



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS DE ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

GUILHERME MARTINS LEÃO

CLASSES DE UNIVERSALIDADES EM CINÉTICA DE REAÇÕES
QUÍMICAS SOB REGIME DE TUNELAMENTO QUÂNTICO: FUNÇÃO
TRANSITIVIDADE GUIANDO AOS LIMITES DE WIGNER

Anápolis – GO

Janeiro - 2022

GUILHERME MARTINS LEÃO

CLASSES DE UNIVERSALIDADES EM CINÉTICA DE REAÇÕES
QUÍMICAS SOB REGIME DE TUNELAMENTO QUÂNTICO: FUNÇÃO
TRANSITIVIDADE GUIANDO AOS LIMITES DE WIGNER

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação *strictu sensu* em Ciências Moleculares na Universidade Estadual de Goiás como um dos requisitos para qualificação no mestrado.

Área de atuação: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Valter Henrique Carvalho
Silva

Anápolis – GO

Janeiro – 2022

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo: Guilherme Martins Leão

E-mail: guilherme_martinsd12@yahoo.com.br

Dados do trabalho

Título: Classes de Universalidades em Cinética de Reações Químicas sobre Regime de Tunelamento Quântico: Função Transitividade Guiando aos Limites de Wigner.

Data da Defesa: **18/02/2022**

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

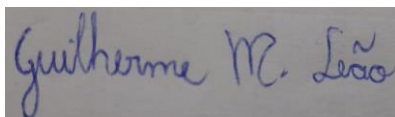
[X] SIM

[] **NÃO Casos de impedimento:** Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.


- [] Solicitação de registro de patente;
- [] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

Morrinhos,
Local

09/05/2022
Data



Assinatura do autor (a)



Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ML687 Martins Leão , Guilherme
c CLASSES DE UNIVERSALIDADES EM CINÉTICA DE REAÇÕES
QUÍMICAS SOBRE REGIME DE TUNELAMENTO QUÂNTICO: FUNÇÃO
TRANSITIVIDADE GUIANDO AOS LIMITES DE WIGNER /
Guilherme Martins Leão ; orientador Valter Henrique
Carvalho Silva. -- Anápolis, 2022.
71 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual
de Goiás, 2022.

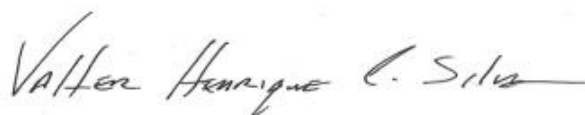
1. Equação de Arrhenius na cinética química . 2.
Desvios do comportamento Arrhenius. 3. Função
transitividade. 4. Classes de universalidade. 5. Limite
de Wigner. I. Henrique Carvalho Silva, Valter , orient.
II. Título.

**CLASSES DE UNIVERSALIDADES EM CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS
SOBRE REGIME DE TUNELAMENTO QUÂNTICO: FUNÇÃO TRANSITIVIDADE
GUIANDO AOS LIMITES DE WIGNER**

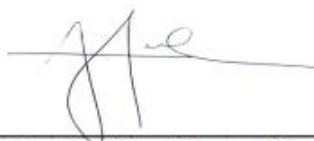
GUILHERME MARTINS LEÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 18/02/2022 por:



Prof. Dr. Valter Henrique Carvalho Silva (Orientador/UEG)



Profa. Dra. Nayara Dantas Coutinho – (Senai Anápolis)



Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)

ANÁPOLIS – GO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer meus pais por me ensinarem a correr atrás de meus objetivos, sem esperar que alguém faça isso por mim, principalmente sobre os conselhos motivadores sobre dedicação e renúncia desde a minha infância. Quero também agradecer aos meus avós por todo carinho e por todos os conselhos.

À minha esposa Letícia Rafaela por ter me motivado a correr atrás dos meus problemas e reclamar menos, bem como enfrentar tais desafios comigo sendo paciente, companheira, compreensiva e acreditando em mim, bem como ter aceitado o nobre desafio de casar-se comigo em meio a uma pandemia que me rendeu muitas dores de cabeça e uns quilos a mais.

Ao meu orientador professor Dr. Valter Henrique Carvalho-Silva por ter me apresentado à área da cinética de processos de forma aprofundada, principalmente por ter me lapidado quanto aos conceitos de cálculo e Mecânica Quântica e à escrita científica, expandindo o horizonte de conceitos que me interessei em aprender, bem como todas as sugestões e correções em meu projeto, qualificação e defesa. Quero também agradecer pelos web sites e pelos softwares que me recomendou e facilitaram a conclusão dessa etapa de minha vida e com certeza serão muito úteis. Obrigado também por tudo que aprendi na disciplina de Seminários II, com toda certeza todo meu aprendizado será para minha vida toda.

Quero também agradecer à professora Roberta Signini, por ter me ajudado a aperfeiçoar minha leitura, minha escrita e meu modo de apresentar, com observações construtivas que inclusive me fizeram repensar meu modo de ministrar minhas aulas.

Ao professor Solemar Silva por ter me ensinado diversos conceitos de Mecânica Quântica que me serão úteis por toda minha vida, principalmente pelas aulas gravadas que assisti diversas vezes até esclarecer todas as minhas dúvidas. Pretendo avançar muito nessa área que quanto mais aprendo, mais descubro conceitos que quero e preciso aprender.

Ao professor Renato Rosseto, por ter me apresentado dúvidas em Química Inorgânica que eu nem sabia que tinha, motivando-me a aprofundar o que sei, bem como a me expressar adequadamente quando for explicar o que sei. Nossas tardes com muita conversa e debates sobre temas da disciplina com certeza serão inesquecíveis e contribuiram muito para meu desenvolvimento.

Quero agradecer também ao professor Dr. Maurício e o professor Dr. Ademir pelas observações em minha qualificação e defesa, por tudo que me acrescentaram e à professora Dra. Nayara pelas sugestões e correções em minha defesa. E aos injustiçados, pessoas que me ajudaram durante esse período e que por esquecimento não citei aqui.

“Os poetas reclamam que a ciência retira a beleza das estrelas. Mas eu posso vê-las de noite no deserto, e senti-las. Vejo menos ou mais?” (Richard Feynman)

RESUMO

A cinética dos processos físico-químicos está relacionada com a temperatura pela Lei de Arrhenius, de modo que o logaritmo da constante cinética em relação recíproca à temperatura ($1/T$) foram linearizados apresentando energia de ativação constante ao longo do processo, entretanto a baixas temperaturas desvios podem ser observados, são eles os casos *sub*-Arrhenius e *super*-Arrhenius, em que a constante cinética passa a assumir valores superestimados e subestimados respectivamente. Com isso, novos aperfeiçoamentos foram necessários para que valores confiáveis de constante cinética fossem disponibilizados em diversas áreas, como a cinética enzimática, química de combustão, reações atmosféricas, conservação de alimentos, armazenamento de fluídos superfrios, dentre outros. Os desvios *super*-Arrhenius estão relacionados a fatores clássicos, enquanto os desvios *sub*-Arrhenius estão associados a fatores quânticos e necessitam de um tratamento probabilístico adequado, bem como interpretações focadas nas propriedades microscópicas envolvidas em reações endotérmicas e exotérmicas. Estas possuem comportamento distinto em regimes de tunelamento quântico próximo aos limites de Wigner em que as energias das colisões são consideravelmente baixas em baixas temperaturas. Como vários estudos foram eficazes em comprovar a variação da energia de ativação com a temperatura do sistema, a transitividade (γ), dada como o inverso da energia de ativação, surgiu como alternativa para dar significado matemático a esses processos, sendo possível obter parâmetros cinéticos e descrever novas expressões funcionais ao relacionar transitividade e temperatura. Foi demonstrado neste trabalho, que os processos até então conhecidos, incluindo os que possuem um comportamento não-Arrhenius, possuem comportamento semelhante e as mesmas variáveis e constantes associadas, portanto podem ser agrupados em classes de universalidades com a transitividade variando em relação a beta, de modo que a cinética dos processos pode ser descrita por uma equação dependente dos coeficientes de universalidade “ ζ ”, “ ι ” e “ τ ”, os quais podem possuir valores que dão origem a equações que relacionam o valor assumido pela transitividade em uma determinada temperatura, fornecendo um campo para o desenvolvimento até mesmo de novas relações. Neste trabalho também foram ajustadas cinco reações endotérmicas e cinco reações exotérmicas, o que tornou possível obter não apenas os coeficientes de universalidade mas também a barreira energética (\mathcal{E}^\ddagger), a energia de reatividade zero (\mathcal{E}^\ddagger) e a temperatura de reatividade zero (T^\ddagger), sendo possível observar que o comportamento da transitividade em relação à temperatura nos desvios *sub*-Arrhenius foi semelhante ao previsto nas literaturas abordadas.

Palavras-chave: Constante cinética, temperatura de *crossover* e barreira energética.

ABSTRACT

The kinetics of the physicochemical processes is related to the temperature by the Arrhenius law, so that the logarithm of the kinetic constant in relation to the temperature ($1/T$) was linearized showing constant activation energy throughout the process, however at low-temperature deviations can be observed, they are the *sub*-Arrhenius and *super*-Arrhenius cases, in which the kinetic constant starts to assume overestimated and underestimated values, respectively. As a result, new improvements were needed so that reliable kinetic constant values could be made available in several areas, such as enzymatic kinetics, combustion chemistry, atmospheric reactions, food preservation, storage of super-cold fluids, among others. The *super*-Arrhenius shifts are related to classical factors, while the *sub*-Arrhenius shifts are associated with quantum factors and needed an adequate probabilistic treatment, as well as interpretations, focused on the microscopic properties involved in endothermic and exothermic reactions. These have different behavior in quantum tunneling regimes close to the Wigner limits where the collision energies are considerably low at low temperatures. As several studies were effective in proving the variation of the activation energy with the temperature of the system, the transitivity (γ), given as the inverse of the activation energy, emerged as an alternative to give mathematical meaning to these processes, making it possible to obtain kinetic parameters and describe new functional expressions by relating transitivity and temperature. It was demonstrated in this work that the processes known until then, including those that have a non-Arrhenius behavior, have similar behavior and the same variables and associated constants, therefore, they can be grouped into universality classes with the transitivity varying with respect to beta, so that the kinetics of the processes can be described by an equation dependent on the universality coefficients “ ζ ”, “ ν ” and “ τ ”, which can have values that give rise to equations that relate the value assumed by the transitivity in a certain temperature, providing a field for the development of even new relationships. In this work, five endothermic reactions and five exothermic reactions were adjusted, which made it possible to obtain not only the universality coefficients but also the energy barrier (\mathcal{E}^\ddagger), the zero reactivity energy (\mathcal{E}^\ddagger) and the zero reactivity temperature (T^\ddagger), being possible to observe that the behavior of the transitivity in relation to the temperature in the *sub*-Arrhenius deviations was similar to that predicted in the approached literature.

Keywords: Rate constant, crossover temperature and energy barrier.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 ENERGIA ASSOCIADA ÀS REAÇÕES.....	19
2.2 TRANSITIVIDADE.....	21
2.3 <i>SUPER</i> -ARRHENIUS.....	25
2.4 <i>SUB</i> -ARRHENIUS.....	27
2.5 ANTI-ARRHENIUS.....	30
2.6 TUNELAMENTO QUÂNTICO.....	31
2.6.1 CARÁTER ONDULATÓRIO DA MATÉRIA.....	32
2.6.2 TUNELAMENTO E TEMPERATURA.....	34
2.6.3 LIMITE DE WIGNER.....	37
3 METODOLOGIA.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 MODELO FENOMENOLÓGICO.....	43
4.2 APLICAÇÃO DE MODELOS.....	47
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: desvios Super (traços) e *sub*-Arrhenius (pontos) do comportamento Arrhenius (linha preta)20
- Figura 2: transitividade γ variando em função de β , dando origem a uma reta de inclinação zero paralela ao eixo das abcissas (Arrhenius), uma reta de inclinação positiva indicando fenômenos *sub*-Arrhenius e uma reta de inclinação negativa indicando fenômenos *super*-Arrhenius.....22
- Figura 3: Desvios da transitividade (γ) em função do inverso da temperatura ($1/T$) em processos *sub* e *super*-Arrhenius. Para os casos *super*-Arrhenius observa-se os modelos AM (Aquilanti-Mundim) e VTF (Vogel-Fucher-Tammann). Para casos *sub*-Arrhenius observa-se os modelos AM (Aquilanti-Mundim), NTS (Nakamura-Takayanagi-Sato), ASCC (Aquilanti-Sanches-Coutinho Carvalho).....23
- Figura 4: Dados experimentais da reação entre $\text{SO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_3$ sendo possível observar o declínio da curva caracterizando o comportamento *super*-Arrhenius.....26
- Figura 5: Figura 5: Em a) tem-se o diagrama de Arrhenius e observa-se o desvio *sub*-Arrhenius em $\ln k$ vs $1/T$ (traços) comparado ao comportamento Arrhenius (linha vermelha), em que há o comportamento exponencial dos valores de $\ln k$ conforme a temperatura reduz. Em b) observa-se o diagrama da transitividade em que há o desvio linear crescente da transitividade em função do inverso da temperatura.....28
- Figura 6: Dados experimentais da reação entre etano e radical hidroxila com desvios em baixas temperaturas com evidente transferência de um átomo de hidrogênio caracterizando um desvio *sub*-Arrhenius.....29
- Figura 7: Comportamento *anti*-Arrhenius observado na reação $\cdot\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}\cdot$30
- Figura 8: Energia de uma partícula dada por “ \mathcal{E} ” em função da permeabilidade de barreira dada por “ G ”, com a barreira energética “ V^\ddagger ” constante. As linhas pontilhadas representam a probabilidade de uma partícula atravessar a barreira potencial pela mecânica clássica e a linha contínua representa a probabilidade de uma partícula atravessar a barreira na interpretação da mecânica quântica levando em consideração alguns parâmetros que serão vistos adiante.....31
- Figura 9: Desvios no diagrama da transitividade em que ζ é o coeficiente de universalidade.....37

Figura 10: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o metoxi-
metano e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação
da figura 10a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre a hidroxila
radicalar e o etano (exotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos da figura
10b.....48

Figura 11: Figura 11: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre
2,2,2-trifluoroetanol e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos
para a reação da figura 11a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação
entre o flúor radicalar e o hidrogênio-deutério (exotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger
obtidos para a reação da figura 11b.....50

Figura 12: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o gás
hidrogênio e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a
reação da figura 12a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre
metano e hidrogênio radicalar (endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação
da figura 12b.....52

Figura 13: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre cianeto
radicalar e gás hidrogênio (endotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da
figura 13a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre etilenil e água
(endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura
13b.....53

Figura 14: Figura 14: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre
cianeto radicalar e gás metano (endotérmica) b) parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação
da figura 14a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o ácido
sulfídrico e o hidrogênio radicalar (endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a
reação da figura 14b.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação da massa e do comprimento de onda de De Broglie determinadas partículas, assumindo que a energia cinética de cada uma seja de aproximadamente 20kJ.mol ⁻¹	33
Tabela 2: Relação entre a temperatura do sistema e a temperatura de crossover nos regimes de tunelamento.....	36
Tabela 3: Constante cinética em função da temperatura para diferentes tipos de reação.....	38
Tabela 4: Variação de entalpia de cada uma das reações analisadas.....	41
Tabela 5: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d \beta}$ é a energia de ativação.....	44
Tabela 6: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por α , d e c dão origem a cada uma das equações da Tabela 5.....	44
Tabela 7: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d \beta}$ é a energia de ativação e uma constante de universalidade “ ι ” é inserida.....	45
Tabela 8: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ e ι , dão origem a cada uma das equações da Tabela 7.....	45
Tabela 9: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d \beta}$ é a energia de ativação e uma constante de universalidade “ ι ” é inserida.....	45
Tabela 10: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ e ι , dão origem a cada uma das equações da Tabela 9.....	46

Tabela 11: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d \beta}$ é a energia de ativação, e uma constante de universalidade “ τ ” é inserida.....	46
Tabela 12: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ , ι , e τ dão origem a cada uma das equações da Tabela 10.....	47
Tabela 13: Parâmetros obtidos para as reações exotérmicas e endotérmicas.....	57

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

k	Constante cinética
A	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação
\mathcal{E}^\ddagger	Energia de barreira
\mathcal{E}^\ddagger	Energia de reatividade zero
$\zeta, \iota \text{ e } \tau$	Constantes de universalidade
T^\ddagger	Temperatura de reatividade zero
β	$\frac{1}{RT}$
E^\ddagger	Energia média das partículas em colisão
E	Energia das partículas em colisão efetiva
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
d	Parâmetro de deformação da função exponencial
α	$\frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger}$
γ	Transitividade
AM	Aquilanti-Mundim
VTF	Volger-Fulcher-Tamman
NTS	Nakamura-Takayanagi-Sato
ASCC	Aquilanti-Sanches-Coutinho-Carvalho
T_c	Temperatura de <i>crossover</i>
ν^\ddagger	Frequência imaginária

1 Introdução

O monitoramento e controle da constante cinética dos processos físico-químicos executa uma função indispensável em diversos âmbitos, tendo como foco a influência da temperatura na cinética de formação ou consumo dos componentes envolvidos, indicando também as etapas envolvidas em reações. Diversos exemplos podem ser citados sobre a aplicação desses estudos, como na química de combustão (GARDINER, 1984), reações atmosféricas (SELVARAJ e MARUTHAN, 2015), conservação de alimentos (CORREA, et al. 2017 e MEYER, TOMCHICK e KLINMAN, 2008), catálise enzimática (JAKÓB, et al. 2010 e KOHEN, et al. 1999) e ação de princípios ativos de medicamentos (EDWARDS, FERRY e CAMPBELL, 1985).

A cinética teve sua gênese a partir da necessidade de analisar a dependência da velocidade de uma reação com a concentração dos componentes envolvidos, bem como a temperatura influenciaria o fenômeno. Os estudos nessa área tiveram início em 1867 após Waage e Guldberg desenvolverem a Lei da Ação das Massas (JARVINEN, VISURI e HEIKKINEM, 2016) em que a velocidade de uma reação de uma única etapa é proporcional à concentração dos reagentes. Já em 1889, Svante Arrhenius estudou e explicou a influência da temperatura na constante cinética das reações químicas (LAIDLER, 1984) e estabeleceu a relação expressa pela equação a seguir:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Nesse contexto, “ k ” é a constante cinética, “ A ” é uma constante pré-exponencial, “ R ” é a constante dos gases, “ T ” é a temperatura do sistema e, “ E_a ” é a energia de ativação. Ao aplicar o logaritmo de ambos os lados em (1) ocorre uma linearização (LAIDLER, 1984) com “ $\ln k$ ” variando em função de “ $1/T$ ”:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Essa relação tem sido base fundamental para o desenvolvimento de diversos estudos relacionados à cinética química e na descrição de fenômenos de transporte, bem como o fato de permitir uma conexão entre variáveis macroscópicas e microscópicas. Arrhenius assumiu que a temperatura do sistema estava associada à energia das partículas, bem como a existência de um estado ativado determinado por um valor específico de energia (ARRHENIUS, 1889)

posteriormente conhecida como “energia de ativação”, a qual ele definiu como “a energia necessária para que os componentes do sistema se rearranjem até que a formação de produtos seja viável”.

