

Termodinâmica de Não-Equilíbrio em Cinética de Reações Químicas

Valter H. C. Silva, Heibbe C. B. Oliveira & Kleber C. Mundim

No final da década de 60, Richard Wolfgang já alertava sobre a necessidade de inserir uma distribuição de não equilíbrio na descrição teórica da constante cinética em substituição à distribuição de Maxwell Boltzmann. Somente, 20 anos depois, surge uma proposta consistente, capaz de atender às necessidades previstas por Wolfgang: a distribuição de Tsallis. Esta distribuição é baseada na termodinâmica não extensiva de Tsallis, obtendo como caso particular a termodinâmica convencional Gibbs-Boltzmann. Neste artigo, serão apresentados detalhes, acerca desse modelo e a evolução da descrição da constante cinética à luz da distribuição de Tsallis

Palavras-Chave: *teoria do estado de transição; distribuição de Tsallis; comportamento não-Arrimius.*

At the 60s, Richard Wolfgang already alerted about the need to insert a non-equilibrium distribution in the theoretical description of the rate constant replacing the Maxwell-Boltzmann distribution. Only 20 years later comes a proposal consistently able to address the requirements expected by Wolfgang: Tsallis distribution. This distribution is based on non-extensive thermodynamics of Tsallis, obtaining as a particular case the conventional Boltzmann-Gibbs thermodynamics. In this paper will be presented details about this model and the description of the evolution of the rate constant with the Tsallis distribution.

Keywords: *transition state theory; Tsallis distribution; non-Arrimius behaviour.*

Introdução

A distribuição de Tsallis é um corolário da termodinâmica não extensiva de Tsallis, no qual ele postula uma generalização para a entropia, S_q :

$$S_q \equiv k_B \frac{1}{q-1} \left[1 - \sum_{i=1}^W P_i^q \right], \quad (1)$$

em que P_i é a probabilidade que o sistema sobre consideração esteja em sua j -ésima configuração, também conhecida como distribuição de Tsallis ou distribuição de lei potência:

$$P(E_j) = (1 - dE_j\beta)^{\frac{1}{d}}, \quad (2)$$

em que d é o parâmetro que mede o grau de não extensividade do sistema. Note na Equação 2 uma mudança na notação convencional, necessária para evitar ambiguidades com descrições alternativas do símbolo em análises e álgebra matemática moderna¹⁻⁴: levando a definir $d=1-q$. A Equação 2 é similar à distribuição de Boltzmann, quando o parâmetro d tende a zero, de acordo com o limite da exponencial de Euler.

Um modelo para distribuição estatística é essencial para o estudo de propriedades microscópicas, uma vez que dependem de um número muito grande de partículas. Antes da proposta da distribuição de Tsallis, vários outros modelos foram propostos para a descrição dos mais variados problemas físicos (gases ideais, retículos cristalinos, fluidos e reações químicas)⁵⁻⁷: como as

distribuições de lei de Potência⁷⁻¹⁰, Binomial¹¹⁻¹³, Poisson^{13,14}, Gaussian¹⁵⁻¹⁷, Boltzmann¹⁸⁻²², Fermi-Dirac²³⁻²⁵ e Bolsen-Einstein²⁶⁻²⁸. Considerando-se sistemas de partículas regidos pelas leis da mecânica clássica, a distribuição de Boltzmann é a que tem o maior número de aplicações. A distribuição de Boltzmann, como se segue:

$$P(E_j) = e^{-E_j\beta} \quad (3)$$

No entanto, nas últimas décadas, uma série de fenômenos tem mostrado desvios significativos da distribuição de Boltzmann, em diferentes áreas, como economia, astronomia, física, biologia e química.¹⁷⁻³⁴ Em química, um dos comportamentos mais díspares da distribuição de Boltzmann está relacionado com a descrição do efeito da temperatura sobre a constante cinética de reações químicas.

