

Prof. Dr. Mário Scheerberg

Campinas 19 março de 1984

Millon

CÁLCULO TEÓRICO DA VELOCIDADE, ENERGIA CINÉTICA, CALORES
ESPECÍFICOS E ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS GASOSAS

Sebastião A.V. Martins, da Rede Oficial do Ensino Secundário
de São Paulo⁽¹⁾

Abstract. Theoretical Calculations of Speed, Kinetic Energy,
Specific Heat and Dissociation Energy of Gaseous Molecules

Starting from the hypothesis that some classes
of molecules, when submitted to energetic variations, may
suffer electronic deformations resulting in excited states,
it was possible to derive equations for speed, kinetic
energy, specific heat and dissociation energies of gaseous
molecules. The equations differ from those obtained by the
Classical Kinetic Theory.

Resumo. Partindo da hipótese de que determinadas classes de
moléculas, quando submetidas a variações energéticas, sofrem
deformações eletrônicas gerando estados excitados, foi possí
vel formular equações que possibilitam o cálculo teórico da
velocidade, energia cinética, calores específicos e energia
de dissociação de moléculas gasosas, que diferem das equações
propostas pela teoria cinética clássica.

(1) Av. João Erbolato nº 1427 - Campinas - S.P. - CEP 13.100

Fone: (0192) 43-1672

1. Introdução

Neste trabalho propõem-se novas equações para o cálculo de velocidade, energia cinética, energia de dissociação e calor específico dos gases. Estas equações diferem, fundamentalmente, das equações propostas pela teoria cinética clássica. Embora utilizando métodos estatísticos não se consideram as moléculas simplesmente como pontos geométricos, isto é: indiscerníveis, mas como estruturas que diferem entre si, por características próprias.

Os resultados numéricos conquanto não plenamente coincidentes, estão muito próximos dos obtidos pela atual teoria cinética.

Admitimos como hipóteses básicas:

1.^a) Que as trajetórias percorridas pelas moléculas sejam linhas geodésicas e que isto cause a polarização das mesmas. Como consequência dessa polarização, ocorreriam deformações eletrônicas, gerando em alguns casos, formas híbridas dessas mesmas moléculas, que serão chamadas híbridos de deformação. Os híbridos de deformação podem ser considerados como estados excitados de uma mesma molécula.

2.^a) Que é correto e possível associar a curvatura das linhas geodésicas, em que se movimentam as moléculas de uma substância com o número de formas híbridas dessa mesma substância. Para isso, elegemos a função aqui chamada de frequência estatística relativa e que será indicada por (f).

A frequência estatística relativa (f) se relaciona

na com a curvatura da linha geodésica em que se movimenta uma molécula (sua órbita) quando aceitamos que para $f = 1$, temos uma molécula em uma órbita unitária; para $f = 1/2$, duas moléculas híbridas em uma órbita duas vezes maior, equivalente a duas órbitas unitárias, e assim, sucessivamente, de modo que (f) se relaciona com o número de formas híbridas de uma mesma substância, pela igualdade $f = \frac{1}{n}$, onde n é igual ao número de formas eletronicamente distintas de uma mesma substância, isto é, o número de híbridos de deformação. Admitimos, portanto, que as trajetórias moleculares serão sempre linhas geodésicas onde a menos curva ("reta") será de uma molécula de frequência estatística (f) igual a $1/\infty$.

O significado de (f) se completa admitindo que moléculas de frequência estatística relativa (f) diferentes, realizem o percurso de sua órbita, em idêntico intervalo de tempo. Assim sendo, uma molécula de $f = 1$ ao passar para $f = 1/2$, conquanto sua órbita agora seja duas vezes maior, fará o percurso em igual tempo. Para que, entretanto, sua energia cinética permaneça a mesma, sua massa relativa será $1/f^2$ vezes menor ou a massa do padrão $1/f^2$ vezes maior.

$$m_{r_1} = m \cdot f_1^2$$

e

$$m_{r_{1/2}} = m \cdot f_{1/2}^2$$

e, portanto:

$$\frac{1}{2} m f_1^2 \cdot v_{r_1}^2 = \frac{1}{2} m f_{1/2}^2 \cdot v_{r_{1/2}}^2$$

onde se conclue que:

$$v_{r_1} \cdot f_1 = v_{r_{1/2}} \cdot f_{1/2}$$

sendo:

m = massa absoluta

m_{r_1} = massa relativa de uma molécula de $f = 1$

$m_{r_{1/2}}$ = massa relativa de uma molécula de $f = 1/2$

v_{r_1} = velocidade real de uma molécula de $f = 1$

$v_{r_{1/2}}$ = velocidade real de uma molécula de $f = 1/2$

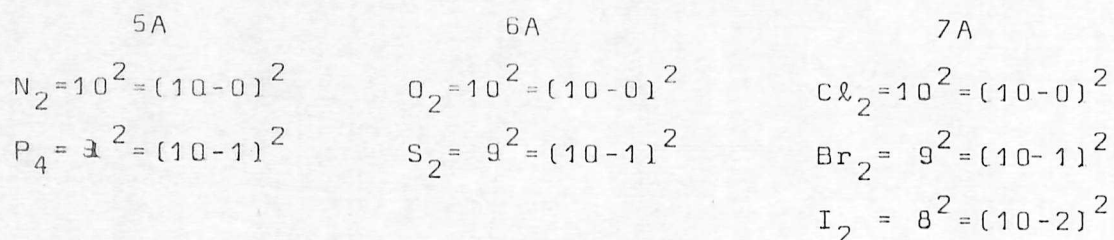
Até agora, prescindimos da massa das moléculas no exame de suas velocidades. Entretanto isto é válido enquanto estivermos considerando uma única molécula e, portanto, a não ocorrência de colisões. Quando não ocorrem colisões, a velocidade está determinada unicamente pela frequência (f) e à esta chamaremos de velocidade real (v_r) da molécula.

Associando um certo número de moléculas de determinada frequência (f) de uma mesma substância, constituiremos um campo (ou grupo) homogêneo, onde agora, ocorrem colisões e, portanto, a velocidade das moléculas não serão mais iguais a v_r (velocidade real) mas sim, uma velocidade que é função não só da frequência (f) da molécula como também da massa e do número de colisões à qual chamaremos de velocidade provável (v_p).

A relação entre v_r e v_p será formulada mais adiante.

Voltando ao campo (ou grupo) molecular homogêneo, pode-se afirmar que o número de moléculas existente no mesmo, é sempre igual a $(10-x)^2$ onde x será sempre um número inteiro de 0 a 10.

Empiricamente, se encontra que o número de moléculas de um determinado elemento, existente no grupo (ou campo) $(10-x)^2$, pode ser encontrado pela posição desse elemento na classificação periódica, como por exemplo:



Sendo que para substâncias de um mesmo elemento, esse número não varia, assim como também para os gases nobres:



O campo (ou grupo) molecular homogêneo será caracterizado pela frequência estatística total (F) que será igual ao produto da frequência estatística relativa (f) pelo número de moléculas do campo (ou grupo) ou seja:

$$F = f \cdot (10-x)^2$$

O próximo passo será mostrar a possibilidade de

se calcular a energia cinética, velocidade, calor específico e calor de dissociação de alguns gases, utilizando os valores de (F) frequência estatística total e (f) frequência estatística relativa, mas antes, é interessante ressaltar que:

a) Em termos da teoria ondulatória, a frequência estatística (f) de uma moléculas pode ser interpretada como uma função inversa do comprimento de onda, associada a essa moléculas $F = K \cdot \frac{1}{\lambda}$ ou o número de ondas por unidade de comprimento quando se elege o comprimento de uma órbita unitária (f = 1) igual à unidade de comprimento.

b) Em termos da probabilidade, a frequência estatística relativa (f) pode ser definida como a probabilidade de encontrar uma partícula (molécula ou átomo) de determinada característica eletrônica, em um intervalo definido de uma órbita (unitária) em um tempo t (unitário).

c) É imprescindível para o cálculo correto da frequência (f) determinarmos as alterações eletrônicas que possam ocorrer quando se submete uma determinada classe de moléculas a uma variação energética. A isso se propõe a hipótese de deformação que será formulada em outro local deste trabalho.

2. Velocidades Moleculares e Energia Cinética

Consideremos provisoriamente que no campo (ou grupo) molecular não ocorram colisões, isto é, que as moléculas sejam mutuamente independentes e sua velocidade seja V_r (velocidade real de grupo).

Como hipótese básica, admitimos anteriormente que a energia cinética real de uma molécula e sua massa absoluta permanece a mesma, independente da variação de sua frequência estatística relativa (f). Admitindo que essa constância de energia cinética e massa absoluta, continue a se verificar mesmo quando ocorra variação no número de moléculas do campo $(10-x)^2$ e portanto de F , teremos:

$$\frac{1}{2} MF_1^2 V_{r_1}^2 = \frac{1}{2} MF_2^2 V_{r_2}^2$$

Admitindo que para $F_1 = 1$, $V_{r_1} = c$ (velocidade da luz no vácuo) o que equivale a considerar que uma molécula só poderia adquirir a velocidade da luz se sua frequência estatística relativa (f) e o número de moléculas do campo forem ambos igual a 1 ou ainda, considerar para a luz uma espécie de estrutura molecular onde a frequência estatística relativa (f) e o número de moléculas (fotons) do campo $(10-x)$ sejam ambos igual a 1; condições em que não há nenhuma possibilidade de ocorrer colisões; a V_r de um gás qualquer será:

$$V_r = \frac{c}{F} \quad \text{(II)}$$

e

$$v_r = \frac{c}{f}$$

e que

$$\beta = \frac{V_r}{c} \Rightarrow \frac{1}{F}$$

onde V_r é a velocidade real de grupo de um gás de frequência estatística total F e v_r , velocidade real de uma molécula de frequência estatística relativa (f), resultado que carece de significado físico, pois seu valor excede ao da luz para frequências menores de 1 e também porque a velocidade de uma única partícula não oferece interesse.

Quando consideramos, entretanto, campos com mais de uma molécula, e este é o caso agora ocorrem colisões e teremos que considerar sua velocidade provável (V_p). Para estabelecer a relação entre V_p e V_r , a imagem que teremos em mente, do campo (ou grupo) molecular é de uma superfície esférica onde, se não ocorressem colisões, as trajetórias das moléculas seriam linhas geodésicas perfeitas e sua velocidade igual a V_r . Porém, como ocorrem colisões, suas trajetórias são linhas geodésicas que, a intervalos irregulares (pontos de colisão), alteram sua direção e apresentam uma velocidade provável igual a V_p . Indicando por:

V_p = velocidade provável (velocidade admitindo a ocorrência de colisões)

V_r = velocidade real de grupo ou campo (velocidade que realmente teriam se não ocorressem colisões)

Z = o número de colisões de uma molécula em 1 cm^3 de gás por seg.

$Z^{2/3}$ = número de colisões de uma molécula em 1 cm^2 de gás, por seg.

e_p = espaço provavelmente percorrido havendo colisões

e_r = espaço realmente percorrido não havendo colisões

ℓ_0 = percurso médio entre dois pontos onde poderia ocorrer colisão

ℓ_1 = percurso médio entre dois pontos onde provavelmente ocorre colisão

$$V_r = \frac{e_r}{t} = \frac{\ell_0 \cdot Z^{2/3}}{t}$$

e

$$V_p = \frac{e_p}{t} = \frac{\ell_1 \sqrt{Z^{2/3}}}{t}$$

Onde, evidentemente,

$$\ell_0 = \ell_1 = \ell = 1/(\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot N)$$

E, portanto,

$$V_p/V_r = 1/Z^{1/3} \quad \text{(III)}$$

e substituindo II em III teremos:

$$V_p = \frac{c}{F} \cdot \frac{r}{Z^{1/3}} \quad \text{(IV)}$$

Considerando que

$$\ell = V_p / Z \quad (V)$$

e não \bar{V}/Z teremos, substituindo IV em V:

$$\ell = \frac{c}{F} \cdot \frac{1}{Z^{4/3}} \quad (VI)$$

o que nos dará para Z, o valor:

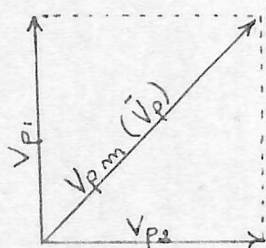
$$Z = \left(\frac{c^3}{F^3 \cdot \ell^3} \right)^{1/4} \quad (VII)$$

que levado a IV nos dará para V_p , o valor médio:

$$V_p = \left(\frac{c^3 \ell}{F^3} \right)^{1/4} \quad (VIII)$$

Como $F = f \cdot (10-x)^2$, assim para $f = 1/2$, isto é, n (número de híbridos igual a 2) V_p , será somente a velocidade provável, média.

