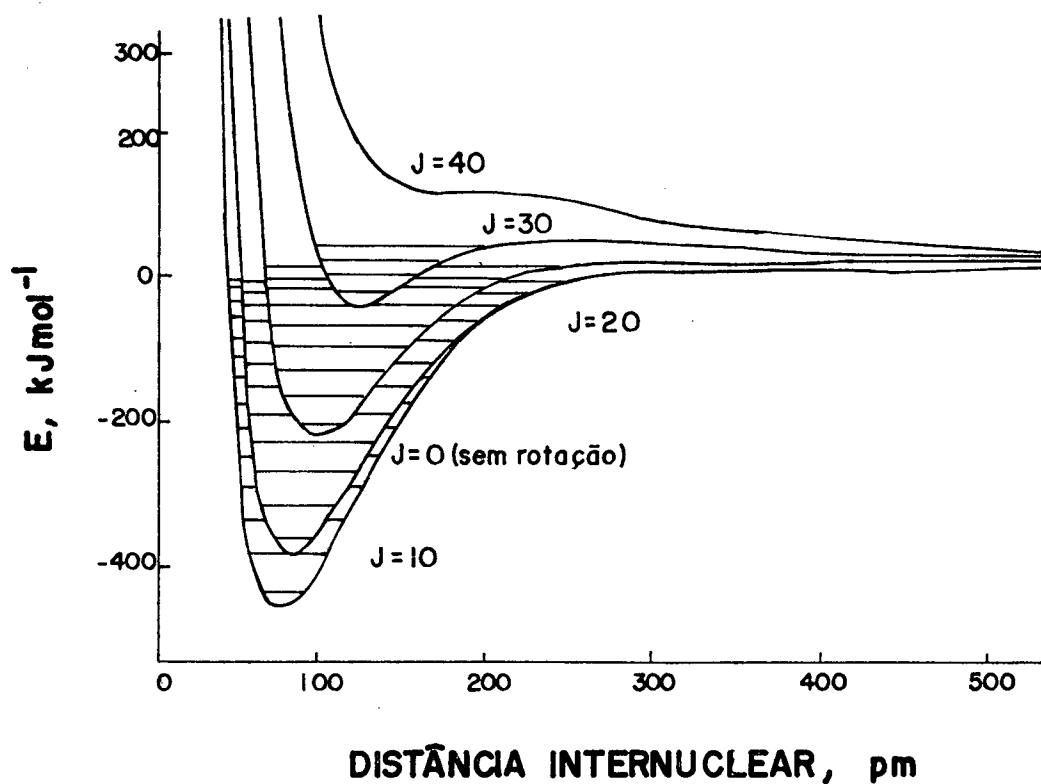


Figura 08 - Um exemplo para a energia potencial em função da configuração nuclear. Neste caso a configuração nuclear é a distância entre o núcleo de dois átomos de Hidrogênio .<sup>16</sup>

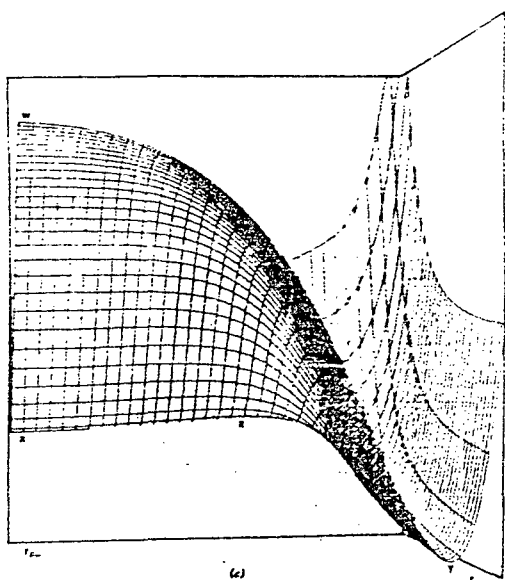


Figura 9

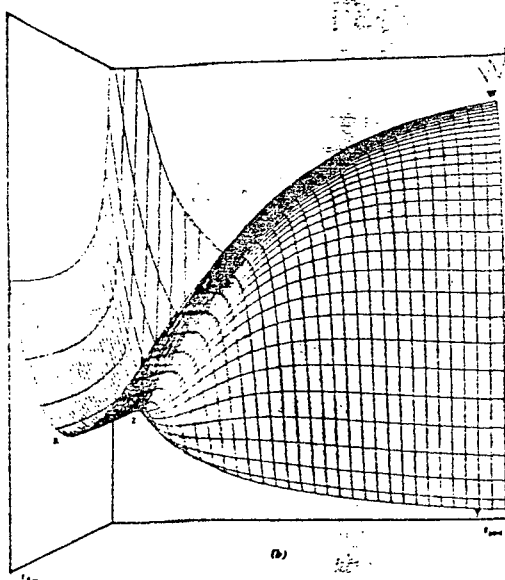


Figura 10

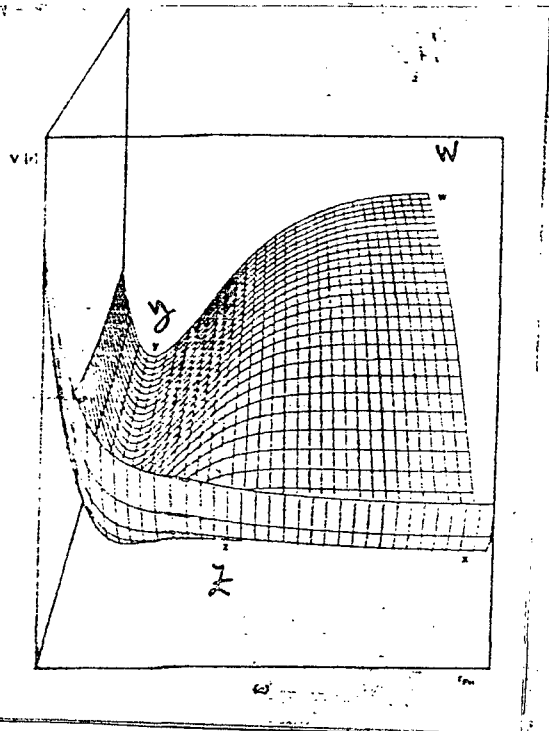


Figura 11

Representação por computação estereográfica das curvas de energia potencial<sup>16</sup>. Notar que os valores representam valores mínimos para a energia potencial.

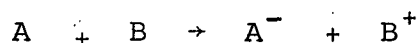
Estas curvas nos mostram que há uma situação em que a energia potencial é mínima . A figura 12 representa o perfil das superfícies de energia potencial dos reagentes, curva R, e dos produtos, curva p<sup>17</sup>. As linhas pontilhadas são considera - das para o caso em que há interação entre os orbitais eletrôni cos das superfícies em relação . Nas abscissas marca-se a con- figuração nuclear, entendendo-se por configuração nuclear a va riável ou conjunto de variáveis, tais como, comprimento de li gação, distâncias internucleares, orientação e posição das mo léculas dos reagentes, etc., que definem a energia potencial do sistema . A figura 12 se refere a um perfil de superfície e em assim sendo observa-se que este perfil é representado por u ma linha. Uma observação atenta das superfícies de energia po- tencial da Figura 9 e seguintes 10 e 11, nos mostra que tal su perfície apresenta um vale no qual a energia potencial do sis- tema é mínima . A figura 12 é constituída de tal maneira que são graficados os valores para a energia potencial como função da configuração nuclear tanto para reagentes quanto para produ tos<sup>17</sup> .

Algumas considerações podem ser feitas em relação ao ponto representativo da intersecção das duas linhas na Figura 12. Nesta intersecção a energia potencial de reagentes e produ tos são iguais como decorrência da mesma configuração nuclear para R e P . A transferência do elétron de R para P irá de pen der da velocidade com a qual o elétron atravessa esta região . Quando a velocidade do elétron é muito grande em comparação com o movimento nuclear há pouco tempo para uma mudança de con figuração que acomode o elétron . Neste caso a probabilidade



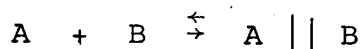
de transferência de elétron é pequena. É necessária portanto que haja uma reorganização nuclear antes que o eletron seja transferido .

A figura 13 foi construída a partir das considerações até aqui descritas. Nesta figura pretende-se mostrar as modificações nucleares ocorridas quando numa reação química genérica:



o elétron seja transferido de B para A . A superfície de energia potencial para a reação geralmente é obtida a partir da resolução da equação de Schrodinger. Adota-se a aproximação de Born-Oppenheimer que consiste em considerar os movimentos nucleares nas vibrações lentos o suficiente para não perturbarem os estados eletrônicos das moléculas ou íons . Nesta figura as funções de onda são representadas por  $\Psi_i$  e  $\Psi_f$  para o estado inicial e final, respectivamente. Representa-se as moléculas de solvente através de pequenas elipses no interior das quais se coloca um vetor simbolizando o momento de dipolo resultante. Procurou-se, em cada passo da reação representar a posição destes vetores em relação à molécula do solvente. Imagina-se também que a reação seja de esfera externa e se cumpra as seguintes etapas :

- 1) Formação do complexo precursor



O símbolo  $\parallel$  significa que não há quebra ou formação de ligações .

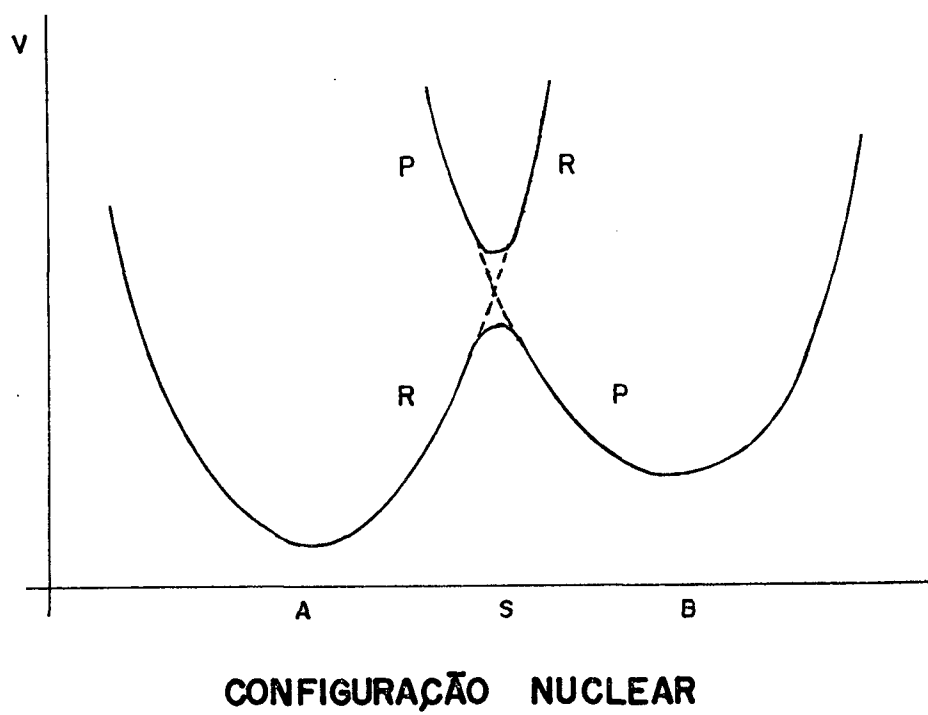
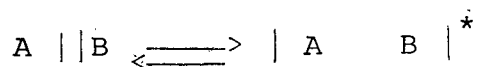


Figura 12 - Um hipotético perfil de superfície de energia potencial para reagentes e produtos.

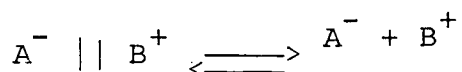
2) Formação do complexo ativado



3) Transferência do elétron



4) Dissociação do complexo sucessor



Supõem-se igualmente que nas etapas que precedem a transferência eletrônica haja uma reorganização do solvente. Esta reorganização é entendida em termos de movimentos de translação das moléculas. As etapas posteriores da transferência eletrônica corresponde uma relaxação de acomodação. Como já se afirmou anteriormente, especial atenção é dada à região de intersecção. Esta região correspondente ao estado de transição, pode ser atingida por flutuações adequadas das coordenadas nucleares dos reagentes. O comportamento do sistema nesta região é descrito por várias aproximações e a abordagem que fornece os melhores resultados é a teoria da perturbação de primeira ordem dependente do tempo. A equação (20) é devida a Landau<sup>28</sup> e Zener<sup>29</sup>. Nesta equação,  $p$  representa a probabilidade dos reagentes serem convertidos em produtos

$$p = 1 - \exp - \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot H_{if}^2}{h \cdot v \cdot (s_i - s_f)} \quad (20)$$

onde  $s_i$  e  $s_f$  = inclinações das superfícies de ordem zero na intersecção.

$v$  = velocidade com que o ponto representativo do sistema se move através da região de intersecção.

$h$  = constante de Planck.

$H_{if}$  = matriz de acoplamento entre a superfície inicial e a superfície final.

A matriz de acoplamento  $H_{if}$  representa a energia potencial de interação entre os estados inicial e final do sistema. Esta energia é pequena quando a separação entre os reagentes for grande, quando a transferência eletrônica for acompanhada de mudança na multiplicidade de spin ou quando os orbitais envolvidos no processo não tiverem simetria adequada<sup>26,27</sup>.

Ainda com respeito ao comportamento em relação à região de intersecção pode-se distinguir duas classes de reações:

a) Reações adiabáticas.

Nestas reações a probabilidade definida pela equação (20) é unitária

b) Reações não adiabáticas.

Nestas reações a probabilidade é sempre menor que a unidade e parte do sistema pula para a superfície superior de energia potencial ao passar pela região de intersecção.

## 1.3 - SOLVENTES

### 1.3.1 - Considerações Gerais

É fato por demais conhecido que o solvente desempenha um papel muito importante no mecanismo das reações de transferência de elétrons. Far-se-á a seguir, algumas considerações que interessam muito de perto ao trabalho que se pretende aqui apresentar.

S. Efrima & M. Bichon<sup>20</sup> consideram que o componente mais importante de qualquer teoria no processo de transferência eletrônica é o modelo que se faz para a interação do solvente com o sistema de troca eletrônica. Salientam estes autores que é tarefa muito difícil estabelecer esta interação. Efrima & Bichon descrevem a reação de transferência de elétron em um solvente polar através de um modelo semi-clássico. Este modelo envolve o elétron em interação com o doador ou receptor e é tratado através de uma descrição quântica plena. Neste modelo a interação com o solvente é descrita através de um parâmetro dependente do tempo. O Hamiltoniano para este modelo é escrito da maneira como se segue:

$$H = T_e + V_i(r) + V_f(r) + U_{(si)}(r) + \Delta U_s |r, \omega(t)| \quad (21)$$

onde  $T_e$  é um operador de energia cinética eletrônica,  $V_i(r)$  e  $V_f(r)$  são potenciais de interação do elétron (coordenada  $r$ ) com o doador e receptor respectivamente.  $\psi_{si}(r)$  é a interação do elétron com a configuração inicial média de equilíbrio do solvente, estado de equilíbrio para a situação onde o elétron está no doador.

A contribuição importante de S. Efrima e M. Bichon para este trabalho pode ser resumida a partir da discussão que se encontra na referência <sup>20</sup>. Assim, os autores:

a) Suspeitam que os detalhes a respeito da dinâmica do solvente podem ser importantes somente na região compreendida entre os limites adiabático e não adiabático.

b) Introduzem um termo  $\tau_s$  que relaciona com o tempo de relaxação do solvente.

A Figura 13 esquematiza as variações nucleares que precedem e sucedem uma transferência eletrônica <sup>18</sup>. A reorganização e relaxação nuclear é entendida em termos:

a) Das variações no comprimento de ligação na situação de equilíbrio e:

b) Das variações da polarização atômica das moléculas do solvente.

Na Figura 13 a afirmação a é representada pelo raio d diferente das moléculas reagentes e a situação b é representada pelas formas elípticas do solvente. Deve-se igualmente salientar que a modificação de configuração para as moléculas do solvente é lenta quando comparada às rápidas variações na polarização eletrônica a qual é representada na Figura 13 pelas setas representativas dos momentos e colocadas nas elipses. A Figura 13 é entendida como se fosse um "instantâneo" para um dado momento do sistema ou, usando outras palavras, a Figura 13 representa uma das inúmeras possíveis configurações estatísticas do sistema. Representa uma transferência eletrônica em que o elétron está localizado em um doador e passa para um dado receptor localizado. Um tal modelo direciona o tipo de tratamento matemático a ser utilizado. D. F. Calef e P. G.