Distribuição de Tsallis em Processos Cinéticos

No gráfico de Arrhemius, a constante cinética pode apresentar curvatura para cima (sub-Arrhemius) ou para baixo (super-Arrhemius), estando em conflito com o modelo de Arrhemius (Boltzman). Utilizando-se da distribuição de Tsallis, várias foram as propostas tentando descrever a cinética de sistemas físicos e químicos. Lenzi e Anteneodo mostram que a distribuição de Tsallis é uma solução estacionária para a equação não linear unidimensional de difusão de Fokker-Planck, apresentando soluções numéricas que mostram características anômalas da difusão de partículas em um sistema reacional, dependendo da escolha do parâmetro d ³⁵. Zhao e Bao, resolvendo a equação linear de Kramer, obtiveram como solução estacionária a distribuição de probabilidade que conduz a uma expressão para a constante cinética da Teoria do Estado de Transição⁸.

Quapp utiliza a distribuição de Tsallis para calcular as funções de partição de translação, vibração e rotação, reescrevendo a Teoria do Estado de Transição proposta por Eyring², fornecendo um modelo com aplicação direta em problemas de cinética química. Entretanto, o modelo de Quapp depende dos dados experimentais para a predição do parâmetro d .

Em um trabalho recente, Aquilanti e colaboradores¹⁶ propõem uma aproximação alternativa, denominada como deformação de Arrhenius (d -Arrhenius), inspirada na distribuição de Tsallis. O objetivo do modelo era fornecer *insights* sobre os possíveis desvios observados no *plot de Arrhenius* e uma ferramenta para extrapolar observações, além do alcance experimentalmente acessível. Os exemplos ilustrados por este artigo incluem a respiração das folhas da *Camellia Japonica* estocadas à pressão atmosférica a várias temperaturas; dependência da temperatura da mobilidade da bactéria *M. mobile* e a da cinética de reação do átomo de flúor com a molécula de hidrogênio.

Um dos trabalhos mais recentes para descrição da cinética química através da distribuição de Tsallis é devido à Du¹, que generaliza a Teoria do Estado de Transição com a distribuição da lei de potência (Tsallis), como solução da Equação de Fokker-Planck, obtendo soluções que são consistentes com aquelas propostas por Zhao e Bao. Entretanto, apesar de uma proposta elegante e robusta, do ponto de vista prático, ela se torna inviável, uma vez que é necessário o conhecimento da função analítica para a barreira de reação.

Adicionalmente, Du é o primeiro a tentar fornecer um significado para o parâmetro d dentro do contexto de reação química, correlacionando-o com o gradiente de temperatura do sistema e o potencial de interação do sistema. Esta definição está diretamente relacionada à proposta de Almeida para descrição da termoestatística de Tsallis para sistemas Finitos^{6,2,17}.

Nas próximas seções, serão apresentados maiores detalhes acerca dos modelos citados acima, como: o modelo de termoestatística de Tsallis para sistemas finitos; Teoria do Estado de Transição e a deformação de Arrhenius inspirada na distribuição de Tsallis.

Termoestatística de Tsallis para Sistemas Finitos

Considerando a derivação de uma distribuição canônica que generalize a distribuição de Boltzmann, Almeida propõe uma perturbação na temperatura durante a derivação da probabilidade de se encontrar uma partícula em um microestado particular com energia específica, seguindo as etapas convencionais apresentadas nos textos referência de mecânica estatística^{5,6}.

Uma compreensão melhor entre as similaridades e diferenças das distribuições de Boltzmann e Tsallis será mostrada detalhadamente a seguir. Deve-se observar que os argumentos são exatos e não necessitam de aproximações.

Considera-se que existe um conjunto constituído por um sistema Y , o qual atua como um reservatório térmico e está em equilíbrio térmico com o sistema X . Além disso, considera-se que o reservatório térmico é muito maior do que X . A soma das energias dos dois sistemas pode ser considerada constante,

$$E_0 = E + E_j \quad (4)$$

em que, E_0 é a energia total, E é a energia do sistema Y , e E_j é a energia do microestado.