Contudo, o surgimento de metodologias de análise com utilização de tecnologias avançadas revelaram desvios do comportamento linear em baixas temperaturas entre o parâmetro “ $\ln k$ ” e o inverso da temperatura, levando a possibilidade de a variação da energia de ativação em função da temperatura e até mesmo energia de ativação negativa, que pela Lei de Arrhenius deveria ser constante ao longo do processo (MONDAL e RAY, 2010). Cabe ressaltar que essa teoria engloba processos físicos (sem transformação da matéria) que são dependentes da temperatura.

Destaca-se também que há dificuldade em determinar o comportamento cinético, devido ao desvio do comportamento Arrhenius, de processos em que não há transformação da matéria, ou seja, fenômenos físicos que envolvem, principalmente: condutividade elétrica, resistência elétrica e viscosidade (DOVE e CLARC, 1973).

A universalidade surgiu como uma ideia para descrever diferentes sistemas que exibam um comportamento semelhante e sua gênese surgiu nos problemas envolvendo transição de fase (JULIEN, et al., 1988) e atualmente aplica-se também na cinética das reações e na medida quântica dos fenômenos gravitacionais (MARTINI, UGOLOTTI, ZANUSSO, 2021). Os problemas de transição de fase podem ser divididos em um pequeno número de diferentes classes que dependem da dimensionalidade do sistema e das simetrias das ordens de estado (ODOR, 2004).

A partir disso, visa-se também determinar o comportamento da transitividade (γ) em relação ao inverso da temperatura ($1/T$) para reações do tipo endotérmica e exotérmica e comparar com as previsões feitas por Silva, Coutinho e Aquilanti (2020) bem como correlacionar a variação de entalpia das reações com comportamento *sub*-Arrhenius e as consequências para o tunelamento no limite de Wigner, bem como delimitar temperaturas em que há maiores desvios relacionado a um fenômeno denominado tunelamento quântico e a frequência imaginária de uma barreira potencial no complexo ativado para tratar adequadamente tais desvios da linearidade quando há baixa energia de colisão entre as moléculas.

Sendo assim, neste trabalho, serão abordadas funções, tendo como ponto de partida a equação de Arrhenius, que relacionam a constante cinética com o inverso da temperatura e a transitividade com o inverso da temperatura, bem como agrupar em classes de universalidades cada uma delas. Portanto, almeja-se catalogar constantes cinéticas químicas elementares e determinar parâmetros cinéticos \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι , τ e T^\ddagger e agrupar equações para desvios da transitividade observados em classes de universalidades a partir de uma equação em que valores assumidos por ζ , ι e τ (constantes de universalidade) possam estruturar relações distintas entre as variáveis do sistema e o limite de Wigner.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Energia associada às reações

Partindo do estudo da cinética de reações pela Lei de Arrhenius, em 1916 Willian Lewis e Max Trautz desenvolveram uma teoria em que, para que uma reação química pudesse ocorrer, os reagentes deveriam se colidir com energia suficiente para que houvesse o rompimento ou formação de novas ligações no sistema até que haja formação dos produtos (McALDUFF, 1980). Chamada de “Teoria Cinética das Colisões” foi bem aceita no período, pois descrevia os mecanismos envolvidos nas reações. Para eles a energia de ativação era a energia necessária para que colisões efetivas entre os reagentes ocorressem, porém, para situações em que resultados de maior acurácia eram exigidos, essa teoria não satisfazia as exigências (LEWIS, 1922), principalmente por não abordar a superfície de energia potencial dos reagentes e dos produtos.

Em 1920, Tolman desenvolveu estudos no que diz respeito a energia associada aos processos, dando um significado quantitativo para a energia de ativação derivando a Equação (2) (TOLMAN, 1920), sendo aceita como definição de E_a pela IUPAC, como:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = -R \frac{d \ln k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3)$$

Como no meio microscópico de um sistema é comum que haja várias interações entre uma quantidade de partículas de ordem 10^{23} , não sendo possível estudar cada uma isoladamente, Tolman (1920) definiu “ E_a ” como a diferença entre a energia média das partículas em colisão “ $\langle E^\ddagger \rangle$ ” efetiva e a energia total das partículas presentes no sistema $\langle E \rangle$, fornecendo significado matemático à grandeza:

$$E_a = \langle E^\ddagger \rangle - \langle E \rangle \quad (4)$$

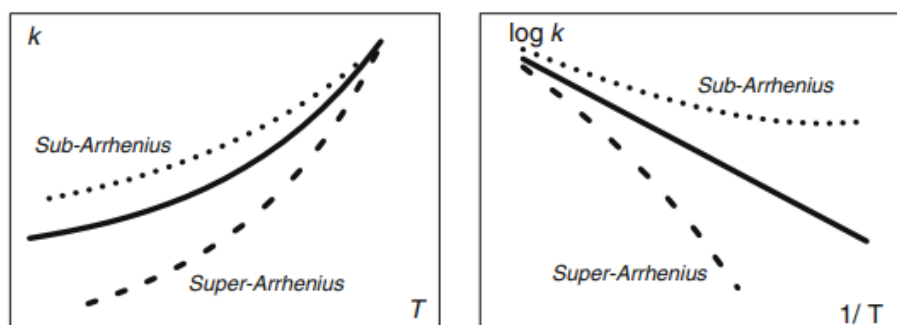
Vários estudos experimentais foram eficazes para a identificação de diversos processos em que a energia de ativação varia com a temperatura o sistema (SILVA, COUTINHO, AQUILANTI, 2019), não se comportando como uma constante prevista nos estudos anteriores. Essa variação não decorre apenas de fatores cinéticos, mas também de distribuições de não-equilíbrio dos reagentes, tunelamento quântico e efeitos coletivos (SILVA, et al. 2015).

Em 1935, Eyring formulou a Teoria do Estado de Transição que foi usada, de início, para descrever o comportamento qualitativo de uma reação, e se mostrou efetiva para determinar a variação de entalpia (ΔH), a variação de entropia (ΔS) e a energia de Gibbs (ΔG) de ativação (LAIDLER e KLING, 1983), em que Eyring propôs que em reações com presença de, pelo menos um sistema bimolecular, haveria um estado de transição antes da formação do produto.

Ocorreu que a teoria desenvolvida por Eyring não foi satisfatória para calcular os valores absolutos das constantes da reação, devida a necessidade de conhecimentos mais detalhados do percurso reacional pela superfície de energia potencial (PES). A teoria do Estado de Transição, portanto, não se adequa para interpretar determinados processos em que há desvios bruscos do comportamento linear de $\ln k$ vs $1/T$ (Arrhenius) (LAIDLER, 1984).

Quando desvios acima da linearidade de Arrhenius são observados, fornecendo um valor superestimado de “ $\ln k$ ” dá-se o nome de *sub*-Arrhenius e quando desvios abaixo da linearidade são observados, fornecendo valores subestimados de “ $\ln k$ ”, dá-se o nome de *super*-Arrhenius (ver Figura 1).

Figura 1: Desvios *super* (traços) e *sub*-Arrhenius (pontos) do comportamento Arrhenius (linha preta)



Fonte: NISHIYAMA, et al. 2009.

2.2 Transitividade e classes de universalidade

Para melhor descrever o comportamento das variáveis de transporte e constantes cinéticas, foi elaborada uma relação mais aprimorada para universalizar os tipos de reações e processos químicos. A transitividade surgiu como o recíproco da energia de ativação (Equação 5), uma medida energética da facilidade com que uma reação pode ocorrer em dadas faixas de temperatura (SILVA, COUTINHO e AQUILANTI, 2019). O inverso da energia de ativação é uma ferramenta extremamente útil para a interpretação de mudanças significativas na energia de uma reação em função da temperatura:

$$\gamma = \frac{1}{E_a} \quad (5)$$

De acordo com Aquilanti, et al. (2010), a relação entre o inverso da energia de ativação “ E_a ” e o inverso da temperatura pode fornecer uma linearização aproximada por um parâmetro “ d ” que se comportará como coeficiente angular da Equação 6 a seguir (ver Figura 2), partindo de uma energia específica do sistema denominada \mathcal{E}^\ddagger , a qual é chamada de barreira energética para que o fenômeno ocorra, que também será expresso na forma inversa, obtendo:

$$\frac{1}{E_a} = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} - \frac{d}{RT} \quad (6)$$

Assumindo a equação:

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} \quad (7)$$

e relacionando o inverso da temperatura e da constante “ R ” a um parâmetro “ β ”:

$$\beta = \frac{1}{RT} \quad (8)$$

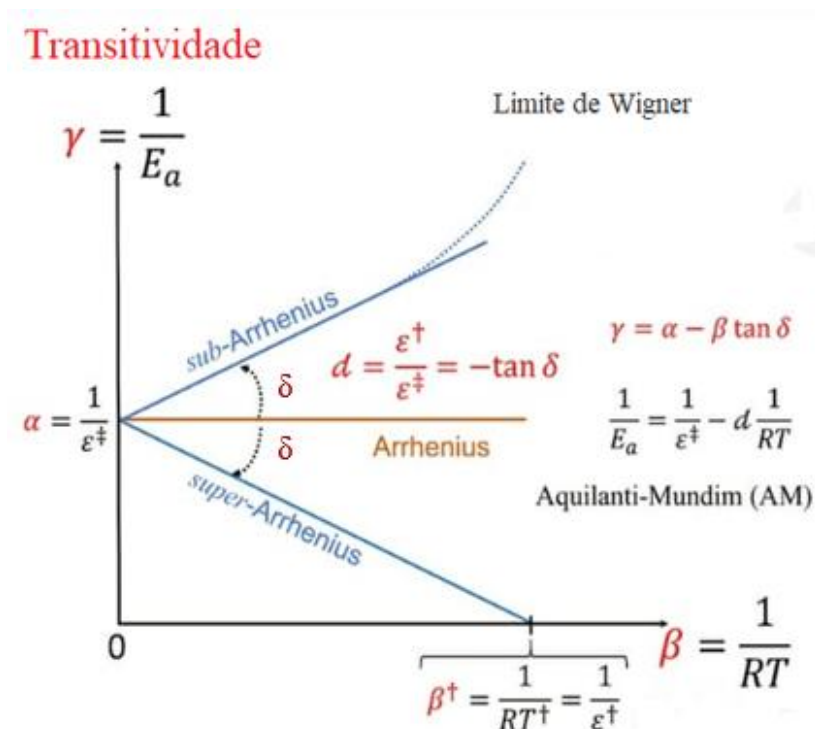
é possível, portanto, substituir as Equações (5), (7) e (8) na Equação (6), simplificando a notação da função transitividade:

$$\gamma = \alpha \pm d\beta \quad (9)$$

Uma função de primeiro grau, como na Equação (9), observa-se a relação da transitividade com o inverso da temperatura, dando um significado energético ao fenômeno em que os desvios são observados, em que $d < 0$ descreve processos *sub*-Arrhenius e $d > 0$ processos *super*-Arrhenius, com β^\ddagger representando o ponto em que a transitividade do sistema

torna-se zero, sendo este associado a uma energia de reatividade zero “ \mathcal{E}^\ddagger ” e a uma temperatura “ T^\ddagger ” denominada de temperatura de reatividade zero para casos *super*-Arrhenius e temperatura de *crossover* para casos *sub*-Arrhenius (MALLAMANCE, et al. 2010). Ao correlacionar a variação da transitividade em relação a β tem-se o diagrama da transitividade (Figura 2).

Figura 2: Transitividade (γ) variando em função de β , originando uma reta paralela ao eixo das abcissas (Arrhenius), uma reta de inclinação positiva indicando fenômenos *sub*-Arrhenius e uma reta de inclinação negativa indicando fenômenos *super*-Arrhenius.



Fonte: SILVA.; COUTINHO e AQUILANTI.; 2019

O comportamento linear de uma função de Arrhenius pode ser observado no diagrama da transitividade quando $\beta \rightarrow 0$, pois o fenômeno estaria ocorrendo em altas temperaturas e quando $d \rightarrow 0$, pois é esse coeficiente que corresponde à inclinação da reta em “ γ vs β ” (AQUILANTI, et al. 2018) e ocorre quando ($\mathcal{E}^\ddagger \rightarrow E_a$) e ($\mathcal{E}^\ddagger \rightarrow \infty$). Conforme a temperatura reduz, observam-se retas com ângulos de inclinação “ δ ” as quais possuem coeficiente angular dado por “ $-\tan(\delta)$ ” que equivale ao parâmetro “ d ”.

Nos processos que apresentam o comportamento *sub*-Arrhenius, como será visto posteriormente neste trabalho, existe uma região denominada limite de Wigner (RAOULT e MIES, 2004) que corresponde ao intervalo de baixas temperaturas (Figura 2) em que a energia de colisão entre as partículas é baixa e o caráter eletrostático passa a ser dominante.

Na Figura 2 observa-se também a existência de um β^\dagger como indicação das menores temperaturas (T^\dagger) necessárias para a ocorrência do fenômeno para o caso *super-Arrhenius*. Para os casos *sub-Arrhenius* há uma faixa de baixas temperaturas e, conseqüentemente, baixos valores de energias próximas ao limite de Wigner, o qual foge da linearização dada na Equação 6. A probabilidade de ocorrência de uma reação a baixas temperaturas pode ser simplesmente expressa como uma função das energias de colisão (ESRY, GREENE e SUNO; 2001) como será visto adiante.

A transitividade pode ser representada por uma forma mais funcional:

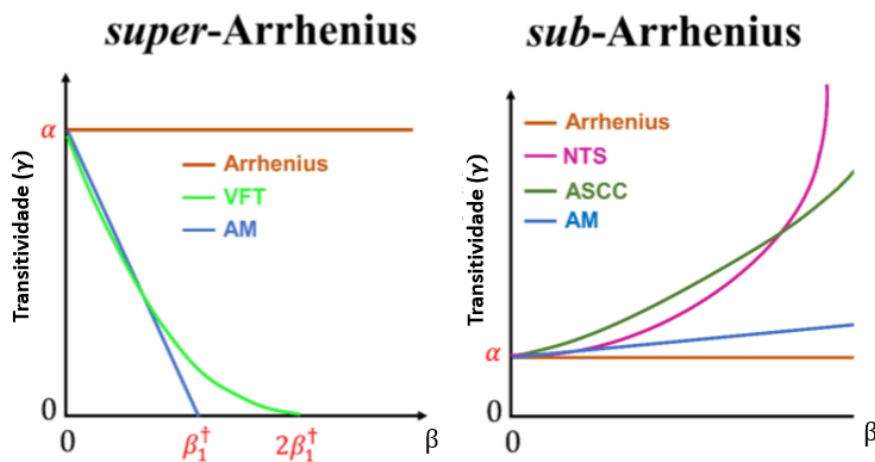
$$\gamma(\beta) = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} (1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta) \quad (10)$$

em que \mathcal{E}^\ddagger pode ser relacionado a:

$$\mathcal{E}^\ddagger = RT^\dagger \quad (11)$$

A Equação 10 pode ser aperfeiçoada para tratar desvios da linearização. Com o aperfeiçoamento dos métodos computacionais e o estudo de uma diversidade de fenômenos, novos desvios foram observados e a linearidade da transitividade em função da temperatura proposta por Aquilanti e Mundim (2010) para os processos *sub* e *super-Arrhenius* é quebrada, necessitando de modelos mais robustos a exemplo dos apresentados na Figura 3:

Figura 3: Desvios da transitividade (γ) em função do inverso da temperatura ($1/T$) em processos *sub* e *super-Arrhenius*. Para os casos *super-Arrhenius* observa-se os modelos AM (Aquilanti-Mundim) e VFT (Vogel-Fucher-Tammann). Para casos *sub-Arrhenius* observa-se os modelos AM (Aquilanti-Mundim), NTS (Nakamura-Takayanagi-Sato), ASCC (Aquilanti-Sanches-Coutinho-Carvalho)



Fonte: SILVA.; COUTINHO.; AQUILANTI.; 2019.

A Equação (10) não é adequada para descrever uma série de comportamentos propostos como os observados na Figura 3, portanto, deve-se considerar a variação não-linear da transitividade em função do inverso da temperatura. Com isso torna-se necessário agrupar tais desvios observados em classes de universalidade, visando estabelecer uma função com parâmetros que, dependendo dos valores assumidos, pode descrever os desvios observados.

Dada a existência de um fenômeno que seja complicado para entender diretamente, há possibilidade de associá-lo a uma classe de universalidade e, a partir da identificação de seus parâmetros, realizar uma descrição aceitável do fenômeno (STAUFFER, FERER, WORTIS, 1971). Paralelo a isso, o comportamento da transitividade nos diferentes processos em que há desvios do comportamento Arrhenius pode ser agrupado em classes de universalidades, já havendo vários modelos estabelecidos para averiguar fenômenos específicos.

Estudos relacionados à transição vítrea (processos em que líquidos viscosos super-resfriados adquirem uma fase sólida cristalina) concluíram que esse processo não ocorre simplesmente como uma transição de fase, mas sim várias interações a nível molecular que ocasiona variações tanto no calor específico quanto no coeficiente de expansão térmica ao longo de uma faixa de variação de temperatura (FRANS e PARISI, 2013), sendo assim, estabelecer classes de universalidades para as propriedades termodinâmicas em pontos específicos nesse tipo de processo mostrou resultados promissores.

Suportados pela fenomenologia de transição vítrea e visando melhor descrever os desvios observados, novos parâmetros podem ser inseridos para que a Equação (10) possa ser interpretada na forma de uma série de potências:

$$\gamma(\beta) = c_0 + c_1\beta + c_2\beta^2 \dots c_n\beta^n \quad (12)$$

Truncando a série da Equação (12) até a segunda potência, obtém-se:

$$\gamma(\beta) = \alpha + d\beta + c\beta^2 \quad (13)$$

em que os parâmetros “ α ”, “ d ” e “ c ” são constantes e podem ou não ser anulados na Equação (13), fornecendo novas interpretações para o comportamento da transitividade nos diversos processos.

Substituindo a Equação (13) em (5), tem-se:

$$E_a = \frac{1}{\alpha + d\beta + c\beta^2} \quad (14)$$

A Equação (14) representa uma nova relação para a energia de ativação, substituindo essa Equação em (3), tem-se a forma diferencial:

$$d \ln k(\beta) = \frac{1}{\alpha + d\beta + c\beta^2} d\beta \quad (15)$$

A partir da integral indefinida em β dessa nova equação para a transitividade é possível descrever constantes cinéticas como as identificadas por Arrhenius (1889), *d*-Arrhenius (AQUILANTI, et al. 2010), Berthelot em 1862 (LAIDLER, 1984), Augustus George Vernon Harcourt com Willian Esson em 1895 (LAIDLER, 1984), Bělehradek (EDGAR e ANDREW, 1990), dentre outras (mais detalhes na seção 5).