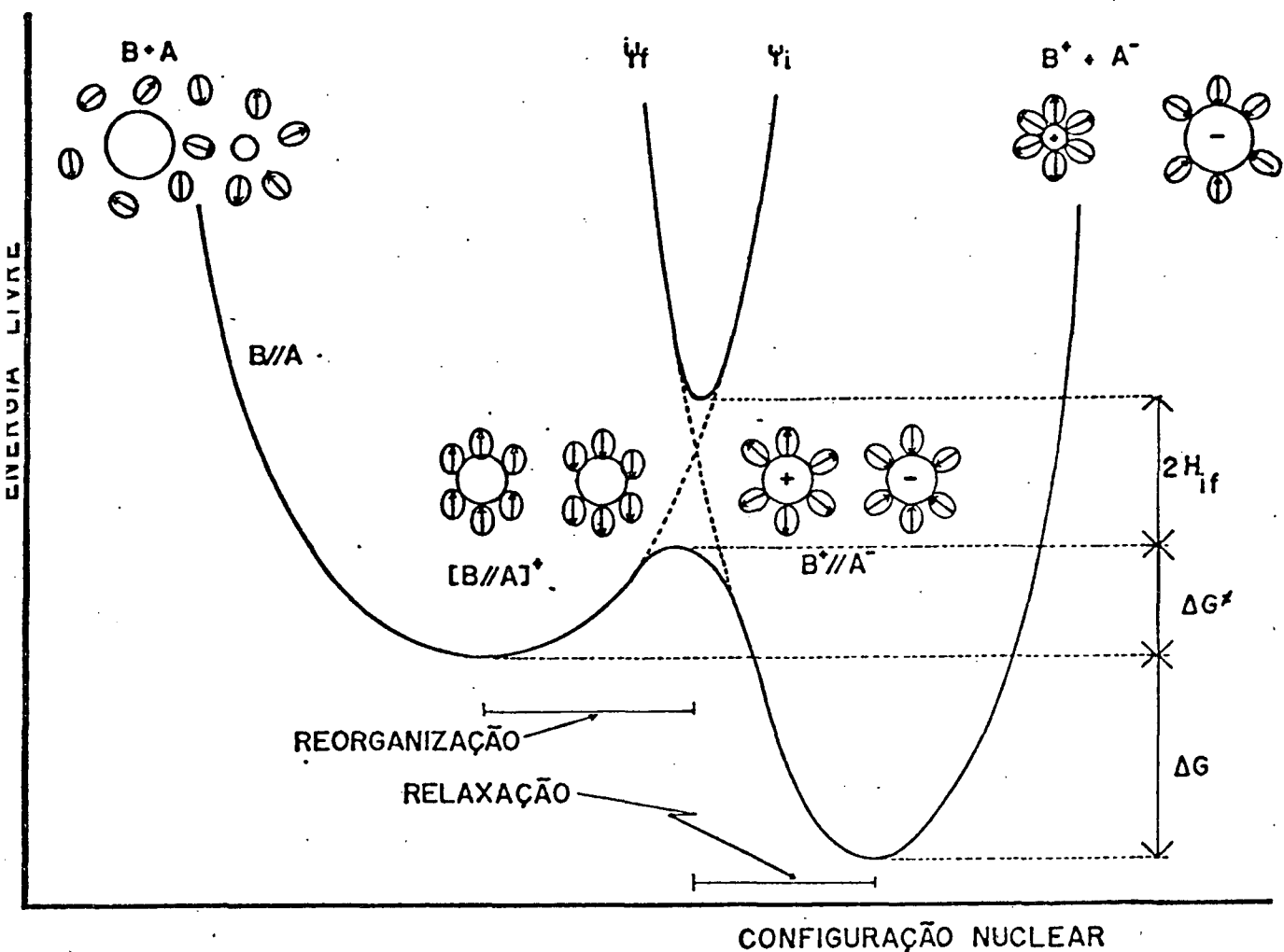


Figura 13 - Um esboço esquemático construído a partir de informações das refs. 10,17,63 para a energia livre de ativação de esfera externa em função de um configuração nuclear de reagentes e produtos num processo de transferência de elétrons. As pequenas elipses representam moléculas do solvente. As setas nas elipses representam momentos de dipolo.

Wolynes <sup>13</sup> descrevem esta situação valendo-se de um modelo clássico para o solvente. Estes autores consideram que a representação Fig. 13 se refere à uma reação complexa definida como uma interação entre os reagentes e moléculas do solvente fortemente ligadas. Como solvente fortemente ligado, os autores D. F. Calef e P. G. Wolynes incluem não só as moléculas do solvente fortemente polarizadas em torno das espécies carregadas eletricamente como também as moléculas que podem funcionar como ligantes.

Na descrição feita acima a interação entre o complexo reagente e o solvente polar é vista como uma interação do tipo carga-dipolo. D. F. Calef e P. G. Wolynes introduzem uma proposição lógica bastante provocativa em termos quânticos. Os autores afirmam que se não pode localizar a carga, então, não é possível ou útil falar de reação de transferência de carga. Neste sentido discutem a transferência do elétron na forma de "aproximação de dois estados". O Hamiltoniano proposto pelos autores é:

$$H = H_0 + V_{\text{sol}}(r) \quad (22)$$

em que  $V_{\text{sol}}(r)$  é a interação com o solvente (modelo clássico) e  $H_0$  é o Hamiltoniano para a reação na ausência do solvente.

G. Van der Zwan e J. T. Hynes <sup>12,58</sup> enfocam a influência do solvente polar sobre as reações químicas considerando dois aspectos. O primeiro, é um efeito estático - solvatação dos reagentes, produtos e estado de transição devido à forte interação eletrostática com o solvente. O segundo aspecto, é um efeito dinâmico. A consideração que estes últimos autores



fazem pode ser assim sumarizada : se cargas são deslocada em u ma reação , então , os dipolos do solvente podem reagir a este deslocamento em duas situações extremas. No primeiro extremo o movimento das cargas é muitíssimo maior que o movimento dos di polos do solvente e neste caso os dipolos se parecem como se fossem "congelados" (inertes) durante a reação. No outro extremo, as cargas são deslocadas tão lentamente que os dipolos do solvente tem tempo para envolver a carga determinando um equilíbrio de solvatação para cada passo do processo.

Weaver e col.<sup>21</sup> em recente publicação e a partir de estudos experimentais realizados valendo-se de treze solventes bem caracterizados se propõem a determinar teoricamente a constanante de velocidade e tornar possível a comparação em um e outro caso. Utilizam a técnica do eletrodo de mercúrio gotejante e os complexos selecionados para estudo são metallocenos como o  $C_{p2}Co^{+/0}$  ( $C_p$  = ciclopentadienil) e  $(COT)Fe(CO)_3^{0/-}$  ( $COT = n^4$  - ciclooctatetreno) . Tais complexos são escolhidos em virtude de apresentarem uma baixa barreira para a energia de ativação de esfera interna , isto é, pequena variação no comprimento de ligação metal-ligantes , geralmente uma disposição. Para a comparação entre a constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) em um dado solvente e a constante de velocidade calculada ( $k_{cal}$ ) adota-se para  $k_{cal}$  o tratamento do modelo do dielétrico contínuo . Weaver e col.<sup>21</sup> salientam que embora as previsões teóricas funcionem razoavelmente bem para a maioria dos solventes, incluindo-se entre estes as amidas e nitrolas, o mesmo não se pode dizer para as reações com etanol, etanol e 1.propanol. Os valores encontrados para as constantes de velo-

cidade observada neste último caso são cerca de 50 vezes maiores do que os valores previstos .

O ponto de partida para comparar a constante de velocidade para uma relação de troca eletrônica em um dado solvente é uma equação do tipo<sup>30</sup> .

$$K_{cal} = k_p k_{el} \nu_n \exp\left| -(\Delta G_{os}^* + \Delta G_{is}^*) / RT \right| \quad (23)$$

em que

$k_p$  = Constante de equilíbrio para a formação do complexo precursor.

$k_{el}$  = Coeficiente de transmissão eletrônica.

$\nu_n$  = Fator de frequência nuclear .

$\Delta G_{os}^*$  = Barreira de energia livre de ativação de esfera externa referida ao solvente .

$\Delta G_{is}^*$  = Barreira de energia livre de ativação de esfera interna que se refere à uma distorção do comprimento de ligação dos reagentes

$R$  = Constante geral dos gases perfeitos.

$T$  = Temperatura absoluta .

Esta equação combina variáveis que se referem ao solvente com variáveis que se referem aos reagentes. Alguns autores preferem a equação anterior na forma

$$k_{cal} = A \exp\left| -(\Delta G_{os}^* + \Delta G_{is}^*) / RT \right| \quad (24)$$

em que o fator pré-exponencial A não fica definido .<sup>8,9,31</sup>

A barreira de esfera externa  $\Delta G_{os}^*$  para dados eletroquímicos é dada pela bem conhecida relação<sup>22</sup> .

$$\Delta G_{os}^* = \frac{\Delta e^2}{8} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{R_e} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{ot}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (25)$$

onde

- $e$  = Carga eletrônica  
 $a$  = Raio dos reagentes  
 $R_e$  = Representa a distância entre os eletrodos e os reagentes  
 $\epsilon_{ot}$  = Constante dielétrica ótica  
 $\epsilon_s$  = Constante dielétrica estática

Algumas considerações podem ser feitas em relação à equação anterior. Geralmente se considera  $R_e = \infty$ . Nestas condições a equação (25) pode ser reescrita na forma

$$\Delta G_{os}^* = \frac{\Delta e^2}{8a} \left( \frac{1}{\epsilon_{ot}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (26)$$

quando se usa o sistema C. G. S. es.

Nesta equação tem-se

$$\epsilon_{ot} = n_D^2 \quad (27)$$

sendo  $n_D$  índice de refração para o solvente, que como se sabe varia com a temperatura e com o comprimento de onda. Bard<sup>8</sup> salienta que esta relação é válida para líquidos não absorventes conforme citação 17 e 18 em 8. Para a maioria dos solventes o valor de  $\epsilon_s$  é tabelado não existindo, contudo, tabela de variação de  $\epsilon_s$  com a viscosidade da solução e com a frequência utilizada para a medição.

O termo  $K_p \kappa_{el}$  denominado por Weaver e col.<sup>35</sup> de distância de tunelamento eletrônico efetivo é um termo quântico que se refere ao fenômeno de penetração de barreira. O valor geral

mente aceito para este termo pré-exponencial é

$$K_p \cdot \kappa_{el} \sim 0,6 \text{ Angstroms}$$

e nestas condições estes autores consideram que

$$v_n \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

para cada solvente utilizado, feitas as limitações constantes na referência citada, sobretudo, considerando que  $v_n = v_{os}$  para o caso em que  $\Delta G_{is}^* \leq 1 \text{ Kcal/mol}$ . A equação para o fator de frequência de esfera externa,  $v_{os}$ , referente ao solvente é considerada pelos autores citados como

$$v_{os} = \frac{1}{\tau_L} \left( \frac{\Delta G_{os}^*}{4\pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (28)$$

sendo

$\tau_L$  = Tempo de relaxação longitudinal do solvente e

$k_B$  = Constante de Boltzmann.

Os outros termos tem seu significado usual sendo que o tempo de relaxação longitudinal é também conhecido como "constante de carga"<sup>19</sup>. A equação utilizada por Weaver e col. para  $\tau_L$  é obtida a partir do tempo de relaxação de Debye,  $\tau_D$ , e é escrita como se segue<sup>64</sup>:

$$\tau_L = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_D \quad (29)$$

onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica em alta frequência. O valor aceito para a água a 25°C é 4,3<sup>32</sup>. Na equação 29,  $\tau_D$  é o tempo de relaxação de Debye o qual representa o intervalo de tem

po necessário para que as moléculas do solvente readquiram seu movimento aleatório uma vez cessada a ação do campo elétrico que as polarizava <sup>33</sup>.

Uma expressão modificada para a equação (29) é

$$\tau_L = \frac{(2\epsilon_\infty + 1)}{(2n^2 + 1)} \tau_D \quad (30)$$

onde  $n$  é o índice de refração <sup>4</sup>.

O tempo de relaxação de Debye é dado por:

$$\tau_D = \frac{4\pi r^3 \eta}{k_B T} \quad (31)$$

sendo

$r$  = raio de uma esfera molecular do solvente num meio viscoso.

$\eta$  = viscosidade do solvente <sup>8,11,32</sup>.

$T$  e  $k_B$  tem tem suas contações usuais.

Quando se considera a viscosidade da solução pode-se aplicar a equação de Stokes-Einstein para a determinação do coeficiente de difusão <sup>44</sup>

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad \text{em que} \quad (32)$$

$k_B$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura Kelvin

$r$  = raio hidrodinâmico das substâncias que se difundem

$\eta$  = viscosidade do solvente.

Aplica-se a (32) quando a difusão da substância é gran

de em relação às moléculas do solvente. A curva de D em função do inverso da viscosidade  $\eta$  deve ser uma reta com coeficiente angular<sup>8</sup>

$$\alpha = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r} \quad (33)$$

Esta relação permite igualmente, determinar o raio hidrodinâmico das espécies que se difundem.

A relação utilizada para determinar o fator de frequência nuclear  $\nu_n$  quando a contribuição de  $\Delta G_{is}^*$  é significativa possui a seguinte forma<sup>34</sup>:

$$\nu_n = \frac{(\nu_{os}^2 \cdot \Delta G_{os}^* + \nu_{is}^2 \cdot G_{is}^*)^{1/2}}{\Delta G_{os}^* + \Delta G_{is}^*} \quad (34)$$

Para a determinação de  $\Delta G_{is}^*$  usa-se<sup>36</sup> a equação

$$\Delta G_{is}^* = 0,5 \Sigma f_{is} |(\Delta a)/2|^2 \quad (35)$$

Nestas equações

$\nu_{os}$  = fator de frequência de esfera externa

$\nu_{is}$  = fator de frequência de esfera interna

$\Delta G_{os}^*$  = barreira de energia livre de ativação de esfera externa

$\Delta G_{is}^*$  = barreira de energia livre de ativação de esfera interna

e para a equação (35)

$\Delta a$  = variação no comprimento de ligação entre as formas reduzida e oxidada

$f_{is}$  = constante de força para a ligação

A equação (35) informa que o produto  $f_{is}(\Delta a)$  deve ser estendido a todas as ligações. O resultado para  $\Delta G_{is}^*$  é obtido quando se somam todas estas parcelas. A constante de força é dada pela relação <sup>35</sup>

$$f_{is} = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu_{is}^2 \cdot \mu \quad (36)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida da ligação em vibração. A maioria destes dados, principalmente  $\Delta a$ , são obtidos com grande precisão pela técnica de raios X (EXAFS - Extended X-ray absorption fine structure) e se encontram tabelados <sup>36</sup>.

## CAPÍTULO II

### 2.1. - PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

#### 2.1.1. - REAGENTES

A dextrose e sacarose utilizadas foram adquiridas da Riedel. As soluções foram preparadas através de agitação magnética mantendo-se a temperatura em torno de 40°C. Considerou-se adequada a solução quando se obteve a eliminação da turvação e a solução apresentava o aspecto cristalino de boa transparência. Cessada a agitação magnética termostatazava-se a solução. Para a preparação destas soluções usava-se água bidestilada levada a ebulição e com pH corrigida em torno de 7,0.

#### 2.1.2. - OUTROS REAGENTES E SOLVENTES

O sal complexo hexacianoferrato (III) de Potássio foi aquirido da Merck, o Cloreto de Potássio da Vetec. O ferroceno foi doado pelo Departamento de Química do Instituto für Anorganische I da Ruhr Universität Bochum - West Germany. O sulfóxido de dimetila da Carlo Erba, sendo este solvente submetido a secagem com peneira molecular de 3 Å e foi utilizado sem tratamento químico especial. Assim, a solução foi preparada pela simples dissolução do eletrólito, tetrametilamônio tetrafluoroborato, TMA<sup>+</sup>TFB<sup>-</sup>, da Aldrich bem como da dissolução do ferroceno.



## 2.2. - MEDIDAS FÍSICO QUÍMICAS - DETERMINAÇÕES

### 2.2.1. - MEDIDAS DE VISCOSIDADE

As viscosidade das soluções foram determinadas no Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica da COPEL Companhia Paranaense de Eletricidade, Curitiba, onde se utilizou colunas viscosimétricas Cannon Fenske da Schott Gerate GmbH. Para tais medidas obedeceu-se padrões da ABNT - MB 293 (Normas ASTM D-445, revista em 1970). Os dados foram devidamente convertidos para centipoise efetuando medidas de densidade através de um picnômetro.

### 2.2.2. - MEDIDAS ÓTICAS

As medidas dos índices de refração foram realizadas utilizando-se um refratômetro de ABBe - Aus Jena. Os resultados obtidos estão em excelente concordância com os dados da literatura.

### 2.2.3.- DETERMINAÇÃO DO FERRO

Embora em todas as soluções a massa de ferro contida nos reagentes tenha sido determinada numa balança analítica Metler, modelo AE 100, mesmo assim a concentração das soluções foi confirmada pela determinação do ferro contido nas amostras através de um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN MODELO 1347.

#### 2.2.4. - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA

A medida do índice de refração,  $n_D$ , permite pela aplicação da equação (27) a obtenção de  $\epsilon_{ot}$ .

Para a determinação de  $\epsilon_s$  relativos às diversas soluções aquosas de dextrose construiu-se o plote da fig. 14 com dados constantes em Bard e col.<sup>9</sup> Neste plote as ordenadas são  $\epsilon_s$  e as abscissas representam a concentração de dextrose em porcentagem em peso. Os valores de  $\epsilon_s$  que aparecem na tabela VII foram obtidos por interpolação.

