

O FORMALISMO DE LAGRANGE-HAMILTON E A REAÇÃO QUÍMICA

Willy G. Engel

*Departamento de Matemática Pura e Aplicada, Instituto de Matemática,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
90.000 - Porto Alegre, RS, Brasil*

(Recebido em 14/09/1979)

A cinética química comum, que opera principalmente com equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, expressando as assim chamadas "leis de velocidade" em termos de concentrações, essencialmente se constitui numa "cinemática" e não numa "dinâmica" das reações, pois ela lida com conceitos como velocidade e (em segundo plano) aceleração, ao passo que uma autêntica "dinâmica química" necessariamente deveria lidar com os análogos conceituais das noções físicas de massa, força, quantidade de movimento, etc.

A elaboração de uma autêntica "dinâmica química", partindo de uma equação diferencial de segunda ordem, a equação do movimento de Lagrange, é o principal propósito desta pesquisa. Dentro deste contexto, o tratamento de uma reação química em analogia com um processo mecânico-clássico foi sugerido por Yourgrau e Raw^{1,2}, trabalho que, introduzindo certas modificações, serviu de ponto de partida para a nossa pesquisa³.

Para este fim foi introduzida preliminarmente a definição de "grau de avanço" de uma reação "isovolumétrica", o análogo do "espaço" da mecânica clássica: "isovolumétrica" porque na cinética química comum as "leis de velocidade", expressando velocidades de reação em termos de concentrações molares ("lei da ação das massas"), são estritamente aplicáveis somente a volume constante^{4,5}.

De posse deste conceito, é fácil definir os de velocidade e aceleração de uma reação, pelas derivadas primeira e segunda respectivamente, do grau de avanço em relação ao tempo, e expressar ambas (pela utilização da "lei da ação das massas") exclusivamente em função do grau de avanço, que é uma grandeza característica do sistema reagente como um todo.

Ficam então dadas todas as premissas para estender a "equação do movimento de Lagrange" à reação química (espontânea, em condições isotérmicas e isovolumétricas, num sistema termodinamicamente fechado e homogêneo) e enunciar também para a reação química o seu correlato mecânico-clássico, o "princípio de Hamilton". Conseqüentemente, são introduzidas as definições de: função lagrangiana química, energia cinética química, energia potencial química (a não ser confundida com o que se entende por "potencial químico"), quantidade de movimento química, força química e inércia química. Esta última, considerada como o "análogo químico" da "massa inercial" da dinâmica clássica, é um conceito central em todo o nosso tratamento. Este ainda mostra que as famosas primeira e segunda leis do movimento de Newton podem ser obtidas para a reação química nas condições acima referidas. Quanto à "primeira lei de Newton", aplicada à reação química, ela então adquire o seguinte enunciado:

"Todo sistema químico persiste ou no seu estado de equilíbrio (verdadeiro ou falso), ou nele ocorre uma reação com velocidade constante, a não ser que uma força química engendrada dentro dele o obrigue a modificar este estado".

Interessante de observar é que, embora a reação química como tal represente um processo termodinamicamente "irreversível", e conseqüentemente é de caráter mecanicamente "não conservativo" (dissipativo), entretanto, a equação de Lagrange para sistemas conservativos é satisfeita por ela. Nestas condições, o sistema em que ela ocorre é considerado um "sistema químico conservativo".

Mas um sistema assim considerado conseqüentemente também satisfaz as "equações canônicas de Hamilton", estendidas, por sua vez, à reação química, sendo expressas em termos das "variáveis canonicamente conjugadas" grau de avanço de uma reação e quantidade de movimento química, permitindo construir a "função hamiltoniana química" e um "plano fásico químico".

O mais difícil em todo o nosso tratamento^{6,7} foi, sem dúvida, o de estabelecer uma definição adequada do conceito de "inércia química", o análogo da "massa inercial" da dinâmica das partículas. Neste contexto, convém lembrar que para a obtenção da definição de "massa inercial" não se pode prescindir de certos postulados, que envolvem inclusive a terceira lei de Newton, da "ação e reação". Mas o correlato desta não existe no nosso tratamento da reação química, pois a "força química" é "engendrada dentro do sistema químico" (ver o enunciado acima da primeira lei de Newton para a reação química) e não de origem externa a ele: não há uma reação química "externa" ao sistema que possa produzir uma "força química" sobre a reação que se realiza "dentro" dele!

Então empreende-se outro caminho: uma "extensão termodinâmica", que permite definir a "inércia química" pela expressão $i = -\Delta F / [r(0)]^2$, sempre positiva, onde $\Delta F < 0$ é o decréscimo de energia livre de Helmholtz (temperatura e volume constantes) associado à reação até atingir o equilíbrio termodinâmico, e $r(0)$ é a sua velocidade inicial. Note-se que o conceito de "inércia química" tem um significado cinético-termodinâmico e possui, como o conceito análogo de "massa inercial" da dinâmica das partículas, um caráter postulatório: a inércia química está associada a uma reação química que ocorre num "sistema químico conservativo".