Assim, a probabilidade de encontrar o sistema X em um estado microscópico j seria diretamente proporcional ao número de estados acessíveis de Y , Ω_Y :

$$P(E_j) = C\Omega_Y(E) = C\Omega_Y(E_0 - E_j). \quad (5)$$

Tomando o logaritmo da Equação 5 e expandindo o resultado em torno de E_j , uma vez que E é muito menor comparado a E_j , obtêm-se:

Chega-se a,

$$\begin{aligned} \ln P(E_j) &= \ln C + \ln \Omega_Y(E_0 - E_j) = \\ &= \ln C + \left[\ln \Omega_Y(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} (-E_j) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} (-E_j)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} (-E_j)^3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) \right. \\ &\quad \left. E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial E^2} (\beta) E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \end{aligned} \quad (8)$$

A Equação 6 pode ser convenientemente escrita na forma,

Reescrevendo a Equação 8, é possível mostrar que

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ - \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j^2 \right. \\ &\quad \left. E_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} E_j^3 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_{X'}(E)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) \right. \\ &\quad \left. E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\beta^2}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j^2 - \dots \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Reescrevendo a Equação 6a, como,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_Y(E_0)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j + \right. \\ &\quad \left. + \dots \right\} \left[- \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j \right], \end{aligned} \quad (6b)$$

e usando a definição,

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}. \quad (7)$$

Partindo-se da hipótese que $\left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)$ é praticamente constante (será provado numericamente na seção posterior), chega-se a:

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(E_j)}{C \Omega_{X'}(E)} &= \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \frac{2\beta}{\beta} \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \frac{\partial \beta}{\partial E} E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \end{aligned} \quad (10)$$

Esta série converge para a forma logartímica e obtêm-se finalmente:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_A(E_o)} = \ln \left[1 + \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \beta E_j \right]^{\frac{1}{\left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)}} \quad (11)$$

Para simplificar a notação, é definido,

$$d = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \quad \text{ou} \quad d = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{\beta} \right). \quad (12)$$

A Equação 12 pode ser reescrita como:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_A(E_o)} = \ln(1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}. \quad (13)$$

Tomando $C' = C\Omega_A(E_o)$ e escrevendo a Equação 13 como função da probabilidade, chega-se a:

$$P(E_j) = C' (1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}} \quad (14)$$

Para assegurar a condição de normalização pode-se utilizar a relação, $\left[\sum_j P(E_j) = 1 \right]$, levando finalmente à distribuição de probabilidade de Tsallis:

$$P(E_j) = \frac{(1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}{\sum_j (1 - d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}. \quad (15)$$

Esta derivação fornece diretamente uma equação para o parâmetro não extensividade d . Para avaliar o comportamento dessa distribuição, dentro das hipóteses propostas, serão apresentadas algumas simulações numéricas.

SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

A fim de verificar o comportamento da distribuição de probabilidade proposta pela Equação 15, consideraram-se as hipóteses iniciais feitas acima: um sistema isolado, com um número total de partículas (N_T) e energia total (E_o) constante. Inicialmente, fez-se uma divisão em dois subsistemas (X e Y). Em seguida, calculou-se a probabilidade de uma partícula com uma energia específica, E_j , ocupar o subsistema X .

Para calcular a probabilidade, deve-se considerar o número de combinações dos possíveis microestados para uma partícula ter energia específica, E_j , ao ocupar o subsistema X . O número de microestados para uma energia específica é calculado por,

$$\Omega_t = \Omega_x(E_j) \Omega_y(E) \quad (16)$$

em que $\phi. \Omega_x(E_j, N_x) = \frac{(E_j + N_x - 1)!}{E_j!(N_x - 1)!} \cdot \phi$, assumindo que é o número de partículas ocupando o subsistema.

O número total de possíveis microestados é obtido, somando-se a Equação 16 sobre todos os possíveis valores de energia E_j , mantendo-se a condição $E_o = E + E_j$:

$$\Omega_T = \sum_{E_j} \Omega_x(E_j) \Omega_y(E_o - E_j). \quad (17)$$

Assim, a probabilidade $P(E_j)$ será calculada por:

$$P(E_j) = \frac{\Omega_t}{\Omega_T}. \quad (18)$$

Para iniciar a simulação, será definido que N_T poderá variar de 5 a 70, $N_x = 1$ e $E_o = 100$. É mostrado na Figura 1 (a) que o comportamento da distribuição de probabilidade, calculado pela Equação 18, é equivalente à distribuição analítica proposta na Equação 15. Pode ser observado na Figura 1 (b) que o aumento do número de partículas no sistema modifica o comportamento da

distribuição de probabilidade, diminuindo a curvatura e aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann.