O procedimento descrito no parágrafo anterior não foi possível para o caso em que o soluto fosse a sacarose e o solvente o sulfóxido de dimetila ( $Me_2SO$ ) pois as informações não estão disponíveis na literatura. Para este caso as determinações da constante dielétrica estática foram realizadas no Laboratório de Físico Química da CEPTEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica da ELETROBRAS no Rio de Janeiro. Utilizou-se um Precision Indutance Analyser Wod 3245 - WENNER KERR. Para estas determinações construiu-se uma célula de aço inox com capacidade de 20 ml de solução segundo norma ANSI/ASTM D150/78. A célula assim construída apresentou uma capacitância inicial de 75 pF a 2,0 Volt sob temperatura de  $24,8^\circ C$ . As medidas foram realizadas na frequência de 10 khz e 1,0 khz. Para 10 khz o sulfóxido de dimetila apresentou o valor de 48,55 para a constante dielétrica estática,  $\epsilon_s$ , conforme valor encontrado na literatura<sup>37</sup>. Na frequência de 1,0 khz o valor encontrado foi 55,09.

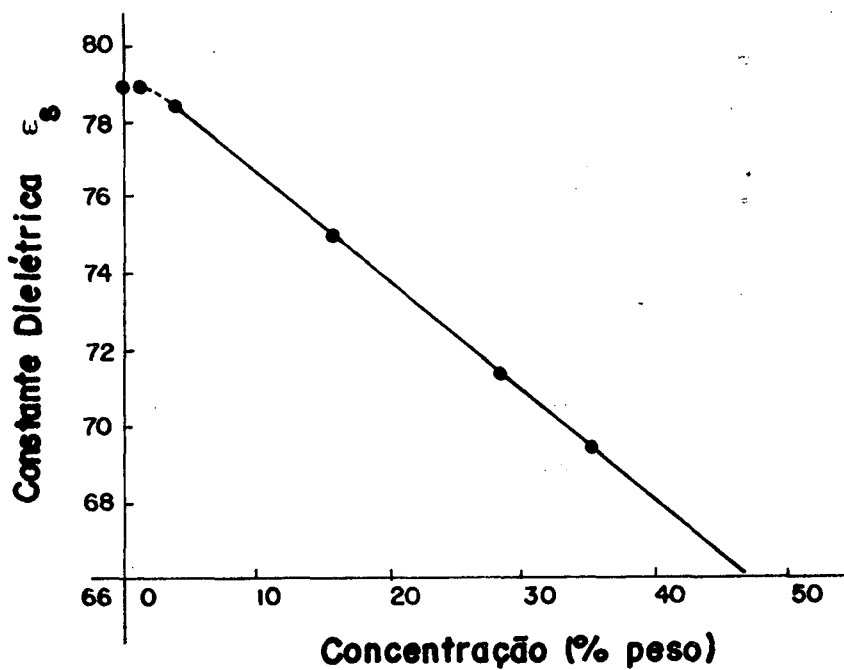


Figura 14 - Variação da constante dielétrica estática com a concentração de dextrose para o sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

### 2.2.5. - MEDIDAS DE pH

As medidas de pH foram realizadas em um medidor da Micronal, modelo B 375, de três casas decimais, calibrado na faixa 7,0 com solução tampão adquirido da Qeel.

## 2.3. - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

### 2.3.1.- SISTEMA ELETRÔNICO

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um voltâmetro cíclico da Bioanalytical System Inc, modelo CV-27 acoplado a um plotador X - Y da Houston Instruments, modelo Omnigraphic 100. Este voltâmetro cíclico permite velocidades de varredura variáveis na faixa compreendida entre 10 mV/s até 10 V/s. (Entretanto, devido às limitações impostas pelo sistema mecânico da registradora nunca se ultrapassou a marca de 1,5 V/s). A escala de ganho permitida não varia linearmente senão dentro da faixa de valores de 0,002 a 10 mA/V. Os limites, inferior e superior, do aparelho são 5 V e - 5 V. A registradora acoplada ao aparelho permite a obtenção de voltogramas em que os eixos X e Y podem apresentar por cm (ou pol) valores dentro da faixa de 1 a 2000 mV.

O aparelho permite ainda o controle do sentido inicial da varredura tornando-se possível, por exemplo, iniciar uma varredura no sentido dos potenciais decrescentes.

### 2.3.2. - CÉLULA ELETROLÍTICA E ELETRODOS

Objetivando tornar mínimo os indesejáveis efeitos da queda ôhmica interna foram testados vários recursos. O recurso que se mostrou eficiente foi a construção de um eletrodo saturado de calomelano cuja extremidade inferior termina em capilar e é colocada aproximadamente a 2 mm do eletrodo de trabalho o qual é um eletrodo de carvão. Adaptou-se ao eletrodo saturado de calomelano uma pera de sucção de tal maneira que o manuseio tornou-se mais prático e eficiente. A confiabilidade nos resultados obtidos com tal eletrodo, assim, construído, adveio quando se confrontou com os resultados para o potencial de meia onda de compostos bem conhecidos. A Figura 15 representa aproximadamente na escala 1: 1 o eletrodo e a célula eletrolítica utilizada.

Utilizou-se como eletrodo auxiliar um condutor de platina imerso na solução. A Tabela II se refere à eletrodos de trabalho e apresenta dados para diâmetros e áreas fornecidos pelo fabricante.

Tabela II - Diâmetro e área dos eletrodos de trabalho

Material	Diâmetro, mm	Área ( $10^2 \cdot \text{cm}^2$ )
Pasta Carvão	3,2	8,04
Prata	1,6	2,01
Carvão	3,2	8,04
Ouro	1,6	2,01

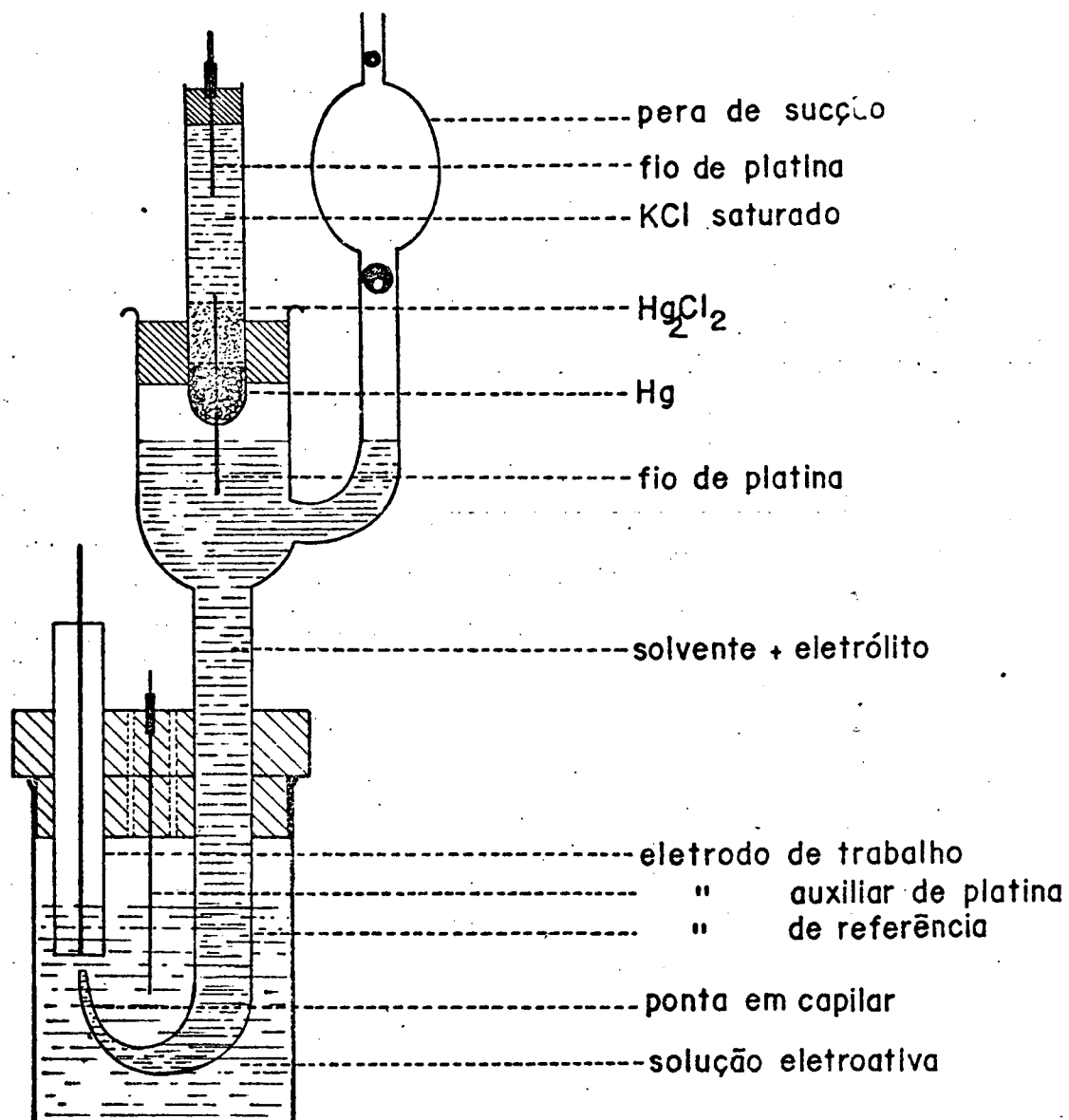


Figura 15 - Sistema constituído pelo eletrodo saturado de calo melano e a célula eletrolítica

A célula eletrolítica utilizada possuía paredes duplas de vidro permitindo o controle termostático da temperatura pela circulação de água entre as paredes. Construiu-se uma tampa especial de teflon a fim de se conectar com segurança os eletrodos.

Algumas técnicas preliminares foram adotada antes da tomada de um voltamograma. Dentre estas técnicas salienta-se o polimento do eletrodo utilizando-se alumina e uma camurça sobre suporte de vidro. A solução era sempre purgada com argônio pré-purificado fornecido pela White Martins numa operação de duração aproximada de cinco minutos. As distâncias tomadas no voltamograma em cm foram medidas com paquímetro.

### 2.3.3. - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

O conhecimento da área do eletrodo de carvão utilizado permitiu, pela aplicação da equação de Randles - Sevcik, equação (13), a determinação dos coeficientes de difusão  $D$ . Os resultados obtidos concordam com os valores da literatura dentro dos desvios experimentais.

### 2.3.4. - DETERMINAÇÃO DE $\Psi$

Os valores para  $\Psi$  se encontram na Tabela I. A fim de se contornar as dificuldades advindas quando para um dado  $\Delta E_p$  experimental não se encontrava na referida tabela seu valor numérico correspondente, construiu-se, a partir dos valores da Tabela I o plote  $\Delta E_p = f(\Psi)$ . Os valores para  $\Psi$  foram então obtidos por interpolação.

## CAPITULO III - RESULTADOS

3.1 - Sistema ferroceno,  $[\text{Fe}(\text{C}_p)_2]^{0/+}$  ( $\text{C}_p$  = ciclopentadieno),  $10^{-4}\text{M}$ , em sulfóxido de dimetila, DMSO, usando como eletrólito o tetrametilamoniotetrafluoroborato,  $\text{TMATFB}$ ,  $0,5\text{M}$ , em sacarose a  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.1.1. - DADOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Tabela III apresenta os resultados para  $\Delta E_p$  e  $\Psi$  obtidos por V. C. quando se prepara 10 soluções com viscosidades diferentes. Nas Figuras 16 e 17 apresenta-se os voltamogramas relativos à solução I (menos concentrada) e solução X (mais concentrada). A Tabela III apresenta, igualmente, dados para o coeficiente de viscosidade,  $\eta$ , e dados para o coeficiente de difusão,  $D$ , obtidos a partir da referência 9. A constante heterogênea de transferência de elétron,  $k_{\text{obs}}^0$ , foi obtida a partir da equação (16) considerando-se que a aproximação abaixo não introduz erros significativos

$$\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{\alpha/2} \sim 1 \quad (37)$$

As concentrações das soluções contidas na tabela III são idênticas às concentrações usadas por Bard e col<sup>9</sup>. Os valores numéricos contidos na Tabela III para a constante  $h_e$



terogênea de velocidade,  $k^{\circ}_{obs}$ , obtidos por V. C. não diferem significativamente dos valores encontrados por Bard e col<sup>9</sup>. onde-se utilizou a técnica de eletrodo de disco.

Tabela III - Dados de Voltametria Cíclica,  $\Delta E_p$  e  $\psi$ , viscosidade,  $\eta$ , coeficiente de difusão,  $D$ , e constante heterogênea de velocidade,  $k_{obs}^0$ , para o sistema ferroceno,  $10^{-4}M$ , em TMAFB, 0,5 M, em presença de sacarose e DMSO a 298 k

Nº	C	$\Delta E_p$	$\psi$	$\eta$	D	$k_{obs}^0$
	g/10ml de DMSO	mV		$c_p$	$cm^2/s$ $10^7 \times$	$10^3 \times$
I	2,32	73,47	1,70	13	18,1	11,64
II	2,37	81,60	1,06	21	11,4	5,60
III	3,47	91,80	0,73	42	5,67	2,72
IV	3,78	91,80	0,73	81	2,97	1,46
V	3,96	102,40	0,54	183	1,31	0,97
VI	4,06	90,90	0,74	203	1,18	0,89
VII	4,10	103,10	0,52	210	1,14	0,87
VIII	4,14	104,00	0,51	290	0,83	0,73
IX	4,16	102,04	0,54	235	0,74	0,73
X	4,18	104,08	0,49	350	0,64	0,64

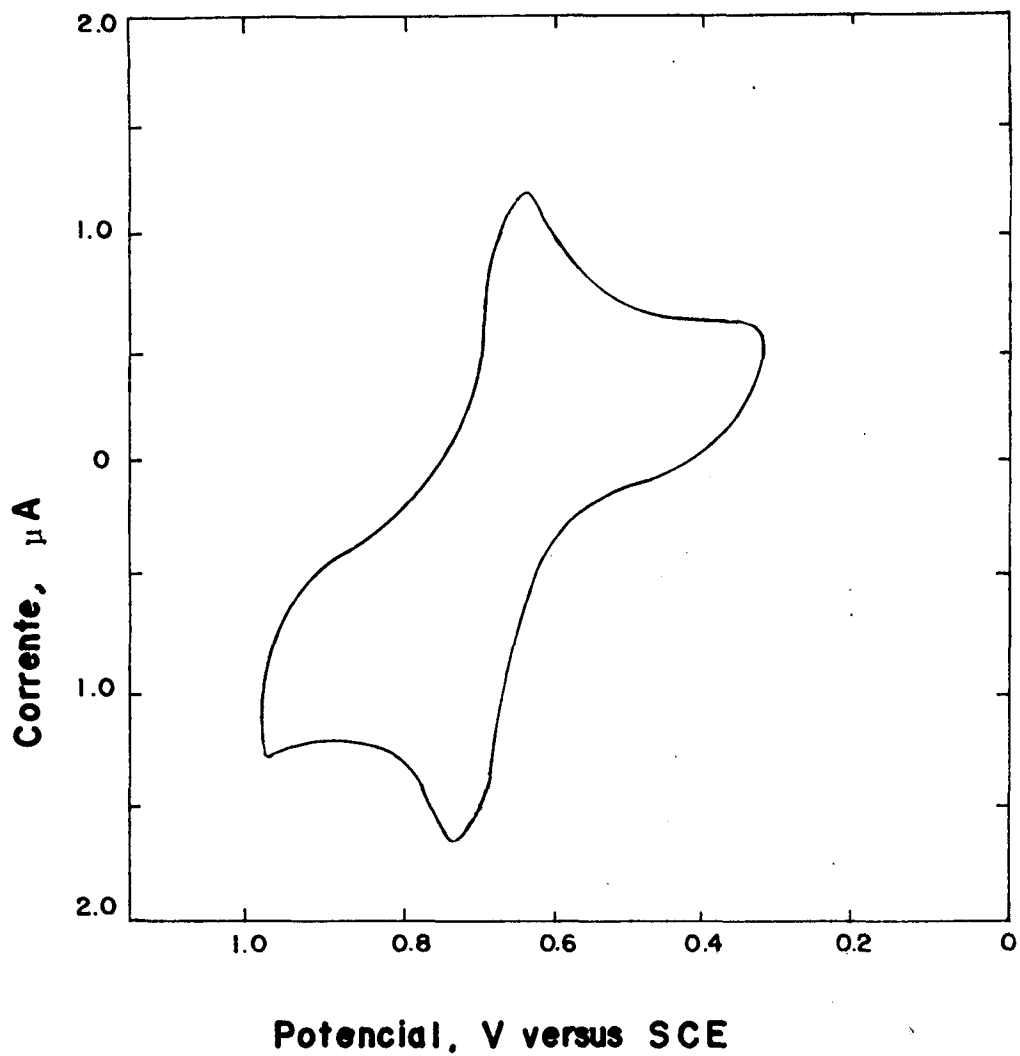


Figura 16 - Voltamograma cíclico do sistema Ferroceno ,  
 $1,01 \cdot 10^{-4}$  M , usando como eletrólito o TMAFB ,  
0,5 M, e solução contendo 2,32 g de sacarose em  
10 ml de DMSO, a  $25^{\circ}\text{C}$  .