Para relacionar a variação da transitividade em função do inverso da temperatura para os casos que desviam da linearidade, faz-se necessário um tratamento mais abrangente da relação expressa na Equação (10) para fornecer equações equivalentes aos modelos VTF, AM e Arrhenius (Figura 3). Sendo assim, a transitividade pode ser generalizada pela equação a seguir:

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{\varepsilon^\ddagger} (1 - \varepsilon^\ddagger \beta)^\zeta \quad (16)$$

em que “ ζ ” é definido como um parâmetro de universalidade.

Os valores assumidos por “ ζ ” podem então fornecer diferentes variações da equação (15), dentre elas tem-se Arrhenius para $\zeta = 0$, Aquilanti-Mundim para $\zeta = 1$ e VTF para $\zeta = 2$.

Ao integrar a transitividade a partir de (16), obtém-se:

$$k(\beta) = \frac{\varepsilon^\ddagger}{(\zeta - 1)\varepsilon^\ddagger(1 + \varepsilon^\ddagger \beta)^{\zeta-1}} \quad (17)$$

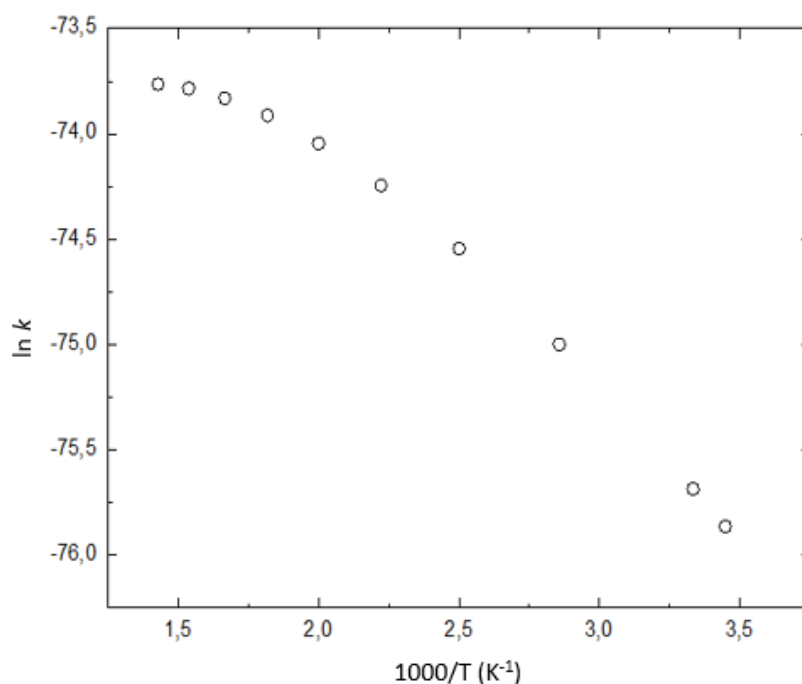
2.3 Super-Arrhenius

Os fatores associados aos desvios *super*-Arrhenius (Figura 1) são clássicos, podendo ser tratados pela termodinâmica não extensiva de Tsallis e incluem uma ampla variedade de fenômenos como preservação de alimentos (reações de decomposição) (RATTI, 2001 e BAHAMMOU, et al. 2020), catálise enzimática de enzimas desidrogenase e oxidase

(DALZIEL, 1962 e CANNIO, ROSSI e BARTOLUCCI, 1994) e a difusão de substâncias em sistemas super-resfriados próximos à temperatura de transição vítrea (SMITH e KAY, 2012 e DEBENEDETTI e STILLINGER, 2001), como por exemplo, a mistura de criptônio em uma mistura de metanol e etanol (MATTHIESEN, SMITH e KAY, 2011).

Esses desvios possuem valores de $\ln k$ em relação a $1/T$ menores do que os valores do comportamento Arrhenius (Figura 1). Quando esses desvios são representados no diagrama da transitividade como na Figura 2, observa-se valores de $d > 0$ e a energia de reatividade zero \mathcal{E}^\ddagger pode ser associado à temperatura de transição vítrea T_g (ou também, temperatura de reatividade zero T^\ddagger) (ROOS, 2010).

Figura 4: Dados experimentais da reação entre $\text{SO}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{SO}_3$ sendo possível observar o declínio da curva caracterizando o comportamento *super*-Arrhenius.



Fonte: NAIDOO, GOUNRI e MARSHALL, 2005.

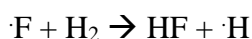
Há uma concordância entre literaturas como Stillinger e Denebedetti (2013), Matthiesen, Smith e Kay (2009) e Souza e Wales (2008) de que o desvio *super*-Arrhenius está associado a fatores coletivos clássicos que afetam diretamente o transporte das partículas, como a viscosidade e a permeabilidade de membrana, propriedades essas que estão diretamente ligadas à temperatura do sistema. Próximo à transição vítrea, a difusão do líquido e a viscosidade adquirem um dependência considerável com a temperatura, de modo que baixas

temperaturas desfavorecem os rearranjos entre as moléculas (COHEN e GREY, 1980) ocasionando menores valores de constantes cinéticas do que o comportamento Arrhenius.

2.4 *Sub-Arrhenius*

Os processos que apresentam desvios *sub-Arrhenius* estão associados a fatores quânticos em que ocorrem tunelamento moderado e tunelamento profundo, geralmente em reações químicas elementares (CAVALLI, et al. 2014), de modo que os componentes de uma determinada reação assumem um estado de energia inferior a uma barreira de potencial e mesmo assim atravessam a barreira.

Isso ocorre principalmente em reações que envolvem transferência direta do átomo de hidrogênio em halogênios ou compostos orgânicos em que retirada de um hidrogênio é realizada por uma hidroxila radicalar ou outros nucleófilos, predominantes em fenômenos atmosféricos (ROBERTS, et al. 2012). Um exemplo desse fenômeno ocorre em reações entre o átomo de flúor e o hidrogênio molecular para formar ácido fluorídrico e átomo de hidrogênio:



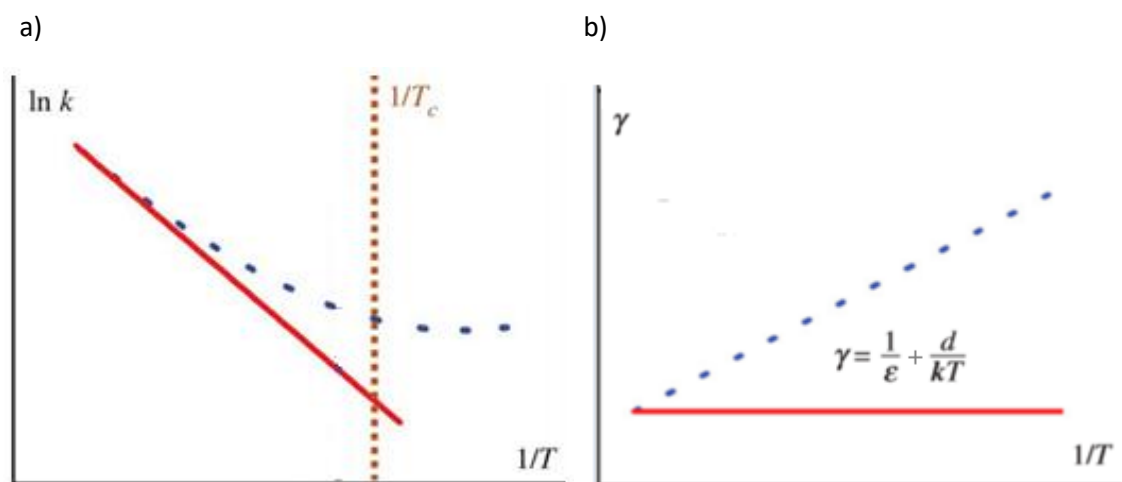
Cabe ressaltar que nesta mesma reação existem valores significativos já obtidos por superfície de energia potencial para determinar os valores assumidos por k em função da temperatura, bem como as energias associadas (ALEXANDER, et al. 2020). Já estudos focados no Efeito Cinético Isotópico apontam que para reações de transferência de deutério (^2_1H) e trítio (^3_1H) os efeitos do tunelamento são menores e o comportamento cinético da reação se aproxima do comportamento Arrhenius (YANG, et al. 2014 e SARZINSKI et al. 2012).

Há também reações em que pode ocorrer a retirada de um átomo de hidrogênio de compostos orgânicos por um radical hidroxila (ATKINSON R.; 1986) e alguns processos promovidos por catálise enzimática, porém, neste último a observação do comportamento cinético da reação é limitado devido à amplitude da faixa de temperatura de atuação de uma enzima ser menor (KLINMAN e KOHEN, 2013) ocorrendo a inativação da enzima em baixas temperaturas ou a desnaturação da mesma em altas temperaturas.

Nesse tipo de processo ocorre que os valores assumidos pelo parâmetro “ $\ln k$ ” em função de “ $1/T$ ” são maiores em relação ao comportamento linear previsto por Arrhenius (MUSTAKIM e KUMAR, 2021). Ocorre também um aumento da transitividade conforme a

temperatura diminui, caracterizando assim valores negativos para o parâmetro “ d ” e resultando em uma reta crescente:

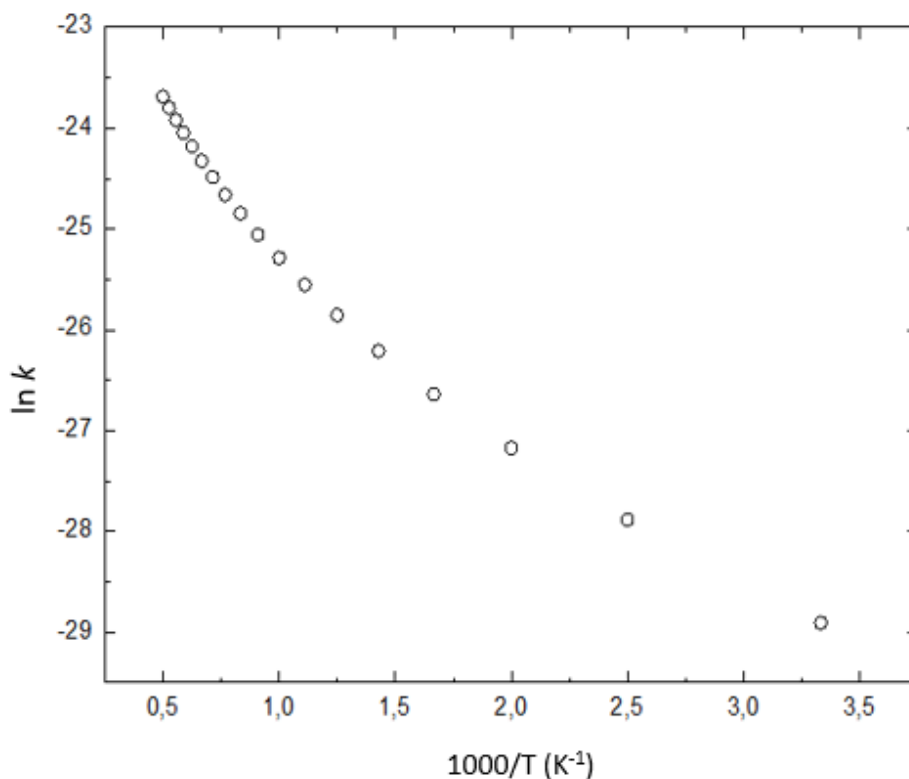
Figura 5: Em a) tem-se o diagrama de Arrhenius e observa-se o desvio *sub*-Arrhenius em $\ln k$ vs $1/T$ (azul) comparado ao comportamento Arrhenius (linha vermelha), em que há o comportamento exponencial dos valores de $\ln k$ conforme a temperatura reduz. Em b) observa-se o diagrama da transitividade em que há o desvio linear crescente da transitividade em função do inverso da temperatura.



Fonte: AQUILANTI, SILVA e COUTINHO, 2017

Na Figura 5a o termo T_c indica a temperatura de *crossover*, de modo que, de acordo com Cavalli, et al. (2014) abaixo dela o tunelamento passa a ser fator dominante no processo também conhecido como tunelamento profundo, em que a interferência de fatores quânticos é maior e não há garantia da eficiência de tratamento de dados por métodos clássicos. Entre T_c e $2T_c$ ocorre o tunelamento moderado, em que os efeitos quânticos de tunelamento ocorrem paralelos a efeitos tratados pela física clássica. Acima de $2T_c$ o processo pode ser descrito por métodos clássicos de tratamento de dados, já que há pouca interferência do tunelamento nessa faixa.

Figura 6: Dados experimentais da reação entre etano e radical hidroxila com desvios em baixas temperaturas com evidente transferência de um átomo de hidrogênio caracterizando um desvio *sub*-Arrhenius.



Fonte: BAUCH, et al. 1983

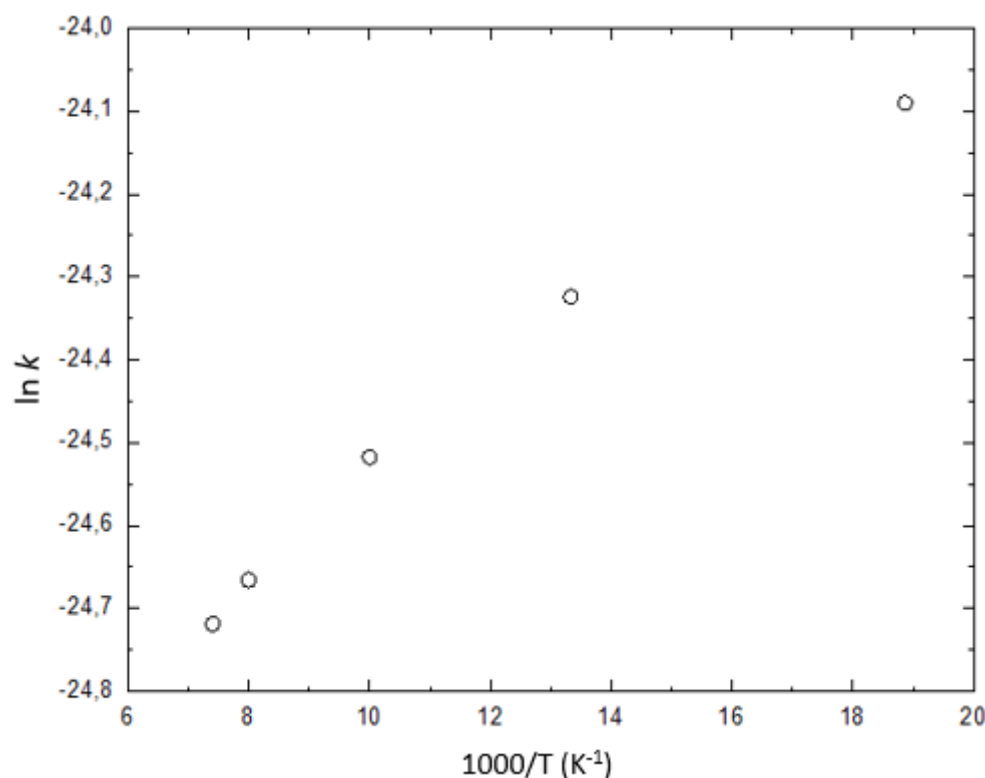
A reação em questão na Figura 6 representa um claro exemplo de processo *sub*-Arrhenius, já que percebe-se um desvio da função $\ln k$ vs $1/T$ em baixas temperaturas. Esse desvio também pode ser percebido em diversas reações de troca de um átomo de hidrogênio em compostos orgânicos para um radical hidroxila. O estudo de tais fenômenos exerce um papel importante para a química de combustão e para o estudo cinético de reações atmosféricas (BAUCH, et al. 1983).

Como será visto neste trabalho, Wigner e Bell executaram estudos cruciais para descrição do efeito de tunelamento quântico nos desvios *sub*-Arrhenius, utilizando um manuseio matemático complexo, porém, fornecendo o percurso de mínima energia para o processo com coerência, de modo que neste trabalho visa-se obter os parâmetros necessário para que se possa ter um ponto de partida fenomenológico para o uso de métodos mais avançados.

2.5 Anti-Arrhenius

Diferente dos desvios vistos anteriormente, o comportamento *anti-Arrhenius* é observado quando há uma dependência negativa da temperatura em relação à constante cinética de reação (COUTINHO, et al. 2015), conseqüentemente o processo terá energia de ativação negativa. Um exemplo é a reação $\cdot\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$ e também $\cdot\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}$:

Figura 7: Comportamento anti-Arrhenius observado na reação $\cdot\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$



Fonte: MULLEN e SMITH, 2005.

Atualmente, um método eficaz para calcular as constantes cinéticas desse tipo de reação é o cálculo de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer em que as forças que atuam sobre as partículas são obtidas em tempo real em conjunto com a TST pela realização de correções para tunelamento, visto que ocorre a transferência direta de um átomo de hidrogênio.

Clary et al. (1994) ao realizar cálculos de espalhamento quântico e obter as superfícies de energia potencial dos reagentes e produtos da reação entre hidroxila radicalar e ácido bromídrico percebeu que havia um estado de transição com energia consideravelmente menor que a energia dos reagentes, ou seja, um complexo intermediário estável. A partir de tais cálculos foi possível concluir que há uma dependência entre a seção de choque da reação e o número quântico rotacional da hidroxila radicalar em sua interação com o ácido bromídrico

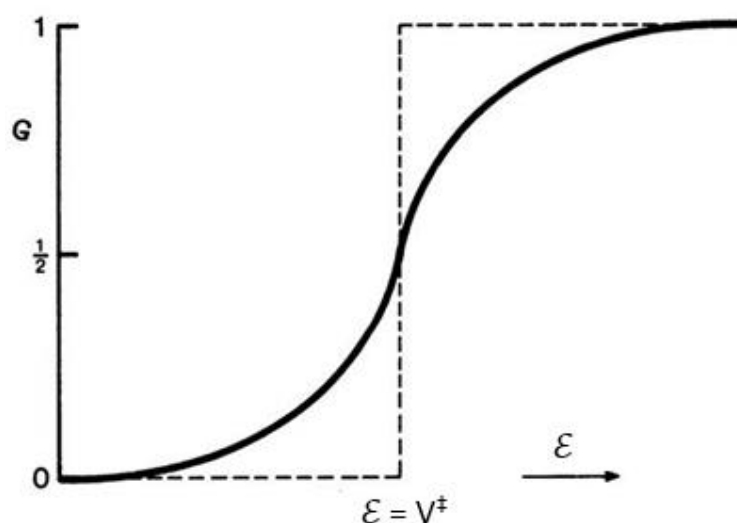
para a retirada do átomo de hidrogênio e a proposta de autores como Bedjanian (2021), Clary et al. (1994) e Wang Y, Li e Wang D (2017) relacionam tal fato com a energia de ativação negativa obtida nesse tipo de reação em dados cinéticos experimentais.