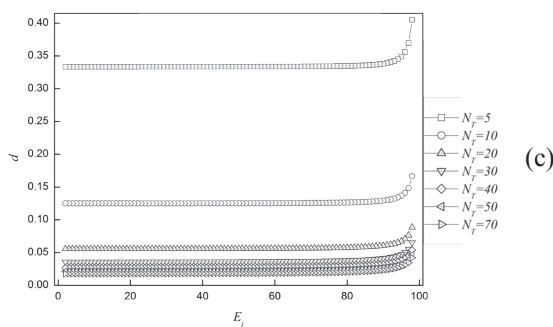
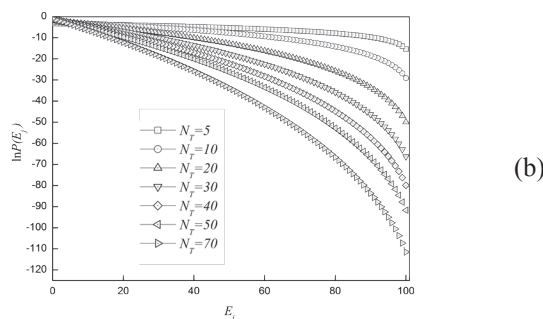
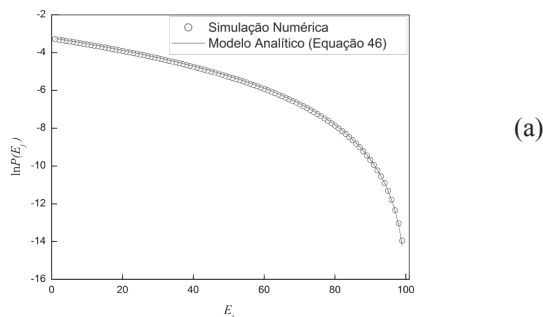


Figura 1. (a) Simulação da distribuição de probabilidade calculada numericamente (Eq.18) e analiticamente (Eq.15) considerando $NT = 5$. (b) Deformação da distribuição de probabilidade e (c) dependência do parâmetro d com o número total de partículas.

Adicionalmente, pode-se observar que para todas as simulações, os sistemas apresentaram comportamento Super-Arrhenius (concavidade para baixo), mostrando que sistemas finitos devem ser uma opção para descrever processos com este comportamento, desde que a propriedade calculada independa do tamanho do sistema. A Figura 1(c) mostra o comportamento do parâmetro d , segundo a definição da Equação 12, segundo as condições utilizadas para a simulação das distribuições na Figura 13(a). Com o aumento do número de partículas, o parâmetro d tende a zero, aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann.

Estas simulações mostram que o grau de deformação da distribuição está diretamente relacionado com o número de partículas do sistema, podendo ser considerado proporcional ao número de estados energéticos acessíveis no sistema, ou seja, quanto maior o número de estados acessíveis no sistema, a distribuição de probabilidade ficará mais próxima do modelo convencional (Boltzmann).

Também na Figura 1(c), observa-se que, para certo número total de partículas o parâmetro d tem-se um valor constante para quase todas as energias possíveis, passando por uma divergência em valores de energia muito próximo da energia total, E_0 .

Teoria do Estado de Transição com a Distribuição de Tsallis

Nesta seção, será apresentado o formalismo de Quapp, que generaliza o modelo de Eyring, utilizando a distribuição de Tsallis. Quapp²³ reformula o fator pré-exponencial do modelo de Eyring, baseando-se na distribuição de não equilíbrio de Tsallis. Essa proposta possui a vantagem de ser aplicada para qualquer processo reacional, uma vez que se assemelha aos procedimentos utilizados na TST convencional.

Quapp recalcula a função de partição através das contribuições dos vários tipos de energia advindos de uma molécula: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica; similar à forma proposta por Eyring. Entretanto, ele utiliza a distribuição de probabilidade de Tsallis para o cálculo da função de partição total para

uma entidade molecular, Eyring assumia a possibilidade de escrevê-la como produto das funções de partição de cada contribuição energética. Essa aproximação é utilizada pelo fato desse termo ser escrito segundo o formalismo exponencial de Boltzmann. Ao utilizar a distribuição de Tsallis, essa propriedade não é mantida. Desta forma, Quapp considera a aproximação que a função de partição possa ser escrita como o produto das funções de partição devido à cada contribuição energética, conforme:

$$Q_j^q = Q_{trans}^q Q_{rot}^q Q_{vib}^q Q_{elet}^q, \quad (19)$$

Nesta demonstração, o termo q será mantido na tentativa de ser fiel aos detalhes matemáticos apresentados por Quapp, entretanto, ao final da dedução, todas as equações serão escritas em função de d .