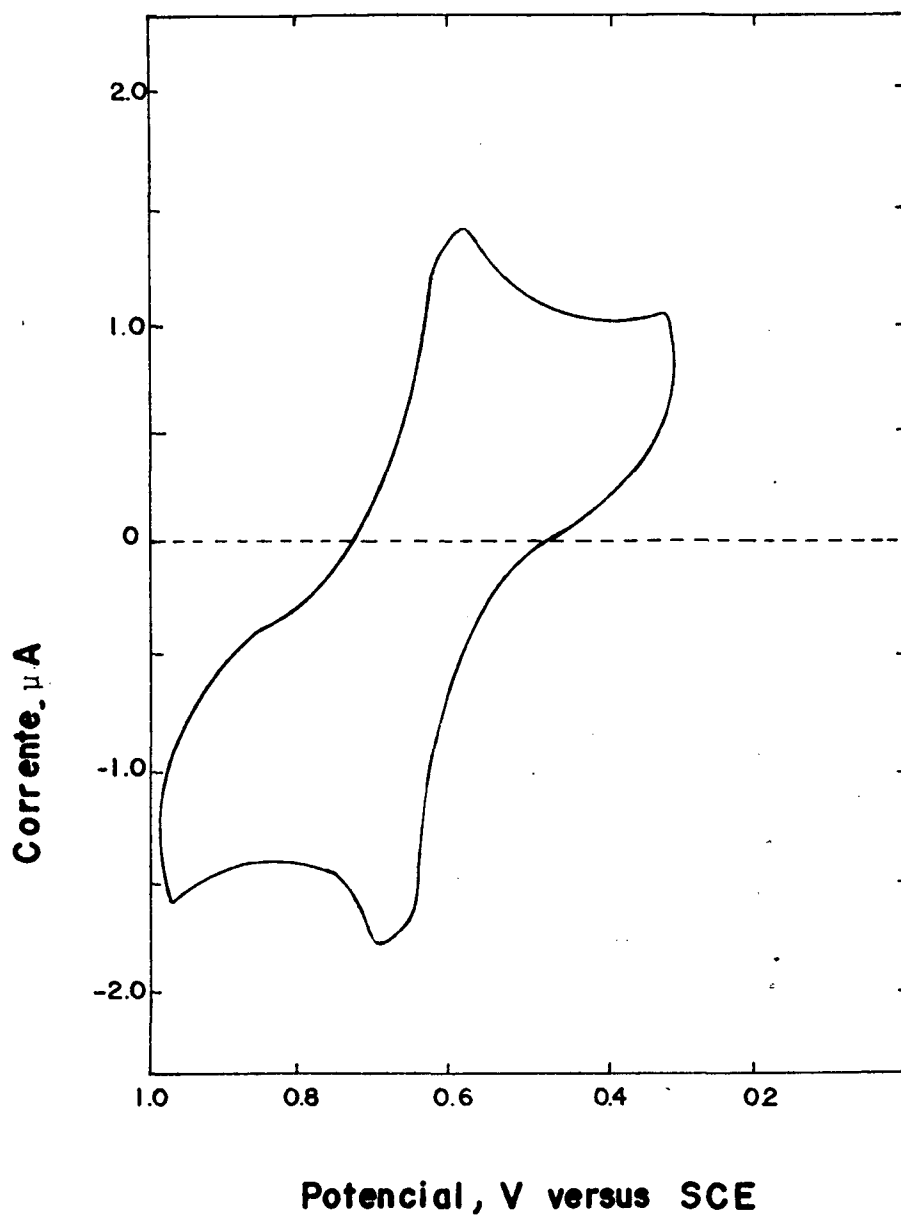


Figura 17 - Voltamograma cíclico do sistema Ferroceno ,  $1,01 \cdot 10^{-4}$ , usando como eletrólito o TMAFB , 0,5 M , e solução contendo 4,18 g de sacarose em 10 ml de DMSO, a  $25^{\circ}C$  .

### 3.1.2 - RESULTADOS PARA AS MEDIDAS DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS

As constantes dielétricas,  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_{ot}$ , foram determinadas conforme se descreve na secção 2.2.4 e são apresentadas na Tabela IV. Os resultados para as diferentes soluções de DMSO em sacarose revelam, um comportamento diferenciado quando as medições são feitas a diferentes frequências. A dependência entre a constante dielétrica,  $\epsilon$ , e a frequência para soluções isentas de sacarose é fartamente descrita pela literatura<sup>40</sup>. Entretanto, quando se modifica a viscosidade do solvente pela presença de sacarose, a bibliografia se torna escassa ou inexistente, não sendo possível portanto, estabelecer comparações quanto à qualidade das medidas realizadas. H. Sumi e R. A. Marcus<sup>49</sup>, adotam o modelo de Debye para o estudo da dispersão dielétrica para o caso em que o solvente é um álcool com cadeia linear<sup>57</sup>.

Os resultados contidos na Tabela IV indicam um comportamento anômalo do DMSO em presença de sacarose pois tanto a 1,0 khz quanto a 10 khz os valores para  $\epsilon$ , não são lineares com a variação da viscosidade. Os valores determinados para  $\epsilon$  para a solução de DMSO, isenta de sacarose, foram respectivamente 55,09 e 48,55 nas frequências de 1,0 khz e 10,0 khz. Considerou-se neste trabalho o valor 5,7 para  $\epsilon_{\infty}$ <sup>36</sup>.

Tabela IV - Constantes dielétricas,  $\epsilon_{ot}$  e  $\epsilon_s$ , para o solvente DMSO em presença de sacarose a 24,8°C.

Nº	C g/10 ml de DMSO	$\epsilon_{ot}$	$\epsilon_s^a$	$\epsilon_s^b$
I	2,32	2,224	53,05	49,78
II	2,78	2,213	52,94	50,26
III	3,47	2,234	52,57	50,72
IV	3,78	2,410	52,84	51,05
V	3,96	2,241	52,97	51,26
VI	4,06	2,241	53,20	51,43
VII	4,10	2,239	53,57	51,50
VIII	4,14	2,245	54,20	51,66
IX	4,16	2,227	54,28	51,75
X	4,18	2,241	59,00	47,26

<sup>a</sup>Medido a 1,0 Khz

<sup>b</sup>Medido a 10 Khz

### 3.1.3. - RAI0 HIDRODINÂMICO

O conhecimento do coeficiente de difusão,  $D$ , e da viscosidade,  $\eta$ , da solução, permite, pela aplicação da equação de Stokes-Einstein (32) a determinação do raio hidrodinâmico,  $r$ . A importância na determinação deste raio é devida ao fato de que o mesmo é usado para a determinação da energia livre de ativação para a reação de transferência eletrônica através da equação (25) fazendo-se nesta equação  $r = a$ . Este procedimento é adotado por Bard e col<sup>8</sup>. no estudo da redução do  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$  em solução aquosa com viscosidade da solução modificada pela adição de sacarose. Os resultados encontrados para o sistema Ferroceno no DMSO com sacarose a  $24,8^\circ\text{C}$  se encontram na Tabela V. Verifica-se nesta tabela que a relação (33) pode ser considerada constante. O valor médio encontrado para o raio hidrodinâmico é  $(0,910 \pm 0,004) \text{ \AA}$ .

A figura 18 é o plote de coeficiente de difusão  $D$  em função do recíproco da viscosidade  $\eta$ . Apresenta-se também a figura 19 na qual se plota a constante heterogênea de viscosidade,  $k_{\text{obs}}^0$ , em função do coeficiente de difusão. Este plote e xibe um bom fator de correlação linear. A figura 20 é o plote da constante heterogênea de velocidade  $k$  em função do recíproco da viscosidade.

Tabela V - Raio hidrodinâmico,  $r$ , coeficiente de difusão,  $D$ , e a viscosidade da solução constituída por Ferroceno,  $10^{-4}$  M, em sulfóxido de dimetila, DMSO, em eletrólito TMAFB, 0,5 M, em sacarose a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Nº	C g/10ml de DMSO	D $\text{cm}^2/\text{s}$ $\times 10^7$	$\eta$ cP	$r$ Å
I	2,32	18,3	13	0,917
II	2,78	11,4	21	0,911
III	3,47	5,67	42	0,916
IV	3,78	2,97	81	0,907
V	3,96	1,31	183	0,910
VI	4,06	1,18	203	0,911
VII	4,10	1,14	210	0,911
VIII	4,14	0,83	290	0,906
IX	4,16	0,74	325	0,907
X	4,18	0,69	350	0,903



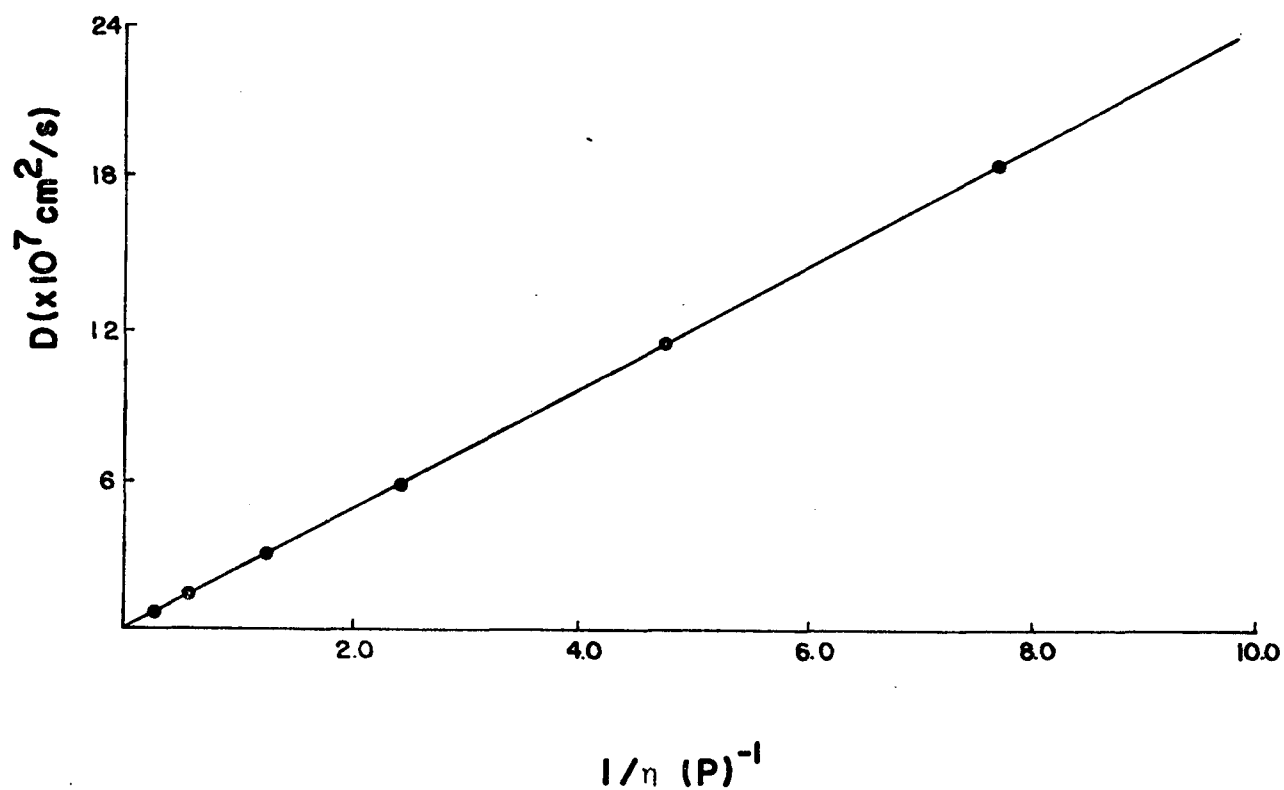


Figura 18 - Plote do coeficiente de difusão em função do recíproco da viscosidade para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o T<sub>M</sub>A<sub>T</sub>F<sub>B</sub> em sacarose a 25°C .

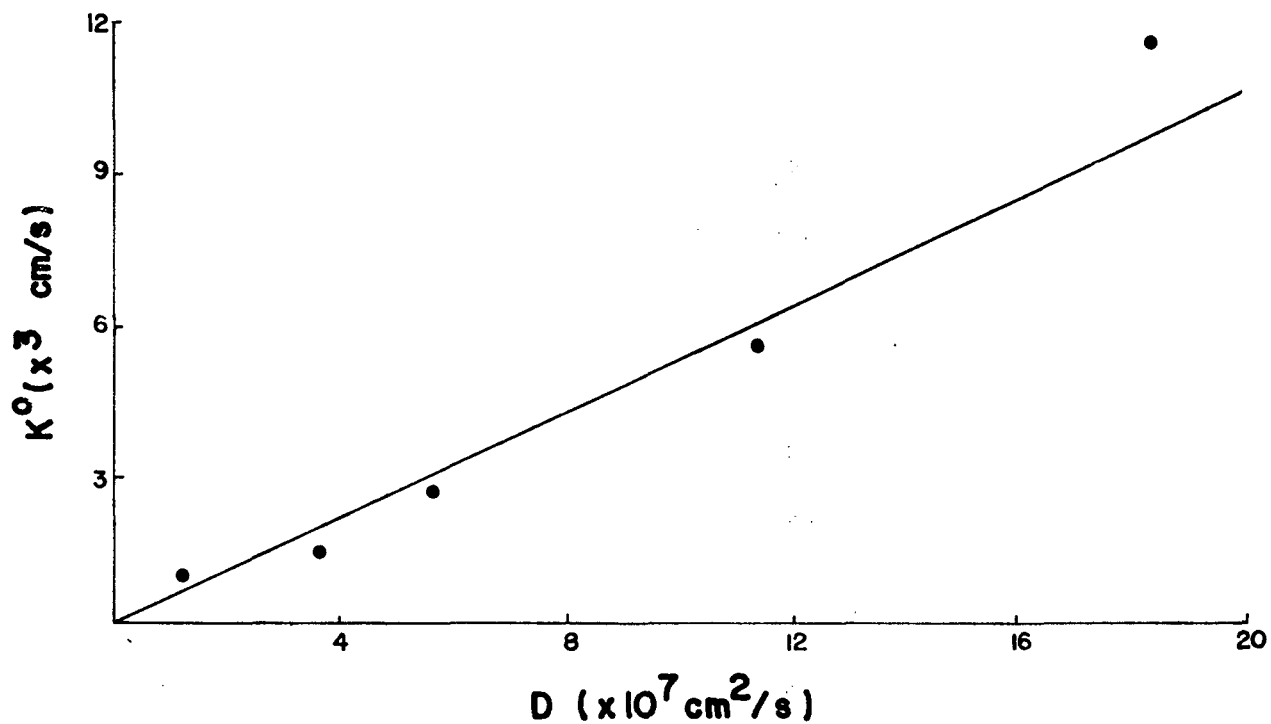


Figura 19 - Plote para a constante de velocidade observada para a reação de transferência de elétron em função do coeficiente de difusão para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o TMAFB em sacarose a  $25^{\circ}\text{C}$ .

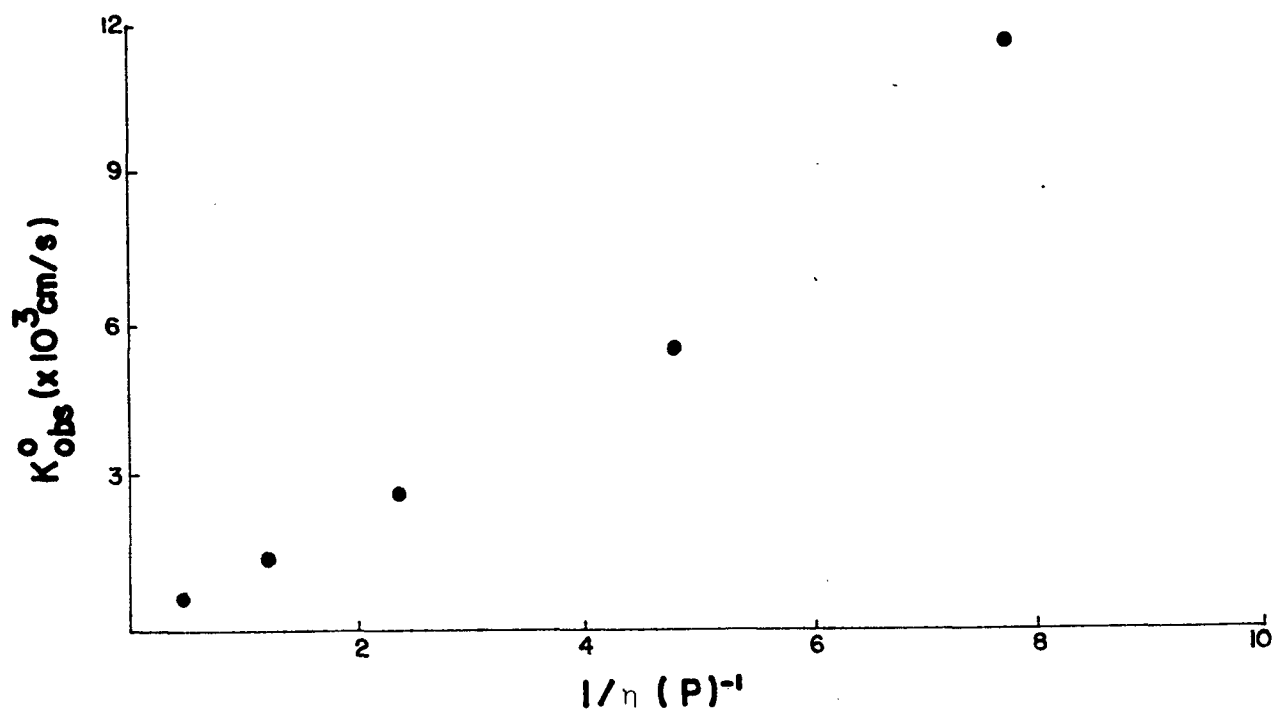


Figura 20 - Plote para a constante heterogênea de velocidade observada,  $k_{obs}^0$ , para a reação de transferência de elétron em função do inverso da viscosidade,  $1/\eta$ , para o sistema ferroceno em DMSO usando como eletrólito o TMAFB em sacarose a  $25^\circ$ .