Descobriu-se também que em baixas temperaturas a reação é regida por forças atrativas que favorecem a formação do intermediário $\text{BrH}\cdots\text{OH}$ com aproximação entre o átomo de hidrogênio, até então ligado ao átomo de bromo, e o átomo de oxigênio, aumentando a probabilidade de ocorrência de tunelamento. De acordo com Che, et al. (2008), a altas temperaturas esse complexo é desestabilizado, diminuindo a reatividade.

2.6 Tunelamento Quântico

Tunelamento quântico se refere a um fenômeno em que uma partícula de massa “ m ” e energia “ \mathcal{E} ” atravessa uma barreira de energia V^\ddagger em que $\mathcal{E} < V^\ddagger$, algo impossível de acontecer de acordo com os conhecimentos da mecânica clássica (ANKERHOLD, 2007). Por isso, na Mecânica Quântica, existe uma probabilidade finita de uma partícula atravessar uma barreira de maior energia. Como afirma Mezbacher (2002) esse fenômeno ocorre com frequência em baixas temperaturas, porém, em altas temperaturas seu efeito pode ser ignorado.

Figura 8: Energia de uma partícula dada por “ \mathcal{E} ” em função da permeabilidade de barreira dada por “ G ”, com a barreira energética “ V^\ddagger ” constante. As linhas pontilhadas representam a probabilidade de uma partícula atravessar a barreira potencial pela mecânica clássica e a linha contínua representa a probabilidade de uma partícula atravessar a barreira na interpretação da mecânica quântica levando em consideração alguns parâmetros que serão vistos adiante.



Fonte: BELL, 1980.

Na Figura 8, observa-se que para interpretações clássicas a probabilidade de uma partícula atravessar uma barreira potencial para $\mathcal{E} < V^\ddagger$ é zero e a partir de $\mathcal{E} = V^\ddagger$ a probabilidade passa a ser 1. Ao incluir a abordagem estatística da Mecânica Quântica, observa-se, pelo comportamento da linha contínua da Figura 8 que $\mathcal{E} < V^\ddagger$ existe probabilidade da partícula atravessar a barreira e em $\mathcal{E} > V^\ddagger$ existe também uma probabilidade da partícula não atravessar a barreira.

Pela Teoria de Transição de Estado, a barreira energética potencial da reação equivale à energia de ativação e, com a ocorrência de tunelamento, é necessário que haja reajustes da constante cinética. Ressalta-se que tunelamento está diretamente associado a propriedades ondulatórias, portanto, para interpretar tal fenômeno em reações químicas deve-se levar em consideração a dualidade partícula-onda.

Seus estudos hoje não se limitam apenas à cinética de reações, mas também a outras áreas, como a fusão nuclear em estrelas (BALANTEKIN e TAKIGAWA, 1997) decaimento radioativo alfa (XU, et al. 2013 e OVGUM, 2010) e nos semicondutores diodos WEILER, ZAWADZKI, e LAX, 1967). As principais aplicações do tunelamento quântico foram no estudo de estados excitados do átomo de hidrogênio, deutério e trítio (OPPENHEIMER, 1928), consequentemente englobando um amplo conjunto de reações químicas e o tratamento de Folder e Nordheim (1928) na emissão assistida de elétrons por campo em metais em baixas temperaturas.

2.6.1 Caráter ondulatório da matéria

A identificação por intermédio de cálculos na Mecânica Quântica de quanto um fenômeno apresenta tunelamento está, relacionada diretamente à propriedade ondulatória da matéria, conhecida como a dualidade partícula-onda proposta por De Broglie (WEINBERGER, 2006). A conexão entre os estudos ondulatórios e as propriedades das partículas é:

$$E = hf \quad (18)$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (19)$$

Nas Equações 18 e 19, a energia “E” é a energia concentrada em um corpúsculo e “mv” é o momento linear, ambos associados a características corpusculares, já a frequência “f” e o

comprimento de onda “ λ ” estão relacionados a características ondulatórias. O termo “ h ” presente em ambas as equações é a constante de Plank.

De acordo com Bell (1980), quando o comprimento de onda é consideravelmente menor que as dimensões das ligações químicas o movimento da partícula pode ser descrito com precisão pela mecânica clássica para sistemas macroscópicos. Todavia, em escala molecular, a massa da partícula, dentre outras grandezas, pode ser tão pequena que o comprimento de onda passa a ter ordem semelhante a elas. Consequentemente, desvios do comportamento clássico são esperados, podendo estes tomar forma de quantização e apresentar níveis de energia discretos, ou apresentar efeitos de tunelamento. É possível associar as propostas da dualidade partícula-onda com outras variáveis, como a energia cinética associada a uma partícula com comportamentos ondulatórios:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} \quad (20)$$

em que E_c é a energia cinética do sistema. Ao ajustar a Equação (20) com o momento linear em evidência, substituindo o mesmo na Equação (19), tem-se:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} \quad (21)$$

Para melhor interpretar a dualidade partícula-onda, pode-se relacionar o comprimento de onda de partículas com suas respectivas massas, estando todas com uma mesma energia cinética, de modo que o comprimento de onda tenha a ordem aproximada de 100pm, que é a distância média geralmente percorrida por um átomo em uma reação química:

Tabela 1: Relação da massa e do comprimento de onda de De Broglie determinadas partículas, assumindo que a energia cinética de cada uma seja de aproximadamente $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Partícula	e ⁻	H	D	T	C	Br
m (u.m.a)	$\frac{1}{1750}$	1	2	3	12	80
λ (pm)	2690	63	45	36	18	7

Fonte: BELL, 1980.

Como a distância percorrida por átomos em uma reação possui uma média de 100pm, observa-se, na Tabela 1 que o elétron possui comprimento de onda maior que essa distância e, claramente, qualquer tentativa clássica de descrever a posição e o momento do elétrons está fadada ao fracasso (HEISENBERG, 1925). Levando em consideração a massa do elétron e seu comprimento de onda, conclui-se que o mesmo pode tunelar por distâncias equivalentes a vários diâmetros moleculares (BELL, 1980).

Já os isótopos de hidrogênio, de acordo com Bell (1980) são um caso intermediário, já que seus comprimentos de onda são de magnitude semelhante à distância percorrida pelos átomos em reação, podendo apresentar também desvios do comportamento previsto na Mecânica Clássica e um considerável efeito de tunelamento.

Em contrapartida, os átomos de maior peso molecular como o carbono e o bromo, possuem baixíssima probabilidade de tunelamento, visto que seus comprimentos de onda são maiores o bastante que os comprimentos de ligação das moléculas. Consequentemente, reações com tais átomos não tendem a apresentar um desvio *sub*-Arrhenius e o comportamento de tais partículas passa a estar associado majoritariamente a fatores que afetam seu transporte, portanto não são esperados desvios do comportamento clássico.

Ocorre que reações com transferência de elétrons e/ou átomos de hidrogênio, necessitam de um tratamento quântico de dados devido ao caráter ondulatório predominante nesse caso que está relacionado ao surgimento de níveis discretos de energia que não são previstos no tratamento clássico de dados.

2.6.2 Tunelamento e temperatura

Foi visto que os desvios do comportamento Arrhenius ocorrem em baixas temperaturas, seja devido a fatores tratados pela Física Clássica (*super*-Arrhenius), como fatores tratados pela Mecânica Quântica (*sub*-Arrhenius). É possível observar no diagrama de Arrhenius, que em altas temperaturas a linearidade de Arrhenius é obedecida até determinado ponto, mas conforme a temperatura diminui, uma concavidade passa a ser observada em um claro desvio *sub*-Arrhenius e a temperatura nesse ponto é denominada temperatura de *crossover* (CAVALLI, et al. 2014):

$$T_c = \frac{\hbar\nu^\ddagger}{R} \quad (22)$$

Em que T_c é a temperatura de *crossover* e ν^\ddagger é a frequência imaginária que caracterizam a curvatura da barreira.

A frequência imaginária provém de um estado vibracional no complexo ativado correspondente a uma parábola invertida com energia potencial relativa ao movimento harmônico simples, representada na Equação (23) a seguir:

$$V = -\frac{Kx^2}{2} \quad (23)$$

Em que “ V ” é a energia potencial, “ K ” é a constante elástica e “ x ” é a distância percorrida no movimento. Derivando a força em relação a x tem-se o negativo da constante elástica:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -K \quad (24)$$

A constante elástica em uma parábola invertida também pode ser definida como (EVANS e THORNDIKE, 2007):

$$K = -(2\pi\nu)^2 m \quad (25)$$

sendo “ ν ” a frequência de onda, isolando-a tem-se:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{-K}{m}} \quad (26)$$

Ao gerar a raiz quadrada do negativo da constante K tem-se a presença de um número imaginário “ i ” que caracterizará a função para a frequência nessas condições, sendo esta chamada de frequência imaginária dada por ν^\ddagger que caracteriza uma transição de estado.

Em baixas temperaturas em determinados sistemas, as partículas não possuem energia para chegar classicamente ao estado ativado, nisso o efeito do tunelamento será majoritário em temperaturas abaixo de T_c , sendo que se pode dividir os tipos de influência do tunelamento de acordo com a temperatura do sistema:

Tabela 2: Relação entre a temperatura do sistema e a temperatura de *crossover* nos regimes de tunelamento.

Tipo de tunelamento	Faixas de temperatura
Regime clássico (sem probabilidade de tunelamento)	$T > 4T_c$
Tunelamento negligenciável	$4T_c > T > 2T_c$
Tunelamento moderado	$2T_c > T > T_c$
Tunelamento profundo	$T_c > T$

Fonte: AQUILANTI, SILVA e COUTINHO 2019

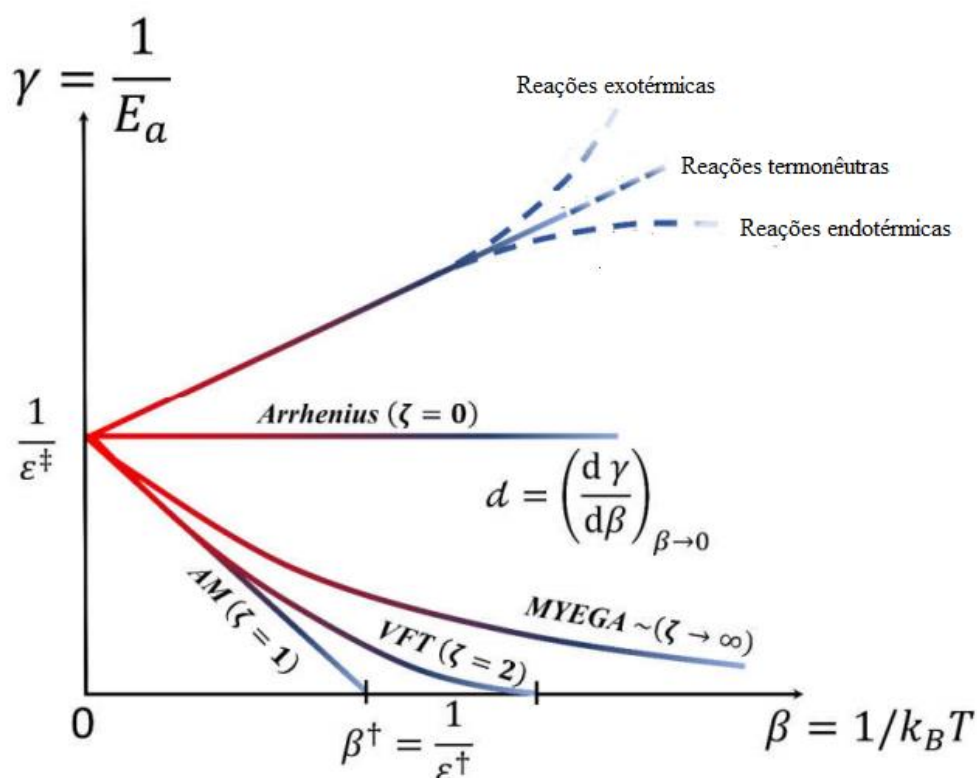
Funções trabalhadas em temperaturas acima de $2T_c$ podem receber um tratamento clássico, já em temperaturas abaixo de $2T_c$ surgirão valores superestimados para a constante cinética se o processo se tratar de uma reação envolvendo átomos de massa atômica (hidrogênio, deutério e trítio) dada a ocorrência de tunelamento.

2.6.3 Limite de Wigner

Sabendo que o estudo da cinética das reações tem como foco os fenômenos em baixas temperaturas devido à dificuldade de medir as constantes cinéticas em energias próximas à energia de reatividade zero com constante decréscimo no rendimento do produto. Os desvios do comportamento Arrhenius observados em baixas temperaturas são uma propriedade importante, cuja dependência é regida pela lei do limite de Wigner, que especifica a dependência de energia da seção de choque quando há baixa energia relativa translacional das partículas (TAKAYANAGI, 2004).

Em baixas temperaturas a energia cinética das partículas, que até então era fator determinante para a eficácia das colisões para formação dos produtos, também será baixa e o sistema será regido por interações de longo alcance de atração e repulsão de Coulomb (WIGNER, 1948) de modo que resultados diferentes dos previstos pela Mecânica Clássica podem ser observados nos casos *sub*-Arrhenius para reações endotérmicas e exotérmicas (Figura 9):

Figura 9: Desvios no diagrama da transitividade em que ζ é o coeficiente de universalidade.



Fonte: SILVA, COUTINHO e AQUILANTI, 2020.

Para tais resultados, é possível averiguar reações com desvio *sub*-Arrhenius para constatação de qual comportamento cinético a reação terá em relação à variação de entalpia, com os devidos resultados obtidos na plotagem da transitividade pelo inverso da temperatura pode-se encontrar a qual classe de universalidade pertence.

De acordo com Takayanagi (2004), a seção de choque de reação pode ser escrita como uma função da energia de colisão nos limites de temperatura e Wigner (1948) estabeleceu que para espécies neutras em reações bimoleculares a seção de choque pode ser dada como:

$$\sigma(E) \propto (E - E_o)^{\frac{n}{2}} \quad (29)$$

em que $\sigma(E)$ é a seção de choque, sendo esta uma função da probabilidade de reação, de modo que “ E ” é a energia translacional relativa, “ E_o ” é a energia no limite de reatividade e “ n ” é um número determinado pela variação de entalpia da reação, sendo $n = 0$ para reações termonêutras, $n = 1$ para reações endotérmicas e $n = -1$ para reações exotérmicas

(TAKAYANAGI, 2004). Levando em consideração a distribuição de Maxwell-Boltzmann para sistemas em equilíbrio térmico, a constante cinética é assumida como:

$$k(T) = \left[\left(\frac{1}{k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} E_o(\sigma) e^{\frac{E_o - E}{RT}} dE \right] e^{\frac{E_o}{RT}} \quad (27)$$

em que a constante cinética é dependente da energia translacional relativa, de modo que “ μ ” é a massa reduzida das partículas no sistema.

A partir dessa relação é possível demonstrar que a constante cinética pode ser dada em função da temperatura para os diferentes tipos de reação:

Tabela 3: Constante cinética em função da temperatura para diferentes tipos de reação.

Tipo de reação	Equação
Endotérmica	$\lim_{T \rightarrow 0} k(T) \propto T^0 e^{\frac{-E_o}{k_b T}} \quad (28)$
Termonêutra	$\lim_{T \rightarrow 0} k(T) \propto T^{\frac{1}{2}} \quad (29)$
Exotérmica	$\lim_{T \rightarrow 0} k(T) \propto T^0 \quad (30)$

Fonte: TAKAYANAGI, 2004

Alguns modelos de equações para a constante cinética possuem limitações para calculá-las em baixas temperaturas ($\beta \rightarrow \infty$), para casos de tunelamento profundo em temperaturas próximas ao limite de Wigner foi proposto um tratamento a partir da inserção de um termo relativo à energia na equação de Aquilanti-Mundim (SILVA, et al. 2019), expressão essa definida como Aquilanti-Sanches-Coutinho-Carvalho (ASCC):

$$k = A \left(1 - \frac{d \mathcal{E}^\ddagger}{k_b T + h \nu^\ddagger} \right)^{\frac{1}{d}} \quad (31)$$

Em que “ d ” pode ser dado como:

$$d = -\frac{1}{3} \left(\frac{h \nu^\ddagger}{2 \mathcal{E}^\ddagger} \right)^2 \quad (32)$$

Representando a Equação (31) na forma logaritma, diferenciando-a com relação a β e invertendo os termos tem-se a função para transitividade adaptada para regimes de tunelamento profundo em níveis de energia extremamente baixos (SILVA, et al. 2019):

$$\gamma = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} [1 + hv^\ddagger\beta][1 - (\mathcal{E}^\ddagger - hv^\ddagger)\beta] \quad (33)$$

Será demonstrado posteriormente neste trabalho como obter as constantes presentes na Equação (33) a partir de intervalos de temperatura e de constantes cinéticas em reações com desvio *sub*-Arrhenius exotérmicas e endotérmicas. Visa-se também obter uma equação para a transitividade que forneça uma base sólida para descrever todos os processos com variação da constante cinética “ k ” em função da temperatura a partir de diferentes valores para as constantes de universalidade.

3 Metodologia

Foram catalogadas constantes cinéticas de reações químicas a partir de dados encontrados em literaturas que forneceram valores de constante cinética a várias temperaturas. Com isso, aplicou-se o logaritmo na constante cinética, fornecendo valores de $\ln k$. Logo após foi aplicada uma divisão por 1000 nos valores de temperatura (para que a unidade da energia de ativação seja fornecida em kJ), gerando a variável $1000/T$, sendo possível plotar $\ln k$ vs $1000/T$. O gráfico dessa função forneceu a informação de que tipo de comportamento cinético a reação possui (Arrhenius, *super*-Arrhenius e *sub*-Arrhenius). Com esses dados foi possível encontrar a energia de ativação a partir da Equação (3), sendo feita a derivada da coluna “ $\ln k$ ” em relação à coluna “ $1000/T$ ”, gerando $\frac{d \ln k}{d(\frac{1}{T})}$.

Para então obter a energia de ativação multiplicou-se o negativo da constante dos gases “ R ” equivalente a 8,31 J/K.mol pela derivada do logaritmo da constante cinética em relação ao inverso da temperatura fornecendo numericamente a energia de ativação em kJ/mol. Para que fosse obtida a transitividade, bastou criar uma nova variável e encontrar os valores do inverso da energia de ativação, fazendo o recíproco da energia de ativação para obter a transitividade. Com os valores da transitividade do processo, foi realizada uma segunda plotagem (diagrama da transitividade) de γ vs $1000/T$.