Quapp mostrou que o cálculo da função de partição translacional, usando a generalização de Tsallis para três dimensões, é dado por:

$$Q_{trans}^{q(3)} = \frac{1}{h^3} \int_0^L \dots \int_0^L \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - \frac{(1-q)\beta}{2m} \sum_{i=1}^3 p_i^2 \right)^{\frac{1}{1-q}} dp_1 \dots dx_3 =$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot \left[\begin{aligned} &\left(\left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \right) \\ &\left(\left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1 \right) \end{aligned} \right] =$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot A(3, q) = Q_{trans} \cdot A_{trans}(3, q)$$

em que X_i e P_i são as coordenadas e os momentos para cada dimensão e $A_{trans}(3, q)$ é o parâmetro que generaliza a função de partição translacional do modelo de Eyring.

O cálculo da função de partição rotacional, usando a generalização de Tsallis para as três contribuições de momento de inércia, é dado por:

$$Q_{rot}^{q(3)} = \int_0^{\infty} (2j+1) [1 - (1-q)h\beta B_1 B_2 B_3 j(j+1)]^{\frac{1}{1-q}} dj =$$

$$= \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{3}{2}} =$$

$$= \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} A_{rot}(3, q) = Q_{rot} \cdot A_{rot}(3, q)$$

em que $A_{rot}(3, q)$ é o parâmetro que generaliza a função de partição rotacional do modelo de Eyring. Para o caso de uma molécula linear, o fator 3 é substituído por 2. Pode-se, então, escrever a forma generalizada, como:

$$Q_{rot}^{q(n_{rot})} = \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} = Q_{rot} \cdot A_{rot}(n_{rot}, q) \quad (22)$$

O cálculo da função de partição vibracional, levando-se em consideração todas as frequências (ν) de uma molécula e usando a generalização de Tsallis, é dado por:

$$Q_{vib}^{q(n_{vib})} = Q_{vib}^{q(1)}(\nu_1) Q_{vib}^{q(2)}(\nu_2) \dots Q_{vib}^{q(n)}(\nu_n) =$$

$$= \frac{1}{h^{n_{vib}}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} (1 - (1-q)\beta H(x, p))^{\frac{1}{1-q}} dx_1 \dots dp_{n_{vib}} =$$

$$= \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{j+1-jq} = \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} A_{vib}(n_{vib}, q) = Q_{vib} \cdot A_{vib}(n_{vib}, q)$$

em que $H(x, p) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{1}{2m_j} p_j^2 + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2 \right]$, $\omega_j = 2\pi\nu_j$ e m_j é a massa reduzida, é o parâmetro que generaliza a função de partição vibracional do modelo de Eyring.

De forma similar ao modelo de Eyring, não é feita modificação alguma na função de partição eletrônica.

De posse de todas as funções de partição, devido a todas as contribuições energéticas, pode-se escrever a função de partição generalizada:

$$Q_j^q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet} A_{trans}(3, q) A_{rot}(n_{rot}, q) A_{vib}(n_{vib}, q). \quad (24)$$

Para se obter uma forma mais completa da Equação 24, deve-se levar em consideração que a entidade molecular pode ser formada de N átomos, podendo-se calcular o grau de liberdade total para o sistema, n_{total} . Se a molécula é linear, tem-se $n_{trans} = 3$, $n_{rot} = 2$ e $n_{vib} = 3N - 5$. Se a molécula é não linear, tem-se $n_{trans} = 3$, $n_{rot} = 3$ e $n_{vib} = 3N - 6$, sendo o número de graus de liberdade total para ambos os casos, $n_{total} = n_{trans} + n_{rot} + n_{vib}$. Deve-se levar em consideração a perda de um grau de liberdade para a estrutura de transição, por estar definido em um ponto de sela. Finalizando, a função de partição total será:

$$Q_j^q = Q_j A(3N, q) =$$

$$= Q_j \cdot \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{vib}}{2}} \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{j+1-jq} \cdot \left(\begin{array}{l} \left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \\ \left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1 \end{array} \right) \quad (25)$$