3.2. - Sistema hexacianoferrato,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , em solução aquosa de KCL, 0,1 M, com viscosidade  $\eta$  da solução modificada pela adição de dextrose a  $22^\circ\text{C}$ .

### 3.2.1. - RESULTADOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Tabela VI apresenta os resultados para  $\Delta E_p$  e  $\Psi$  obtidos por V.C. para nove soluções de viscosidades diferentes. Nas figuras 21 e 22 se apresentam dois voltamogramas característicos para a solução menos concentrada (solução I) e para a solução mais concentrada (solução IX). A Tabela VI apresenta igualmente, resultados para os coeficientes de difusão  $D_O$  e  $D_R$  para as espécies oxidante e redutora obtidos da maneira que se descreve na secção 2.3.3 e resultados para as viscosidades  $\eta$  das soluções obtidas conforme se descreve em 2.2.1. Salienta-se que tais resultados não diferem significativamente dos dados fornecidos pela bibliografia <sup>8,37</sup>. Estes dados permitem calcular a constante heterogênea de velocidade de transferência de elétrons,  $k_{\text{obs}}^0$ , a partir da equação (16) tomando-se  $\alpha = 0,5$ . Os resultados obtidos para  $k_{\text{obs}}^0$  se apresentam na Tabela VI.

A Figura 23 é o plote do coeficiente de difusão,  $D_O$ , em função do recíproco da viscosidade,  $1/\eta$ . Na Figura 24 se encontra o plote da constante heterogênea de velocidade de transferência de elétrons  $k_{\text{obs}}^0$ , em função do coeficiente de difusão,  $D_O$ . A Figura 25 é o plote da constante  $k_{\text{obs}}^0$  em função do recíproco da viscosidade  $1/\eta$ .

Tabela VI - Resultados de Voltametria Cíclica para  $\Delta E_p$  e  $\psi$ , viscosidade da solução,  $\eta$ , coeficientes de difusão,  $D_O$  e  $D_R$ , constante heterogênea de velocidade de transferência de elétron,  $k_{obs}^0$ , para o sistema hexacianoferrato,  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ,  $1,01, 10^{-3}M$ , em KCl,  $0,1M$ , em presença de dextrose a  $22^\circ C$ .

Nº	C % em peso	$\Delta E_p$ mV	$\psi$	$\eta$ cP	$D_O$ cm <sup>2</sup> /s x 10 <sup>6</sup>	$D_R$ cm <sup>2</sup> /s x 10 <sup>6</sup>	$k_{obs}^0$ cm/s x 10 <sup>6</sup>
I	0	69,90	2,30	1,00	7,56	6,49	3,01
II	4	71,80	1,93	1,11	6,81	5,84	2,40
III	10	82,05	1,04	1,46	5,18	4,44	1,13
IV	15	82,05	1,04	1,86	4,07	3,49	1,00
V	20	92,31	0,71	2,31	3,28	2,81	0,61
VI	26	92,31	0,71	3,07	2,47	2,11	0,53
VII	34	96,92	0,62	4,92	1,54	1,32	0,37
VIII	40	102,10	0,61	6,67	1,13	0,97	0,31
IX	48	111,40	0,44	9,77	0,76	0,66	0,18

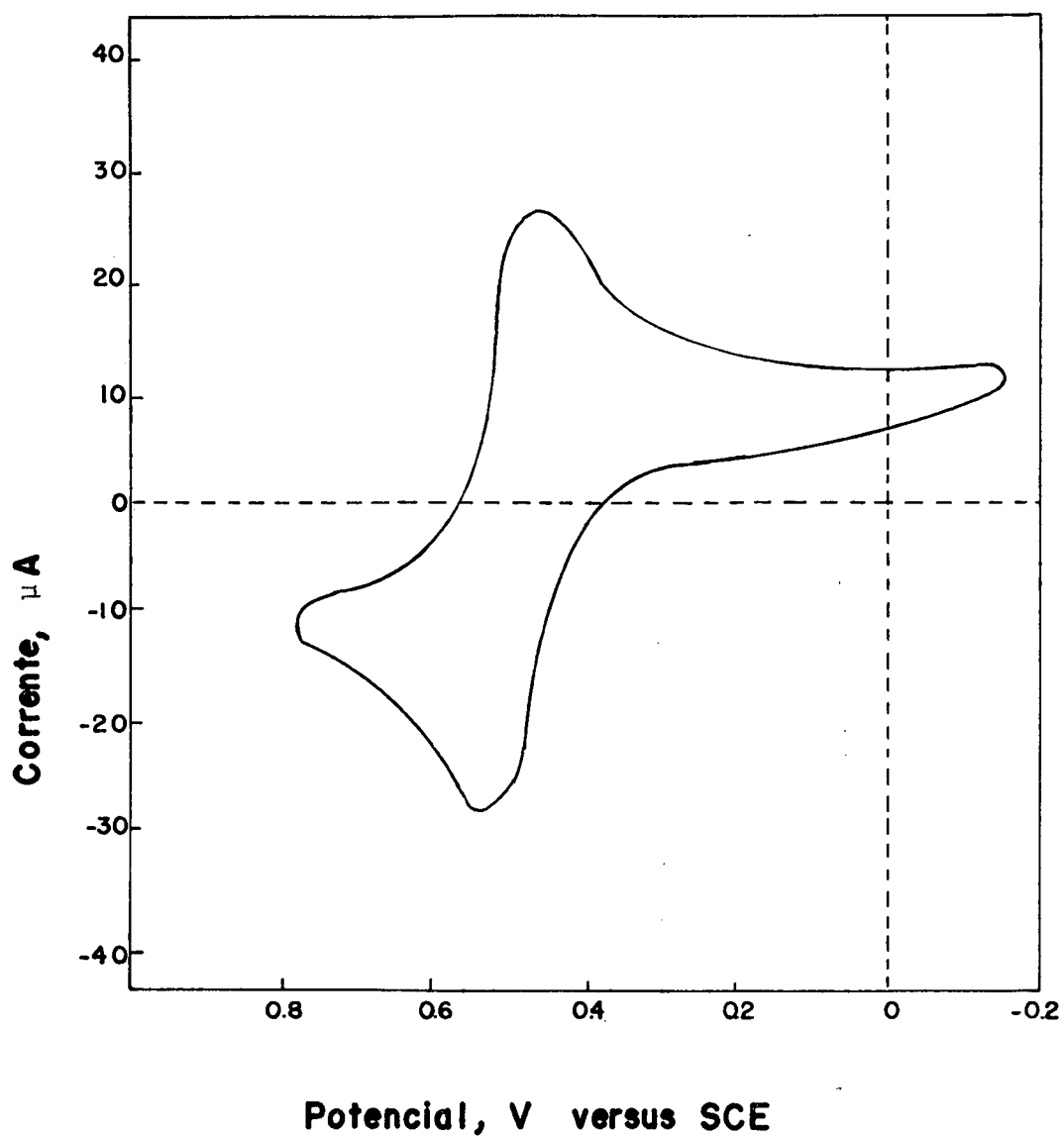


Figura 21 - Voltamograma cíclico do sistema hexacianoferrato,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3}$  M, em solução aquosa a  $22^\circ\text{C}$  usando como eletrólito o KCL, 0,1 M.

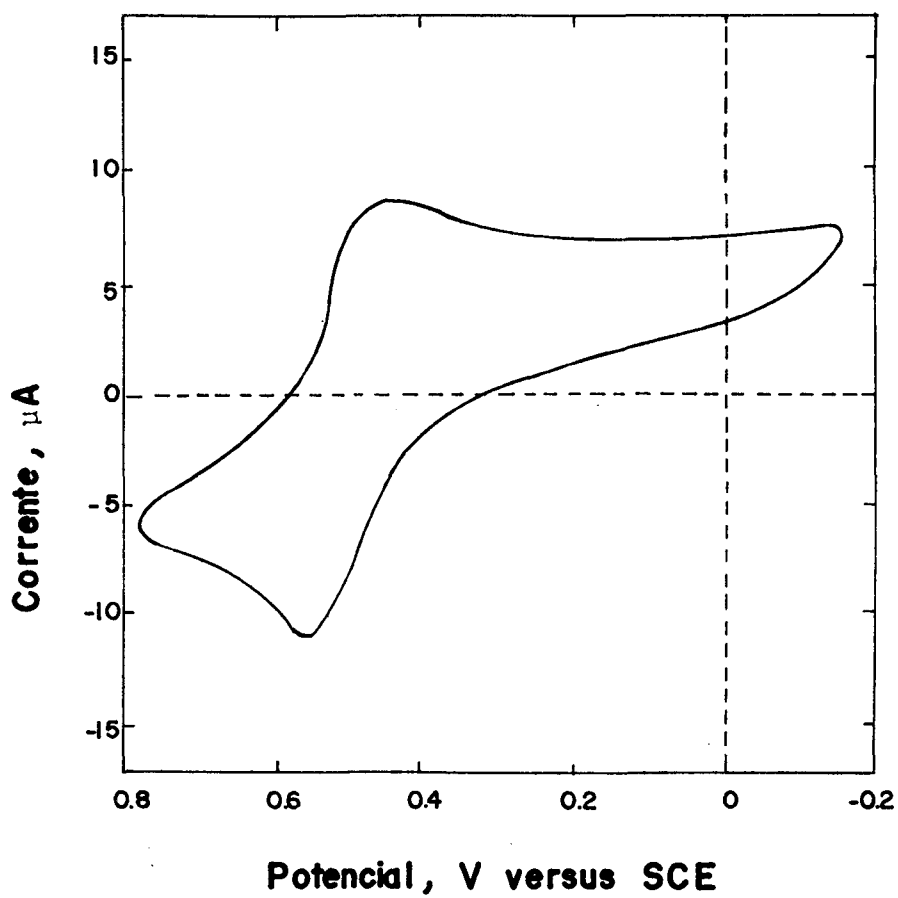


Figura 22 - Voltamograma cíclico do sistema hexacianoferrato,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3}$  M, em solução aquosa usando como eletrólito o KCL a 0,1 M em dextrose a  $22^\circ\text{C}$  na concentração de 48% em peso .

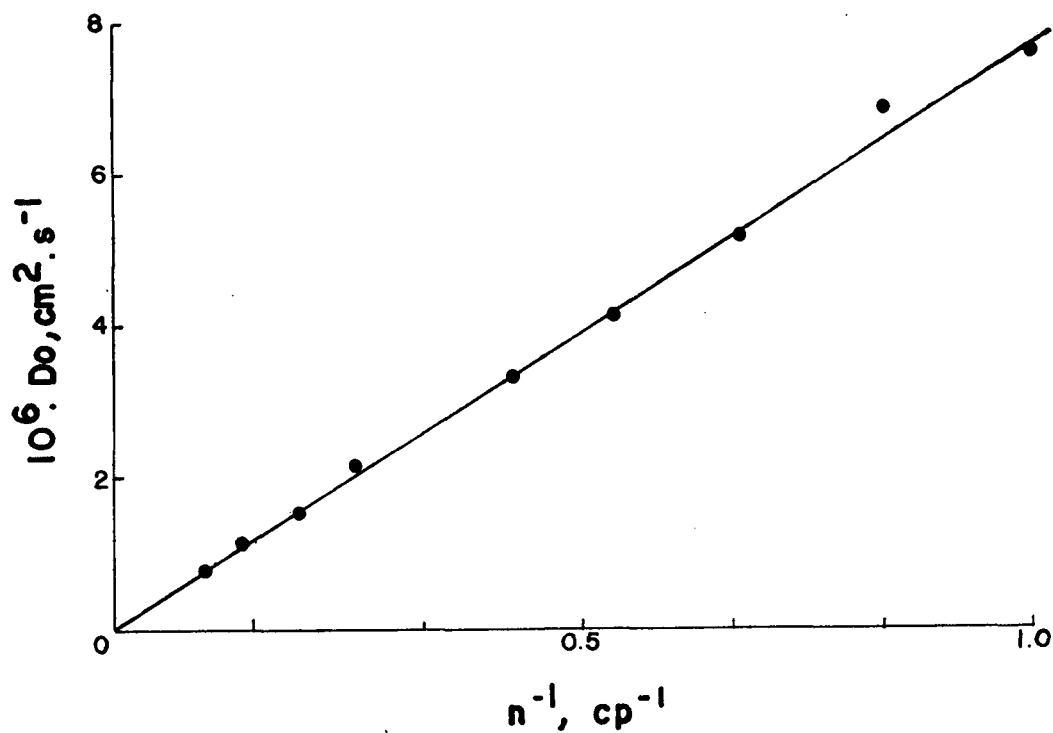


Figura 23 - Plote do coeficiente de difusão,  $D_0$ , em função do recíproco da viscosidade,  $1/\eta$ , para o sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em solução aquosa com viscosidade modificada pela presença de dextrose.



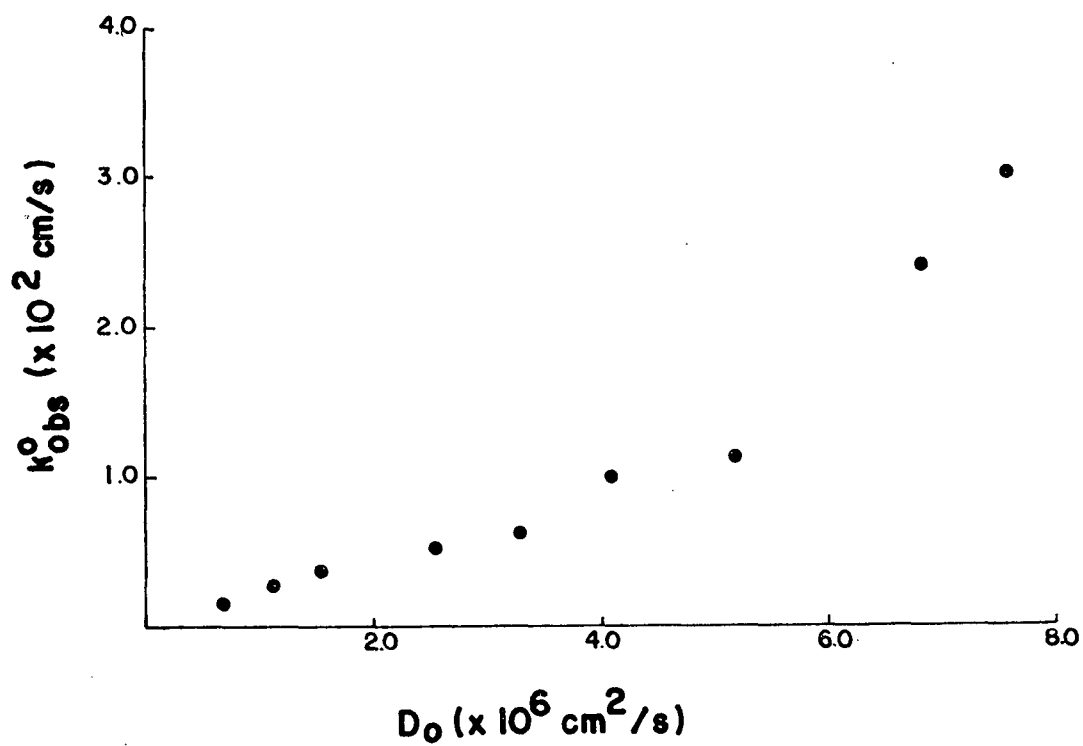


Figura 24 - Plote da constante heterogênea de velocidade observada,  $k_{obs}^0$ , em função do coeficiente de difusão,  $D$ , para o sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

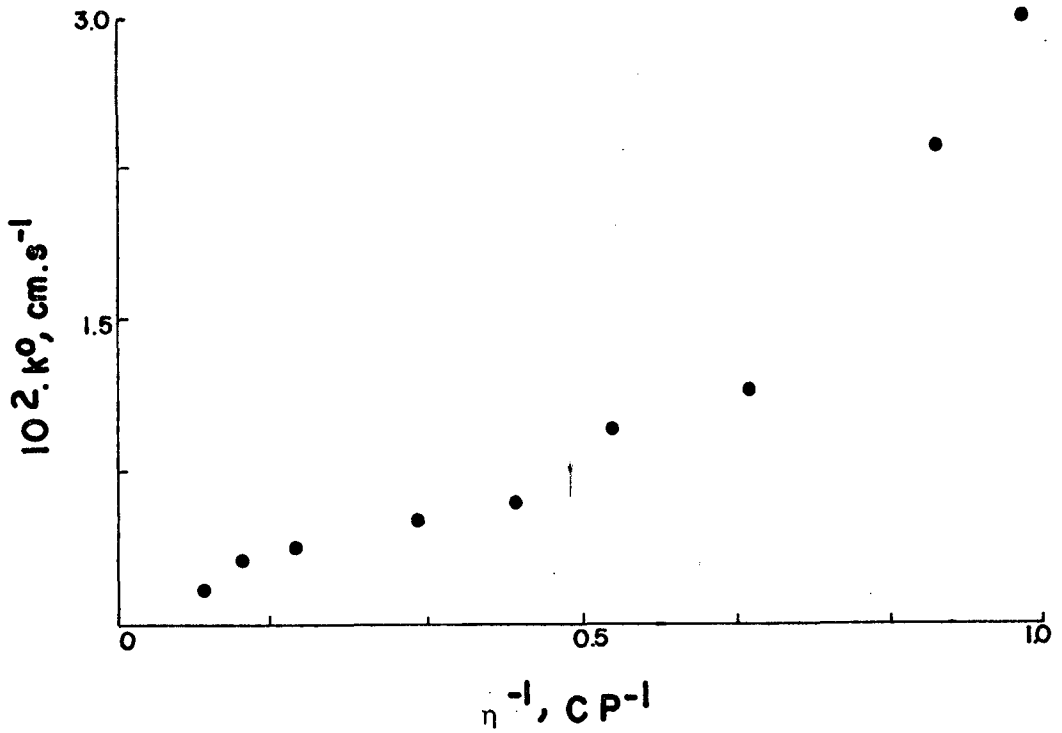


Figura 25 - Plote da constante heterogênea de velocidade ,  $k_{\text{obs}}^0$ , em função do recíproco da viscosidade,  $1/\eta$ , para o sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em solução aquosa com viscosidade modificada pela presença de dextrose.