A função gerada pela plotagem de γ vs $1000/T$ para reações endotérmicas e exotérmicas pode apresentar curvas com diferentes escalas, com isso, uma nova adaptação pôde ser realizada utilizando a forma logaritma da equação (16):

$$\ln \gamma = -\ln(\mathcal{E}^\ddagger) + \zeta \ln(1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta) \quad (34)$$

Com base na variação da temperatura em função de $\ln \gamma$ tem-se uma função cujo o ajuste na transitividade da Equação (34) é mais fácil de ser realizado, de modo que a função utilizada foi rearranjada para:

$$y = -A + C \ln(1 - Bx) \quad (35)$$

em que C é a constante de universalidade “ ζ ” respectivamente. Já A e B são dados por:

$$A = \ln \mathcal{E}^\ddagger \quad (36)$$

$$B = \frac{\mathcal{E}^\ddagger}{R} \quad (37)$$

Utilizando o Origin 8.5 os valores de A , B e C são fornecidos após o ajuste, sendo possível encontrar os valores das constantes da equação (16) e T^\ddagger . A temperatura de reatividade zero e a constante de universalidade já são fornecidas diretamente com os resultados de B e C , respectivamente, porém alguns valores para as constantes de universalidade foram aumentados ou diminuídos (o mínimo possível) para melhorar a coerência nos resultados com o mínimo de erro associado possível. Para encontrar o valor de \mathcal{E}^\ddagger a partir de A é preciso realizar a seguinte operação.

$$\mathcal{E}^\ddagger = e^A \quad (38)$$

Para encontrar o valor de \mathcal{E}^\ddagger não basta apenas encontrar o valor de “ B ”, já que a variável “ x ” na Equação (35) representa $1000/T$ e não “ β ” em si, por isso o termo “ B ” fornece o valor de “ \mathcal{E}^\ddagger ” dividido pela constante “ R ” que estaria dividindo o termo “ x ”, o que geraria “ β ”. Portanto:

$$\mathcal{E}^\ddagger = RB \quad (39)$$

As reações estudadas em diferentes entalpias foram:

Tabela 4: Variação de entalpia de cada uma das reações analisadas.

Reação	$\Delta H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ CNTP	Referências
$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	- 63,737	CARR, et al. 2013.
$\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$	- 473,613	JEOUNG, et al. 1984.
$\cdot\text{OH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$	- 271,617	WANG, Y; LI e WANG, D. 2007.
$\cdot\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}\cdot$	- 228,317	FAZIO, et al. 2011.
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	- 130,536	WELSH e MANTHE, 2012.
$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	+ 2,566	TSANG e HAMPSON, 1986
$\cdot\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HCN}$	+ 170,975	SUM, et al. 1990.
$\text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{OH}$	+50,106	TSANG e HAMPSON, 1996.
$\cdot\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3\cdot$	+ 295,032	YANG, YU e LIN, 1993.
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{SH} + \text{H}_2$	+ 63,329	YOSHIMURA, KOSHI e MATSUI, 1992

Fonte: autoria própria

A entalpia de cada uma das reações acima foi calculada usando o programa “NIST-JANAF *Thermochemical Tables*”, que fornece valores de entalpia de formação de átomos e moléculas selecionados, com isso bastou utilizar a relação a seguir para determinar a variação de entalpia em cada uma das reações:

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ_{(\text{Produtos})} - \Delta_f H^\circ_{(\text{Reagentes})} \quad (40)$$

Apenas a reação 5 foi ajustada com base na Equação (16), já o restante das reações foram ajustadas com base em uma nova reação gerada a partir de soluções integradas da equação (41) (ver seção 4.1).

4 Resultados e discussões

Para generalizar a relação de universalidade dos processos, tornando-a mais abrangente possível, um novo termo foi inserido a partir de soluções integradas da Equação (17), fornecendo uma equação semelhante à função beta incompleta:

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} (\mathcal{E}^\ddagger \beta)^t (1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta)^\zeta \quad (41)$$

em que os valores assumidos pela constante “ t ” forneceram novas equações para taxas calculadas como a de Van’t Hoff (1898) para a cristalização de sal oceânico, a de Kooji (1893) para decomposição espontânea de fosfeto de hidrogênio (PH_3) em gás hidrogênio (H_2) e fósforo puro (P) em temperaturas acima de 440°C , o efeito da temperatura na fotoluminescência de GeO_x e em nanoestruturas de $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ por Berthelot (MARIN, et al. 2012), reação entre peróxido de hidrogênio e iodeto de hidrogênio por Augustus George Vernon Harcourt com Willian Esson (1885-87) e o desenvolvimento embrionário de cetáceos por Herzig (1983) (EDGAR e ANDREW, 1990).

Alguns processos também apresentaram variações que não são possíveis de descrever usando os parâmetros “ ζ ” e “ t ”, portanto uma nova adaptação também pode ser feita à Equação (40), fornecendo um novo conjunto de termos:

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{\mathcal{E}^\ddagger} (1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta)^\zeta (\mathcal{E}^\ddagger \beta)^t (1 + \mathcal{E}^\ddagger \beta)^\tau \quad (42)$$

em que “ τ ” é uma nova constante de universalidade e, de acordo com os valores assumidos por ela serão obtidas novas funções sobre a relação como NTS em reações que envolvem a retirada de átomos de hidrogênio de moléculas orgânicas (NAKAMURA, TAKAYANAGI e SATO, 1989) e Schwab em 1883 na sua dissertação sobre seus experimentos no laboratório de Van’t Hoff sobre a conversão de ácido dibromosuccínico em ácido bromomaleico e a reação de neutralização entre íons hidroxila com ácido monocloroacético. Posteriormente, neste trabalho, serão exibidas as equações para a transitividade e constante cinética em cada um desses casos.

Ao averiguar as equações (16), (40) e (41) se percebe que diferentes resultados podem ser obtidos para a transitividade de acordo com os valores da constante de universalidade “ ζ ” e a temperatura do sistema, visto que a base constitui uma subtração da variável “ β ”. Valores negativos para a transitividade não são obtidos a partir da relação “ $1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta$ ”, pois apenas valores de temperatura próximos ao zero absoluto ocasionariam um valor de β consideravelmente alto e tal temperatura seria inferior a T^\ddagger , por isso a transitividade negativa depende de $\mathcal{E}^\ddagger < 0$.

4.1 Modelo Fenomenológico

Como foi visto, a Equação (42) foi elaborada com o objetivo de representar a universalidade dos desvios observados do comportamento Arrhenius descrito pela Equação (2) em que $\ln k$ vs $1/T$ seria uma relação linear decrescente. Desvios da linearidade podem ser identificados como *super*-Arrhenius ou *sub*-Arrhenius.

Como observado na Figura 9, os desvios *sub*-Arrhenius possuem características a baixas temperaturas que passam a adquirir comportamentos específicos no limite de Wigner de acordo com a energia absorvida ou liberada pelos reagentes. Mais desvios foram observados em algumas constantes cinéticas em reações de literaturas em que os autores propuseram uma interpretação específica da constante cinética em função da temperatura, gerando assim, equações com diversas particularidades que puderam ser organizadas em classes de universalidade neste trabalho.

Modelos cinéticos para interpretar a relação $\ln k$ vs $1/T$ foram gerados paralelos aos correspondentes valores assumidos pelas constantes ζ , ι e τ da Equação (19). A presença de β de diferentes ordens na Equação (15) antecedido pelas constantes “ α , d e c ”, foi fator determinante para a descrição e tratamento de alguns dados cinéticos das diferentes equações presentes nas respectivas literaturas e a integração da Equação (15) para cada caso fornece diferentes equações para o logaritmo da constante cinética, provando ser uma base para a construção de diversos modelos de interpretação dos dados cinéticos.

Para melhor ajustar os valores de $\ln k$ em relação a $1000/T$ em processos aos quais a Equação (34) não fornece resultados coerentes é possível utilizar a forma logaritma da equação (41) para o ajuste, fornecendo:

$$\ln y = -\ln(\mathcal{E}^\ddagger) + \iota \ln(\mathcal{E}^\ddagger \beta) + \zeta \ln(1 - \mathcal{E}^\ddagger \beta) \quad (43)$$

Para obter os valores dos parâmetros energéticos e as constantes de universalidade é necessário utilizar a seguinte relação assim como feito na equação (35):

$$y = -A + D \ln(Bx) + C \ln(1 - Bx) \quad (44)$$

A equação (35) foi eficiente para determinar os parâmetros nas reações estudadas neste trabalho (ver seção 4.2).

Tabela 5: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d\beta}$ é a energia de ativação.

Nome do autor	Constante cinética $k(T)$	$\frac{d \ln k}{d\beta}$	Transitividade (γ)
Arrhenius	$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$	ε^\ddagger	$\frac{1}{\varepsilon^\ddagger}$
Aquilanti-Mundim	$A\left(1 - \frac{d\varepsilon^\ddagger}{RT}\right)^{\frac{1}{d}}$	$\frac{\varepsilon^\ddagger}{1 - \varepsilon^\ddagger\beta}$	$\frac{1 - \varepsilon^\ddagger\beta}{\varepsilon^\ddagger}$
VTF	$A \exp\left(\frac{B}{T - T_o}\right)$	$\frac{\varepsilon^\ddagger}{(1 - \varepsilon^\ddagger\beta)^2}$	$\frac{(1 - \varepsilon^\ddagger\beta)^2}{\varepsilon^\ddagger}$

Fonte: Autoria própria

Cada uma das equações para constante cinética foram obtidas a partir da integração da Equação (15) dependendo da presença ($\neq 0$) ou ausência ($=0$) das constantes α , d e c sucedendo o termo β , sendo estes os coeficientes de ordens 0; 1 e 2, bem como os valores assumidos pela constante “ ζ ” em cada caso. Com isso, a relação entre esses termos e a transitividade para cada processo observado é dada a seguir:

Tabela 6: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por α , d e c na equação (15) dão origem a cada uma das equações da Tabela 5

Nome do autor	α	d	c	ζ
Arrhenius	$\neq 0$	0	0	0
d -Aquilanti-Mundim	$\neq 0$	$\neq 0$	0	1
VTF	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	2

Fonte: autoria própria

Ocorre que alguns casos específicos obtidos experimentalmente por variações de “ k ” em função de “ T ” apresentam variações da Equação (15) que não podem ser apenas obtidas por variações de “ ζ ”, fazendo necessária a inserção de um novo termo na Equação (16) sendo esta a constante de universalidade “ u ”. Para os casos em que há a presença de “ u ” as equações adquiriram uma estrutura diferente, sendo adaptações da Equação (41) que, a depender dos

valores assumidos por “ ζ ” e “ ι ” forneceram uma equação semelhante à (15), com constantes α , d e c antecedendo a variável “ β ” de diferentes ordens:

Tabela 7: “Transitividade (γ) dada a partir da equação (41) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d\beta}$ é a energia de ativação, e uma constante de universalidade “ ι ” é inserida.

Nome do autor	Constante cinética $k(T)$	$\frac{d \ln k}{d\beta}$	Transitividade (γ)
Harcourt e Esson	AT^c	$-\frac{C}{\beta}$	$-\frac{\beta}{C}$
Berthelot	$A \exp(DT)$	$\frac{C}{R\beta^2}$	$\frac{R\beta^2}{C}$
Belěhradek	$\frac{A}{(1 - CT)^b}$	$\frac{1}{C\beta^2 - B\beta}$	$C\beta^2 - B\beta$

Fonte: Autoria própria

Tabela 8: Relação de universalidade para a equação (41) relativa à cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ e ι , dão origem a cada uma das equações da Tabela 7:

Nome do autor	α	d	c	ζ	ι
Harcourt e Esson	= 0	$\neq 0$	= 0	0	1
Berthelot	= 0	= 0	$\neq 0$	0	2
Belěhradek	= 0	$\neq 0$	$\neq 0$	1	1

Fonte: Autoria própria

Tabela 9: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d\beta}$ é a energia de ativação e uma constante de universalidade “ ι ” é inserida.

Nome do autor	Constante cinética $k(T)$	$\frac{d \ln k}{d\beta}$	Transitividade (γ)
Kooji	$AT^c \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$	$\frac{1}{\beta}\left(C - \frac{D}{\beta}\right)$	$\frac{\beta^2}{-C\beta - D}$
Van't Hoff	$AT^c \exp\left[\frac{-B + DT^2}{T}\right]$	$\frac{B}{\beta^2} - \frac{C}{\beta} - D$	$\frac{\beta^2}{B - C\beta - D\beta^2}$

Fonte: autoria própria

Como é possível observar na Tabela 9, diferente das equações da Tabela 8 as equações de Kooji e Van't Hoff para a constante cinética não são mais obtidas a partir da integração dos termos de determinadas ordens da Equação (15) e sim por valores assumidos pelas constantes ζ e ι na Equação (40). Para tais processos as constantes de universalidade assumem valores como os que serão descritos a seguir:

Tabela 10: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ e ι , dão origem a cada uma das equações da Tabela 9:

Nome do autor	ζ	ι
Kooji	-1	2
Van't Hoff	-2	2

Fonte: autoria própria

Observou-se, portanto, que a inserção da constante de universalidade “ ι ” como expoente do produto de uma nova variável “ β ” com uma constante de dimensões de energia forneceu uma relação como base em que um campo maior de fenômenos podem ser descritos, ou seja, um aprimoramento da relação de universalidade dos processos cinéticos em que a transitividade varia com o inverso da temperatura. Com isso, a partir da Equação (40) é possível ter uma base para interpretar dados tanto de desvios *sub*-Arrhenius como *super*-Arrhenius.

Já a Equação (41) abrange alguns fenômenos observados que não podem ser descritos por variações das constantes de universalidade na Equação (40), são esses:

Tabela 11: “Transitividade (γ) para os diferentes cinéticas de processos observadas por seus respectivos autores, em que $\frac{d \ln k}{d \beta}$ é a energia de ativação e uma constante de universalidade “ τ ” é inserida.

Nome do autor	Constante cinética $k(T)$	$\frac{d \ln k}{d \beta}$	Transitividade (γ)
NTS	$A \exp \left[\frac{\varepsilon^\ddagger}{R(T^2 + T_0^2)^{\frac{1}{2}}} \right]$	$\frac{\varepsilon^\ddagger}{[1 + (RT_0)^2 \beta^2]^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{[1 + (RT_0)^2 \beta^2]^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon^\ddagger}$
Schwab	$A \exp \left[\frac{-B + DT^2}{T} \right]$	$\frac{C}{R\beta^2} - BR$	$\frac{R\beta^2}{D - BR^2\beta^2}$

Fonte: Autoria própria

Tabela 12: Relação de universalidade para a cinética dos processos descritos por cada um dos respectivos autores, em que os valores assumidos por ζ , ι , e τ na Equação (42) dão origem a cada uma das equações da Tabela 11:

Nome do autor	ζ	ι	τ
NTS	1	0	$\frac{1}{2}$
Schwab	1	2	-1

Fonte: Autoria própria

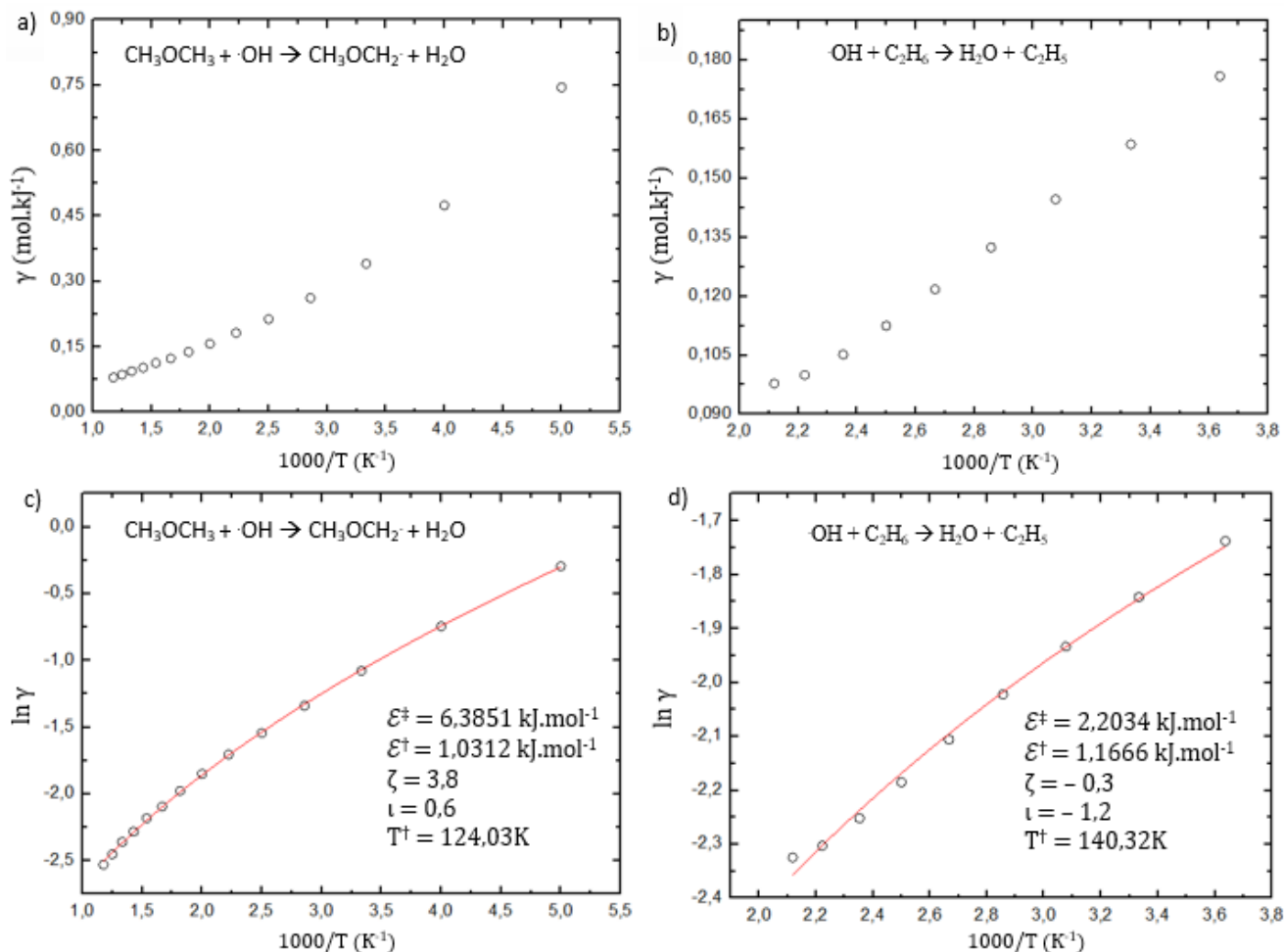
Para reações que apresentam o desvio *sub*-Arrhenius, em altas temperaturas o comportamento da transitividade foi semelhante para reações endotérmicas e exotérmicas, já em faixas de temperatura próximas aos limites de Wigner o comportamento da transitividade em ambos os tipos de reação mostrou-se distinto, sendo observado no diagrama da transitividade um desvio abaixo do previsto por AM para reações endotérmicas e um desvio acima do previsto por AM para reações exotérmicas, sendo esse resultado semelhante ao previsto por Silva, Coutinho e Aquilanti, (2020) (Figura 9).