Readequando essa formulação em função de d , tem-se:

$$Q_j^d = Q_j A(3N, d) =$$

$$= Q_j \cdot \left(\frac{1}{1+d} \right)^{\frac{n_{vib}}{2}} \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{1+jd} \cdot \left(\begin{array}{l} \left(-\frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{d} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{d}\right)}, -\frac{2}{3} < d < 0 \\ \left(\frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{d} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{d} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < d < 1 \end{array} \right) \quad (26)$$

Deve-se levar em consideração que o limite inferior

para d será: $d > -\frac{1}{n_{vib}}$ para a parte vibracional, $d > -\frac{2}{3}$

para a parte translacional, e $d > -1$ para a parte rotacional.

Com as funções de partição generalizadas, pode-se escrever a equação generalizada da Teoria do Estado de Transição proposta por Quapp, da seguinte forma:

$$k_{TS}^{Quapp}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{[ABC]} A(3N_{[ABC]} - 1, d)}{Q^A A(3N_A, d) Q^{BC} A(3N_{BC} - 1, d)} e^{\left(-\frac{E_0}{RT}\right)}. \quad (27)$$

Deformação da Lei de Arrhenius

A deformação da lei de Arrhenius (d -Arrhenius) é um modelo fenomenológico proposto por Aquilanti e colaboradores³⁵⁻³⁶, considerando a deformação da exponencial segundo Euler:

$$\exp(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n} \right)^n. \quad (28)$$

Identificando o parâmetro de deformação d como uma generalização contínua de $1/n$, pode-se definir a d -exponencial como:

$$\exp_d(x) \equiv (1 + dx)^{\frac{1}{d}} \quad (29)$$

No limite que o parâmetro d tende para zero, a Equação 29 converge para a exponencial convencional. Com vistas ao comportamento da Equação 29, Aquilanti³⁶ define a constante cinética deformada como:

$$k_d(T) \equiv A \exp_d \left[-\frac{E_0}{RT} \right] = A \left[1 - d \frac{E_0}{RT} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (30)$$

e no limite que $d \rightarrow 0$ e $E_0 \rightarrow E_a$ a lei de Arrhenius é recuperada, e A , E_0 e d são parâmetros fenomenológicos. R é constante dos gases ideais.

Tomando o logaritmo da constante cinética (Equação 30) tem-se a seguinte expressão para o *plot de Arrhenius*.

$$\ln k_d(T) = \ln A + \frac{1}{d} \ln \left[1 - d \frac{E_0}{RT} \right] \quad (31)$$

Na Figura 2 é apresentado o comportamento da Equação 31 no *plot de Arrhenius*, em que pode ser observado, para valores de A e E_0 , $d > 0$ e $d < 0$, que o modelo de d -Arrhenius apresenta curvaturas Super- e Sub-Arrhenius, respectivamente.

A Equação 30 possui algumas peculiaridades matemáticas, como poder ser escrita na forma de potência³⁷;

$$k_d(T) = A \left[1 - \frac{E_0}{RT} + \frac{1-d}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^2 + \frac{1}{n!} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^n \prod_{i=1}^{n-1} (1-id) + \dots \right] \quad (32)$$

ou

$$k_d(T) = A'(T) \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right) \quad (33)$$

em que, o fator pré-exponencial, $A'(T)$ possui dependência com a temperatura,

$$A'(T) = A \left[1 - \frac{d}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^2 + \frac{d^2}{2} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^3 + \dots \right] \quad (34)$$

A altas temperaturas, a Equação 33 torna-se constante, convergindo para a lei de Arrhenius.