### 3.2.2 - CONSTANTES DIELÉTRICAS E RAIOS HIDRODINÂMICOS

Apresenta-se nas Tabelas VII e VIII os valores obtidos para as constantes dielétricas e para o raio hidrodinâmico respectivamente, para a solução aquosa com viscosidade modificada pela presença de dextrose. Os valores para as constantes dielétricas foram obtidos conforme se descreve na seção 2.2.4. A Tabela VIII apresenta os valores obtidos para o raio hidrodinâmico das espécies oxidada e reduzida quando se considera a equação (32) devida a Stokes-Einstein. Os valores médios encontrados para o raio hidrodinâmicos foram  $r_O = (2,889 \pm 0,019) \text{ \AA}^0$  e  $r_R = (3,366 \pm 0,008) \text{ \AA}^0$ .

Tabela VII - Constantes dielétricas,  $\epsilon_{0t}$  e  $\epsilon_s^a$  para , a solução de dextrose a 22°C.

Nº	C % em peso	$\epsilon_{0t}$	$\epsilon_s^a$
I	0	1,78	79,0
II	4	1,79	78,6
III	10	1,81	77,1
IV	15	1,84	75,6
V	20	1,86	74,1
VI	26	1,89	72,3
VII	34	1,92	70,0
VIII	40	1,96	68,2
IX	48	2,00	65,9

<sup>a</sup>Dados tomados de Bard e col<sup>9</sup> .

Tabela VIII - Viscosidade,  $\eta$ , coeficientes de difusão,  $D_O$  e  $D_R$ , e raios hidrodinâmicos,  $r_O$  e  $r_R$ , para a solução de dextrose a 22°C com  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3} \text{M}$  e  $\text{KCl}$ , 0,1M.

Nº	$\eta$ cP	$D_O$ $\times 10^7$ cm/s	$D_R$ $\times 10^7$ cm/s	$r_O$ $\frac{\text{O}}{\text{A}}$	$r_R$ $\frac{\text{O}}{\text{A}}$
I	1,00	7,56	6,49	2,885	3,361
II	1,11	6,81	5,84	2,886	3,365
III	1,46	5,18	4,44	2,884	3,365
IV	1,86	4,07	3,49	2,882	3,360
V	2,31	3,28	2,81	2,879	3,361
VI	3,07	2,47	2,11	2,877	3,367
VII	4,92	1,54	1,32	2,879	3,359
VIII	6,67	1,13	0,97	2,894	3,372
IX	9,77	0,76	0,66	2,938	3,383

## CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO

Considerar-se-á, como ponto de partida para se obter a comparação entre as constantes de velocidade experimental e teórica, o elenco de equações dispostas na secção 1.3 do Capítulo I. Considerar-se-á, sobretudo, a equação (23).

$$k_{et} = A \exp. [-(\Delta G_{Os}^* + \Delta G_{is}^*)/RT]$$

a qual representa atualmente o caminho mais exhaustivamente estudado para se chegar à uma constante de velocidade para um processo de transferência de elétrons 7,8,17,18,19 - 21.

Os termos da exponencial nesta equação,  $\Delta G_{Os}^*$  e  $\Delta G_{is}^*$ , são termos de energia e são de particular interesse pois qualquer aumento no valor numérico destes termos, acarretará, mantidas constantes as condições, uma diminuição no valor de  $k_{et}$ . Tais termos constituem verdadeiras barreiras para a transferência do elétron, quanto maior a altura destas barreiras, menor será o número de elétrons transferidos de uma espécie química à outra.

Calcula-se a seguir a energia livre de ativação de esfera interna,  $\Delta G_{is}^*$ , para o sistema hexacianoferrato valendo-se da equação (35).

$$\Delta G_{is}^* = 1/2 \sum f_{is} \left( \frac{\Delta a}{2} \right)^2.$$

deseja-se concluir que a altura desta barreira é irrelevante quando comparada com a barreira de energia livre de ativação de esfera externa ,  $\Delta G_{OS}^*$  .

As constantes de força na ligação Fe - CN, citadas na referência 54, apresentam os seguintes valores :

$$\text{Fe (CN)}_6^{4-} : f_1 = 2,428 \text{ mdine/\AA}^{\circ}$$

$$\text{Fe (CN)}_6^{3-} : f_2 = 1,728 \text{ mdine/\AA}^{\circ}$$

Dados de literatura<sup>36</sup> apresentam a variação no comprimento de ligação,  $\Delta a$ , entre as espécies reduzidas e oxidada, o valor de  $0,01 \text{ \AA}^{\circ}$  . Esta medida foi realizada pela técnica EXAFS<sup>59</sup> (extended X-ray absorption fine structure). Estes dados fornecem  $\Delta G_{iS}^*$  menor que  $0,1 \text{ kcal/mol}$ , pois<sup>36</sup>

$$f_{iS} = 2 \cdot f_1 \cdot f_2 / f_2 + f_1 \quad (38)$$

E a equação (35) , para as seis ligações , se torna

$$\Delta G_{iS}^* = [(1/2) 6,2 \cdot f_1 \cdot f_2 / f_2 + f_1] \left( \frac{\Delta a}{2} \right)^2$$

A substituição numérica pelos valores citados fornece

$$\Delta G_{iS}^* = 21,8 \text{ cal/mol}$$

Weaver e col.<sup>19</sup> apresenta valores para  $\Delta G_{iS}^*$  em uma série de metalocenos. Nenhum dos valores apresentados ultrapassa  $200 \text{ cal/mol}$  . Truhlar & col.<sup>61</sup> assinalam que um erro de  $1 \text{ cal/mol}$  na barreira de ativação origina um erro por um fator de  $5,6$  e que um erro de  $2 \text{ Kcal/mol}$  causa um erro por um fator de  $31$  na

determinação final da constante de velocidade. Desta forma o erro de 21,8 cal/mol deve ser irrelevante no cálculo da constante absoluta de transferência de elétrons.

Para o cálculo da barreira de energia livre de ativação de esfera externa  $\Delta G_{OS}^*$ , aplicou-se a equação (25) devida a Marcus<sup>22</sup> e se considerou a distância eletrodo-reagente,  $R_e$ , tão grande que o termo  $1/R_e$  se torna nulo<sup>46,47,48</sup>. Os termos restantes na equação de Marcus (25) ou foram obtidos na bibliografia ou foram determinados experimentalmente como descrito dentro do escopo deste trabalho.

As constantes dielétricas foram determinadas conforme se descrever na secção 2.2.4 do Capítulo II e se encontram contidas na Tabela IV, para o solvente DMSO em presença de sacarose, e na Tabela VII, para a solução de dextrose. Estas constantes respondem pela polarização eletrônica ( $\epsilon_{ot}$ ), atômica e de orientação do meio fora das camadas internas dos reagentes o qual é tratado como um dielétrico contínuo. Pequenas diferenças numéricas para  $\epsilon_s$  não tem contribuição relevante no cálculo de  $\Delta G_{OS}^*$  como se pode verificar na equação (25). Os dados contidos na Tabela IV referentes a  $\epsilon_s$  para o ferroceno, DMSO, sacarose, apresentam um comportamento anômalo<sup>50</sup> em termos da polarizabilidade deste solvente, contudo, as medidas até hoje realizadas em numerosas soluções, tanto na região de microondas quanto em infravermelho, carecem de interpretação<sup>57</sup>. Neste trabalho se optou por calcular o valor de  $\Delta G_{OS}^*$  valendo-se dos valores de  $\epsilon_s$  na frequência de 1Hz e os cálculos mostram que a 10 khz os resultados para  $\Delta G_{OS}^*$  seriam quase idênticos. A diferen



ça mais significativa não passa de 40 calorias e se refere à solução X que é a mais concentrada .

Embora a equação original de Marcus , equação (25), seja explícita em relação às constantes dielétricas não há uniformidade entre diferentes autores quanto ao tratamento dado aos parâmetros  $a_1$  e  $a_2$ , os quais representam os comprimentos de ligação para as formas reduzidas e oxidada. Assim sendo, M.D. Newton<sup>52</sup>, considera  $a_1$  e  $a_2$  como raios reais para os complexos de esfera interna e aos quais se deve somar o raio da molécula do solvente. Obtém-se assim o efeito do solvente para o cálculo de  $\Delta G_{OS}^*$ . Weaver e colaboradores<sup>19,21,35</sup> considera o valor  $a = 3,8 \text{ \AA}$ , indiferentemente do solvente, para uma série de metalocenos, incluindo-se entre estes, o  $\text{Cp}_2\text{Co}^{-/0}$  (Cp = ciclopentadieno), o  $(\text{COT}) \text{Fe}(\text{CO})_3^{0/-}$  (COT =  $n^4$  - ciclooctatetreno) e ainda outros metalocenos da forma geral  $\text{M}(\text{Cp})_2^{-/0}$  com  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Mn}$ . Para a justificativa deste procedimento ( $a=3,8 \text{ \AA}$ ) Weaver e col.<sup>38</sup> mostra que as dimensões do sistema ferroceno- ferricinium podem ser tomadas como  $3,54 \text{ \AA}$  e  $4,10 \text{ \AA}$  respectivamente . O valor  $3,8 \text{ \AA}$  é a média entre estes dois valores . Bard e col.<sup>8</sup> tomam para  $a$  o valor de  $4,9 \text{ \AA}$  para o cálculo de  $\Delta G_{OS}^*$  no sistema  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$  em presença de sacarose . Este é o raio hidrodinâmico o qual se obtém a partir da equação (32) . Um tal procedimento aplicado ao sistema ferroceno, neste trabalho, se mostrou inadequado por conduzir à valores extremamente elevados para a barreira de ativação de esfera externa ,  $\Delta G_{OS}^*$  .

Na tabela IX se apresenta os valores para  $\Delta G_{OS}^*$  referentes ao sistema ferroceno em DMSO nas condições descritas em 3.1. Para a determinação de  $\Delta G_{OS}^*$  usou-se o raio equivalente  $a=3,82 \text{ \AA}$ .<sup>38</sup>

Tabela IX - Tempo de relaxação de Debye,  $\tau_D$ , tempo de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ , energia livre de ativação de esfera externa,  $\Delta G_{Os}^*$ , para o sistema ferroceno-ferricinium em DMSO e sacarose nas condições descritas em 3.1.

Nº	C g/10ml de sacarose	$\tau_D$ ps	$\tau_L$ ps	$\Delta G_{Os}^*$ cal/mol
I	2,32	1547,2	166,2	4681,2
II	2,78	2499,3	269,1	4705,0
III	3,47	4998,6	542,0	4657,4
IV	3,78	9640,0	1039,9	4645,5
V	3,96	21779,4	2343,6	4643,8
VI	4,06	24159,7	2588,5	4644,7
VII	4,10	24992,8	2559,3	4650,4
VIII	4,14	34513,8	3629,6	4639,8
IX	4,16	38679,3	4061,7	4679,2
X	4,18	41654,6	4372,6	4648,8

Apresenta-se também na referida tabela os valores numéricos para o tempo de relaxação longitudinal (constante de carga para alguns autores),  $\tau_L$ , e o tempo de relaxação de Debye,  $\tau_D$ . Para a determinação destas últimas grandezas seguiu-se o procedimento de Bard e col.<sup>8</sup> o qual consiste em determinar  $\tau_L$  e  $\tau_D$  pelas equações (29) e (31) respectivamente. Em (31) tomou-se para  $\underline{r}$  o valor de  $3,29 \text{ \AA}^{51}$ . Pacak<sup>51</sup> apresenta novos aspectos e propriedades moleculares do DMSO e do DMF (dimetilformamida). O raio  $\underline{r}$  é devido a teoria de Bottcher<sup>56</sup> e é o raio de uma cavidade esférica de tamanho molecular que envolve a molécula do solvente. É avaliado a partir da relação

$$\frac{12 \cdot \pi \cdot n^2}{(2n^2+1)(n^2-1)} \frac{N}{V_m} = \frac{1}{\alpha_B} \frac{1}{r_B^3} \frac{(2n^2-2)}{(2n^2+1)} \quad (39)$$

em que

$\alpha_B$  = polarizabilidade

$n$  = índice de refração

$N$  = número de Avogadro

$V_m$  = volume molar

P. Pacak<sup>51</sup> observa que tanto o DMSO quanto o DMF não são moléculas esféricas. Observa ainda que este fato é devido não somente à disposição esférica mas também devido ao alto valor do momento de dipolo das moléculas. Este valor para o aumento de dipolo (4,3D para o DMSO) pode originar uma elevada assimetria molecular e portanto alta polarizabilidade. Em consequência destes fatos deve-se esperar um aumento para o raio das moléculas do DMSO quando em presença de cargas em regime de não e

quilíbrio. Realmente há uma grande diferença entre o raio hidrodinâmico, calculado em 3.1.3 como  $0,910 \text{ \AA}$ , e o raio citado por Pacak<sup>51</sup>, igual a  $3,39 \text{ \AA}$ . Como se verá a seguir, a introdução deste valor na equação (31) fornece excelentes resultados para a constante de velocidade calculada,  $k_{cal}^0$ . O comentário que se faz ainda é que em suas publicações nem Weaver e col. e nem Bard e col. fazem referência a esta possibilidade, talvez devido ao fato de suas publicações serem mais antigas que a de Pacak<sup>51</sup>. As observações aqui contidas (aumento do raio hidrodinâmico das moléculas solvatadas nas proximidades de um ion) são referendadas em Adelman & J.H. Chen<sup>62</sup>.

A determinação da constante de velocidade calculada para o sistema ferroceno em DMSO e sacarose foi realizada, como já se referiu acima, usando o procedimento de Weaver e Bard o qual consiste no seguinte.