Chamando V_{p1} e V_{p2} às velocidades prováveis de cada híbrido, e considerando-as iguais, temos:



$$V_p (1 \text{ ou } 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot V_{pm} \text{ e para: } f = \frac{1}{n}$$

$$V_p (1 \text{ ou } 2) = \bar{V}_p = \frac{1}{n^{1/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{F^3} \cdot \ell \right)^{1/4} \quad (IX)$$

Porém, a relação IX refere-se a um átomo padrão de $m_p = 1$ e $M_p = 2$ e temperatura T_0 ($273,16^{\circ}\text{K}$), para uma molécula de massa M_x e temperatura T .

$$V_p = \frac{1}{n^{1/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{n^{1/2}} \cdot \ell \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{2}{M_x} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} \quad (X)$$

E como $(\bar{V}^2)^{1/2} = V_p \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}$ onde $(\bar{V}^2)^{1/2} =$ velocidade média quadrada temos:

$$\bar{V}^2 = \frac{3}{n} \cdot \left(\frac{c^3}{F^3} \cdot \ell \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{M_x} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (XI)$$

Como: $f = 1/n$ e $F = f \cdot (10-x)^2$, $n = (10-x)^2 / F$

$$\bar{V}^2 = \frac{3}{(10-x)^3} \cdot \left(\frac{c^3}{F} \cdot \ell \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{M_x} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (XII)$$

Considerando $\bar{E}_c = \frac{1}{2} \cdot M\bar{V}^2$ teremos:

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2(10-x)^3} \cdot \left(\frac{c^3}{F} \cdot \ell \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (XIII)$$

ou

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2n} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \ell}{F^3} \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (XIV)$$

e como $\frac{c}{F} = V_r$

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2n} \cdot V_r^{3/2} \cdot \ell^{1/2} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (XV)$$

Conquanto as relações (XIII) e (XIV) mostrem que a energia cinética média, à determinada temperatura por mol, (\bar{E}_c) dependa não só da frequência como também do valor de ℓ (livre percurso médio $1/\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n_N$) da molécula, o cálculo mostra que seu valor numérico é quase igual, para diferentes classes de moléculas, quando se toma o cuidado de se empregar nesse cálculo, o valor da frequência estatística em que realmente

se encontra a molécula. Assim, por exemplo, para algumas moléculas mais comuns, esses valores, calculados de acordo com as relações XIII ou XIV, são mostrados no quadro abaixo:

QUADRO I (0°C)

Elemento	Molécula	F	$d \cdot 10^8$ cm	$\lambda \cdot 10^5$ cm	n	\bar{E}_c (erg/mol)	\bar{V} (m/seg) ⁽¹⁾
Hidrogênio	H ₂	1.10 ²	2,12 ⁽²⁾	1,89	1	3,388.10 ¹⁰	1695(1696)
Hélio	He	1.10 ²	2,08	1,92	1	3,415.10 ¹⁰	1203(1202)
Argônio	A	1/2.10 ²	2,92	0,98	1	3,450.10 ¹⁰	382(381)
Oxigênio	O ₂	1.10 ²	2,96	0,95	1	2,402.10 ¹⁰	-
		1/2.10 ²			2	3,396.10 ¹⁰	424,5(425)
Nitrogênio	N ₂	1.10 ²	2,99	0,94	1	2,389.10 ¹⁰	-
		1/2.10 ²			2	3,379.10 ¹⁰	452,5(454)
Cloro	Cl ₂	1.10 ²	3,68	0,63	1	1,935.10 ¹⁰	-
		1/2.10 ²			2	2,745.10 ¹⁰	-
(3)	(Cl ₂ /Cl ₄)	(1/2 e 1).98,6	3,68/7,4	0,63/0,16	2/1	3,372.10 ¹⁰	284(285)
Bromo	Br ₂	1.9 ²	4,04	0,515	1	2,427.10 ¹⁰	-
		1/2.9 ²			2	3,432.10 ¹⁰	192(190)
Iodo (4)	I ₂ (I ₂ /(I ₂) ₃) I ₂	1.8 ²	4,56	0,40	1	3,044.10 ¹⁰	150,87(151)
		1.8 ²			1	3,408.10 ¹⁰	
		1/2.8 ²			2	4,304.10 ¹⁰	

Obs: (1) $\bar{V} = \text{Velocidade média} = 0,921 \cdot (\bar{V}^2)^{1/2}$, onde, para efeito de comparação, os valores obtidos através da teoria cinética, foram colocados entre parenteses.

(2) Considerando o valor $2,12 \cdot 10^{-8}$ como a média dos diâmetros de orto e para o hidrogênio.

(3) O gás cloro apresenta uma densidade anormal ($d_a = 3,212$ g/ℓ) devido à presença de algumas moléculas associadas (Cl₄). Considerando que

$d_{\ell} = 3,167 \text{ g/}\ell$ ($71 \text{ g}/22,42\ell$) para o cloro livre de moléculas associadas, então, $d_a/d_{\ell} = 3,212/3,167 = 1 + \beta$ que nos dá $\beta = 0,014$ ou 1,4% de moléculas associadas, de modo que cada 100 moléculas consideradas ficam reduzidas a 98,6 e o número de moléculas p/cm^3 ($2,69 \cdot 10^{19}$) para $2,69 \cdot 10^{19} \cdot (98,6/100) = 2,65 \cdot 10^{19}$.

Tendo em conta este fato, temos para λ_{Cl_2} ($d = 3,68 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) $= 0,63 \cdot 10^{-5}$ e λ_{Cl_4} ($d = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) $= 0,16 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Levando esses valores em } \bar{v}^2 = \frac{3}{nM_x} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \lambda}{F^3} \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{T_0}$$

temos para $T = T_0$ (273,16)

$$\bar{v}_{\text{Cl}_2}^2 (f=1/2) = (3/2 \cdot 71) \cdot |2,7 \cdot 10^{31} \cdot 0,63 \cdot 10^{-5} / (1/2 \cdot 98,6)^3|^{1/2} = 0,0795 \cdot 10^{10} (\text{cm/seg})^2$$

e

$$\bar{v}_{\text{Cl}_4}^2 (f=1) = (3/142) \cdot |2,7 \cdot 10^{31} \cdot 0,16 \cdot 10^{-5} / (1 \cdot 98,6)^3|^{1/2} = 0,0141 \cdot 10^{10} (\text{cm/seg})^2$$

o que nos dá

$$\bar{v}_a^2 = \bar{v}_{\text{Cl}_2}^2 (f=1/2) + \bar{v}_{\text{Cl}_4}^2 (f=1) = 0,0936 \cdot 10^{10} (\text{cm/seg})^2$$

valor esse para um mol = $72 \text{ g} \cdot (22,42/3,212 \text{ g})$. Para um mol = 71 g/mol $\bar{v}_{a(71)}^2 = \bar{v}_a^2 \cdot (72/71) = 0,0936 \cdot 10^{10} \cdot 1,014 = 0,095 \cdot 10^{10} (\text{cm/seg})^2$ e $(\bar{v}_{a(71)}^2)^{1/2} = 308,221 \text{ m/seg}$ e para $\bar{v} = 308,221 \cdot 0,921 = 283,87 \text{ m/seg}$.

Para \bar{E}_c das moléculas de Cl_2 em presença de Cl_4 temos:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} \cdot M \bar{V}_a^2 = \frac{1}{2} \cdot 71,0,095 \cdot 10^{10} \text{ erg/mol} = 3,372 \text{ ergs/mol} .$$

Sendo que as moléculas de Cl_2 contribuem com (97,2/98,6) = 98,6% ou seja $3,325 \cdot 10^{10}$ ergs/mol. e as moléculas de Cl_4 com (1,4/98,6) · 100 = 1,42% ou seja $0,047 \cdot 10^{10}$ ergs/mol.

Para calcular diretamente o valor de \bar{E}_{C_a} e \bar{V}_a^2 de um gás onde ocorre associação, um pequeno cálculo dá:

$$\bar{E}_{C_a} = \frac{3}{2 \cdot (10-x)^3} \cdot \sqrt{\frac{c^3 \cdot \ell}{p^5} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}} \right)} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{XIIIa})$$

e

$$\bar{V}_a^2 = \frac{3}{(10-x)^3} \cdot \sqrt{\frac{c^3 \cdot \ell}{p^5} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}} \right)} \cdot \frac{1}{M_x} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{XIIa})$$

onde

\bar{E}_{C_a} = Energia cinética média, quando há associação

\bar{V}_a^2 = Velocidade média quadrada, quando há associação

a = N° de moléculas associadas de frequência = f_2

p = grau de perturbação = $1 - \beta$ onde β = grau de associação das moléculas de frequência = f_2 .

M_x = Mol das moléculas não associadas

ℓ = livre percurso médio das moléculas não associadas

Para o Cl_2 em presença de Cl_4 , temos:

$$\beta = 0,014 \text{ (1,4\%)}, a = 2, (10-x) = 10, f_1 = 1/2, f_2 = 1,$$

$$M_x = 71 \text{ g/mol e } \ell = 0,63 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

(4) Também para o Iodo, temos que considerar que uma pequena parcela (menos de 0,3%) das moléculas estão associadas, constituindo associação de três moléculas ($a = 3$) porém todas elas (livres e associadas) de frequência $f = 1$. Para $\beta = 0,003$, $(10-x) = 8$, $f_1 = 1$, $f_2 = 1$, $M_x = 254 \text{ g/mol}$ e $\ell = 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. As expressões (XIIa) e (XIIIa), dão:

$$\bar{v}_{I_2(a)}^2 = 0,026836 \cdot 10^{10} (\text{cm/seg})^2$$

e, portanto,

$$\bar{v}_{I_2(a)} = \sqrt{\bar{v}^2} \cdot 0,921 = 150,875 \text{ m/seg}$$

e

$$\bar{E}_{cI_2(a)} = 3,408 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol}$$

que são os valores que constam do Quadro I. Menos de 1% de moléculas associadas, acarretaria uma alteração muito pequena na densidade normal do I_2 , portanto, é preferível que a presença de moléculas de I_2 associadas seja realizada por outro processo. Do que foi exposto em (3) e (4), pode-se concluir que uma pequena porcentagem de moléculas associadas em uma massa gasosa, proporciona uma energia cinética média maior que aquela apresentada pelas moléculas da mesma massa

gasosa, à mesma temperatura, onde tais moléculas associadas estejam ausentes. Este fato, pode ser compreendido, se lembrarmos que a energia cinética não depende só da temperatura e da massa (XIII e XIIIa), mas é também, inversamente proporcional a F (frequência estatística total) e esta diminui com o grau de perturbação (p) que é diretamente proporcional ao grau de associação.

Este aumento da energia cinética, decorrente da associação, explicaria o aumento de atividade das moléculas de um gás, na superfície de uma substância sólida (catalizadores de contacto) capazes de provocar associação molecular.

Também poderíamos explicar o aumento do calor específico, a temperaturas extremamente baixas, que são as regiões onde possíveis associações, podem ocorrer, em moléculas como H_2 , O_2 , N_2 , etc. No cloro, estão presentes moléculas associadas (Cl_4), até a temperatura de $240^{\circ}C$; porém, no iodo, praticamente desaparece ao se formar a fase gasosa.

Do calor específico, trataremos a seguir.

3. Energia Total de uma Molécula. Calor Específico a Volume Constante e Calor Específico a Pressão Constante

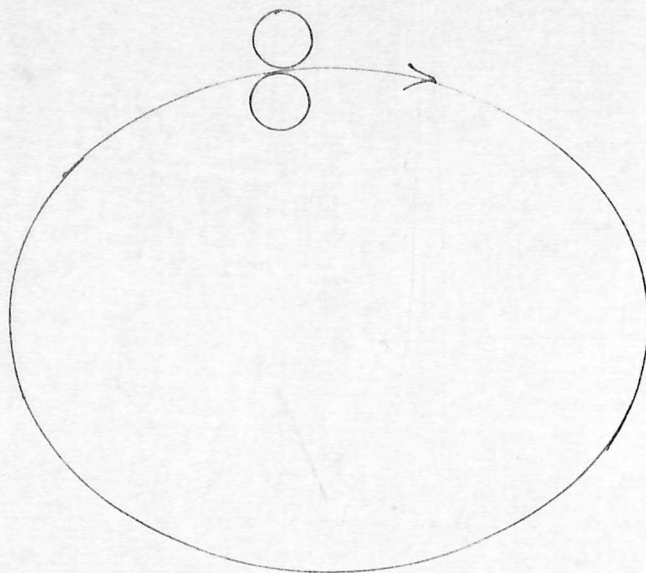
A energia total de uma molécula distribue-se de uma maneira desconhecida entre os graus de liberdade. A hipótese mais simples é que a mesma se distribua igualmente pelos vários graus de liberdade, porém, a equivalência e amplitude de cada grau de liberdade de uma molécula devem ser modificados para adaptar-se ao critério estatístico, introduzido no cálculo da velocidade das moléculas.

As modificações que serão introduzidas neste sentido, são as seguintes:

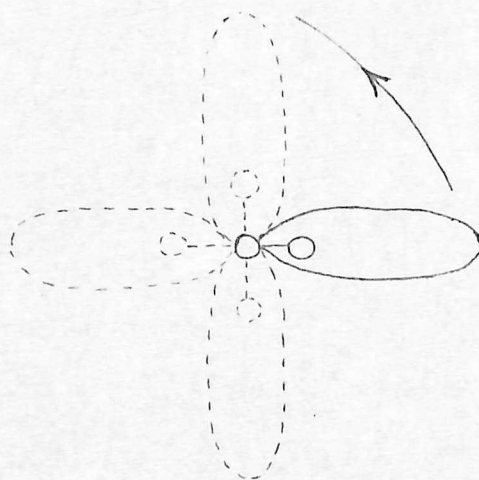
1) Substituiremos a noção de três graus de liberdade correspondente ao movimento de translação do centro de massa, pela de um único grau de liberdade correspondente ao movimento de rotação que executa o centro de massa de uma molécula, quando esta faz o percurso completo de uma órbita. Assim pois, a energia para esse grau de liberdade, é dada pela expressão (XIII) ou (XIV) correspondente, na teoria clássica à energia cinética de translação:

$$u_t = E_c$$

Esse energia corresponde a uma variação angular de 360° , isto é: uma órbita completa.



2) Substituiremos os dois graus de liberdade correspondente ao movimento de rotação da molécula em torno de um eixo, passando pelo centro de cada um dos átomos (no caso de uma molécula diatômica) da teoria clássica, por um único grau de liberdade, correspondente ao movimento de rotação do plano da órbita tendo como centro, o átomo que se situa externamente.



Também aqui, a amplitude é de 360° , porém, devemos considerar a energia necessária igual $1/2 E_c$, isto é, a metade da energia correspondente ao grau de liberdade devido ao movimento de rotação que executa o centro de massa de uma molécula, quando esta faz o percurso completo de uma órbita, porque envolve o deslocamento de um só dos centros de massa

dos dois átomos da molécula. E para uma frequência (f) qualquer:

$$u_r = (1/2 \cdot f) E_c$$

3) E, finalmente, com referência ao grau de liberdade correspondente ao movimento de rotação da molécula em torno de um eixo, passando pelo seu centro de massa, quando o eixo (imaginário) que une os átomos situam-se alternadamente em posição paralela e perpendicularmente ao plano da órbita, ou seja, posições em que o dipolo (temos em mente uma molécula diatômica) atinge o máximo e o mínimo de polaridade, respectivamente e que se repete a cada período de revolução.