Baseado nos valores obtidos para “*k*” e “*T(K)*” para algumas reações, endotérmicas e exotérmicas, foi possível calcular a energia de ativação e, posteriormente a transitividade para todas as reações da Tabela 4, de modo que houve maior simplicidade com a utilização do diagrama da transitividade por haver um parâmetro a menos para se ajustar em relação ao diagrama de Arrhenius.

4.2 Aplicação dos modelos

Sabendo do comportamento dos processos com desvio *sub*-Arrhenius, é possível analisar reações, os parâmetros energéticos, a temperatura de reatividade zero e as constantes de universalidade obtidas, todos a partir da Equação (35) ou da Equação (44) para assim averiguar o comportamento delas no limite de Wigner possibilitando que sejam organizadas em suas respectivas classes de universalidade.

Figura 10: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o metoxi-metano e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 10a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre a hidroxila radicalar e o etano (exotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos da figura 10b.



Fonte: CARR, et al. 2013 e JEONG, et al. 1984.

Na literatura da reação $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (CARR, et al. 2013) é ressaltada a importância do éter dimetílico para substituir ou servir de aditivo para combustível a diesel, como sua combustão libera menos quantidade de CO do que o etanol, a gasolina e o diesel e como sua produção pode ser barata a partir da de hidrocarbonetos como matéria prima e biomassa (CARR, et al. 2013).

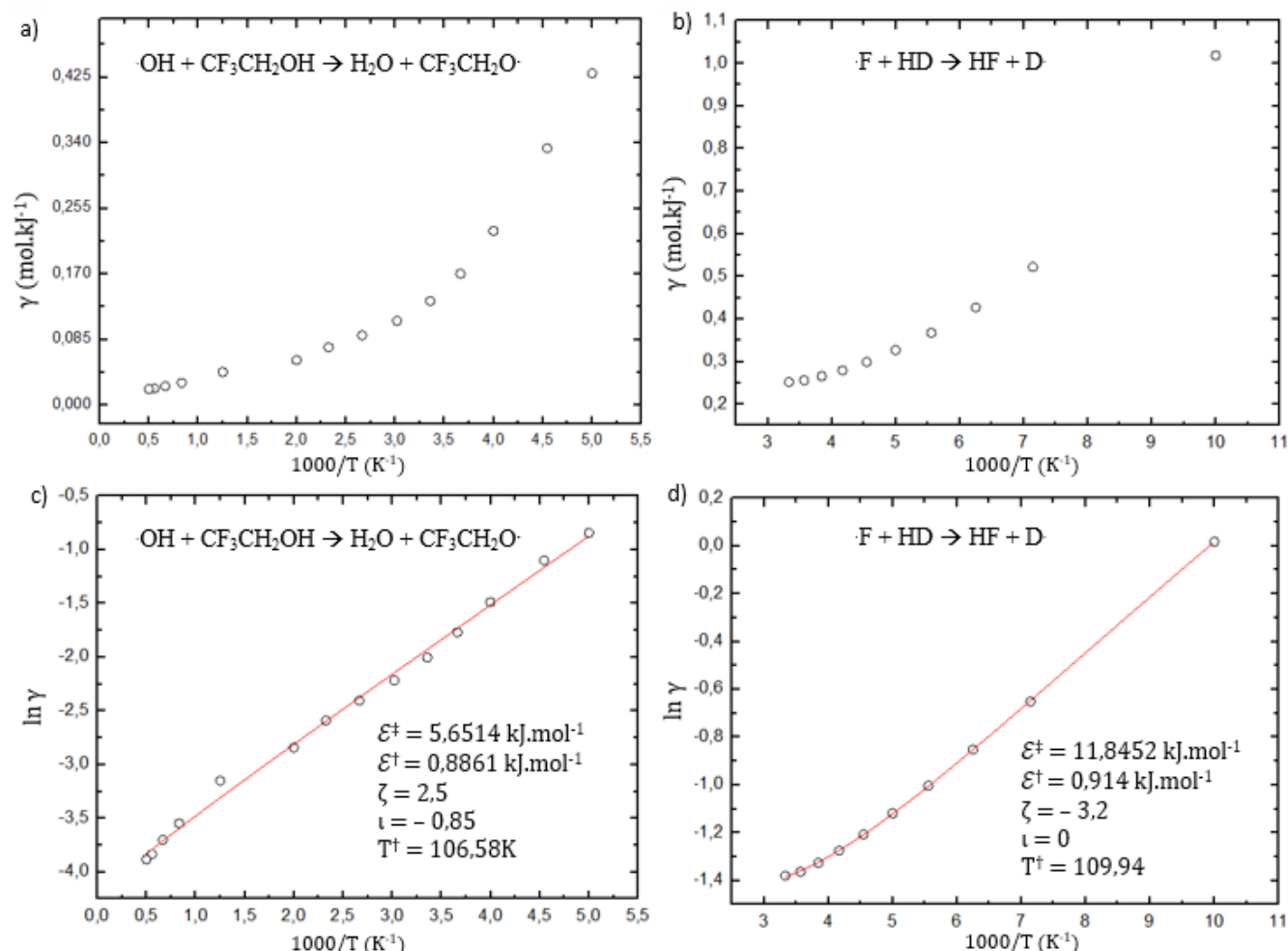
É demonstrado para a reação entre metoxi-metano e a hidroxila radicalar (CARR, et al. 2013) o interesse em compreender o processo de combustão do metoxi-metano a partir de sua reação com $\cdot\text{OH}$ em que as constantes cinéticas foram obtidas por métodos computacionais de aproximação a partir da superfície de energia potencial (PES). O valor da energia da barreira fornecido na literatura foi de, aproximadamente 22 kJ.mol^{-1} , sendo o valor da energia da

barreira neste trabalho igual a $6,39 \text{ kJ/mol}^{-1}$, já as constantes de universalidade fornecidas neste trabalho foram $\zeta = 3,8$ e $\iota = 0,6$.

Na literatura que trata a reação $\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (JEONG, et al. 1984) é destacada a importância da reação entre o etano e a hidroxila radicalar para obter dados relativos à TST no intermediário H-C-O, visto que também é uma reação enfática para a química atmosférica e a química de combustão (JEOUNG, et al. 1984).

A reação entre o etano e a hidroxila radicalar mostrada por Jeoung et al. (1984) ocorreu em um compartimento de fluxo de descarga, de modo que a concentração dos produtos e reagentes foi monitorada para que fossem obtidas as constantes cinéticas na faixa de temperatura de 250 a 470K. O valor da energia da barreira fornecido na literatura foi de, aproximadamente $26,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo o valor da energia da barreira neste trabalho igual a $2,20 \text{ kJ/mol}^{-1}$, já as constantes de universalidade obtidas neste trabalho os foram $\zeta = -0,3$ e $\iota = -1,2$.

Figura 11: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre 2,2,2-trifluoroetanol e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 11a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o flúor radicalar e o hidrogênio-deutério (exotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 11b.



Fonte: WANG, et al. 2007 e FAZIO, et al. 2011.

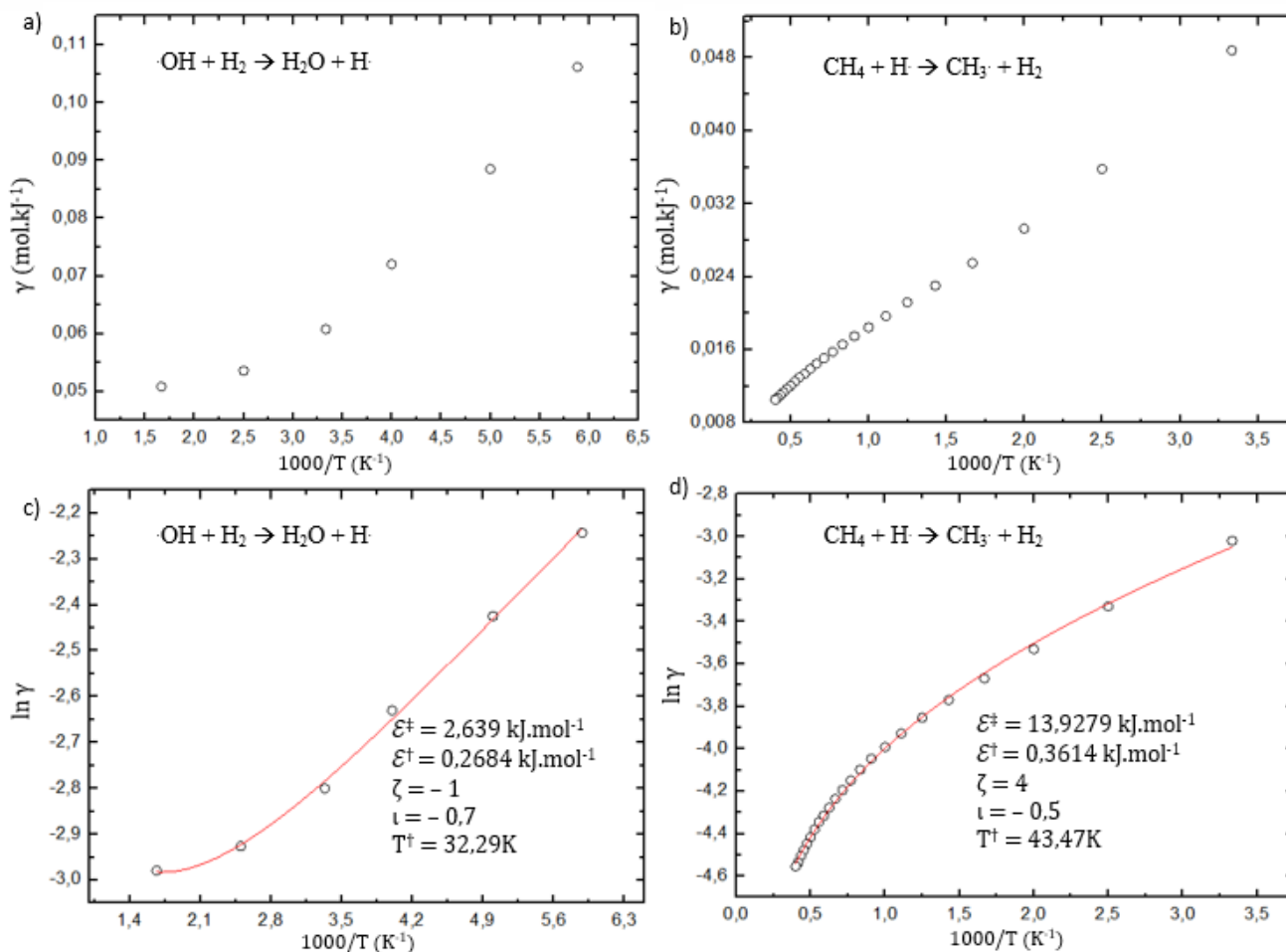
A cinética da reação $\cdot\text{OH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ (WANG, et al. 2007) é extremamente fundamental para analisar a competitividade da abstração de átomos de hidrogênio de hidroxilas e do metileno em álcoois fluorados, os quais servem como compostos alternativos para substituir os CFCs, HFCs e HCFCs, visto que os álcoois fluorados não causam a degradação da camada de ozônio, porém influenciam no aquecimento global e é de total interesse que a cinética de degradação desse composto seja averiguada.

As constantes cinéticas para a reação entre o 2,2,2-trifluoroetanol e a hidroxila radicalar estudada por Wang et al. (2007) foram calculadas a partir da superfície de energia potencial (PES) Na literatura também foi fornecido, a partir do diagrama de Kooji, uma energia de

barreira de aproximadamente $16,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ valor próximo do obtido para a energia de barreira neste trabalho a partir do diagrama da transitividade igual a $5,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$, já as constantes de universalidade obtidas nesse trabalho foram $\zeta = 2,5$ e $\iota = -0,85$.

O comportamento cinético da reação $\cdot\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ (FAZIO, et al. 2011) é tratado a partir da comparação de dados experimentais e a conexão deles com a Superfície de Energia Potencial (PES), ressaltando a importância de estudar a reação entre flúor radicalar e hidrogênio-deutério por ser de fácil tratamento quântico, principalmente devido ao fato de ocorrer tunelamento de forma considerável em baixas temperaturas, podendo ser usada como um caso prototípico para averiguar reações de maior complexidade. Na literatura, o valor da energia de barreira foi dado, sendo este igual a $3,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (FAZIO, et al. 2011) valor esse que diverge do encontrado neste trabalho igual a $11,8452 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e como a Equação (18) foi utilizada para fazer os ajustes na curva (Figura 12d), interpreta-se que $\iota = 0$.

Figura 12: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o gás hidrogênio e a hidroxila radicalar (exotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 12a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre metano e hidrogênio radicalar (endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 12b



Fonte: WELSCH E MANTHE, 2012 e TSANG e HAMPSON, 1986.

Na reação $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ (WELSCH E MANTHE, 2012) o comportamento cinético é descrito como um importante eliminador de OH da atmosfera, visto que o mesmo destrói o ozônio a partir da reação química $\text{OH} + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$, de modo que tal redução da hidroxila radicalar também ocorre por sua reação com o átomo de hidrogênio radicalar, fora as aplicações dessa reação na Química de combustão do H_2 .

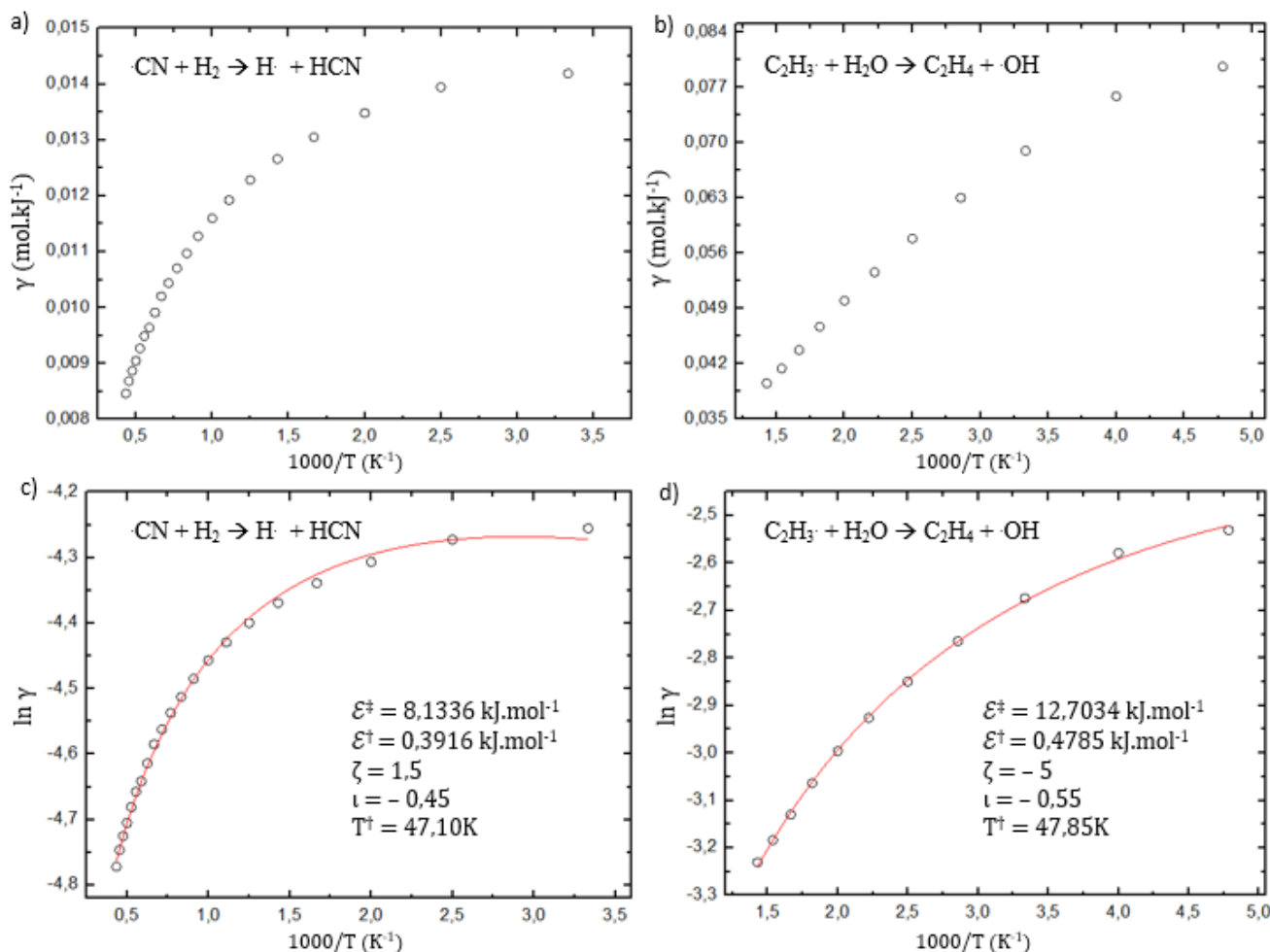
O método para determinar a concentração dos produtos da reação entre o gás hidrogênio e a hidroxila radicalar estudada por Welsh e Manthe (2012) foi a ressonância fluorescente de fotólise a *laser* e não há valores relativos à energia de barreira disponibilizados para comparação, energia de reatividade zero ou temperatura de reatividade zero, sendo assim os

ajustes foram feitos com base nas constantes de universalidade que melhor convergiram para ajustar a curva $\ln \gamma$ vs $1/T$ com o mínimo de erro associado possível, os quais foram $\zeta = 1$ e $\iota = -0,7$.

A literatura que trata os dados da reação $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ é um banco de dados com informações específicas sobre várias reações envolvendo hidrocarbonetos. Trata-se de uma reação extremamente importante na Química de Combustão pois serve como uma base de cálculo para a reação $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (TSANG e HAMPSOM, 1996).

A reação entre o metano e o hidrogênio estudada por Tsang e Hamson (1996) ocorreu em um sistema de fluxo de descarga em pressões entre 5,2 e 14,8 torr e as constantes cinéticas foram calculadas por método computacional a partir do conjunto de parâmetros cinéticos de melhor ajuste. O valor da energia da barreira fornecido na literatura foi de, aproximadamente $36,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo o valor da energia da barreira neste trabalho igual a $16,09 \text{ kJ/mol}^{-1}$, já as constantes de universalidade obtidas neste trabalho foram $\zeta = 4$ e $\iota = -0,5$.