Considere a equação (24)

$$k_{cal} = A \cdot \exp - (\Delta G_{os}^* + \Delta G_{is}^*) / RT$$

Aqui  $\Delta G_{is}^*$  é desprezível perante  $\Delta G_{os}^*$  e se define o fator pré-exponencial como

$$A = k_p \cdot k_{el} \cdot \nu_n \quad (40)$$

em que o fator de frequência nuclear,  $\nu_n$ , é devido principalmente às contribuições de esfera externa. Neste sentido faz-se  $\nu_n = \nu_{os}$  em que  $\nu_{os}$  é o fator de frequência de esfera externa. O termo  $k_p \cdot k_{el}$  geralmente estimado em  $0,6 \text{ \AA}^{-19,35,55}$  é obtido através de reações eletroquímicas admitindo-se que no regime diabático o coeficiente de transmissão eletrônica,  $k_{el}$ , aproxi-

ma-se da unidade quando o reagente está no plano mais interno próximo ao eletrodo. Esta estimativa é obtida através de um plote de  $k_{el}$  vs  $(x - x_0)$  referente a expressão

$$k_{el} = \exp [- \alpha (x - x_0) ] \quad (41)$$

em que  $\alpha = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$

$x$  = distância reagente-eletrodo

$x_0$  = distância do plano mais interno que se encontra o reagente em relação ao eletrodo

Para uma reação em regima adiabático,  $k_{el}=1$  e  $x=x_0$ . Tem-se ainda que  $k_p$  é a constante de equilíbrio para a formação do complexo precursor<sup>42</sup>. O termo  $k_{el}$  reflete a probabilidade de tunelamento efetivo e está relacionado, portanto, com a matriz de a coplamento eletrônico  $H_{AB}^{36}$ , através de

$$v_{el} = \frac{2 \cdot H_{AB}^2}{h} \left[ \frac{\eta^3}{(\Delta G_{os}^* + \Delta G_{is}^*) / 4R \cdot T} \right]^{1/2} \quad (42)$$

em que  $k_{el}$  se relaciona com a frequência eletrônica e frequência nuclear no modelo de Landau-Zener através da relação<sup>34</sup>.

$$k_{el} = \frac{2 [ 1 - \exp(- v_{el} / 2 v_n) ]}{2 - \exp(- v_{el} / 2 v_n)} \quad (43)$$

Tomando

$$v_n = v_{os} \quad (44)$$

e considerando que a equação<sup>(28)</sup>

$$v_{os} = \frac{1}{2 \cdot \eta \cdot \tau_L} \left( \frac{\eta \cdot \Delta G_{os}^*}{RT} \right)^{1/2}$$

seja uma expressão adequada para  $v_{OS}$  para o caso em que se deseja computar a dinâmica do solvente nos processos de transferência de carga. A equação acima incorpora o tempo de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ , do solvente no fator pré-exponencial A. Na opinião de Wolynes & Calef<sup>13,43</sup>, em recente publicação, tal procedimento parece não existir na literatura química. Consideram também estes autores que a maioria dos estudos teóricos das reações de transferência de carga em processos adiabáticos focaliza-se em aspectos estáticos do fenômeno da solvatação. O tempo de relaxação longitudinal do solvente (ou constante de carga) pode ser determinado experimentalmente a partir do tempo de relaxação de Debye,  $\tau_D$ , usando<sup>65</sup> a equação (29):

$$\tau_L = \epsilon_\infty / \epsilon_s \cdot \tau_D$$

onde  $\epsilon_\infty$  e  $\epsilon_s$  são respectivamente as constantes dielétricas para alta frequência e estática. Na ref.<sup>58</sup> há uma expressão alternativa para  $\tau_L$ . O tempo de relaxação de Debye é dado pela equação (31).

$$\tau_D = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \eta}{k_B \cdot T}$$

A expressão que se obtém para  $k_{et}$  quando se substitui na equação (24) as grandezas contidas nas equações (40), (44), (28), (29) e (31) é:

$$k_{et} = \frac{k_p \cdot k_{el} \cdot k_B \cdot T \cdot \epsilon_s}{8 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot \eta \cdot \epsilon_\infty} \left( \frac{\pi \cdot \Delta G_{OS}^*}{RT} \right)^{1/2} \exp - \Delta G_{OS}^* / RT \quad (45)$$

A Tabela X apresenta os valores encontrados para o sistema ferroceno em DMSO com sacarose quando se utiliza esta expressão para o cálculo da constante heterogênea de velocidade de transferência de elétron,  $k_{cal}^0$ . Não deixa de ser surpreendente a excelente concordância dos dados experimentais com os valores calculados. A Tabela X apresenta igualmente os valores experimentais obtidos por Bard e col.<sup>9</sup>. Estes autores, entretanto, não calculam a constante de velocidade para este sistema. Nesta tabela encontra-se também o raio  $r_{it}$ . Este raio foi obtido por iteração considerando-se a equação para  $k_{cal}$ . Usou-se o sistema

$$k_{cal} - k_{obs} = 0 \quad (46)$$

sendo  $k_{cal}$  a equação (45) em que todos os fatores, com exceção de  $r$ , são conhecidos. O valor encontrado para  $r_{it}$  é o valor que satisfaz a (46), e é o raio na equação de Debye. A média dos valores para  $r_{it}$  ( $\bar{r}_{it} = 3,24 \text{ \AA}$ ) foi considerada para o cálculo de  $k'_{cal}$ . Para a determinação de  $k_{cal}$  na Tabela X considerou-se o raio do DMSO igual a  $3,39 \text{ \AA}$  citado por Pacak<sup>51</sup>. A diferença entre  $k_{cal}$  e  $k'_{cal}$  talvez possa ser creditada a erros experimentais.

Tabela X - Raio de Debye,  $r_{it}$ , constante heterogênea de velocidade observada,  $k_{obs}$ , constante heterogênea de velocidade calculada,  $k_{cal}$ , para o sistema ferroceno-ferricinium,  $10^{-4}M$ , em TMATFB, 0,5M, com viscosidade da solução de DMSO modificada pela presença de sacarose a  $298^{\circ}C$ .

Nº	$r_{it}^a$ Å	$k_{obs}^b$ cm/s $\times 10^3$		$k_{cal}^c$ cm/s $\times 10^3$	$k_{cal}^{d'}$ cm/s $\times 10^3$	$r_{it}^e$ Å
I	3,28	11,64	(6,2 )	10,52	12,14	4,05
II	3,52	5,60	(3,8 )	6,26	7,22	4,01
III	3,64	2,72	(3,0 )	3,35	3,87	3,52
IV	3,62	1,46	(1,7 )	1,78	2,05	3,45
V	3,17	0,97	(1,3 )	0,79	0,91	2,88
VI	3,16	0,89	(1,1 )	0,72	0,83	2,94
VII	3,14	0,87	(0,88)	0,69	0,80	3,13
VIII	3,02	0,73	(0,89)	0,51	0,59	2,83
IX	2,85	0,73	(0,78)	0,43	0,50	2,79
X	2,95	0,64	(0,47)	0,42	0,49	3,40

<sup>a</sup>Calculado pela equação (46) considerando  $a = 3,82 \text{ Å}$ , e  $\epsilon_{\infty} = 5,7$  ref. 66; a média para  $r_{it}$  é  $3,24 \text{ Å}$ . <sup>b</sup>Os valores entre parênteses foram determinado por Bard e col.<sup>9</sup>. <sup>c</sup>Valores calculados usando  $a = 3,82 \text{ Å}$  e  $r = 3,39 \text{ Å}$ , ref. 51. <sup>d</sup>Valores calculados usando  $a = 3,82 \text{ Å}$  e  $r = 3,24 \text{ Å}$ . <sup>e</sup>Calculado conforme <sup>a</sup> a partir dos valores experimentais de Bard e col.<sup>9</sup>.



O valor médio para  $\bar{r}_{it}$ , calculado a partir dos valores experimentais de Bard e col<sup>9</sup>. é 3,30 Å. A Fig. 27 é o plote de  $k_{obs}$  em função de  $k_{cal}$ .

Neste trabalho estudou-se o sistema hexacianoferrato,  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , em íntima conexão com o trabalho de Bard e col<sup>9</sup>., significando isto que as concentrações das soluções foram iguais. O sistema hexacianoferrato em solução aquosa com viscosidade modificada pela presença de dextrose tem velocidade observada de transferência de elétrons de 2 à 3 vezes maior que o sistema ferroceno em DMSO e sacarose. Os estudos foram realizados considerando a aplicabilidade da equação (45). Considerou-se uma série de alternativas. Na primeira alternativa considerou-se o raio do solvente (água) igual a 1,44 Å<sup>51</sup> e para o raio equivalente dos reagentes, a, o valor de 1,88 Å, o qual representa o comprimento de ligação obtido por EXAFS<sup>59</sup> (Extended X-ray absorption fine structure) para o Fe - CN nas espécies reduzida e oxidada<sup>36</sup>. Tais valores forneceram uma constante de velocidade que difere de 3 ordens de grandeza dos resultados experimentais.

Considerou-se a seguir que a menor distância de aproximação do par  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  nas reações de troca eletrônica seja de 4,5 Å<sup>63</sup>. Tomando-se este valor para o raio equivalente dos reagentes operou-se iterativamente de modo a obter, a partir da equação (46), os valores experimentais de  $\underline{r}$  que a satisfazem. Os valores numéricos encontrados para  $r_{it}$  se encontram na Tabela XI. Nesta tabela se verifica que há um aumento de  $r_{it}$  quando se aumenta a viscosidade da solução. Calculou-se a constante heterogênea de velocidade,  $k_{cal}$ , tomando-se a média destes

valores ( $\bar{r}_{it} = 7,30 \text{ \AA}$ ). Os resultados encontrados são satisfatórios e se encontram na Tabela XI.

A melhor concordância com os resultados experimentais se obtém resolvendo a equação (46) com  $r = a$ . Neste caso se observa um interessante comportamento do sistema em relação ao procedimento anterior. No caso anterior, em que o raio equivalente dos reagentes permanece constante, há um aumento do raio de Debye<sup>39</sup> com o aumento da viscosidade da solução. No segundo caso, quando se faz em (46)  $r = a$ , verifica-se que estes valores diminuem com o aumento da viscosidade da solução. Mais ainda, encontrou-se uma excelente interdependência entre o raio equivalente (ou raio de Debye) e a viscosidade da solução. Esta relação pode ser expressa como

$$a_{it} = 3,13 + \frac{0,00873}{\eta} \quad (47)$$

com  $a_{it}$  em angstrom e  $\eta$  em poise. Esta equação foi obtida pelo método dos mínimos quadrados a partir do plote da Figura 26. O valor  $3,13 \text{ \AA}$ , coeficiente linear, concorda muito bem com a média dos valores dos raios hidrodinâmicos na forma reduzida e oxidada

$$\bar{r} = \frac{\bar{r}_O + \bar{r}_R}{2} \quad (48)$$

como se pode verificar com os valores experimentais contidos na Tabela VIII, ou então, tomando-se a média contida na secção 3.2.2

Não se encontrou para o sistema ferroceno uma correlação do tipo acima descrito. Este fato permite suspeitar que há um

comportamento diferenciado a nível molecular entre o solvente DMSO e a água<sup>53</sup>. Na Tabela XI se encontram os valores calculados para a constante de velocidade,  $k_{cal}$ , para  $a_{it}$  e para  $k_{obs}$ . A Figura 26 é o plote do raio equivalente dos reagentes,  $a_{it}$ , em função do inverso da viscosidade. A partir deste plote se obteve a equação (47). A Figura 28 é o plote da constante de velocidade observada em função da constante de velocidade calculada.

A equação (45) para  $k_{et}$  introduz a hidrodinâmica nos processos de transferência eletrônica porque envolve a lei de Stokes e a teoria de Debye. Neste sentido o enfoque para as reações redox de transferência de elétrons faz contribuição à teoria molecular da dinâmica dos íons solvatados. Uma abordagem microscópica para o estudo da dinâmica dos íons solvatados foi proposta por Wolynes<sup>67</sup> em 1978. Os resultados encontrados neste trabalho e que se referem a interação entre o raio equivalente e a viscosidade da solução fornecem subsídios à esta teoria.

Mc Lendon & Mc Guire<sup>31</sup> estudam as reações de transferência de elétron em processos não adiabáticos. Utilizam como solvente o glicerol no qual o tempo de relaxação,  $\tau_L$ , é variado desde  $10^{-8}$  até  $10^{-1}$ s. Nestas condições os referidos autores sugerem que há uma boa correlação entre a constante de velocidade e o tempo de relaxação,  $\tau_L$ , a qual pode ser expressa por uma relação do tipo

$$k_{et} \propto (\tau_L)^{-\beta}$$

Tabela XI - Viscosidade,  $\eta$ , raio equivalente dos reagentes  $r_{it}$ , constante heterogênea de velocidade observada,  $k_{obs}$ , e constante heterogênea de velocidade calculada,  $k_{cal}$ , para o sistema  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3} M$ , em KCl, 0,1M, em presença de dextrose a  $22^\circ C$ .

Nº	$\eta$	$r_{it}^a$	$k_{obs}$	$k_{cal}^b$	$a_{it}^c$	$k_{cal}^d$
	CP	Å	cm/s $\times 10^2$	cm/s $\times 10^2$	Å	cm/s $\times 10^2$
I	1,00	5,58	3,01	1,34	4,01	2,72
II	1,11	5,59	2,40	1,26	3,91	2,26
III	1,46	7,09	1,13	1,04	3,60	1,38
IV	1,86	7,09	1,00	0,92	3,57	1,00
V	2,31	7,96	0,61	0,79	3,39	0,75
VI	3,07	7,86	0,53	0,66	3,38	0,55
VII	4,92	7,82	0,37	0,45	3,37	0,32
VIII	6,67	7,84	0,31	0,38	3,34	0,26
IX	9,77	8,62	0,18	0,30	3,18	0,20

<sup>a</sup>Calculado fazendo-se  $k_{et} = k_{obs}$  na equação (46). <sup>b</sup>Calculado tomando-se a média de  $r_{it}$  ( $7,30 \text{ \AA}$  com  $a = 4,5 \text{ \AA}^3$  e  $\epsilon_\infty = 4,3^{32}$ ).

<sup>c</sup>Calculado fazendo-se  $k_{et} = k_{obs}$  em (46) e tomando-se  $r = a$ .

<sup>d</sup>Calculado aplicando-se a equação (47) para  $a_{it}$ .

sendo  $\beta$  para o glicerol igual 0,6.

Neste trabalho, em certo modo, há uma preocupação com o tempo de relaxação longitudinal, pois se dá continuidade a linha proposta a partir das teorias de Hynes e Wolynes<sup>13,67,68,69</sup> e Efrima e Bichon<sup>20</sup>. Estas teorias sugerem uma interação ion-solvente e também que o fator de frequência nuclear,  $\nu_n$ , não é considerado  $kT/h$  tal qual é proposto na teoria de H. Eyring<sup>60</sup> do estado ativado. Estas teorias propõem que o fator de frequência nuclear seja proporcional ao recíproco do tempo de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ .

A partir da equação (47) obtida neste trabalho é possível relacionar o tempo de relaxação longitudinal  $\tau_L$  para o sistema hexacianoferrato nas condições em que a solução seja isenta de sacarose tal qual a solução I, com dados existentes na literatura.

Colocando-se a equação (47) na forma

$$r = a/\eta + b$$

e substituindo  $r$  na equação clássica de Debye (31) se encontra uma relação do tipo

$$\tau_L \equiv \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_\infty}{\epsilon_s \cdot k_B \cdot T} (b^3 \eta + 3b^2 a + 3b a^2 / \eta + a^3 / \eta^2) \quad (49)$$

em que os valores encontrados para  $a$  e  $b$  no sistema hexacianoferrato em água e sacarose, quando se toma a viscosidade em poise e  $r$  em cm, são os seguintes:

$$a = 8,1735 \cdot 10^{-11} \text{ g/s}$$

$$b = 3,1325 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Notar que a equação (49) se reduz à clássica equação (31) de Debye quando se considera somente o termo  $b^3$  dentro do parênteses. Notar também que o coeficiente  $\underline{b}$  é idêntico a  $\bar{r}$  dado na eq. (48).

O valor obtido para  $\tau_L$  para a solução I é 10,2 ps.

A equação (49) quando aplicada na consideração de que as constantes  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  sejam independentes do sistema da qual originou, forneceu os resultados expostos na Tabela XII. Os resultados obtidos foram comparados com os valores dados por Kosower<sup>14</sup> e Weaver e col.<sup>21</sup>. A Tabela XII apresenta também a contribuição para  $\tau_L$  dos diferentes fatores contidos na eq. (49). Desta maneira se considerou que

$$K = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s \cdot k_B \cdot T} \quad (50)$$

$$A = K \cdot b^3 \cdot \eta \quad (51)$$

$$B = 3 \cdot K \cdot b^2 \cdot a \quad (52)$$

$$C = 3 \cdot K \cdot b \cdot a^2 / \eta \quad (53)$$

$$D = K \cdot a^3 / \eta^2 \quad (54)$$

Assim sendo, o tempo de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ , dado

na Tabela XII por E é tal que

$$E = A + B + C + D \quad (55)$$

Os valores constantes na Tabela XII não diferem significativamente dos valores encontrados pelos citados autores.

Tabela XIII - Tempos de relaxação longitudinal,  $\tau_L$ , calculados a partir da equação (49)

SOLVENTE	A	B	C	D	E <sup>a</sup>		
	ps	ps	ps	ps	ps		
metanol	8,36	12,59	6,32	1,06	28,32	(8,2)	(3,7)
etanol	17,39	12,60	3,04	0,25	33,28	(22 )	(9,8)
propanol	20,25	7,93	1,03	0,04	29,26	(42 )	(39 )
água	1,97	1,73	0,61	0,05	4,25	-	-
DMSO	25,37	8,97	1,05	0,04	9,89	(2,4)	-
formamida	20,26	4,68	0,36	0,01	25,30	(2,35)	-

<sup>a</sup>Os valores entre parênteses são citados por Kosower<sup>14</sup> e Weaver<sup>21</sup> respectivamente.



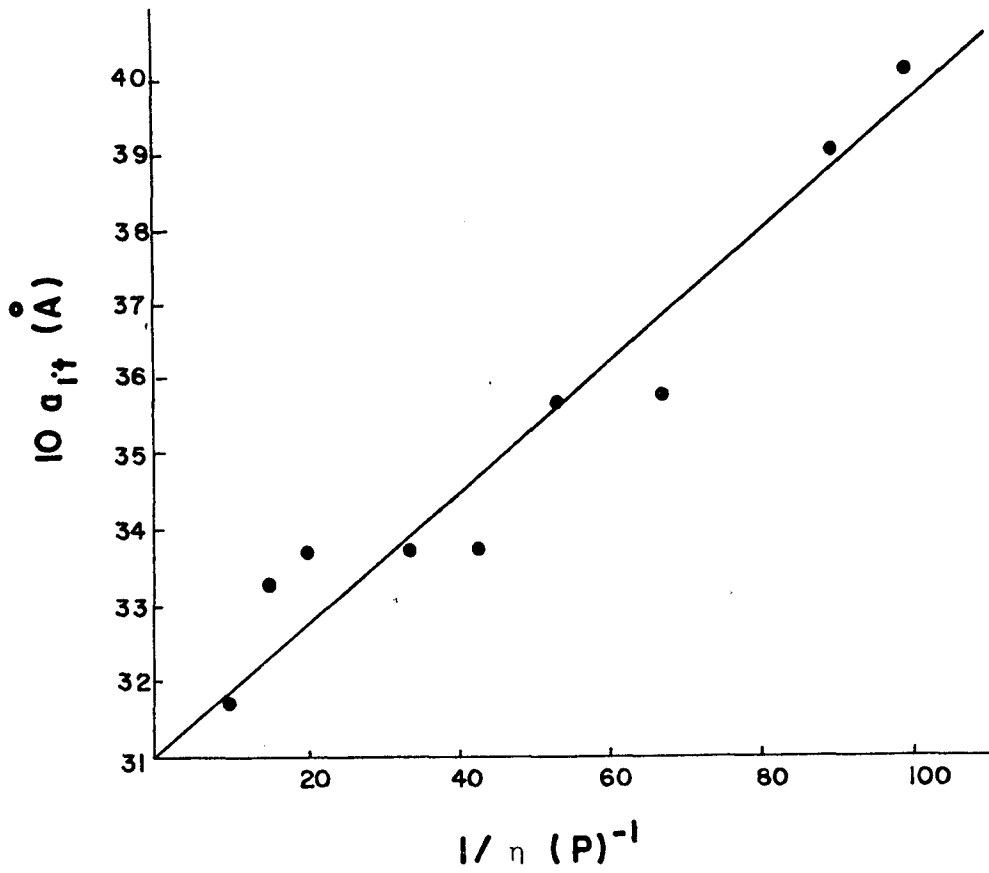


Figura 26 - Plote do raio iterativo dos reagentes,  $a_{it}$ , em função do recíproco da viscosidade,  $1/\eta$ , da solução, para o sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . A viscosidade da solução é modificada pela presença de dextrose.