Posto que há oscilação seu valor será:

$$u = E_c / e^{\chi} - 1$$

onde

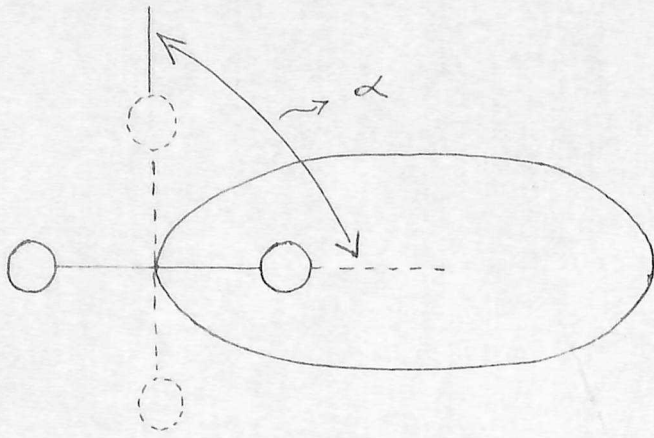
$$\chi = E_c / RT$$

ou

$$\chi = (3/2) \cdot T_0 / T$$

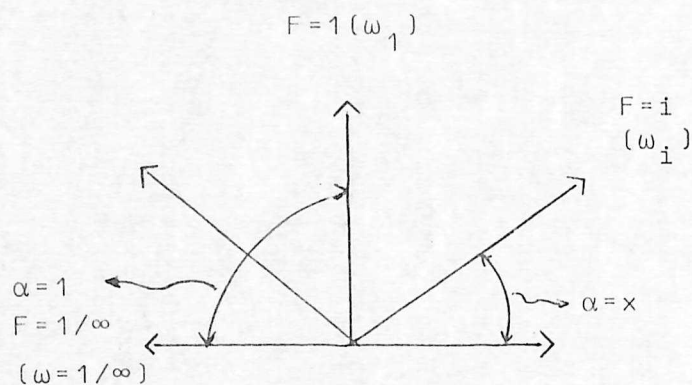
para uma amplitude de $90^\circ (\alpha)$.

O valor para a amplitude real da molécula (α_1)



é obtido partindo da posição da molécula.

A posição (com referência ao plano da órbita) real da molécula, creio ser possível calcular, considerando que o eixo (imaginário) que une os átomos de uma molécula tome as seguintes posições com relação ao plano da órbita, conforme a sua frequência F .



Tornando a variação angular de $F = 1$ a $F = 1/\infty$ (90°) como unidade, então a posição da molécula, quando na sua frequência $F = i$ será dada pela relação:

$$\alpha_i = \frac{\omega_i^{1/2} - \omega_i^{-1/2}}{\omega_i^{1/2} - \omega_i^{-1/2}}$$

(XVI)

sendo $F = i$ frequência em que inicialmente se encontra a molécula e ω um fator que dá o acréscimo de energia necessário

para produzir determinado efeito (por exemplo, a dissociação da molécula) em função da massa e da frequência da molécula e é dado pela relação:

$$\omega = \left[1 + \frac{m_x + m_p}{2(m_x - m_p)} \cdot \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{m_p}} - \frac{1}{\sqrt{m_x}} \right)^2 \right] \quad (\text{XXXIII})$$

onde: $m_p = 1/f_x^2$, $f_x = F_x/(10-x)^2$ e m_x pelas equações (1) ou (2) de acordo com o esquema.

$$F = 1/\infty$$

$$m_x = m_0$$

$$m_p = \infty^0$$

$$F = 1$$

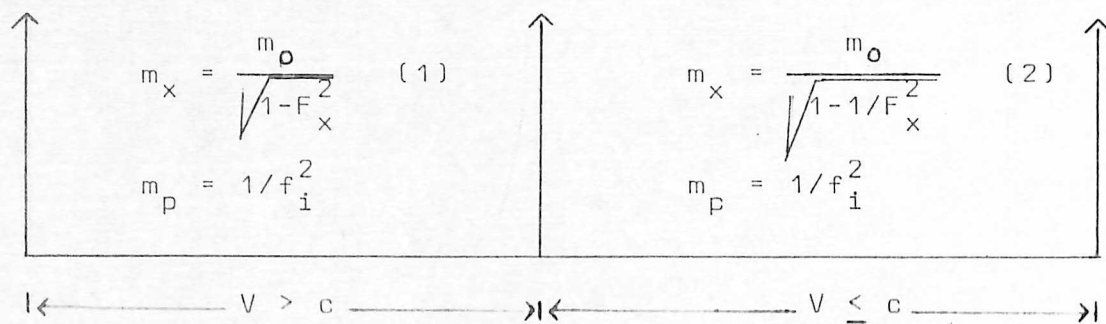
$$m_x = \infty$$

$$m_p = 1$$

$$F = \infty$$

$$m_x = m_0$$

$$m_p = 0^0$$



o que nos dá: para $F = 1$ $m_x = \infty$ e $m_p = 1$

$F = 1/\infty$ $m_x = m_0$ e $m_p = \infty$

$F = \infty$ $m_x = m_0$ e $m_p = 0$

$F = i$ $m_x \approx m_0$ e $m_p = 1/f_i^2$

valores esses que postos em XXXIII dão para ω os seguintes resultados:

$$\omega_{(1)} = 9/8 \quad \omega_{(1/\infty)} = (1 - 1/8 m_0)$$

e

$$\omega_i = 1 + \frac{m_0 + 1/f_i^2}{2(m_0 - 1/f_i^2)} \cdot \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1/f_i^2}} - \frac{1}{\sqrt{m_0}} \right)^2$$

que levado em XVI nos dá:

$$\alpha_i = \frac{(\omega_i \cdot 8m_0)^{1/2} - (8m_0 - 1)^{1/2}}{(9m_0)^{1/2} - (8m_0 - 1)^{1/2}} \quad (\text{XVII})$$

Levando em conta a amplitude máxima (α_i) possível para a molécula quando na sua frequência $f = i$ a energia e o número de formas híbridas ($n = 1/f_i$) a energia para este grau de liberdade será:

$$u_o = \frac{\alpha_i}{f_i} \cdot \frac{E_c}{e^{\mathcal{X}} - 1}$$

Portanto, a energia total (U) para os três graus de liberdade será:

$$U = u_t + u_r + u_o$$

ou seja:

$$U = E_c + \frac{1}{2f_i} \cdot E_c + \frac{\alpha_i}{f_i} \cdot \frac{E_c}{e^{\mathcal{X}} - 1} \quad (\text{XVIII})$$

pondo

$$E_c = E_{c_0} \cdot T/T_0$$

e por comodidade

$$S = e^{\alpha} - 1$$

onde:

$$\alpha = E_{c_0} / RT = (3/2) \cdot T_0 / T$$

$$U = E_{c_0} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \left(1 + \frac{1}{2f_i} + \frac{\alpha_i}{Sf_i} \right)$$

onde:

$$E_{c_0} = \frac{3}{2(10-x)^3} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \ell}{f_f} \right)^{1/2} \quad \text{[XIIIa]}$$

f_f = frequência final após a hibridação

E como

$$c_v = dU/dT$$

$$c_v = \frac{d}{dT} \left[E_{c_0} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \left(1 + \frac{1}{2f_i} + \frac{\alpha_i}{Sf_i} \right) \right] \quad \text{(XIX)}$$

para

$$T = T_0, \alpha = E_c / R = 3/2$$

e portanto:

$$S_0 = e^{3/2} - 1 = 3,482$$

o que nos dá a 0°C ($273,16^{\circ}\text{K}$)

$$c_v = \frac{d}{dT} \left[E_{c_o} \cdot \frac{1}{T_o} \left(1 + \frac{1}{2f_i} + \frac{\alpha_i}{S_o f_i} \right) \right]$$

ou seja:

$$c_v = \frac{E_{c_o}}{T_o} \cdot \left(1 + \frac{1}{2f_i} + \frac{\alpha_i}{S_o f_i} \right) \quad (\text{XX})$$

e como:

$$c_p = c_v + \frac{2}{3} \cdot \frac{E_{c_o}}{T_o}$$

$$c_p = \frac{E_{c_o}}{T_o} \cdot \left(\frac{5}{3} + \frac{1}{2f_i} + \frac{\alpha_i}{S_o f_i} \right) \quad (\text{XXI})$$

e

$$\gamma = c_p / c_v$$

$$\gamma = \frac{10 S_o f_i + 3S_o + 6\alpha_i}{6 S_o f_i + 3S_o + 6\alpha_i} \quad (\text{XXII})$$

Para um gás monoatômico u_r e $u_o = 0$, portanto:

$$c_v = E_{c_o} / T_o \quad (\text{XXa})$$

e

$$c_p = (5/3) \cdot E_{c_o} / T_o \quad (\text{XXIa})$$

Os valores de c_v e c_p para qualquer tipo de molécula variam de modo descontínuo, posto que, dependem de E_c e esta é função de $f(1/n)$, conforme mostra a equação XIII, tendendo para zero, quando a frequência (f) tende para ∞ , frequência que caracteriza o estado de repouso ($f = \infty$).

Conforme já foi dito quando tratamos de energia cinética, a baixas temperaturas, o valor de E_c e portanto de c_v e c_p , poderão sofrer um acréscimo, caso ocorra associação molecular, posto que, à determinada temperatura $E_{c_a} > E_c$ isto é: a energia cinética das moléculas de uma massa gasosa onde ocorre associação é maior do que a energia cinética das mesmas moléculas, onde a associação está ausente.

No quadro II são mostrados alguns resultados utilizando as relações XX, XXI e XXII, a 0°C e $p = 1 \text{ atm}$.

Quadro II

Elemento	Mol.	$E_{c_o} \text{ (max)} \frac{\text{ergs}}{\text{mol}}$	f_i	$\alpha \text{ max}$	$C_v \text{ (cal/mol)}$	$C_p \text{ (cal/mol)}$	γ	Obs.
Hidrogênio	H_2	$3,388 \cdot 10^{10}$	1	0,516	4,885	6,862	1,405	
Hélio	H_e	$3,415 \cdot 10^{10}$	1	-	2,988	4,980	1,667	
Argônio	A	$3,450 \cdot 10^{10}$	1/2	-	3,018	5,031	1,667	
Oxigênio	O_2	$3,396 \cdot 10^{10}$	1	0,667	5,024	7,006	1,394	
Cloro	Cl_2	$3,325 \cdot 10^{10}$ (98,6%)	1/2	0,164	6,091	8,032	1,318	$(\gamma \text{Cl}_2 + \gamma \text{Cl}_4) / 2$
	Cl_4	$0,047 \cdot 10^{10}$ (1,4%)	1	0,808	0,071	0,098	1,385	
	Cl_2/Cl_4	$3,372 \cdot 10^{10}$	$\frac{1/2}{1}$	-	6,162	8,130	1,351	
Bromo	Br_2	$3,432 \cdot 10^{10}$	1/2	0,183	6,321	8,324	1,317	
Iodo	I_2	$4,304 \cdot 10^{10}$	1	0,845	6,562	9,070	1,382	
Nitrogênio	N_2	$3,379 \cdot 10^{10}$	1	0,649	4,984	6,955	1,395	

O pequeno valor de α para as moléculas do cloro e bromo, em comparação com as demais moléculas, se deve ao fato de que as mesmas já se apresentam na $f = 1/2$, pois a sua hibridação já ocorre, pela ação da luz absorvida (conforme veremos mais adiante, ao tratarmos da hibridação do Cl_2 , Br_2 e I_2).

No quadro II, são mostradas unicamente, moléculas de substâncias simples. Obviamente, as relações XX, XXI e XXII, se aplicam também as moléculas diatômicas de substâncias compostas ou do tipo HD. Neste caso, devemos calcular ω e α , em função do mol, utilizando as relações equivalentes,

$$\omega = 1 + \frac{M_x^{+2/f^2}}{M_x^{-2/f^2}} \cdot \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2/f^2}} - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \right)^2 \quad (\text{XXIIa})$$

e

$$\alpha = \frac{(8\omega \cdot M_x)^{1/2} - (8M_x - 2)^{1/2}}{(9M_x)^{1/2} - (8M_x - 2)^{1/2}} \quad (\text{XVIa})$$

No quadro III, são mostrados alguns resultados do cálculo de $\gamma = c_p/c_v$, utilizando XXII, para algumas moléculas, a 0°C .

Mol	f_i	α	γ
HCl	1	0,681	1,393
HB _r	1	0,756	1,388
HI	1	0,800	1,385
HD	1	0,512	1,405
CO	1	0,649	1,395

No cálculo de c_p , temos considerado R igual a $\frac{2}{3} E_{c_0} / T_0$. Os valores de R ("constante" dos gases) calculados a partir de E_c , para algumas moléculas, são indicados no quadro IV.

QUADRO IV

$R = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_{c_0}}{T_0}$	H ₂	H _e	A	O ₂	N ₂	Cl ₂ ⁽¹⁾	Br ₂	I ₂ ⁽²⁾
ergs/°C.mol	8,269.10 ⁷	8,334.10 ⁷	8,420.10 ⁷	8,288.10 ⁷	8,247.10 ⁷	8,230.10 ⁷	8,376.10 ⁷	8.317.10 ⁷
cal/°C.mol.	1,976	1,992	2,012	1,981	1,971	1,967	2,002	1,988

(1) Gás cloro contendo moléculas associadas Cl₄ (98,6% de Cl₂ e 1,4% de Cl₄)

(2) Iodo gasoso contendo moléculas associadas (I₂)₃ — 99,7% de I₂ e 0,3% de (I₂)₃.

4. Energia de Dissociação

Vimos a possibilidade de calcular o calor específico (c_v e c_p) de um gás em função da sua frequência estatística (f). Visando a mostrar a possibilidade de se calcular, também, a energia de dissociação de moléculas gasosas a partir das variações da frequência estatística (f) ocorrida durante a dissociação vamos considerar, primeiramente, a dissociação das moléculas de H_2 , HD e D_2 .