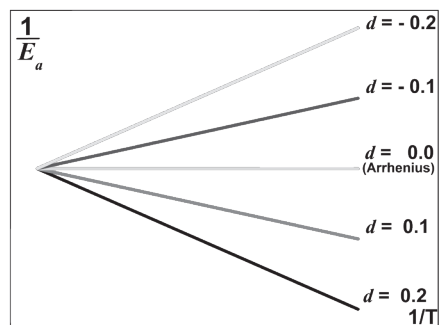
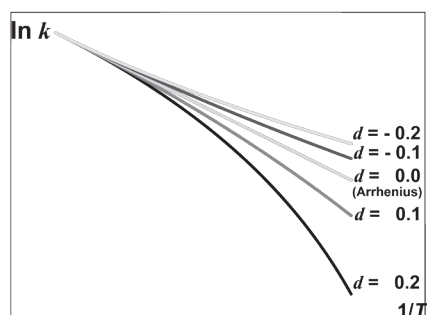


Figura 2. (a) Plot de Arrhenius para modelo de d -Arrhenius (Eq. 31), em que se pode perceber que o parâmetro d governa o comportamento Sub-Arrhenius () e Super-Arrhenius (). (b) O mesmo comportamento pode ser observado para o inverso da energia de ativação (Eq. 34).

Adicionalmente, pode-se calcular a energia de ativação, considerando a Equação 30. A energia de ativação pode ser obtida diretamente a partir da definição da IUPAC.

$$E_a(T) = -\frac{d \ln k_d(T)}{d \left(\frac{1}{RT} \right)} = \frac{E_0}{\left(1 - d \frac{E_0}{RT} \right)}, \quad (35)$$

Pode-se observar o comportamento da Equação 35 no Figura 2(b), em que se percebe que para os casos Sub-Arrhenius (Super-Arrhenius), há diminuição (aumento) da energia de ativação para baixas temperaturas.

Considerando que o termo $d \frac{E_0}{RT} \ll 1$, a Equação 35 pode ser expandida como:

$$E_a(T) = E_0 + d \frac{E_0^2}{RT} + \dots \quad (36)$$

Outra forma bastante conveniente de escrever a Equação 35, é escrevendo o inverso da energia de Ativação, levando a linearização do inverso da energia de ativação com o inverso da temperatura, como pode ser visto na Figura 2(b).

$$\frac{1}{E_a} = \frac{1}{E_0} - d \frac{1}{RT}. \quad (37)$$

É importante pontuar que a d - ϕ exponencial possui uma grande flexibilidade, sendo uma ótima opção para procedimentos de ajustes. Neste sentido, há várias aplicações da função d -exponencial em uma variedade de problemas de estrutura eletrônica³⁵⁻⁶¹.

Referências

- Menzinger, M.; Wolfgang, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1969, 8, 438-444.
- Tsallis, C. *Journal of Statistical Physics* **1988**, 52, 479 -487.
- Tsallis, C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*; Springer: New York, **2009**.
- Koekoek, R.; Lesky, P. A.; Swarttouw, R. F. *Hypergeometric Orthogonal Polynomials and Their q-Analogues*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2010**.
- Salinas, R. A. S. *Introduction to Statistical Physics*; Springer - Verlag: New York, **2001**.
- Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* Waveland Pr Inc Nong Grove, **1965**.
- McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books: New York, **2000**.
- Mundim, K. C.; Tsallis, C. *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, 58, 373-381.
- Zhao, J.-L.; Bao, J.-D. *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* **2005**, 44, 752-756.
- Fukuda, I.; Nakamura, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 4162-4170.
- de Mattos Neto, P. S. G.; Cavalcanti, G. D. C.; Madeiro, F.; Ferreira, T. A. E. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2013**, 392, 177-183.
- Alexandrovsky, V. V.; Basilevsky, M. V.; Leontyev, I. V.; Mazo, M. A.; Sulimov, V. B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 15830-15840.
- Tarnowsky, T. J.; Westfall, G. D. *Physics Letters B* **2013**, 724, 51-55.
- Causà, M.; Savin, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 13139-13148.
- Wu, K.; Liu, Z.; Zhu, H.; Lian, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 6362-6372.
- Sokolovski, D. *Physical Review Letters* **2013**, 110, 115302.
- Illien, P.; Bénichou, O.; Mejía-Monasterio, C.; Oshanin, G.; Voituriez, R. *Physical Review Letters* **2013**, 111, 038102.
- Kerisit, S.; Liu, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 6421-6432.
- Petit, A. S.; McCoy, A. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 7009-7018.
- Benetis, N. P.; Dmitriev, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 4233-4250.
- Kim, S. K.; Khodorov, S.; Chen, C.-T.; Kim, S.; Lubomirsky, I. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 8716-8721.
- Hofstetter, T. E.; Armentrout, P. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 117, 1110-1123.
- Chen, Y.; Chinthaka, S. D. M.; Rodgers, M. T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**.
- Monge-Palacios, M.; Espinosa-Garcia, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 5042-5051.
- Bartmess, J. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 6420-6424.
- Oettinger, D.; Mendoza, M.; Herrmann, H. J. *Physical Review E* **2013**, 88, 013302.
- Shiratori, K.; Nobusada, K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 10681-10688.