Figura 13: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre cianeto radicalar e gás hidrogênio (endotérmica) b) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 13a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre etilenil e água (endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 13b.



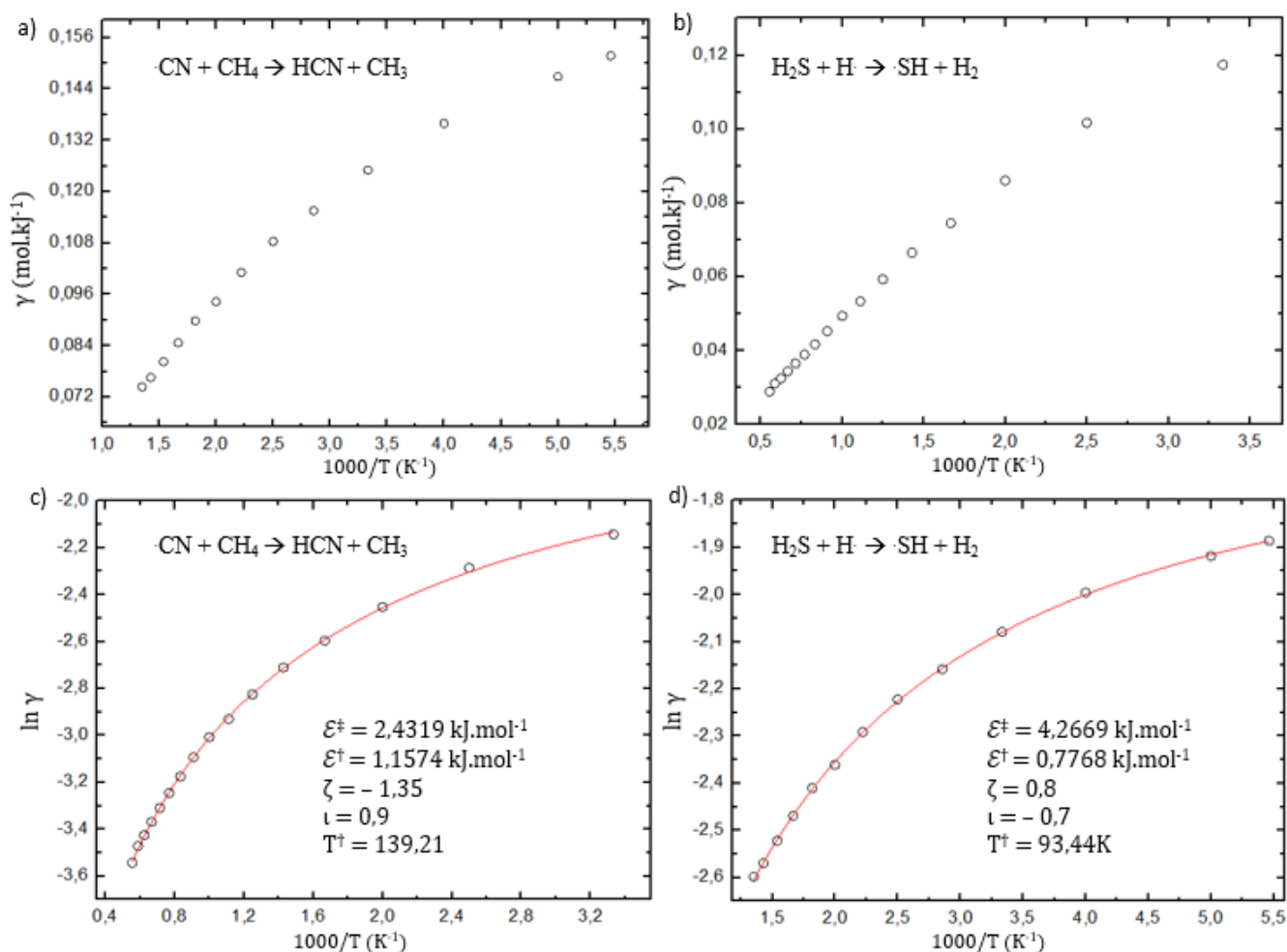
Fonte: SUM, et al. 1990 e TSANG e HAMPSON, 1996.

As constantes cinéticas calculadas para a reação $\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$ a partir da PES são de extrema importância, já que se trata de uma reação diátomo-diátomo e é de extrema complexidade calcular a superfície de energia potencial para reações com mais de três átomos (SUM, et al. 1990). A energia da barreira não foi fornecida para a reação, já as constantes de universalidade obtidas nesse trabalho foram $\zeta = 1,5$ e $\iota = -0,45$.

A literatura que trata os dados da reação $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$ (LIU, et al.2002) é um banco de dados com informações específicas sobre várias reações envolvendo hidrocarbonetos. Trata-se de uma reação importante no estudo dos efeitos do tunelamento e alguns estudos tem focado a mesma para explorar as superfícies de energia potencial dos reagentes, um passo importante pois como foi dito anteriormente, é de muita complexidade

obter PES para reações com esse número de átomos. As constantes cinéticas foram obtidas a partir do estado de transição da abstração do átomo de hidrogênio utilizando a teoria de função de densidade B3LYP/6-31G (d,p), de modo que o caminho mínimo de energia foi medido a partir de cálculos utilizando *Internationaal Residential Code* (IRC). O valor da energia da barreira não foi disponibilizado na literatura para comparações, já as constantes de universalidade obtidas nesse trabalho foram $\zeta = -5$ e $\iota = -0,55$.

Figura 14: a) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre cianeto radical e gás metano (endotérmica) b) parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 14a c) transitividade em função do inverso da temperatura na reação entre o ácido sulfídrico e o hidrogênio radicalar (endotérmica) d) Parâmetros \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger obtidos para a reação da figura 14b.



Fonte: YANG, YU e LIN, 1993 e YOSHIMURA, KOSHI e MATSUI, 1992.

Na reação $\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$ as constantes cinéticas foram obtidas por meio de fotólise a laser (YANG, YU e LIN, 1993), sendo esta uma reação de extrema importância para

compreender a fotoquímica de fenômenos em atmosferas planetárias, tal como Titã, um dos satélites naturais de Saturno, o único que foi identificado com uma atmosfera densa rica, em metano, e substâncias líquidas estáveis em sua superfície. Essa reação também é estudada para averiguar o efeito cinético isotópico ao substituir o metano por CD_4 (YANG, YU e LIN, 1993). A energia da barreira calculada na literatura foi de aproximadamente $4,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, já neste trabalho foi de aproximadamente $2,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Já as constantes de universalidade obtidas nesse trabalho foram $\zeta = -1,35$ e $\iota = 0,9$.

O estudo da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{SH} + \text{H}_2$ foi realizado com o objetivo de observar os efeitos do tunelamento na transferência de hidrogênio a partir da fotólise de tubo a laser e estimar a constante cinética por espectroscopia de absorção por ressonância atômica (YOSHIMURA, KOSHI e MATSUI, 1992). A energia da barreira calculada na literatura foi de aproximadamente $2,93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, já neste trabalho foi de aproximadamente $4,27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Já as constantes de universalidade obtidas nesse trabalho foram $\zeta = 0,8$ e $\iota = -0,7$.

Para reações exotérmicas espera-se um comportamento semelhante ao das Figura 10a, 10b, 11a, 11b e 12a (SILVA, COUTINHO e AQUILANTI, 2020) em que os valores da transitividade são maiores do que o previsto por Aquilanti-Mundim na Equação (10). Para reações endotérmicas espera-se um comportamento semelhante ao da Figura 12b, 13a, 13b, 14a e 14b em que os valores da transitividade são menores do que o previsto por Aquilanti-Mundim na Equação (10). Tais comportamentos só são observáveis em baixas temperaturas próximas ao limite de Wigner.

Tal comportamento das reações endotérmicas e exotérmicas com ocorrência de tunelamento interfere na cinética da reação e, conseqüentemente, a transitividade não terá o comportamento previsto pelo tratamento de Aquilanti-Mundim (Figura 3 e Figura 9) próximo aos limites de Wigner, o qual é válido para reações com $\Delta H \approx 0$, como a reação $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ (MIELKE, et al.; 2003 e TAKAYANAGI, et al.; 1987).

Nas Figuras 10c, 10d, 11c, 11d e 12c, 12d, 13c, 13d, 14c e 14d observa-se os valores de \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ , ι e T^\ddagger adaptados para a descrição da variação da transitividade em relação ao inverso da temperatura, comprovando que as reações podem ser agrupadas em classes de universalidade, e isso é promissor para os estudos cinéticos por abranger todos os processos até então estudados, sendo eles endotérmicos ou exotérmicos.

Na Tabela 13 estão presentes as reações endotérmicas e exotérmicas que foram tratadas neste trabalho tanto para que fosse observada a relação entre a transitividade e o inverso da temperatura, como foram obtidos os parâmetros para cada uma, porém, em alguns casos, houve distinção entre os valores da literatura e os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 13: Parâmetros obtidos para as reações exotérmicas e endotérmicas.

Reação	\mathcal{E}^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	\mathcal{E}^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	T^\ddagger (K)	ζ	ι
$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	6,3851	1,0312	124,03	3,8	0,6
$\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$	2,2034	1,1666	140,32	-0,3	-1,2
$\cdot\text{OH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$	5,6514	0,8861	106,58	-2,5	-0,85
$\cdot\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}\cdot$	11,8452	0,9140	109,94	0	-3,2
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	2,6390	0,2684	32,29	-1	-0,7
$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	13,9279	0,3614	43,47	4	-0,5
$\cdot\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HCN}$	8,1336	0,3916	47,10	1,5	-0,45
$\text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{OH}$	12,7034	0,4785	47,85	-5	-0,55
$\cdot\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3\cdot$	2,4319	1,1579	139,21	-1,35	0,9
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{SH} + \text{H}_2$	4,2669	0,7768	93,44	0,8	-0,7

Fonte: Autoria própria

Observa-se então que, a partir dos valores assumidos pelos parâmetros de universalidade nas reações trabalhadas, os valores deles podem ser aproximados para números inteiros ou com uma casa decimal, portanto é possível formular uma classe de universalidade para os processos em questão como foi feito nas Tabelas 6, 8, 10 e 12. Tal relação de universalidade do comportamento cinético dos processos é promissora no que se diz respeito ao desenvolvimento de métodos com maior confiabilidade de resultados para os parâmetros em questão, de modo a acompanhar em cada faixa de temperatura a energia associada aos fenômenos.

5 Considerações finais

Para valores forçados da temperatura do sistema e da constante cinética observou-se que, determinando o inverso de “T” e o logaritmo de “k” é possível forcecer a transitividade e plotá-la com o inverso da temperatura para dar significado energético aos desvios *sub-Arrhenius* e *super-Arrhenius*, sendo a Equação (3) a definição de Tolman para a energia de

ativação, da qual, a partir da Equação (5), para processos em que há linearidade prevista por Arrhenius obtém-se a transitividade.

Foi visto que em tais desvios observados há variação da energia de ativação, que seria constante se o processo observado apresentasse um comportamento Arrhenius, de modo que foi possível observar a variação do inverso da energia de ativação em função do inverso da temperatura para que tratamento formal fosse feito e novos parâmetros de energia fossem averiguados.

Foi visto que o limite de Wigner aborda baixas faixas de temperatura em que há baixa energia de colisão entre as partículas do sistema que será regido por forças eletrostáticas e a Equação (30) foi formulada para descrever a constante cinética e a transitividade para esse caso, por isso, neste trabalho foram calculadas a frequência imaginária e a temperatura de *crossover* para cada uma das 10 reações, o que permite o uso de tais resultados para uma descrição mais criteriosa da cinética de cada reação.

Averiguou-se o que é o tunelamento quântico e como o fenômeno afeta a cinética das reações, podendo ser dividido em tunelamento moderado e tunelamento profundo, bem como o caráter ondulatório influencia sua ocorrência, realizando uma interpretação da massa e do comprimento de onda de uma partícula com energia igual a 20 kJ.mol^{-1} (Tabela 1) a partir dos estudos de De Broglie (1924). Devido a isso, foram escolhidas neste trabalho, reações com transferência direta de átomos de hidrogênio, tanto endotérmicas quanto exotérmicas.

Foi abordada a relação entre a temperatura e o tunelamento, de modo que a temperatura de *crossover* marca a intersecção (Tabela 2). Acima de $4T_c$ o efeito de tunelamento é desconsiderado para cálculos, uma vez que a energia das partículas no complexo ativado é consideravelmente maior que a energia de barreira, portanto o fenômeno pode, nesse caso, ser tratado por métodos clássicos, já abaixo de T_c observou-se que a probabilidade de ocorrer tunelamento é alta e um tratamento quântico é necessário para que resultados coerentes sejam obtidos.

Ao inverso da energia de ativação deu-se o nome de transitividade (γ) a qual possui valores menores que o comportamento Arrhenius no desvio *super*-Arrhenius ou valores maiores do que o previsto pelo comportamento Arrhenius no desvio *sub*-Arrhenius (Figura 2), já para casos em que a energia de ativação possui valor é negativa, tem-se o desvio anti-Arrhenius. Foi

abordado que os desvios *super*-Arrhenius ocorrem devido a fatores clássicos associados ao transporte de partículas e os desvios *sub*-Arrhenius ocorrem devido ao tunelamento quântico.

Foi inserido um parâmetro d na Equação (10) de Aquilanti-Mundim para determinar a inclinação da reta gerada por $1/T$ vs γ , sendo este definido pela razão entre a energia de reatividade zero (\mathcal{E}^\ddagger) e a energia de barreira (\mathcal{E}^\ddagger) porém nem todo desvio da transitividade é linear e outros tratamentos foram realizados para interpretar a cinética desses processos e organizar cada equação utilizada para a descrição em classes de universalidades.

Viu-se também que as funções das Tabelas 5, 7, 9 e 11 foram desenvolvidas para melhor descrever o comportamento cinético de um fenômeno em casos particulares, sendo assim é possível agrupar os diferentes tipos de funções para a constante cinética em classes de universalidade a partir de valores assumidos pelos parâmetros ζ , ι e τ (Tabelas 6, 8, 10 e 12) e determinar a transitividade para cada uma.

Nas Figuras 10a, 10c, 11a, 11c, 12a, 12c, 13a, 13c, 14a e 14c observa-se que a transitividade em função de $1000/T$ possui comportamento distinto para reações endotérmicas e exotérmicas nos processos *sub*-Arrhenius em faixas de temperatura próximas ao limite de Wigner, de modo que para ambas obteve-se a relação esperada em que, em baixas temperaturas, para reações endotérmicas a transitividade tem valores menores que o previsto pelo modelo Aquilanti-Mundim (Figura 3), já para reações exotérmicas os valores da transitividade são maiores.

Observou-se também que a Equação (18) foi eficiente para descrever o comportamento das reações abordadas quando adaptada para a forma logarítma (Equação 34) para que os valores de \mathcal{E}^\ddagger , \mathcal{E}^\ddagger , ζ e ι possam ser determinados assim como T^\ddagger , e comparar os valores da barreira energética obtida no tratamento de dados deste trabalho com respectivas literaturas, dando significado matemático para os desvios do comportamento Arrhenius como pode ser observado nas Figuras 10b, 10d, 11b, 12b, 12d, 13b, 13d, 14b e 14d, já a reação da Figura 13b foi ajustada a partir da Equação (16).

Foi importante observar que nas reações $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ e $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ houve grande diferença entre a energia de barreira da literatura e a obtida neste trabalho. Ressalta-se que alguns processos (NTS e Schwab) obedecem a relação de universalidade da Equação (19), porém a mesma não foi utilizada para ajustar os

parâmetros das dez reações abordadas neste trabalho dados os ajustes feitos a partir apenas das Equações (16) e (18).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADUSEI, G. Y; FONTJIN, A; A high-temperature photochemistry study of the $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ reaction from 298 to 1192 K; **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 1409-1412, 1993.
- ALEXANDER V. L.; IRINA V. L.; ANDREY M. P.; ANDREY A. K.; NIKOLAI A. P.; SERGEY A. V.; Universal description of potential energy surface of interlayer interaction in two-dimensional materials by first spatial Fourier harmonics; **Physical Review B**, v. 102, n. 4, 2020.
- ANKERHOLD, J.; Quantum Tunneling in Complex Systems: The Semiclassical Approach.; **Springer**, 1^a edicion, New York, 2007.
- AQUILANTI, V., MUNDIM, K. C., ELANGO, M., KLEIJN, S., KASAI, T.; Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: phenomenological approach to deviations from Arrhenius law.; **Chemical Physics Letters**, v. 98, p. 209-213, 2010.
- AQUILANTI, V.; SILVA, V. H. C.; COUTINHO, N. D.; Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions, **Philosophical Transactions A**, v. 375, n. 2092, 2017.
- ARRHENIUS, S.; Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren; **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 4, n. 1, 1889.
- ATKINS, P; De PAULA, J; Físico-Química; **Editora LTC**, 8^a edição, volume 2, Rio de Janeiro, 2008.
- ATKINSON R.; Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. **Chemistry Review**, v. 86, p. 69–201, 1986.
- BAHAMMOU, Y.; MOUSSAOUI, H.; LAMSAYEH, H.; TAGNAMAS, Z.; KOUHILA, M.; OUAABOU, R.; LAMHARRAR, R.; ILDLIMAN, A.; Water sorption isotherms and drying characteristics of rupturewort (*Herniaria hirsuta*) during a convective solar drying for a better conservation, **Solar Energy**, v. 201, p. 916 – 926, 2020.

BALANTEKIN, A. B.; TAKIGAWA, N.; Quantum Tunneling in Nuclear Fusion; **Review of Modern Physics**, v. 70, n. 1, 1997.

BEDJANIAN, Y; Rate Constant of the Reaction of OH Radicals with HBr over the Temperature Range 235–960 K; **Journal of Physics Chemistry**, v. 125, p. 1754-1759, 2021.

BELL, R. P.; The tunnel effect in Chemistry; **Springer-Science+Business Média, B. V.**; 1st ediction, 1, Cambridge, 1980.

CANNIO, R.; ROSSI, M.; BARTOLUCCI, R.; A few amino acid substitutions are responsible for the higher thermostability of a novel NAD⁺-dependent bacillar alcohol dehydrogenase, **European Journal Biochemistry**, v. 222, p. 345 – 352, 1994.

CARR, S. A; STILL, T. J; BLITZ, M. A; ESKOLA, A. J; SHANNON, R. J; PHILLING, M. J; SEAKINS, P. W; WANG, B; ROBERTSON, S. H; Experimental and Theoretical Study of the Kinetics and Mechanism of the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Ether; **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 177, n. 44, 2013.

CAVALLI, S.; AQUILANTI, V.; MUNDIM, K. C.; FÁZIO, D. de.; Theoretical Reaction Kinetics Astride the Transition between Moderate and Deep Tunneling Regimes: The F + HD Case, **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 118, p. 6632 – 6641, 2014.