A energia de dissociação para uma molécula padrão ($m_p = 1$ ou $M_p = 2$) pode ser obtida a partir da relação: $W_p = h \cdot \nu$ e para um mol dessas moléculas: $W_p = N \cdot h \cdot \nu$

$$W_p = N \cdot h \cdot \nu \quad (XXIII)$$

onde $N = n^\circ$ de Avogadro, $h =$ constante de Planck e ν igual a frequência de onda, que é calculada a partir da relação:

$$\nu = k_s \cdot \Sigma(|F_i|^2 - |F_f|^2)^{1/2} \quad (XXIV)$$

ou em função da frequência estatística relativa (f) por:

$$\nu = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \Sigma(|f_i|^2 - |f_f|^2)^{1/2} \quad (XXV)$$

sendo $(10-x)^2$, conforme temos feito anteriormente, igual ao n° de moléculas do grupo (ou campo) e a constante:

$$k_s = (m 8\pi^2 / h^2)^{1/2} = 2\pi \cdot \sqrt{2m/h}$$

que se obtêm da equação de onda de Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot (\epsilon - V)\psi$$

onde m é a massa do elétron em repouso. Substituindo o valor de k_s em XXIII e XXV temos, portanto:

$$W_p = N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot \Sigma(|f_i|^2 - |f_f|^2)^{1/2} \quad (\text{XXVI})$$

e

$$v_s = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot \Sigma(|f_i|^2 - |f_f|^2)^{1/2} \quad (\text{XXVII})$$

As variações na frequência estatística do H_2 , HD e D_2 , durante a dissociação são:

1) para o H_2

$f_i \rightarrow 1$	0	0	
H_2	\rightarrow	H + H	$\Delta f_D = (0-2/3) = - 2/3$
$f_f \rightarrow 1/3$	1/3	1/3	

2) para o HD

$f_i \rightarrow 1$	0	0	
HD	\rightarrow	H + D	$\Delta f_D = (0-2/3) = - 2/3$
$f_f \rightarrow 1/3$	1/3	1/3	

3) para o D_2

$f_i \rightarrow 1$	0	0	
D_2	\rightarrow	D + D	$\Delta f_D = (0-2/3) = - 2/3$
$f_f \rightarrow 1/3$	1/3	1/3	

Como podemos observar, nos três casos (H_2 , HD e D_2), as variações são idênticas. Os valores de f_i são as frequências estatísticas iniciais, isto é: antes de ocorrer a dissociação e f_f , as frequências estatísticas finais, quando há coexistência de moléculas e átomos, ou seja: quando ocorre dissociação. Substituindo esses valores na equação XXVII, a frequência de onda (ν) resultante das variações nas frequências estatísticas (f) do H_2 , HD e D_2 são: ($X_2 = H_2$, HD ou D_2 e $X = H$ e/ou D) $\nu_{x_2} = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot (|1|^2 - |1/3|^2)^{1/2} = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot (\sqrt{8}/3)$ e a frequência de onda (ν) resultante das variações na frequência estatística do H e/ou D, são:

$$\nu_x = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot (0 - |2/3|^2)^{1/2} = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot (-2/3)$$

A frequência total de onda (ν_t), soma das frequências de onda (ν_{x_2} e ν_x) é igual:

$$\nu_s = \nu_{x_2} + \nu_x = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot [(\sqrt{8}/3) + (-2/3)]$$

$$\nu_s = \frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h} \cdot (10-x)^2 \cdot 0,276$$

e para a energia (XXVI)

$$W_p = N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot 0,276$$

Substituindo pelos valores numéricos:

$$m = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g}, N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ e } (10-x)^2 = 10^2, \text{ temos:}$$

$$W_p = 445,844 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol}$$

ou

$$W_p = 106,559 \text{ Kcal/mol}$$

Porém W_p , representa a energia para moléculas com massa padrão ($m_p = 1$ ou $\text{mol} \cdot M_p = 2$). Para moléculas com massa m_x (ou $\text{mol} \cdot M_x$) se calcula o acréscimo de energia a partir da relação :

$$\Delta W = \frac{W_p}{2} \left[\frac{m_x + m_p}{2(m_x - m_p)} \right]^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{m_p}} - \frac{1}{\sqrt{m_x}} \right) \quad (\text{XXVIII})$$

ou em função do mol pela relação equivalente:

$$\Delta W = \frac{W_p}{2} \left[\frac{M_x + M_p}{M_x - M_p} \right]^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{M_p}} - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \right) \quad (\text{XXIX})$$

e a energia total para as moléculas de massa m_x (ou M_x) pela relação:

$$W_x = (W_p^2 + \Delta W^2)^{1/2} \quad (\text{XXX})$$

Pondo: $m_p = 1/f^2$ ou $M_p = 2/f^2$ a-fim-de generalizar para uma frequência qualquer, temos:

$$W_x = W_p \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{4} \cdot \left[\frac{m_x + 1/f^2}{2(m_x - 1/f^2)} \right]^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1/f^2}} - \frac{1}{\sqrt{m_x}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{XXXI})$$

ou em função de M_p , pela expressão equivalente:

$$W_x = W_p \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{4} \cdot \left[\frac{M_x + M_p}{M_x - M_p} \right] \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2/f^2}} - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{XXXII})$$

E, por comodidade fazendo:

$$\omega_x = \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left[\frac{m_x + 1/f^2}{2(m_x - 1/f^2)} \right] \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1/f^2}} - \frac{1}{\sqrt{m_x}} \right)^2 \right\} \quad (\text{XXXIII})$$

ou em função do mol, utilizando a expressão equivalente:

$$\omega_x = \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left[\frac{M_x + 2/f^2}{M_x - 2/f^2} \right] \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2/f^2}} - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \right)^2 \right\} \quad (\text{XXXIIIa})$$

teremos:

$$W_x = W_p \cdot \omega_x^{1/2} \quad (\text{XXXIV})$$

Se o processo de dissociação se realiza à pres são constante, temos de considerar ainda, o trabalho realizado durante a variação da frequência estatística (f) entre o estado inicial (f_i) e o estado final (f_f), o que é feito pela relação:

$$\tau = \Delta n_v \cdot R_x T$$

onde:

$$\Delta n = \Delta f_D \cdot (10-x) \quad (\text{XXXV})$$

onde o fator $(10-x)$ é resultante da relação $(10-x)^3 / (10-x)^2$ necessária para se obter a variação volumétrica (do número

de moléculas] e não simplesmente a variação da área do campo, $(10-x)^2$, donde:

$$\tau = \Delta f_D \cdot (10-x) \cdot R_x \cdot T \quad (\text{XXXVI})$$

ou lembrando que

$$R_x = \frac{2}{3} \cdot E_{c_0} / T_0$$

e

$$E_{c_0} = \frac{3}{2(10-x)^3} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \ell}{f} \right)^{1/2}$$

e que Δf_D = variação da frequência ocorrida durante a dissociação, dos produtos da dissociação temos:

$$\tau = \frac{\Delta f_D}{(10-x)^2} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \ell}{f} \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{XXXVII})$$

Levando em conta o trabalho realizado, o calor de dissociação à pressão constante (C) será:

$$C = W_x + \tau \quad (\text{XXXVIII})$$

ou

$$C = W_p \cdot \omega_x^{1/2} + \tau \quad (\text{XXXIX})$$

Para o H_2 ($0^\circ C$ e em Kcal) = $R_x = 1,976 \cdot 10^{-3}$ Kcal/ $^\circ K$ mol.

$\Delta f_D = (0 - \frac{2}{3})$ e $(10-x) = 10$ que posto em XXXVI nos dá:

$$\tau = \left(0 - \frac{2}{3}\right) \cdot 10 \cdot 1,976 \cdot 10^{-3} \cdot 273,16 = - 3,598 \text{ Kcal/mol}$$

Ou utilizando XXXVII onde $c = 2,997 \cdot 10^{10}$ cm/seg, $\lambda = 1,89 \cdot 10^{-5}$ cm e $T = 273,16^{\circ}\text{K}$.

Considerando $\tau_{\text{H}_2} = \tau_{\text{HD}} = \tau_{\text{D}_2}$ (o que equivale a considerar $R_{\text{H}_2} = R_{\text{HD}} = R_{\text{D}_2}$ e, portanto, $\lambda_{\text{H}_2} = \lambda_{\text{HD}} = \lambda_{\text{D}_2}$) e tendo em conta que $\omega_{\text{H}_2} = 1,008$, $\omega_{\text{HD}} = 1,0215$ e $\omega_{\text{D}_2} = 1,032$ e $W_p = 106,559$ Kcal/mol a equação XXXIX nos dá para os calores de dissociação do H_2 , HD e D_2 os seguintes valores em Kcal/mol:

$$C_{\text{H}_2} = 103,046 \text{ (103,24)}$$

$$C_{\text{HD}} = 104,026 \text{ (104,05)}$$

$$C_{\text{D}_2} = 104,666 \text{ (105,02)}$$

Ao se considerar (λ) livre percurso médio do H_2 , HD e D_2 iguais, assim como λ_{H_2} (para) = λ_{H_2} (orto) se comete pequeno erro (vide cálculo de $\frac{E}{c}$ e R feito em outro local).

Para efeito de comparação, os valores obtidos experimentalmente, por métodos espectroscópicos, são indicados entre parenteses.

Em lugar da equação simplificada XXXIX podemos calcular a energia de dissociação (E) de um mol de moléculas diatômicas utilizando a equação: XL

$$E = \overbrace{N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot \Sigma(|f_i|^2 - |f_f|^2)^{1/2}}^{W_p} \cdot \overbrace{\left[1 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{M_x + 2/f_i^2}{M_x - 2/f_i^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2/f_i^2}} - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \right)^2 \right]^{1/2}}^{\omega} + \overbrace{\frac{\Delta f_D}{(10-x)^2} \cdot \left(\frac{c^3 \cdot \lambda}{f} \right)^{1/2}}^{\tau}$$

- onde m = massa do elétron em repouso
- f_i = frequência estatística inicial
- f_f = frequência estatística final
- M_x = mol da substância x_2
- c = velocidade da luz no vácuo
- λ = livre percurso médio das moléculas x_2 (a 0°C)
- T = temperatura ($^\circ\text{K}$)
- T_0 = 0°C (273,16 K)
- N = n^o de Avogadro
- $\Delta f_D = f_f - f_i$ = diferença entre a frequência inicial e final dos produtos de dissociação
- f = valor mínimo da frequência (para as moléculas onde ocorre hibridação, a frequência quando hibridizadas).

5. Hipótese de Deformação - Formas Híbridas.

a) Híbridação Molecular

No início deste trabalho, formulamos a hipótese de que determinadas classes de moléculas, quando submetidas a variações energéticas sofram deformações eletrônicas, gerando estados excitados dessas mesmas moléculas, isto é: formas híbridas, às quais demos o nome de híbridos de deformação.

Alicerçado nessa hipótese, consideramos no cálculo da energia cinética, velocidade e calor específico, que as moléculas de A, O₂, N₂, Cl₂, Br₂ e I₂ se apresentam sob duas formas híbridas, sendo, portanto, sua frequência estatística (f) igual a 1/2 (f = 1/n onde n é igual ao n° de formas híbridas).

Os resultados foram encorajadores, pois apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais.

Procuraremos agora, determinar a estrutura eletrônica dessas formas híbridas e as variações energéticas que acompanham a formação das mesmas.

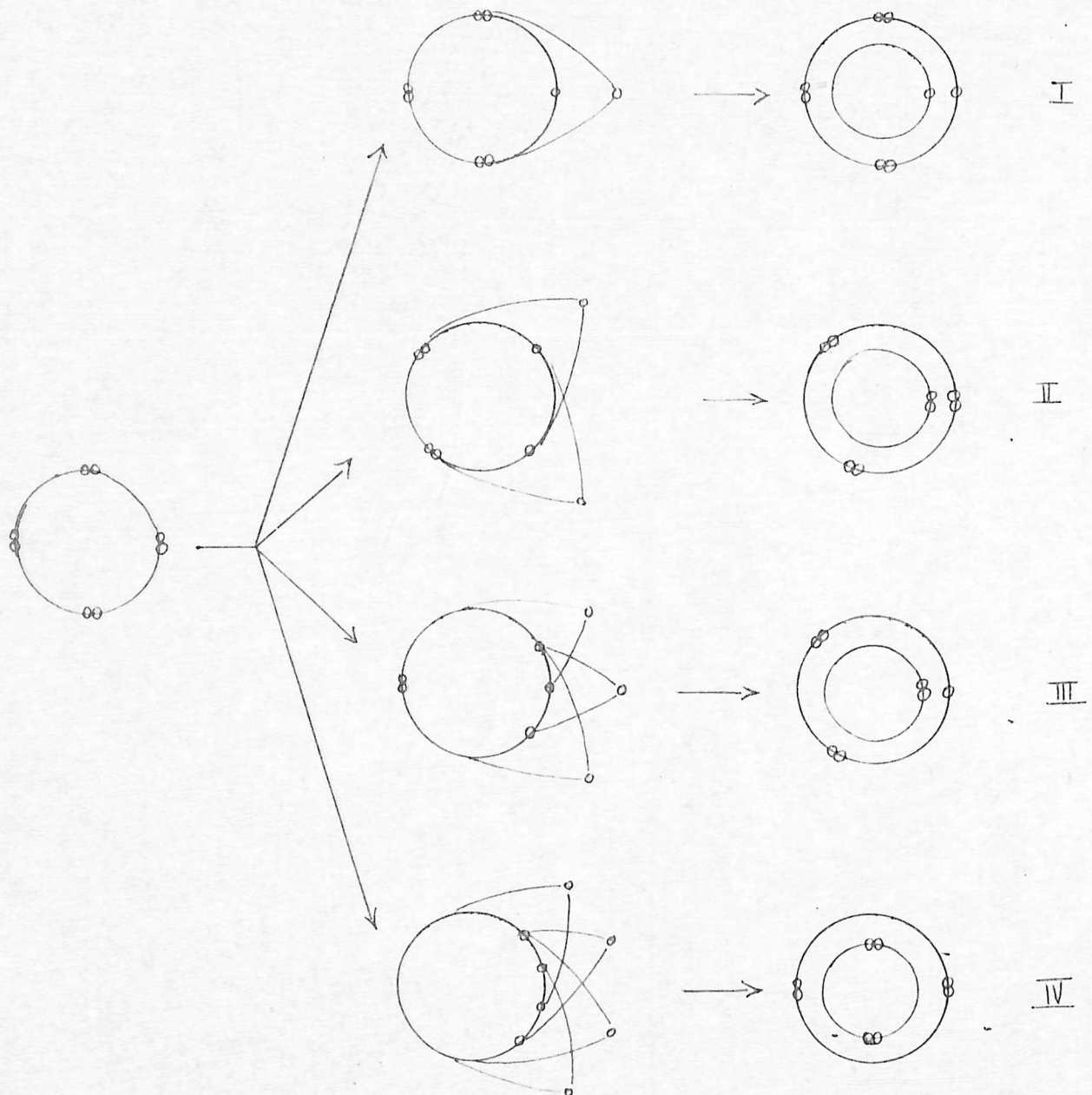
Na tentativa de determinarmos a estrutura eletrônica dessas formas híbridas, serão usados métodos pouco ortodoxos, mas que por fim, creio eu, se justificarão pelos resultados obtidos. Também, para facilitar a exposição, representaremos os elétrons como cargas pontuais.