O trabalho acima (parte I) foi apresentado pelo autor por ocasião da 1ª Reunião Anual da SBQ, associada à 30ª Reunião Anual da SPBC, em julho de 1978⁶.

A parte II deste trabalho, ainda não publicada, foi apresentada ainda pelo autor na 2ª Reunião Anual da SBQ, associada à 31ª Reunião Anual da SPBC, em julho de 1979⁷.

BIBLIOGRAFIA

- ¹W. Yourgrau e C. J. G. Raw, *Nuovo Cimento* 5. Supp. 3, 472 (1957).
²W. Yourgrau e S. Mandelstam, "Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory", Pitman & Sons., London, 171-177 (1960).
³W. G. Engel, *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 51 (2), 195 (1979).

- ⁴K. G. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge University Press, Cambridge, 440 (1955).
⁵O. Hougen e K. M. Watson, "Chemical Process Principles", Wiley, New York, 807 (1947).
⁶Resumos (Suplemento de Ciência e Cultura, 30 (7), 323 (1978).
⁷Resumos (Suplemento de Ciência e Cultura, 31 (7), 381(1979).

ARTIGO

A DESCOBERTA DO FRANCIUM (1939)*

J. P. Adloff

*Laboratoire de Chimie Nucléaire
Université Louis Pasteur, Strasbourg, France*

(Recebido em 18/09/79)

**In Memoriam Marguerite Perey, 1909-1975.*

1. INTRODUÇÃO

Conhecidos desde a mais alta antiguidade sob a forma de suas combinações (Jérémie 2, 22; Salomão, Provérbios 25, 20) os mais comuns dos elementos alcalinos, o sódio e o potássio, foram isolados por Davy em 1807 graças ao fenômeno então descoberto da eletrólise. O mesmo método permitiu preparar o lítio enquanto que os dois alcalinos pesados, o rubídio e o céσιο foram os primeiros elementos identificados, graças a análise espectral (Bunsen e Kirchhoff, 1860).

O primeiro grupo da tabela periódica comporta um sexto elemento alcalino, correspondente a casa de número atômico 87, o francium. Mendeleev previu a sua existência desde 1870 e segundo a terminologia introduzida pelo inventor da classificação periódica¹, o elemento desconhecido era o ekacésio ou o divirubidio (do sanscrito eka = um, dvi=dois). A pesquisa do ekacésio deu lugar a uma longa série de pseudo-descobertas. Estimulados pelo sucesso de Bunsen e Kirchhoff, os químicos utilizaram a análise espectral na esperança de identificar as raías próprias do elemento nos minerais de céσιο. A impossibilidade destes esforços toma toda a sua significação em vista da publicação, em 1978, da primeira observação de uma raía ótica do francium por duas equipes de pesquisadores do Laboratório Aimé-Cotton e do Laboratório René-Bernas de Orsay, e a colaboração "Isolada" do CERN². A raía D_2 ($P_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$) do francium foi posta em evidência após excitação por um feixe laser de átomos de ^{211}Fr produzidos pela expalação de um alvo de urânio por protons de 600 MeV. O comprimento de onda medio de 770 nm está em muito bom acordo com as previsões semi-empíricas datando de 1932³. A performance destas equipes é tanto mais notável que se trata da primeira medida de uma propriedade física do francium, precisamente 40 anos após a descoberta do elemento.

Esta situação excepcional é essencialmente devida as características nucleares dos 20 isótopos conhecidos do elemento: o francium é o mais instável dos 102 primeiros elementos da tabela periódica. O exame das propriedades dos núcleos na região das camadas fechadas de $Z = 82$ protons e de $N = 126$ neutrons não dá lugar a um isótopo de vida longa do francium. Alguns dos isótopos mais leves, com menos de

126 neutrons, possuem períodos de desintegração alfa relativamente longos em relação ao do ^{213}Fr ($N=126$, $T = 34,7$ s), mas a instabilidade alfa e a captura eletrônica são tais que o período de nenhum destes nuclídeos não excede ao de 19,3 min do ^{212}Fr . Além da configuração de 126 neutrons, o período de desintegração alfa diminui de novo enquanto que o período beta culmina no ^{223}Fr ($N = 136$). Na falta da descoberta, aliás pouco provável, de um estado isomérico no qual todos os modos de desintegração estariam fortemente impedidos — e por isto apresentando vida média muito elevada — o isótopo de vida mais longa do francium é o ^{223}Fr , que se desintegra por emissão beta com um período de 22 minutos. Este nuclídeo é também o primeiro isótopo conhecido do ekacésio, descoberto em 1938-39 por Marguerite Perey.