CHANG, R.; Química Geral – Fundamentos Essenciais; **AMGH Editora LTDA**, 4^a edição, Porto Alegre, 2010.

CHE, D. C; MATSUO, T; YANO, Y; BOONNET, L; KASAI, T; egative Collision Energy Dependence of Br Formation in the OH + HBr Reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, 1419-1423, 2008.

COHEN, M. H; GREEST, G. S; Liquid-Glass Transiction: Dependence os tha Glass Transiction on Heating and Cooling Rates; **Physical Review B**, v. 21, n. 9, 1980.

Liquid-glass transition: Dependence of the glass transition on heating and cooling rate

COLLINS, M. A; Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics; **Theoretical Chemistry Accounts**; v. 308, p. 313-324, 2002.

CORREA, J.; JUNQUEIRA, J.; PEREIRA, M. A.; CIRILLO, M.; Mass Transfer Kinetics of the Osmotic Dehydration of Yacon Slices with Polyols, **Journal of food processes and preservation**, v. 41, n. 1, 2017.

COUTINHO, N. D.; SILVA, V. H. C.; OLIVEIRA, H. C. B. de; CAMARGO, A. J.; MUNDIM, K. C.; AQUILANTI, V.; Stereodynamical Origin of Anti-Arrhenius Kinetics: Negative Activation Energy and Roaming for a Four-Atom Reaction; *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 9, p. 1553-1558, 2015.

DALZIEL, K.; Kinetic Studies of Liver Alcohol Dehydrogenase, **Biochemistry Journal**, v. 84, n. 244, 1962.

DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F.; Supercooled liquids and the glass transition, **Nature**, v. 410, p. 259–267, 2001.

De BROGLIE, L.; De Broglie's Velocity of Transition between Quantum Levels and the Quantum of the Magnetic Spin Moment Obtained from the Uncertainty Principle for Energy and Time; **Philosophical Magazine**, v. 47, p. 446-458, 1924.

DESHPANDE, M. R.; LIU K.; EL-GHAZALY, S. M.; NAIR, V.; CIDRONALI, A.; EL-ZEIN, N.; MANES, G.; GORONKIN, H.; Tunnel diode nonlinear model for microwave circuits and active antennas; v. 1, 403-406, 2001.

DOVE, E. J.; CLARC, C. T.; Examination of Possible Non-Arrhenius Behavior in the reactions; **Canadian Journal of Chemistry**, v. 51, n. 13, 1973.

EDGAR, A. J.; ANDREW, T. E.; A simple method for fitting Belehradek's equation to embryonic development data of zooplankton; **Hydrobiologia**, v. 194, p. 177-181, 1990.

EDWARDS, I. R.; FERRY, D. G.; CAMPBELL, A. J.; Factors affecting the kinetics of two benzothiazine non-steroidal anti-inflammatory medicines, piroxicam and isoxicam, **European Journal of Clinical Pharmacology**, v. 28, p. 689-692, 1985.

ESRY, B. D.; GREENE, C. H.; SUNO, H.; Threshold laws for three-body recombination; **Physical Review**, v. 65, n. 010705, 2001.

EVANS, J.; THORDNIKE, A. S.; Quantum mechanics at the crossroads: new perspectives from history, philosophy and physics; Editora **Springer**, 1ª edição, 2007.

FAZIO, D. De; LUCAS, J. M; AQUILANTI, V; CAVALLI, S; Exploring the accuracy level of new potential energy surfaces for the F + HD reactions: from exact quantum rate constants to the state-to-state reaction dynamics; **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 8571-8582, 2011.

FITTS, D. D; Principles of Quantum Mechanics as Applied to Chemistry and Chemical Physics; **Edition ISBN**, Cambridge, 1999.

FRANS, S; PARISI, G; Universality classes of critical points in constrained glasses; **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**; v. 2013, n. 11, 2013.

FOWLER, R. H; NORDHEIM, L; Electron Emission in Intense Electric Fields; **Mathematical, Physical & Engineering Sciences**, v. 119, p. 173-181, 1928.

FULCHER, G. S.; Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses; **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 156, p. 245-257, 1926.

GANGOPADHYAYA, D; GANGULYAT, B, N; MUKHERJEE, T; DUTTA-ROY, D; Anti-Arrhenius behaviour in positronium chemistry: a Kramers' turnover?; **Chemical Physics Letters**, v. 318, p. 161-167; 2000.

GARDINER, W. C.; Combustion Chemistry, **Springer-Verlag**, Department of Chemistry University of Texas at Austin, 1^o edition, 1984.

GREINER, W.; Quantum Mechanics.; Editora **Springer**, 4^a edição, 2000.

HEISENBERG, W.; Quantum-Theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations.; **Zs Physics**, v. 33, p. 879-893, 1925.

HERZIG, A; The ecological significance of the relationship between temperature and duration of embryonic development in planktonic freshwater copepods. **Hydrobiologia** v.100, p. 65-91, 1983.

HOFF, J. H. van't.; REICHER, L. T. Z.; Ueber Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagens.; **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 27, n. 1, 1898.

IBITOLA, A. G., AJANAKU, O.; Quantum Mechanical Potential Step Functions, Barriers, Wells and the Tunneling Effect; **World Journal of Applied Physics**, v. 1, n. 2, p. 59-66, 2016.

JAKÓB, A.; BRYJAK, J.; WÓJTOWICZ, H.; ILLEOVÁ, V.; ANNUS, J.; POLAKOVIČ, M.; Inactivation kinetics of food enzymes during ohmic heating, **Food Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 369-376, 2010.

JARVINEN, M.; VISURI, V. V.; HEIKKINEM, P. P.; Law of Mass Action Based Kinetic Approach for the Modelling of Parallel Mass Transfer Limited Reactions: Application to Metallurgical Systems; **ISIJ International**, v. 56, n. 9, 2016.

JEOUNG, K. M.; HSU, K. J.; JEFRIES, J. B.; KAUFMAN, F.; Kinetics of the Reactions of OH with C_2H_6 , CH_3CCI_3 , $CH_2CICHCl_2$, $CH_2CICCIF_2$, and CH_2FCF_3 ; The Journal of Physical Chemistry; **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 1222-1226, 1984.

JULIEN, R.; PELITI, L.; RAMMAL, R.; BOCCARA, N.; Universalities in Condensated Matter; **Springer-Verlag**, Berlim, 1988.

JUNIOR, A. C. P. R.; CRUZ, C.; SANTANA, W. S.; MORET, M. A.; Characterization of the non-Arrhenius behavior of supercooled liquids by modeling nonadditive stochastic systems.; *Physical Review*, v. 100, n. 22, 2019.

KLINMAN J. P.; KOHEN A.; Hydrogen tunneling links protein dynamics to enzyme catalysis; **Annual Review of Biochemistry**, v. 82, p. 471–496, 2013.

KOHEN, A.; CANNIO, R.; BARTHOLUCCI, R.; KLINMAN, J. P.; Enzyme dynamics and hydrogen tunnelling in a thermophilic alcohol dehydrogenase, **Nature**, v. 399, p. 496 – 499, 1999.

LAIDLER, K. J.; KLING, K. G.; The Development of Transition-State Theory, **Journal of Physics Chemistry**, v. 87, p. 2657-2664, 1983.

LAIDLER, J. D.; The Development of the Arrhenius Equation, **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 6, 1984.

LEVINE, I. N.; Química Cuántica; **Prentice Hall**, 5ª edición, Madrid, 2001.

LING, S. J.; SANNY, J.; MOEBS, W.; University Physics Volume 3; Editora **BC Campus**, 4ª edição, 2016.

LISSIANSKI, V; YANG, H.; QIN, Z; MUELLER, M. R; SHIN, K. S; GARDINER Jr., W. C; High-temperature measurements of the rate coefficient of the $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$ reaction; **Chemical Physics Letters**, v. 240, p. 57-62, 1995.

LIU, G; DING, Y; LI, Z; FU, Q; HUANG, X; SUN, C; TANG, A; Theoretical study on mechanisms of the high-temperature reactions $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$; **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 6, p. 1021-1027, 2002.

MALLAMANCE, F; BRANCA, C; CORSARO, C; STANLEY, H. E; Transport properties of glass-forming liquids suggest that dynamic crossover temperature is as important as the glass transition temperature; **PNAS**, v. 107, n. 102, 2010.

MARIN, D. V; VOLODIN, V. A; RINNERT, H; VERGNAT, M; Anomalous temperature dependence of photoluminescence in GeO_x films and $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ nano-heterostructures; **JETP Letters**, v. 95, 424-428, 2012.

MARTINI, R; UGOLOTTI, A; ZANUSSO, O; The search for the universality class of metric quantum gravity; **Universe**, v. 7, n. 6, 2021.

MATTHIESEN, J; SMITH, R. S; KAY, B. D; Using rare gas permeation to probe methanol diffusion near the glass transition temperature; **Physical Review Letters**, v. 103, p. 1 – 4, 2009.

Mcc LEWIS, W. C.; Discussion on “heterogeneous reactions”; **Transactions of the Faraday Society**; v.17, p. 573-587, 1922.

McALDUFF, E. J.; An introduction to collision theory rate constants via distribution functions; **Journal of Chemical Education**, v. 57, n.9, 1980.

MEZBACHER, E.; The early history of quantum tunneling; **Physics Today**, v. 55, n. 8, 2002.

MIELKE, S. L; PETERSON, K. A; SCHWENKE, D. W; GARRET, B. C; TRUHLAR, D. G; MICHAEL, J. V; SU, C. M; SUTHERLAND, J. W; $\text{H} + \text{H}_2$ Thermal Reaction: A Convergence of Theory and Experiment; **Physical Review Letters**, v. 91, n. 6, 2003.

MONDAL, D; RAY, D. S; Diffusion over an entropic barrier: Non-Arrhenius behavior; **Physical Review**, v. 82, n. 032103, 2010.

MULLEN, C; SMITH, M. A; Temperature dependence and kinetic isotope effects for the OH+HBr reaction and H/D isotopic variants at low temperatures (53-135 K) measured using a pulsed supersonic laval nozzle flow reactor; **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 3893-3902, 2005.

MUÑOZ, L. A.; ACOSTA, C. G.; HERNADEZ, H.; Effective quantum tunneling from a semiclassical momentous approach; **International Journal of Modern Physics B**; v. 34, n. 29, 2020.

MUSTAKIM, M; KUMAR, A. V. A; Sub-Arrhenius diffusion in a classical system: Binary colloidal mixture in an external potential; **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 563, 2021.

NAIDOO, J; GOUMRI, A; MARSHALL, P; A kinetic study of the reaction of atomic oxygen with SO₂; **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 30, p. 1219-1225, 2005

NAKAMURA, K.; TAKAYANAGI, T.; SATO, S.; A modified Arrhenius equation; **Chemical Physics Letters**, v. 60, n. 3, 1989.

NATALIA, V. L.; ALPER N.; FRANK C. S.; KRZYSZTOF M.; SERGEI S. S.; Anti-Arrhenius cleavage of covalent bonds in bottlebrush macromolecules on substrate; **PNAS**, v. 109, n. 24, 2012.

NISHIYAMA, M.; KLEIJN, S.; AQUILANTI, V.; KASAI, T.; Temperature dependence of respiration rates of leaves, ¹⁸O-experiments and *super*-Arrhenius kinetics; **Chemical Physics Letters**, v. 482, p. 325-329, 2009.

ODOR, G; Universality classes in non-equilibrium lattice systems; **Reviews of Modern Physics**, v. 76, n. 663, 2004.

OPRAVIL, T.; SOUKAL, F.; PTACEK, P.; Introducing the Effective Mass of Activated Complex and the Discussion on the Wave Function of this Instanton.; **Interchopen**, v. 2, p. 28-48, 2018.

OPPENHEIMER, B; Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects; **Physical Review**, v. 31, n. 66, p. 66-81, 1928.

RAOULT, M; MIES, F. H; Feshbach resonance in atomic binary collisions in the Wigner threshold law regime; **Physical Review A**, v. 70, n. 012710, 2004.

RATTI, C.; Hot air and freeze-drying of high value foods, **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 311 – 319, 2001.

ROBERTS, G. M; CHATTERLEY, A. S; YOUNG, J. D; STARVROSS, V. G; Direct Observation of Hydrogen Tunneling Dynamics in Photoexcited Phenol; **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 3, 2012.

ROSA A. C. P.; VAVELIUK, P.; MUNDIM, K.C.; MORET, M. A.; A model for diffusive systems: beyond the Arrhenius mechanism; **Physics a Statistical Mechanic Applied**, v. 450, p. 317-322, 2016.

ROOS, Y. H; Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing; **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 469-496, 2010.

ROZEMBERG, I. M; Química Geral; Editora **Blucher**, Mauá, 2002.

SARZINSKI, D; GOLA, A. A; BRUDNIK, K; BERKOWSKI, R; JODKOWSKI, T. J; Temperature dependence of the kinetic isotopic effect of the reaction of Cl atoms with C₂H₅Cl between 298 and 550 K; **Chemical Physics Letters**, v. 554, p. 20-26, 2012.

SCHRÖDINGER, E; An Ondulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules; **Physical Review**, v. 28, n. 6; p. 1049-1070, 1926.

SELVARAJ, M.; MARUTHAN, K.; NATESAN, M.; PALRAJ, S.; Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel in marine and rural environments, **Journal of Marine Science and Application**, v. 14, p. 105-112, 2015.

SILVA, V. H. C.; AQUILANTI, V.; OLIVEIRA, H. C. B.; MUNDIM, K. C.; Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution, **Chemical Physics Letters**, v. 590, p. 201-207, 2013.

SILVA, V. H. C.; COUTINHO, N. D.; AQUILANTI, V.; Temperature Dependence of Rate Processes Beyond Arrhenius and Eyring: Activation and Transitivity. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 380, 2019.

SILVA, V. H. C.; COUTINHO, N. D.; OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J.; Stereodynamical Origin of Anti-Arrhenius Kinetics: Negative Activation Energy and Roaming for a Four-Atom Reaction; **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 9, p. 1553-1558, 2015.

SILVA, V. H. C.; COUTINHO, N. D.; AQUILANTI, V.; From the Kinetic Theory of Gases to the Kinetics of Rate Processes: On the Verge of the Thermodynamic and Kinetic Limits.; **Molecules**, v. 25, n. 2098, 2020.

SMITH, R. S.; KAY, B. D.; Breaking through the glass ceiling: recent experimental approaches to probe the properties of supercooled liquids near the glass transition. **Journal of Physics Chemistry Letters**, v. 3, p. 725–730, 2012.

SOUZA, V. K; WALES, D. J; Energy landscapes for diffusion: analysis of cage-breaking processes; **Journal of Chemical Physics**, v. 109, 2008.

STAUFFER, D; FERER, M; WORTIS, M; Universality of Second-Order Phase Transitions: The Scale Factor for the Correlation Length; **Physics Review Letters**, v. 29, n. 345, 1972.

STILLINGER, F. H; DENEDEDETTI, P. G; Glass transition thermodynamics and kinetics; **Annual Reviews**, v. 4, p. 263-285, 2013.

SUM, Q; YANG, D. L; WANG, S. N; BOWMAN, J. M; LIN, M. C; Experimental and reduced dimensionality quantum rate coefficients for $\text{H}_2(\text{D}_2)+\text{CN}\rightarrow\text{H}(\text{D})\text{CN}+\text{H}(\text{D})$; **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 4730, 1990.

SUTHERLAND, J. W; SU, M. C; MICHAEL, J. C; Rate Constants for $\text{H}+\text{CH}_3$, CH_3+H_2 , and CH_4 Dissociation at High Temperature; *International Journal of Chemical Kinetics*; v. 33, n. 11. p. 669-684, 2001.

TAKAYANAGI, T; MASKI, N; NAKAMURA, K; OKMOTO, M; SATO, S; The rate constants for the $\text{H}+\text{H}_2$ reaction and its isotopic analogs at low temperatures: Wigner threshold law behavior; **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 6133, 1987.

TAKAYANGI, T.; Theory of Atom Tunneling Reactions in the Gas Phase; **Chemistry and Biology**, Springer-Verlag, Berlin, 2004.

TOLMAN, C. R.; Statistical Mechanics Applied to Chemical Kinetics, **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 12, p. 2506-2528, 1920.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J.; Current Status of Transition-State Theory, **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12771-12800, 1983.

TSANG, W; HAMPSON, R. F; Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds; **The Journal of the Physical Chemistry**, v. 15, n. 3, 1986.

VOGEL, H.; Das temperature-abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten; **Physikalische Zeitschrift**, v. 22, p. 645-646, 1921.

XU, F. R.; WANG, S. M.; LIN, Z. J.; PEI, J. P.; Alpha-decay quantum-tunnelling calculations based on a folded Woods-Saxon potential; **Journal of Physics**, v. 436, n. 12, 2013.

WANG, W; LIU, J. Y; LI, Z. S; WANG, L; SUN, C. C; Theoretical Study and Rate Constant Calculation for Reaction of CF₃CH₂OH with OH; **The Journal of Computational Chemistry**, v. 28, p. 802-810, 2007.

WANG, Y; LI, Y; WANG, D; Quantum dynamics study of energy requirement on reactivity for the HBr + OH reaction with a negative-energy barrier; **Scientific Reports**, v. 7, n. 40314, 2007.

WEILER, M. H.; ZAWADZKI, W.; LAX, B.; Theory of Tunneling, Including Photon-Assisted Tunneling, in Semiconductors in Crossed and Parallel Electric and Magnetic Fields; **Physical Review**, v. 163, n. 733, 1967.

WELSCH, R; MANTHE, U; Reaction dynamics with the multi-layer multi-configurational time dependent Hartree approach: OH + H₂ → H + H₂O rate constants for different potentials; **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, 2012.

WEINBERGER, P.; Revisiting Louis de Broglie's famous 1924 paper in the Philosophical Magazine; **Philosophical Magazine Letters**, v. 86, n. 7, 2006.

WIGNER, E. P.; On the Behavior of Cross Sections Near Thresholds; **Physical Review**, v. 73, n. 9, 1948.

YANG, D. L; YU, T; LIN, M. C; The reaction of CN with CH₄ and CD₄: an experimental and theoretical study; **Chemical Physics**, v. 177, p. 271-280, 1993.

YANG, J; SHAFER, W. D; PENDYALA, W. R. R; JACOBS, G; MA, W; CHEN, D; HOLMEN, A; DAVIS, B. H; Fischer–Tropsch Synthesis: Deuterium Kinetic Isotopic Effect for a 2.5 % Ru/NaY Catalyst; **Topics in Catalysis**, v. 57, p. 508-517, 2014.

YOSHIMURA, M; KOSHI, M; MATSUI, H; Non-Arrhenius temperature dependence of the rate constant for the H^+ H_2S reaction; **Chemical Physics Letters**, v. 189, n. 3, 1992.