b) Híbridação do Argônio (A) e Xenônio (X_e)

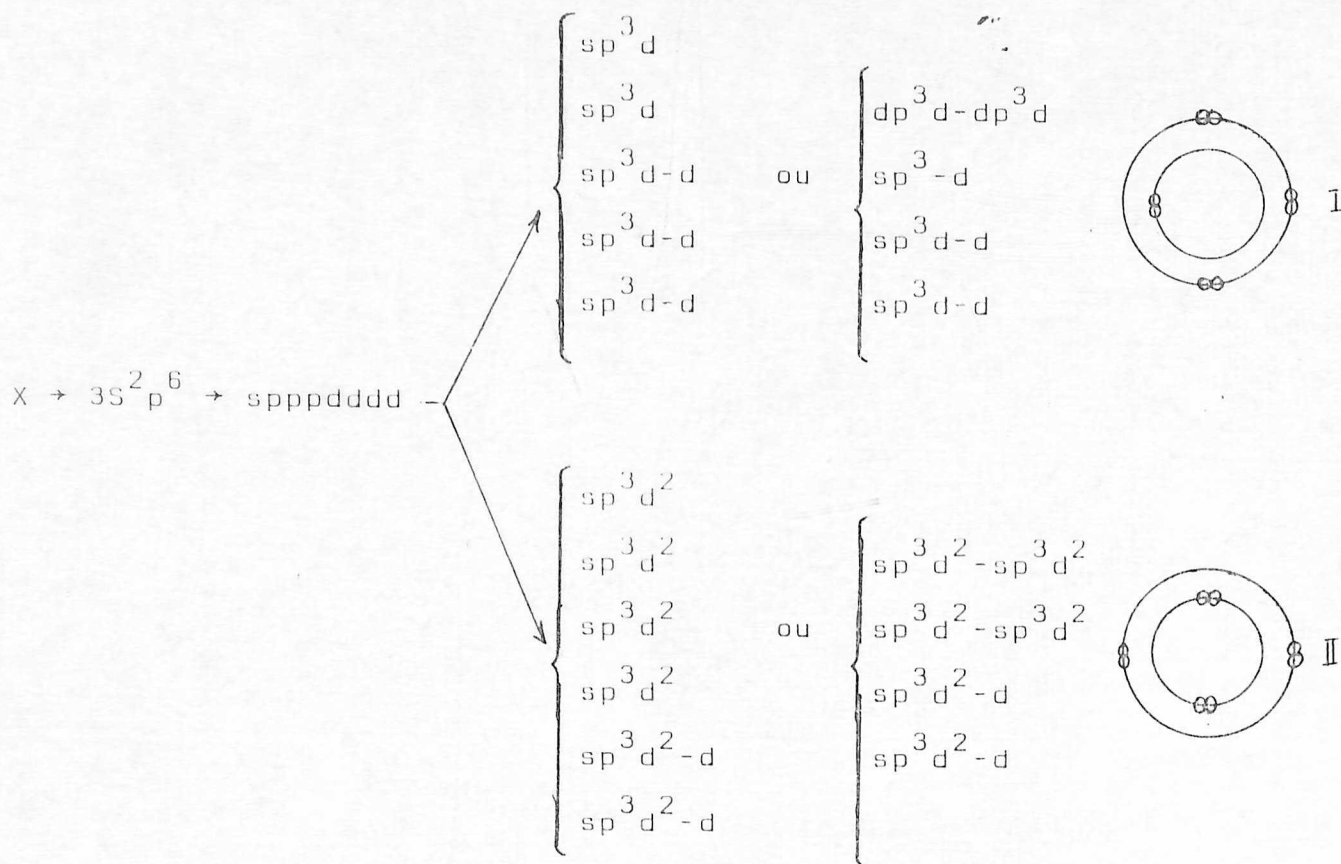
Segundo Fajans (Z. Electrochem., 1928) a cor de íon ou átomo, está relacionada com a deformidade de sua camada eletrônica externa. Uma hipótese que resulta frutífera é a de que:

- a deformação consiste no afastamento do elétron do núcleo e que o maior ou menor grau de deformação, consiste no afastamento de um ou mais elétrons.

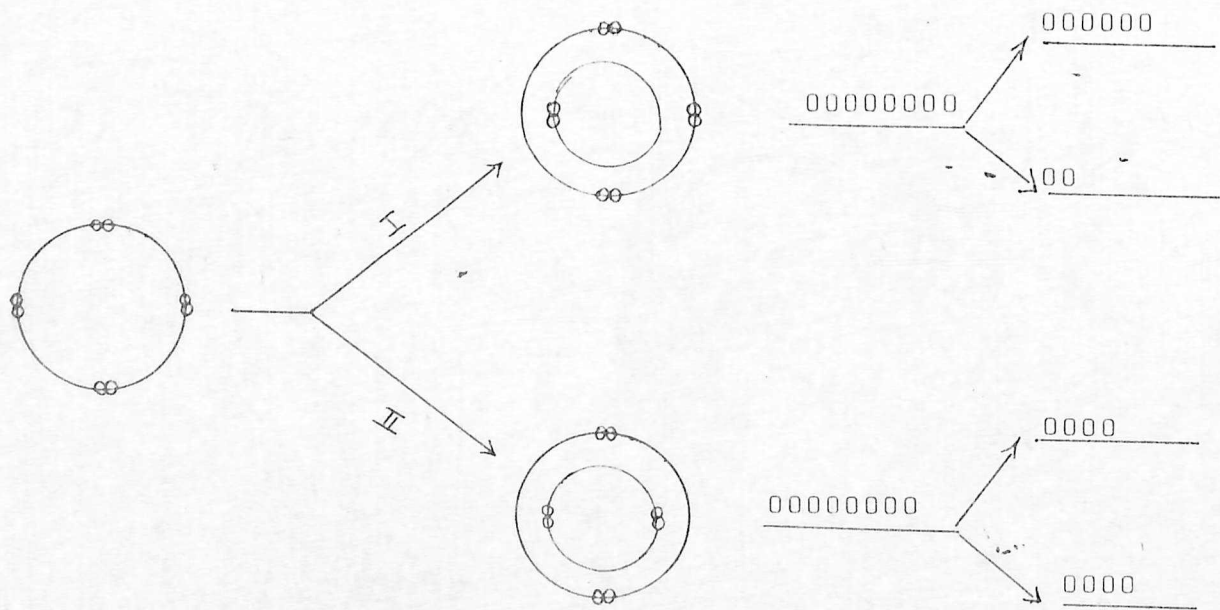
Numa representação esquemática, para o Argônio (A) e Xenônio (X_e), teríamos:



Os estados I e III não são possíveis, já que resultam átomos de A ou X_e com valência diferente de zero. Examinando através de um esquema formal de hibridação, teríamos as seguintes estruturas eletrônicas, para os estados II e IV.



Uma evidência de que o A e o X_e possam assumir as formas híbridas II e IV é o fato do A formar com o BF_3 (fluoreto de boro, compostos do tipo: $A \rightarrow BF_3$, $F_3 B \leftarrow A \rightarrow BF_3$ e $F_3 B \leftarrow A \rightarrow BF_3$ (J.R. Partington - Q. Gen. e Inorg.) e o X_e formar com o fluor, compostos do tipo $X_e F_2$ e $X_e F_4$ estáveis (C.L. Chernick Chem. Noble Gases 1967). Considerando, esquematicamente, as transformações possíveis:



E utilizando a equação XXIV as frequências de onda (ν) serão:

$$\nu_{II} = k_S \cdot \left[(|8|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|8|^2 - |2|^2)^{1/2} \right] = k_S \cdot 13,037 = 0,52773776 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1}$$

$$\nu_{IV} = k_S \cdot \left[(|8|^2 - |4|^2)^{1/2} + (|8|^2 - |4|^2)^{1/2} \right] = k_S \cdot 13,086 = 0,56089088 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1}$$

e a energia $W_{p(I)}$ (energia interna) utilizando a expressão (XXIII) será:

$$W_{p(I)} = N \cdot h \cdot \nu_S = N \cdot h \cdot (\nu_{II} + \nu_{IV}) = 434,538 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol ou em Kcal/mol:}$$

$$= 103,857 \text{ Kcal/mol}$$

$$\begin{array}{ccc} F_i & 1 \cdot 10^2 & 0 & 0 \\ & \times & X_{II} & + & X_{IV} \\ F_f & (1/3) \cdot 10^2 & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 \end{array}$$

e aplicando (XXIV), as frequências de onda (ν) serão:

$$\nu_x = k_S \cdot \left[|1 \cdot 10^2|^2 - |(1/3) \cdot 10^2|^2 \right]^{1/2} = k_S \cdot (8/9)^{1/2} \cdot 10^2$$

$$\nu_{x_{II}} = \nu_{x_{(IV)}} = k_S \cdot \left[|0 \cdot 10^2|^2 - |(1/3) \cdot 10^2|^2 \right]^{1/2} = -k_S \cdot (1/9) \cdot 10^2$$

e a energia $W_{p(E)}$ (energia externa), utilizando (XXIII) será:

$$W_{p(E)} = N \cdot h \cdot \nu_S = N \cdot h \cdot (\nu_x + \nu_{x_{II}} + \nu_{x_{(IV)}}) = 445,844 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol ou}$$

$$= 106,559 \text{ Kcal/mol.}$$

Indicando por W_H (energia de hibridação) igual a:

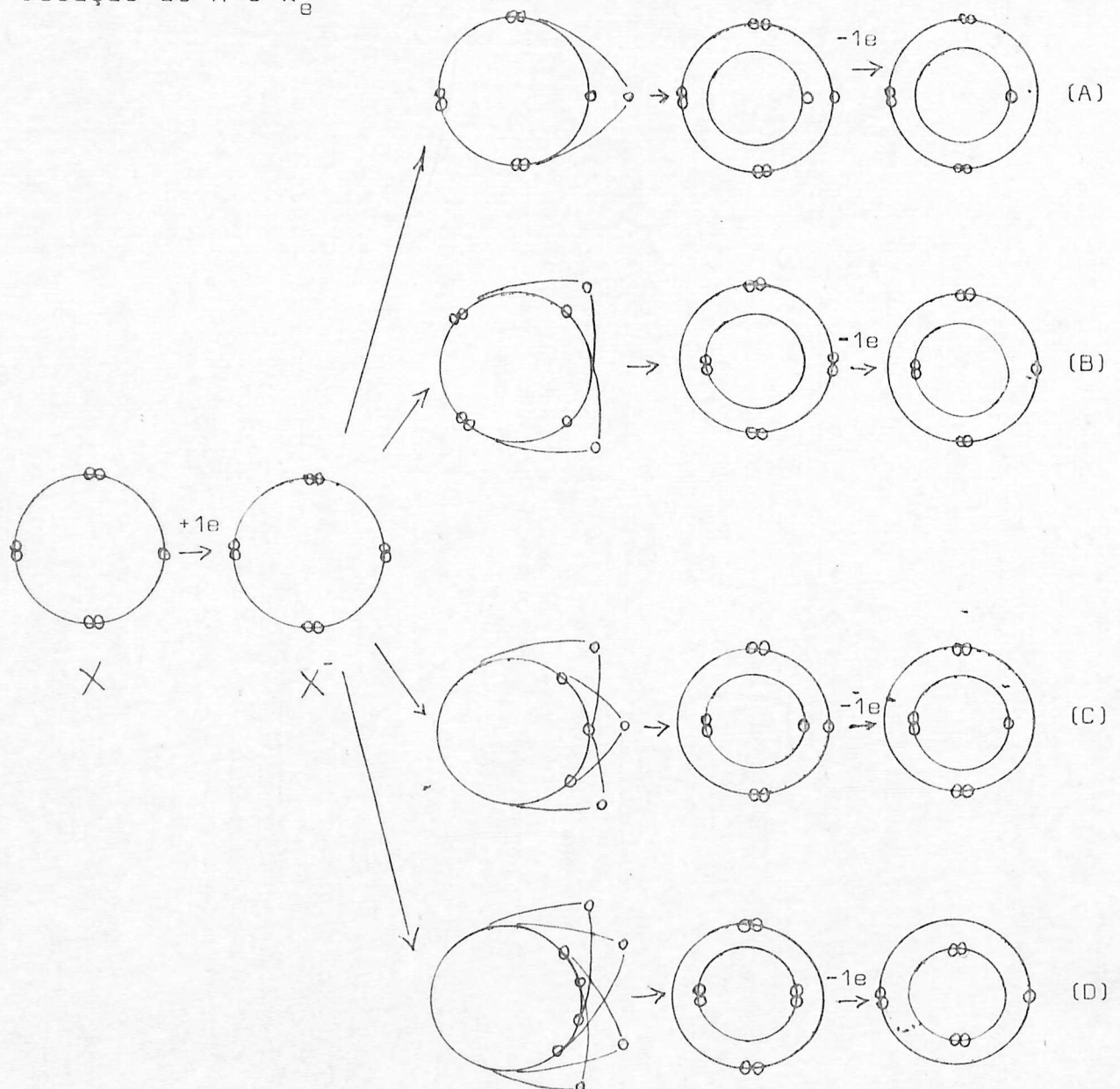
$$W_H = W_{p(E)} + W_{p(I)} \quad (\text{XLI})$$

temos:

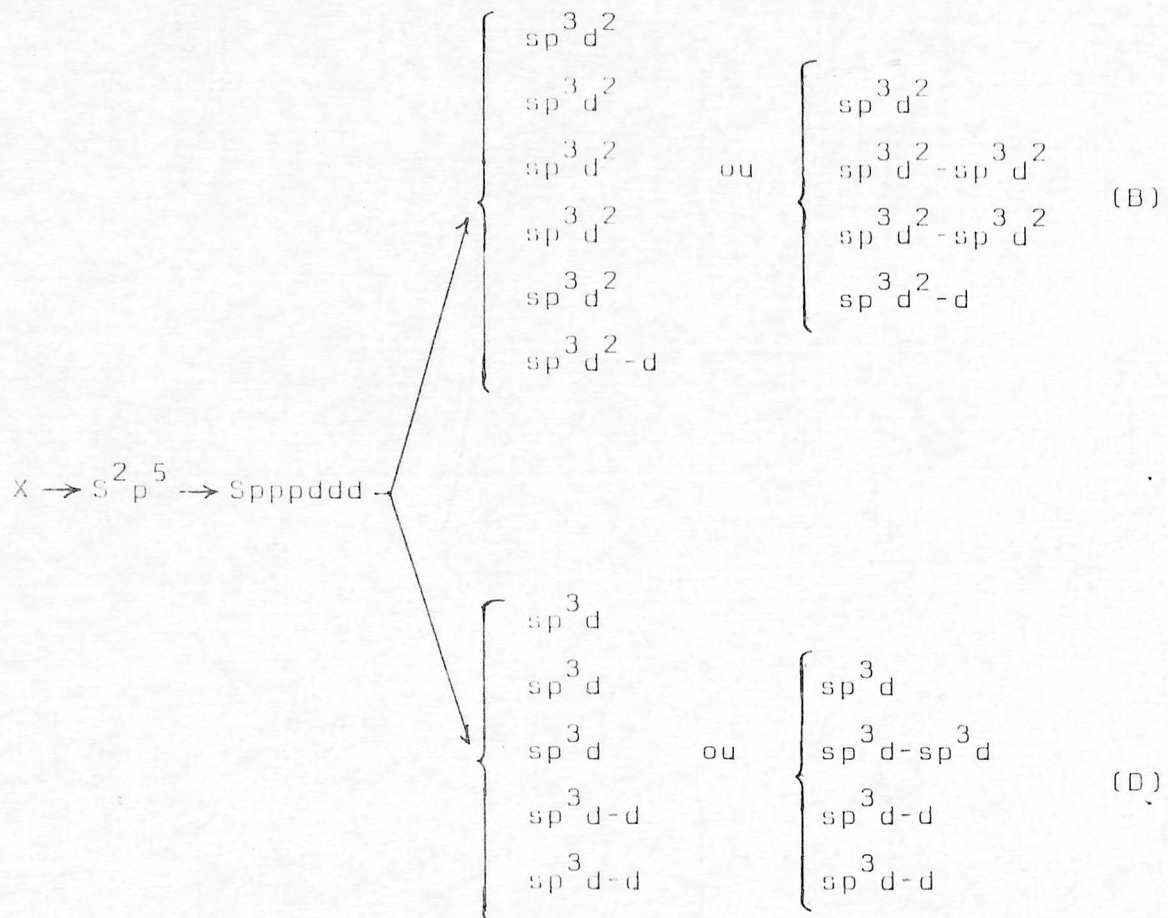
$$W_H = (106,559 + 103,857) \text{Kcal/mol} = 210,416 \text{Kcal/mol} \text{ (endotérmica)}$$

c) Hibridação de Cl_2 , Br_2 e I_2 (X_2)

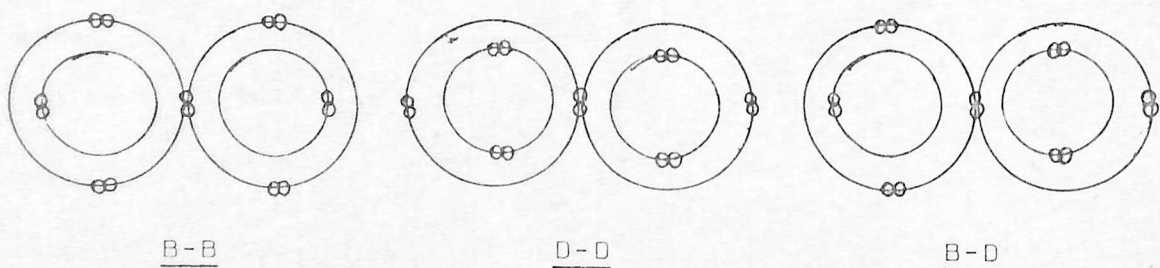
Procedendo de modo semelhante, como fizemos em relação ao A e X_e



Eliminado os estados A e C, pois dão átomos de X (Cl , Br e I) com valência zero, restariam os estados B e D, cujas estruturas podem ser previstas, através de um esquema formal de hibridação, de modo análogo ao que foi feito com relação ao Xe e A .

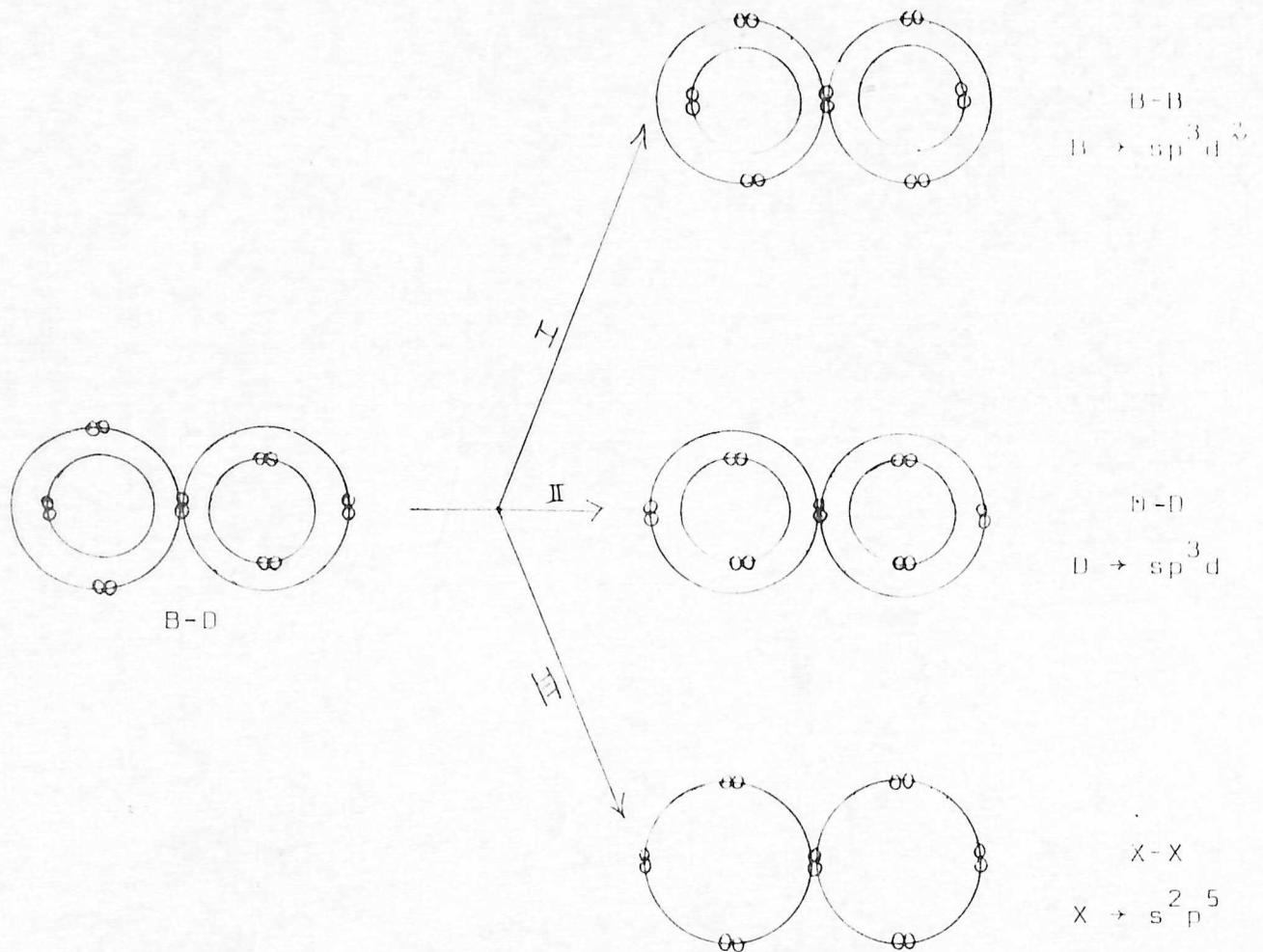


Dos estados B e D poderiam resultar três tipos de moléculas (X_2):

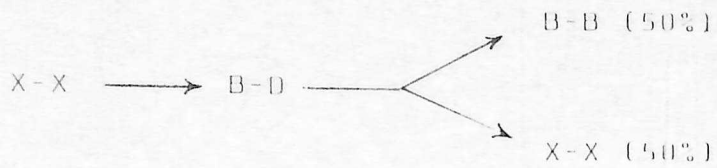


Uma vez que a deformação está condicionada à polaridade (Fajans), consideramos unicamente B-D como a mais provável, por ser polar.

Para a molécula B-D existem três possibilidades de despolarização:

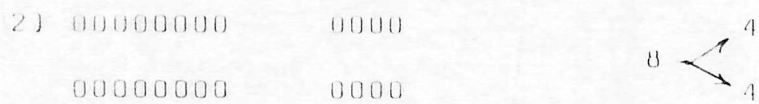


A segunda (II) transformação em D-D está excluída, já que a deformação não deve aumentar ao ser rebaixada a polaridade (Fajans). Restam pois, unicamente duas possibilidades: transformação em B-B e X-X. Considerando que o estado inicial seja X-X, as transformações ocorridas podem ser indicadas pelo seguinte esquema:



Uma síntese das transformações internas ocorridas podem ser indicadas no seguinte esquema:

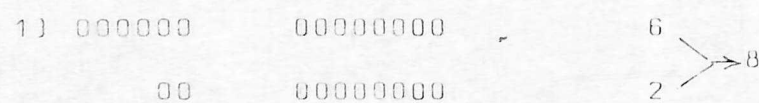
a) de X-X para B-D



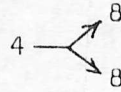
b) de B-D para B-B



c) de B-D para X-X



$$\begin{array}{l} 2) \quad 0000 \quad 00000000 \\ \quad \quad 0000 \quad 00000000 \end{array}$$



Calculando as frequências de onda (ν), correspondentes a estas transformações, pela equação XXIV, teremos:

a)

$$\begin{aligned} \nu_{a_1} &= k_s \cdot \left[(|8|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|8|^2 - |2|^2)^{1/2} \right] = 4,048 \cdot 10^{13} \cdot 13,037 = \\ &= 0,52773776 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{a_2} &= k_s \cdot \left[(|8|^2 - |4|^2)^{1/2} + (|8|^2 - |4|^2)^{1/2} \right] = 4,048 \cdot 10^{13} \cdot 13,856 = \\ &= 0,56089088 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

b)

$$\nu_{b_1} = 0$$

$$\begin{aligned} \nu_{b_2} &= k_s \cdot \left[(|4|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|4|^2 - |2|^2)^{1/2} \right] = 4,048 \cdot 10^{13} \cdot (-|20|^{1/2} + |12|^{1/2}) = \\ &= 4,048 \cdot 10^{13} \cdot (-1,008) = -0,04080384 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned} \nu_{c_1} &= k_s \cdot \left[(|6|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|2|^2 - |8|^2)^{1/2} \right] = 4,048 \cdot 10^{13} \cdot (-|28|^{1/2} - |60|^{1/2}) = \\ &= -0,52773776 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{c_2} &= k_s \cdot \left[(|4|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|4|^2 - |8|^2)^{1/2} \right] = 4,048 \cdot 10^{13} \cdot (-|48|^{1/2} - |48|^{1/2}) = \\ &= -0,56089088 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

A energia total (interna) será: (XXIII)

$$W_{p(I)} = N \cdot h \cdot \nu_s = N \cdot h \cdot (\nu_{a_1} + \nu_{a_2} + \nu_{b_1} + \nu_{b_2} + \nu_{c_1} + \nu_{c_2})$$

desprezando ν_{a_1} e ν_{a_2} o que implica admitir que a energia para as transformações a_1 e a_2 seja obtida de uma fonte externa que pode ser a luz, dada a identidade das respectivas frequências com a luz própria do Cloro, Bromo e Iodo

$$\begin{aligned} W_{p(I)} &= N \cdot h \cdot (\nu_{b_1} + \nu_{b_2} + \nu_{c_1} + \nu_{c_2}) = N \cdot h \cdot (-1,129 \cdot 10^{15}) = \\ &= -450,493 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = -107,670 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

As frequências não consideradas (ν_{a_1} e ν_{a_2}) correspondem:

1) Cloro:

$$\nu_{a_1} = 0,52773776 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz amarela)}$$

$$\nu_{a_2} = 0,56089088 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz verde)}$$

2) Bromo:

$$\nu'_{a_1} = \nu_{a_1} \cdot \frac{f_{Br_2} \cdot (10-x_2)^2}{f_{Cl_2} \cdot (10-x_1)^2} = 0,52773776 \cdot 10^{15} \cdot \frac{(1/2) \cdot 9^2}{(1/2) \cdot 10^2} =$$

$$= 0,42746750 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz vermelha)}$$

$$\nu'_{a_2} = \nu_{a_2} \cdot \frac{f_{Br_2} \cdot (10-x_2)^2}{f_{Cl_2} \cdot (10-x_1)^2} = 0,56089088 \cdot 10^{15} \cdot \frac{(1/2) \cdot 9^2}{(1/2) \cdot 10^2} =$$

$$= 0,45432150 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz vermelha)}$$

3) Iodo:

$$v'_{a_1} = v_{a_1} \cdot \frac{fI_2 \cdot (10-x_3)^2}{fCl_2 \cdot (10-x_1)^2} = 0,52773776 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1,8^2}{(1/2) \cdot 10^2} =$$

$$= 0,67550420 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz azul)}$$

$$v'_{a_2} = v_{a_2} \cdot \frac{fI_2 \cdot (10-x_3)^2}{fCl_2 \cdot (10-x_1)^2} = 0,56089088 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1,8^2}{(1/2) \cdot 10^2} =$$

$$= 0,71794020 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} \text{ (luz azul)}$$

Realmente o gás cloro é amarelo-esverdeado, o vapor de Bromo, vermelho e o do Iodo, (puro) azul. Há de se notar, que consideramos a frequência estatística absoluta (F) do Iodo = $1,8^2$ ($f=1$) do mesmo modo que no cálculo da sua velocidade provável (v_p) o que implica em admitir que, normalmente, o mesmo não se encontra hibridizado, só o fazendo, quando na forma de vapor e absorvendo luz azul.