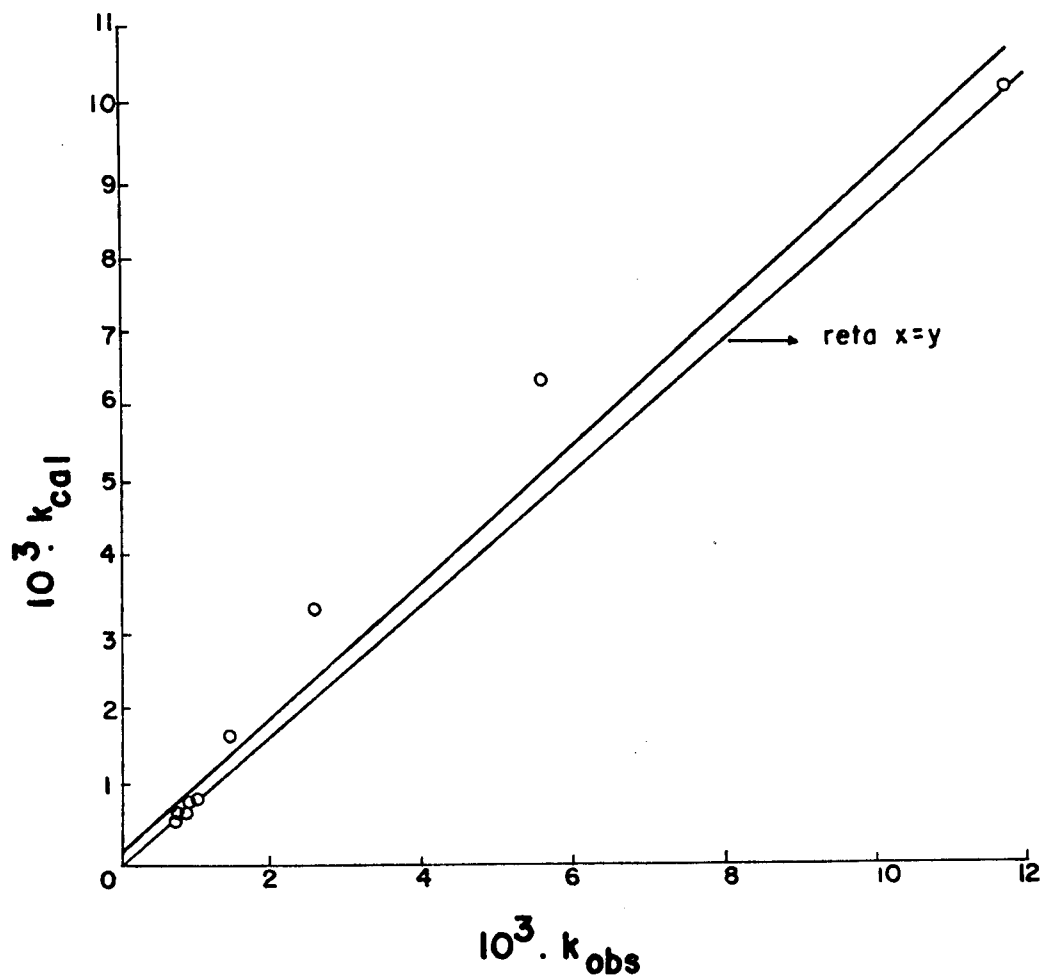


Figura 27 - Plote da constante heterogênea de velocidade observada,  $k_{obs}^o$ , em função da constante heterogênea de velocidade calculada,  $k_{cal}^o$ , para o sistema ferroceno em DMSO e sacarose. A reta  $x=y$  é a reta ideal para o caso em que  $k_{obs}^o = k_{cal}^o$ .

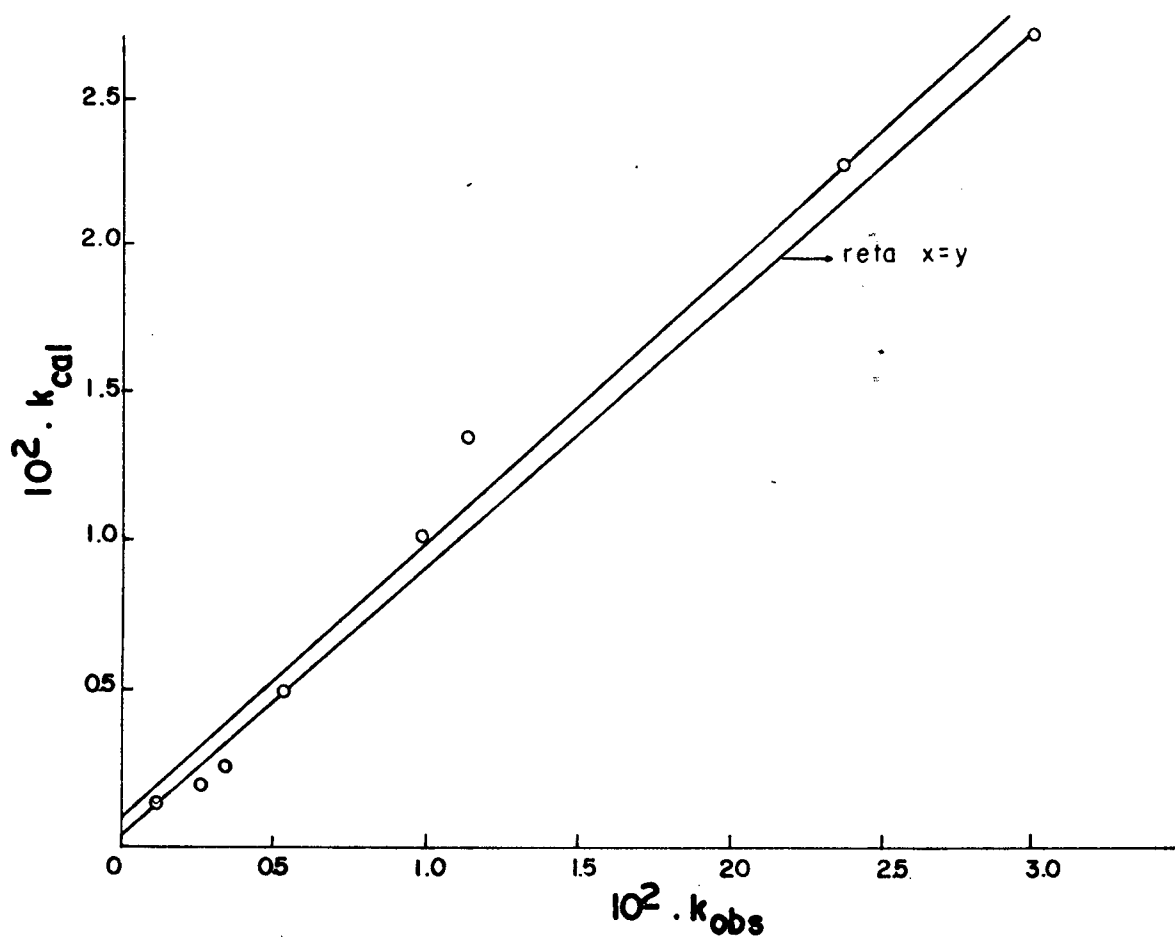


Figura 28 - Plote da constante de velocidade observada,  $k_{obs}^o$ , em função da constante de velocidade calculada,  $k_{cal}^o$ , para o sistema  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . A reta foi obtida pelo método dos mínimos quadrados. O raio  $a_{it}$  é dado pela equação (47). A reta  $x=y$  é a reta ideal quando  $k_{obs}^o = k_{cal}^o$ .

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

Neste trabalho se viu que a Voltametria Cíclica pode servir para determinações cinéticas desde que sejam corrigidos alguns efeitos entre os quais o efeito  $iR$ . Mostrou-se que as medidas realizadas não diferem de medidas cinéticas realizadas com técnica mais apurada.

Verificou-se que há relação entre o aumento da viscosidade da solução e a diminuição da constante de velocidade de transferência de elétrons. Encontrou-se uma relação linear entre o raio equivalente dos reagentes e a viscosidade da solução, sendo possível relacionar o tempo de relaxação longitudinal com as constantes dielétricas do solvente. Neste sentido, este trabalho representa uma confirmação da teoria de Marcus abrindo espaços onde esta teoria não faz nenhuma previsão, como é o caso do efeito da viscosidade do solvente sobre a velocidade de reação.

Ao término deste trabalho, faz-se, à guisa de continuidade e sugestões, as seguintes considerações:

- Sugere-se medidas da variação das constantes dielétricas com a frequência e com a viscosidade da solução para diferentes solventes.

- Sugere-se igualmente a continuidade deste trabalho pa-

ra sistemas redox outros que não o ferroceno em DMSO e o hexa-  
cianoferrato em água de dextrose. A observação quanto ao com  
portamento diferenciado entre o sistema aquoso e sistemas não a  
quosos permitirá verificar as equações (47) e (49) aqui prop  
tas .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. J. Chem. Educ. 60, 702, 1983.
- 2 HEIZE, J. J.Ber. Bunsenges Phys. Chem. 85, 1096, 1981.
- 3 BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications New York, Wiley, 1980.
- 4 SIMON, D.J. & SU, G.S. J.Phys. Chem. 90, 6475, 1986.
- 5 BEISER, A. Conceitos de Física Moderna São Paulo, Polígono S.A., 1969.
- 6 TIPLER, P.A. Física Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- 7 TURRO, N.J. Modern Molecular Photo Chemistry The Benjamin Publishing Co., Inch, Philippines, 1978 .
- 8 BARD, A.J. et alii J. Am. Chem. Soc. 109, 1916, 1987.
- 9 BARD, A.J. et alii J. Am. Chem. Soc. 107, 3719, 1985.
- 10 SUTIN, N. & CREUTZ, C. J. Chem. Educ. 60, 10, 1983.
- 11 SMYTH, C.P. Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York, 1985.
- 12 HYNES, J.T. & ZWAN, G.V.D. J.Phys. Chem. 89, 4181, 1985.
- 13 CALEF, D.F. & WOLYNES, P.G. J.Phys. Chem. 78, 1, 470, 1983.
- 14 KOSOWE, E.M. J.Am. Chem Soc. 107, 5, 1114, 1985.
- 15 HUPP, J.T. & WEAVER, M.J. J.Phys. Chem. 89, 1601, 1985.
- 16 MOORE, J.W. & PEARSON, R.G. Kinetics and Mechanism New York, John Wiley & Sons, 1981 .
- 17 MARCUS, R.A. Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155, 1964.
- 18 KAVARNOS, G.J. & TURRO, N.J. Chemical Reviews 86, 2, 1986
- 19 WEQVER, J.M. et alii J. Phys. Chem. 89, 2782, 1985.
- 20 EFRIMA, S. & BICHON, M. J.Chem Phys. 70, 7, 3531, 1979.
- 21 WEAVER, J.M. et alii J. Phys. Chem. 90, 6563, 1986.

- 22 MARCUS, R.A. J.Chem. Phys. 43, 679, 1965.
- 23 SUTIN, N. Inorganic Biochemistry G.L. Eichorn, vol.2, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 24 PARKER, A.J. Chem. Rev. 69, 1, 1969.
- 25 WILKINS, R.J. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes Allyn and Bacon, Boston, 1974 .
- 26 HALPERN, J. & ORGEL, L. Disc. Faraday Soc. 29, 32, 1960.
- 27 TAUBE, H. Proc. Robert A. Welch Conf. Chem. Res. 5, 1962.
- 28 LANDAU, Levi Phys. Z. Sowjet. 2, 46, 1932.
- 29 ZENER, C. Proc. R. Soc. A 137, 696, 1932.
- 30 HUPP, J.T. & WEAVER, J.M. J. Electroanal. Chem. 1, 152, 1983
- 31 MCLENDON, G. & MCGUIRE, M. J. J. Phys. Chem. 90, 12, 1986.
- 32 HASTED, J.B. Aqueous Dielectrics Chapman and Hall, London, 1973.
- 33 PARTINGTON, J.R. An advanced Treatise on Physical Chemistry vol. 5, Longmans, Green and Co, , London, 1954.
- 34 SUTIN, N. Prog. Inorg. Chem. 30, 441, 1983.
- 35 WEAVER, M.J. & GENNET, T. Chem. Phys. Letters. 113, 2, 213-218, 1985.
- 36 BRUNSCHWIG, B.S. et alii Faraday Discuss Chem. Soc. 74, 113, 1982,
- 37 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64<sup>th</sup> ed., Boca Raton, Florida, CRC, 1983/1984.
- 38 STRANKS, D.R. Discuss. Faraday Soc. 29, 73, 1960.
- 39 DEBYE, P. Polar Molecules, Dover, New York, 1929.
- 40 KENNETH, S.C. & COLE, R.H. J. Chem. Phys. 09, 341, 1941.
- 41 ULSTRUP, J. Charge Transfer Process in Condensed Media Springer-Verlag, West Berlin, 1979.

- 42 SUTIN, N. & CREUTZ, C. Adv. Chem. Ser., No 168, 1, 1978.
- 43 CALEF, D.F. & WOLYNES, P.G. J.Phys. Chem. 87, 18, 3387, 1983.
- 44 SMOLUCHOWSKI, M.Z. Phys. Chem. 92, 129, 1917.
- 45 OLIVEIRA, L.A.A. Tese de Doutorado, Apêndice, USP, São Paulo, 1977 .
- 46 HALE, J.M. In Reaction of Molecules at Electrodes Wiley, New York, 1971 .
- 47 RIDDICK, J.A. & BUNGER, W.B. Organic Solvents Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 48 SAHAMI, S. & WEAVER, M.J. J.Eletroanal. Chem. 124, 35, 1981.
- 49 SUMI, H. & MARCUS, R.A. J.Chem. Phys. 84, 8, 1986.
- 50 DAMASQUIN, N.B. & PETRI, O. Fundamentos da Electroquímica Teórica Editora Mir, 1978.
- 51 PACAK, Peter J.Solution Chem 16, 01, 1987.
- 52 NEWTON, M.D. Internacional Journal of Quantum Chemistry Symposium 14, 363-391, 1980.
- 53 KJAER, A.M. & ULSTRUP, J. Inorg.Chem. 25, 644-651, 1986.
- 54 NAKAGAWA, I. & SHUMANOUCHI, T. Spectrochim. Acta 18, 101-103, 1962.
- 55 HUPP, J.T. & WEAVER, M.J. J.Phys. Chem. 88, 1463, 1984.
- 56 BOTTCHEER, C.J.F. Theory of Electric Polarization Elsevier, New York, 1952.
- 57 GARG, S.K. & SMYTH, C.P, J.Phys Chem. 69, 1294, 1965.
- 58 ZWAN, D.V.G. & HYNES, J.T. J.Chem Phys. 76, 2993, 1982.
- 59 SHAM, T.K. et alii Chem. Phys Lett. 83, 391, 1981.
- 60 EYRING, H. & WYNNE-JONES, W.F.K. J.Chem.Phys. 3, 492, 1935.
- 61 TRUHLAR, D.G. et alii J.Phys. Chem. 87, 2664, 1983.
- 62 ADELMAN, S.A. & CHEN, J.H. J.Chem.Phys. 72, 4, 1980.



- 63 NEWTON, M.D. et alii J. Chem. Phys. 76, 3, 1982.
- 64 FROLICH, H. Theory of Dielectrics Oxford University Press,  
London, 1949.
- 65 ONSAGER, L. & HUBBARD, J. J. Chem. Phys. 67, 11, 1977.
- 66 BEHRET, H. et alii J.Phys. Chem. 96, 73, 1975.
- 67 WOLYNES, P. G. J.Chem. Phys. 68, 473, 1978.
- 68 WOLYNES, P. G. & COLONOMOS, P. J.Chem. Phys. 71, 2644, 1979.
- 69 WOLYNES, P. G. & HYNES, P.G. J.Chem. Phys. 75, 395, 1981.