28. Kocharovsky, V. V.; Kocharovsky, V. V. *Physical Review A* **2010**, 81, 033615.
29. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14691-14698.
30. Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2006**, 427, 10-13.
31. de Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; do Nascimento, M. A. C.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, 108, 2540-2549.
32. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14691-14698.
33. Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Macedo, L. G. M.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. *Journal of Molecular Modeling* **2012**, 18, 4343-4348.
34. Rangel, F. C.; de Oliveira, H. C. B.; Montel, A. L. B.; Mundim, K. C. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, 389, 5208-5215.
35. Salviano, L. R.; Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.; Gargano, R. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, 389, 3604-3612.
36. Mundim, K. C. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2005**, 350, 338-348.
37. Lenzi, E. K.; Anteneodo, C.; Borland, L. *Physical Review E* **2001**, 63, 051109-1 - 051109-5.
38. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, 498, 209-213.
39. Almeida, M. P. *Physica A* **2001**, 300, 424 - 432.
40. Abe, S.; Okamoto, Y. *Lecture Notes in Physics - Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*; Springer: Tokyo, **2001**; Vol. 560.
41. Plastino, A. R.; Plastino, A. *Physics Letters A* **1994**, 193, 140 - 143.
42. Lynden-Bell, D. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1999**, 263, 293-304.
43. Glass, E. N. *Physical Review D* **2010**, 82, 044039-1 - 044039-3.
44. Hänggi, P.; Ingold, G.-L.; Talkner, P. *New Journal of Physics* **2008**, 10, 115008.
45. Swain, T. J. *Therm Anal Calorim* **2012**, 110, 929-935.
46. Moret, M. A.; Pascutti, P. G.; Mundim, K. C.; Bisch, P. M.; Nogueira, E. *Physical Review E* **2001**, 63.
47. de Andrade, M. D.; Mundim, K. C.; Malbouisson, L. A. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, 103, 493-499.
48. De Andrade, M. D.; Nascimento, M.; Mundim, K.; Malbouisson, L. *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, 106, 2700-2705.
49. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer Journal* **1965**, 7, 308-313.
50. Levenberg, K. *Quart. Applied Math.* **1944**, 2, 164-168.
51. Marquardt, D. W. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, 11, 431-441.
52. Huynh, L. K.; Zhang, H. R.; Zhang, S.; Eddings, E.; Sarofim, A.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R.; Truong, a. T. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3177-3185.
53. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Chen, S.-L. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2040-2044.
54. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Physical Review* **1955**, 98, 1549-1549.
55. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2013**, Aceito para publicação.
56. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. "Non-Arrhenius Behavior Study by Transition State Theory Using the Tsallis Distribution: A Possible Insight of the Nonextensivity Parameter"; 17^o Simpósio Brasileiro De Química Teórica (SBQT), **2013**, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.
57. Jeong, K. M.; Kaufman, F. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 1808-1815.
58. Ko, T.; Marshall, P.; Fontijn, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 1401-1404.
59. Sims, I. R.; Smith, I. W. M. *Chemical Physics Letters* **1988**, 149, 565-571.
60. Sun, Q.; Yang, D. L.; Wang, N. S.; Bowman, J. M.; Lin, M. C. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93, 4730-4739.
61. Atakan, B.; Jacobs, A.; Wahl, M.; Weller, R.; Wolfrum, J. *Chemical Physics Letters* **1989**, 154, 449-453.

Valter H. C. Silva*, Heibbe C. B. de Oliveira, Kleber Carlos Mundim

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, 75001-970 Anápolis, GO, Brasil.

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, Brasil

*E-mail: fatioleg@gmail.com