Para o Cloro e o Bromo utilizamos $F = (1/2) \cdot 10^2$ e $F = (1/2) \cdot 9^2$ do mesmo modo que no cálculo da sua velocidade provável (v_p) o que implica em admitir que, normalmente, ambos já se apresentam sob as formas híbridas B-B e X-X. A relação:

$$v'_a = v_a \cdot \frac{f'_a \cdot (10-x')^2}{f_a \cdot (10-x)^2}$$

utilizada no cálculo das frequências correspondentes, é deduzida a partir das igualdades:

$$\lambda = K \cdot \frac{1}{F_a} \quad (\text{dada no início deste trabalho})$$

$$v_a \cdot \lambda_a = c \text{ (velocidade da luz)}$$

o que nos dá:

$$v_a \cdot k \cdot \frac{1}{F_a} = v'_a \cdot k \cdot \frac{1}{F'_a}$$

$$v'_a = v_a \cdot \frac{F'_a}{F_a}$$

ou

$$\frac{v_a}{v'_a} = \frac{F_a}{F'_a}$$

Observando (externamente) a transformação ocorrida:

$$X_2 \rightarrow BD \rightarrow B_2 + X_2$$

ou simplesmente, considerando o estado inicial e final:

$$X_2 \rightarrow B_2 + X_2$$

As variações das frequências estatísticas são:

$$\begin{array}{rcc} F_i & \rightarrow & 1 \cdot 10^2 \\ & & X^2 \\ & & \rightarrow & B_2 & + & X_2 \\ F_f & & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 \end{array}$$

Como sempre, os valores de F_i são obtidos antes de ocorrer a hibridação e F_f examinando o sistema quando há

coexistência de X_2 e B_2 , isto é quando ocorre a hibridação. Portanto, a frequência (de onda) devida à variação de X_2 é:

$$\begin{aligned} \nu_{X_2} &= k_s \cdot \left[(|1 \cdot 10^2|^2 - |1/3 \cdot 10^2|^2)^{1/2} + (0 - |1/3 \cdot 10^2|^2)^{1/2} \right] \\ &= k_s \cdot (|8/9 \cdot 10^4|^{1/2} - |1/9 \cdot 10^4|^{1/2}) \end{aligned}$$

e a frequência (de onda) devido à variação de B_2 :

$$\nu_{B_2} = k_s \left[0 - |1/3 \cdot 10^2|^2 \right]^{1/2} = -|(1/9) \cdot 10^4|^{1/2}$$

A frequência total (de onda), soma das frequências é igual a:

$$\nu_s = k_s \cdot \left(\frac{2,828}{3} - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \right) \cdot 10^2 = k_s \cdot \frac{0,828}{3} \cdot 10^2$$

e a energia (externa) W_{pE} igual:

$$\begin{aligned} W_{pE} &= N \cdot h \cdot \nu_s = N \cdot h \cdot 1,117 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1} = \\ &= 445,844 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = 106,559 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

o que nos dá para W_H (energia de hibridação) o valor:

$$\begin{aligned} W_H &= W_E + W_I = (-107,670 + 106,559) \text{ Kcal/mol} \\ &= -1,111 \text{ Kcal/mol (exotérmica)} \end{aligned}$$

calculado para um campo de 10^2 moléculas (Cloro). Calculando para o Bromo (9^2) e Iodo (8^2) temos:

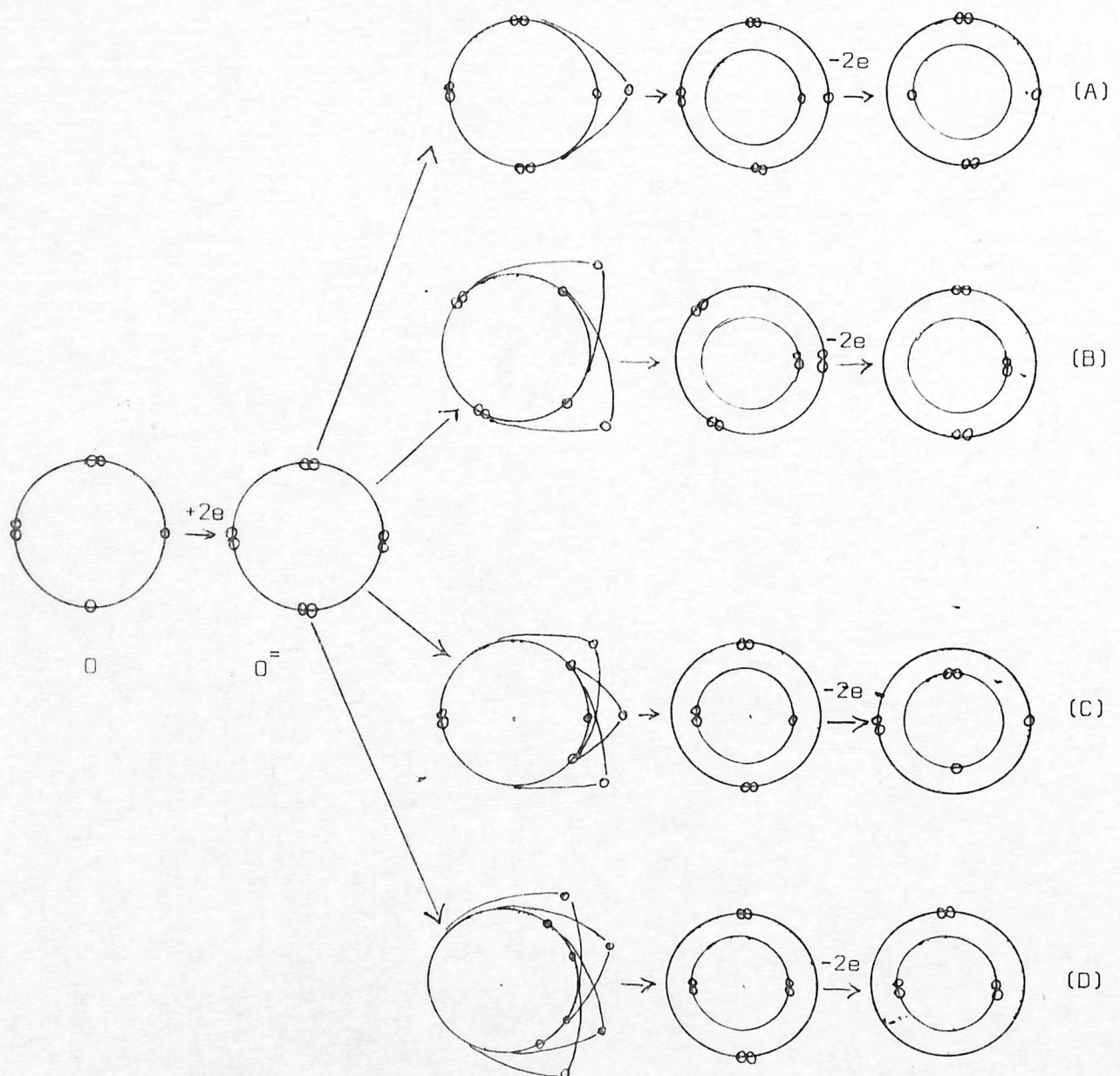
$$W_H(\text{Cl}_2) = -1,111 \text{ Kcal/mol} (1,111 \cdot 10^2 / 10^2)$$

$$W_H(\text{Br}_2) = -0,900 \text{ Kcal/mol} (1,111 \cdot 9^2 / 10^2)$$

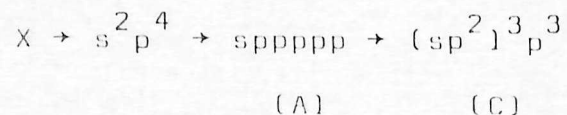
$$W_H(\text{I}_2) = -0,711 \text{ Kcal/mol} (1,111 \cdot 8^2 / 10^2)$$

d) Híbridação do O_2

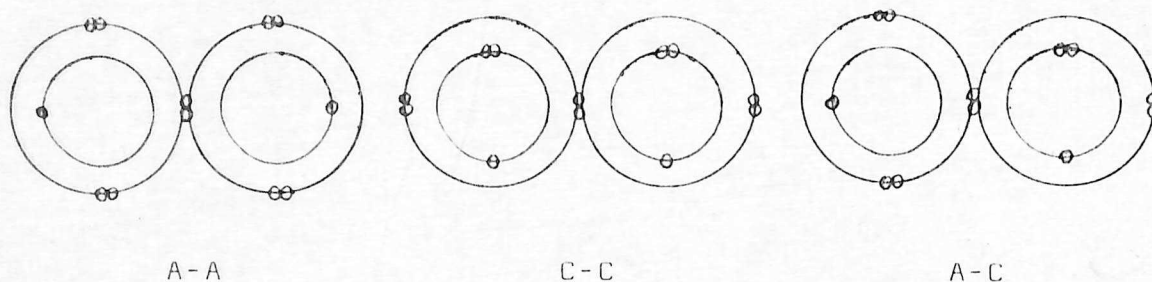
Do mesmo modo que nos casos anteriores ($\text{A}, \text{X}_e, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ e I_2) podemos propor para o O_2 , o seguinte esquema de de formação:



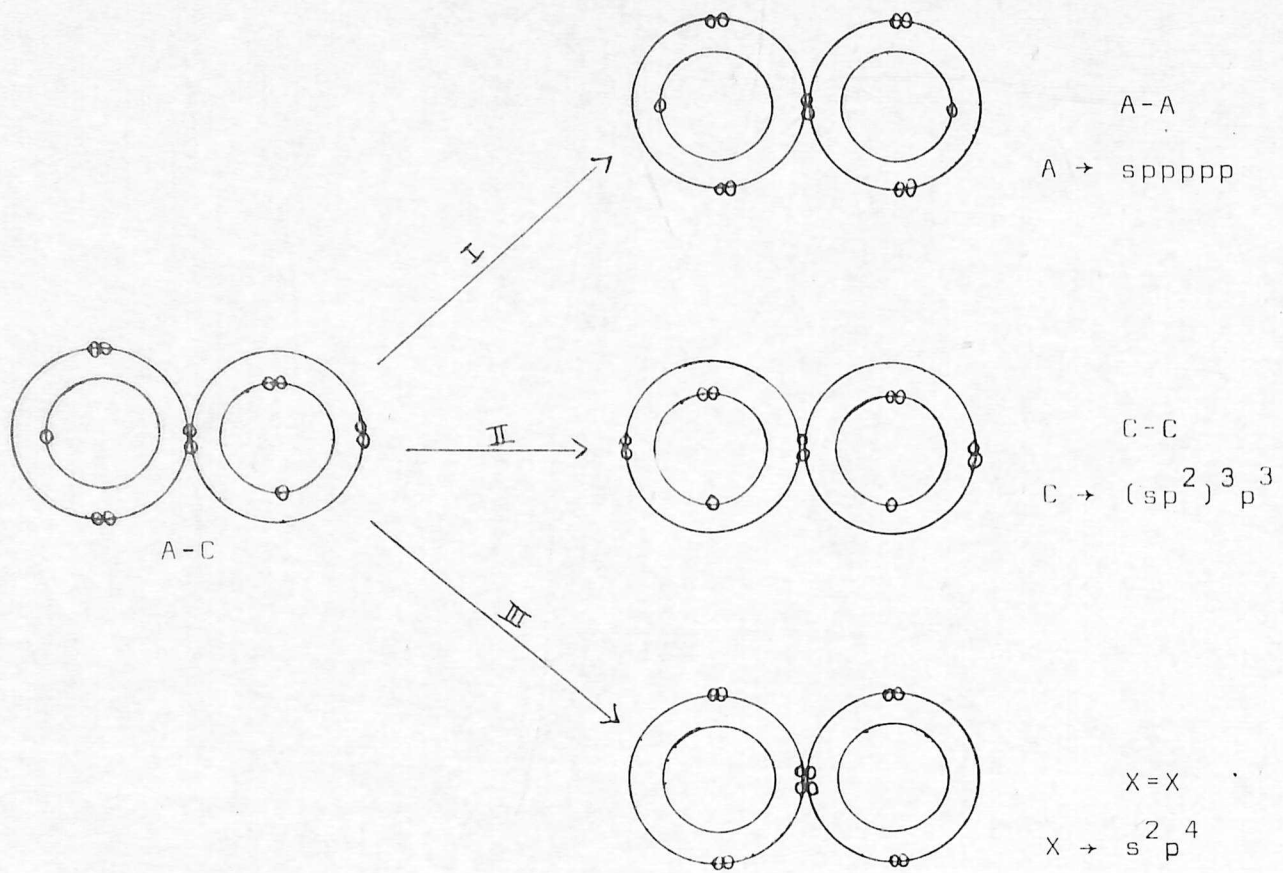
Eliminando os estados B e D pois dão átomos de Oxigênio com valência zero, restariam os estados A e C cujas estruturas podem ser previstas através de um esquema formal de hibridação de modo análogo ao que foi feito anteriormente em relação ao A, X_e, Cl, Br e I



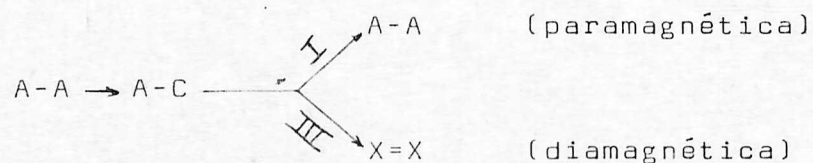
Dos estados A e C poderiam resultar três tipos de moléculas (X₂):



Uma vez que a deformação está condicionada à polaridade, consideremos unicamente A-C como a mais provável por ser polar. Para a molécula A-C existem três possibilidades de despolarização:



A segunda II transformação, em C-C está excluída, já que a de formação não deve aumentar ao ser rebaixada a polaridade (Fajans). Retam pois, unicamente, duas possibilidades; transformação em A-A e X=X. Considerando que o estado inicial para o O₂ seja A-A, as transformações ocorridas podem ser indicadas pelo seguinte esquema:



Uma síntese das transformações internas ocorridas podem ser

indicadas pelo seguinte esquema:

a) de A-A para A-C

1) 000000 → 000000 6 → 6
 0 → 0 1 → 1

2) 000000 → 0000 6 → 4
 0 → 000 1 → 3

b) de A-C para A-A

1) 000000 → 000000 6 → 6
 0 → 0 1 → 1

2) 0000 → 000000 4 → 6
 000 → 0 3 → 1

c) de A-C para X=X

1) 000000 → 00000000 6 8
 0 → 00000000 1

2) 0000 → 00000000 4 8
 000 → 00000000 3

Calculando as frequências de onda, correspondentes a estas transformações pela equação XXIV teremos:

a)

$$\sqrt{a_1} = k_s \cdot \left[(|6|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|1|^2 - |1|^2)^{1/2} \right] = 0$$

$$\sqrt{a_2} = k_s \cdot \left[(|6|^2 - |4|^2)^{1/2} + (|1|^2 - |3|^2)^{1/2} \right] = k_s \cdot 1,644$$

b)

$$\sqrt{b_1} = k_s \cdot [(|6|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|1|^2 - |1|^2)^{1/2}] = 0$$

$$\sqrt{b_2} = k_s \cdot [(|4|^2 - |6|^2)^{1/2} + (|3|^2 - |1|^2)^{1/2}] = k_s \cdot (-1,644)$$

c)

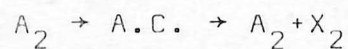
$$\sqrt{c_1} = k_s \cdot [(|6|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|1|^2 - |8|^2)^{1/2}] = k_s \cdot (-13,228)$$

$$\sqrt{c_2} = k_s \cdot [(|4|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|3|^2 - |8|^2)^{1/2}] = k_s \cdot (-14,344)$$

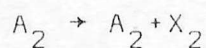
A energia total (interna) será: (XXIII)

$$\begin{aligned} W_{p(I)} &= N \cdot h \cdot V_s = N \cdot h \cdot V_s = N \cdot h \cdot (\sqrt{a_1} + \sqrt{a_2} + \sqrt{b_1} + \sqrt{b_2} + \sqrt{c_1} + \sqrt{c_2}) \\ &= -445,354 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = -106,442 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

Observando (externamente) as transformações ocorridas:



ou simplesmente considerando o estado inicial e final:



onde, as variações da frequência estatística absoluta (F) são:

$$\begin{array}{rcc} F_i & \rightarrow & 1 \cdot 10^2 & & 0 & & 0 \\ & & A_2 & \rightarrow & A_2 & + & X_2 \\ F_f & \rightarrow & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 \end{array}$$

que nos dá:

$$\nu_s = \nu_{A_2} + \nu_{x_2} = k_s \cdot (|8/9|^{1/2} - |4/9|^{1/2}) \cdot 10^2 = k_s \cdot 0,276 \cdot 10^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$W_{pE} = N \cdot h \cdot \nu_s = 445,844 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = 106,559 \text{ Kcal/mol}$$

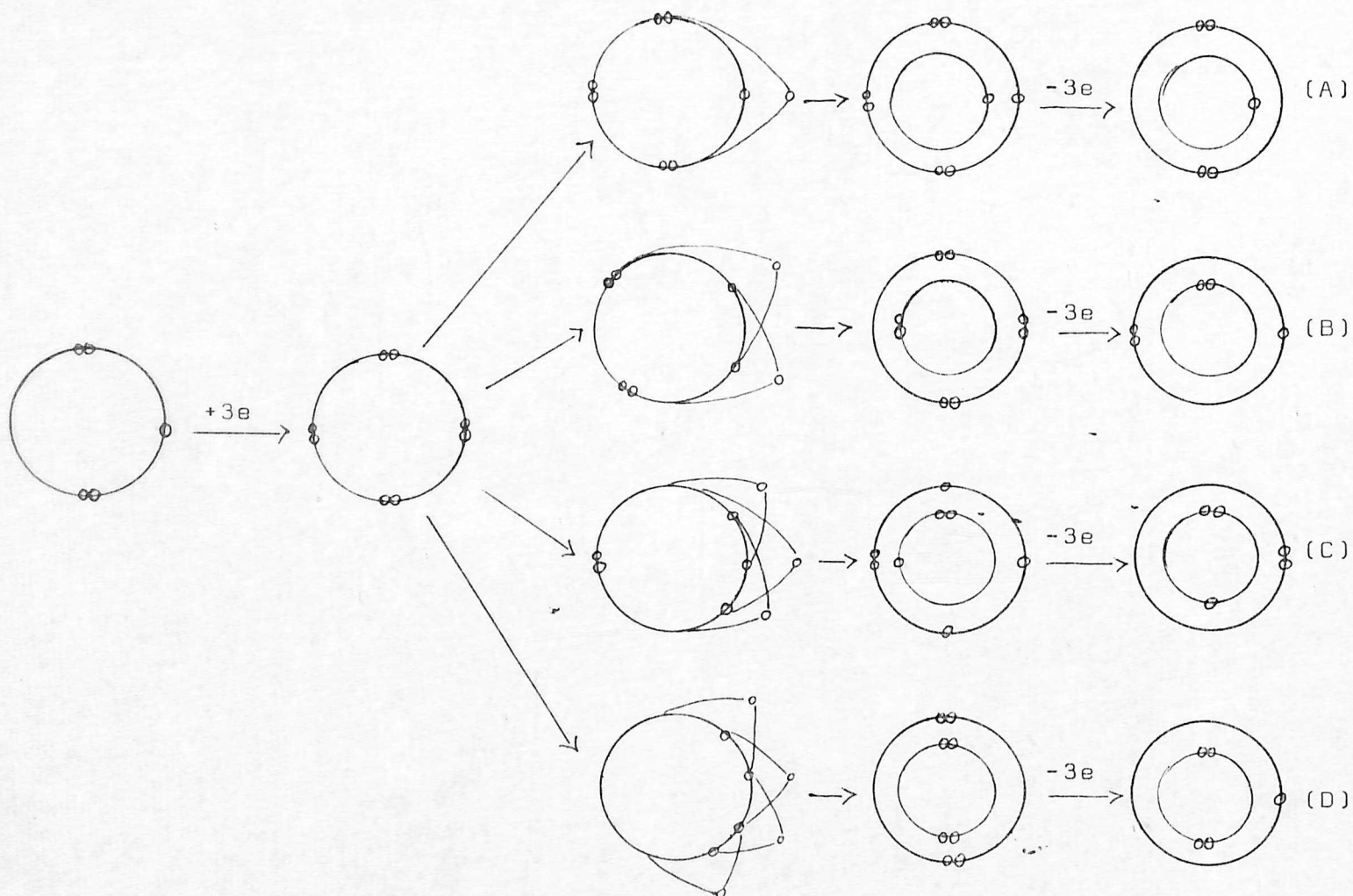
e portanto: W_H (energia de hibridação) será:

$$W_H = W_{p(E)} + W_{p(I)} = [106,559 + (-106,449)] \text{ Kcal/mol} =$$

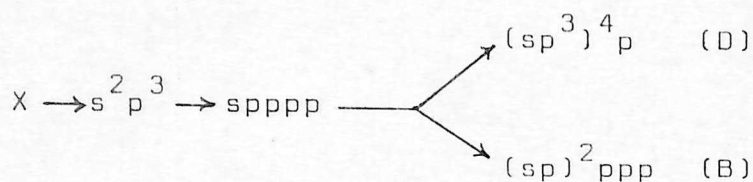
$$= 0,110 \text{ Kcal/mol}$$

e) Hibridação de N_2

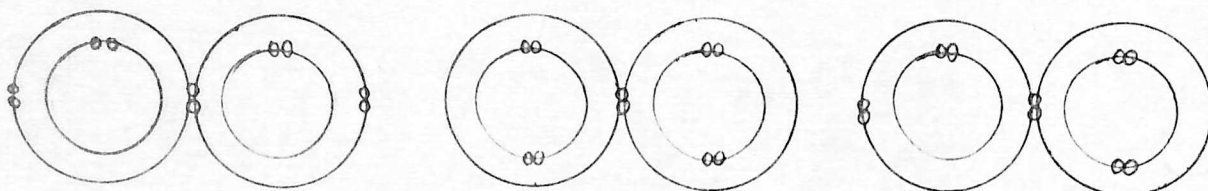
Procedendo como anteriormente, podemos propor para o N_2 o seguinte esquema de deformação:



Os estados A e C não são possíveis, já que resultam átomos de Nitrogênio com valência zero; restariam os estados B e D, cujas estruturas podem ser previstas através de um esquema formal de hibridação, de modo análogo ao procedimento com relação ao A, X_e , Cl, Br, I e Oxigênio.



Dos estados B e D poderiam resultar três tipos de moléculas (X_2):

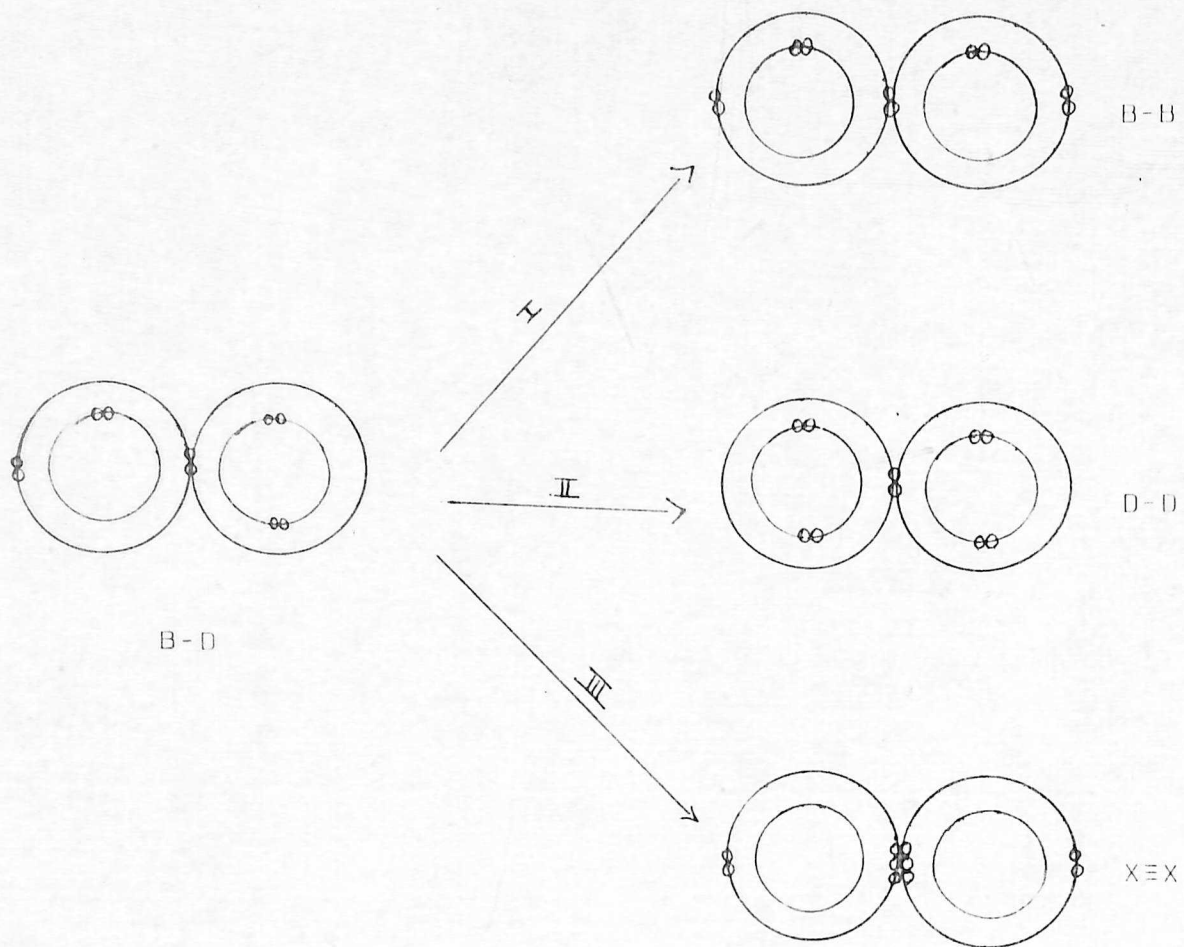


B-B

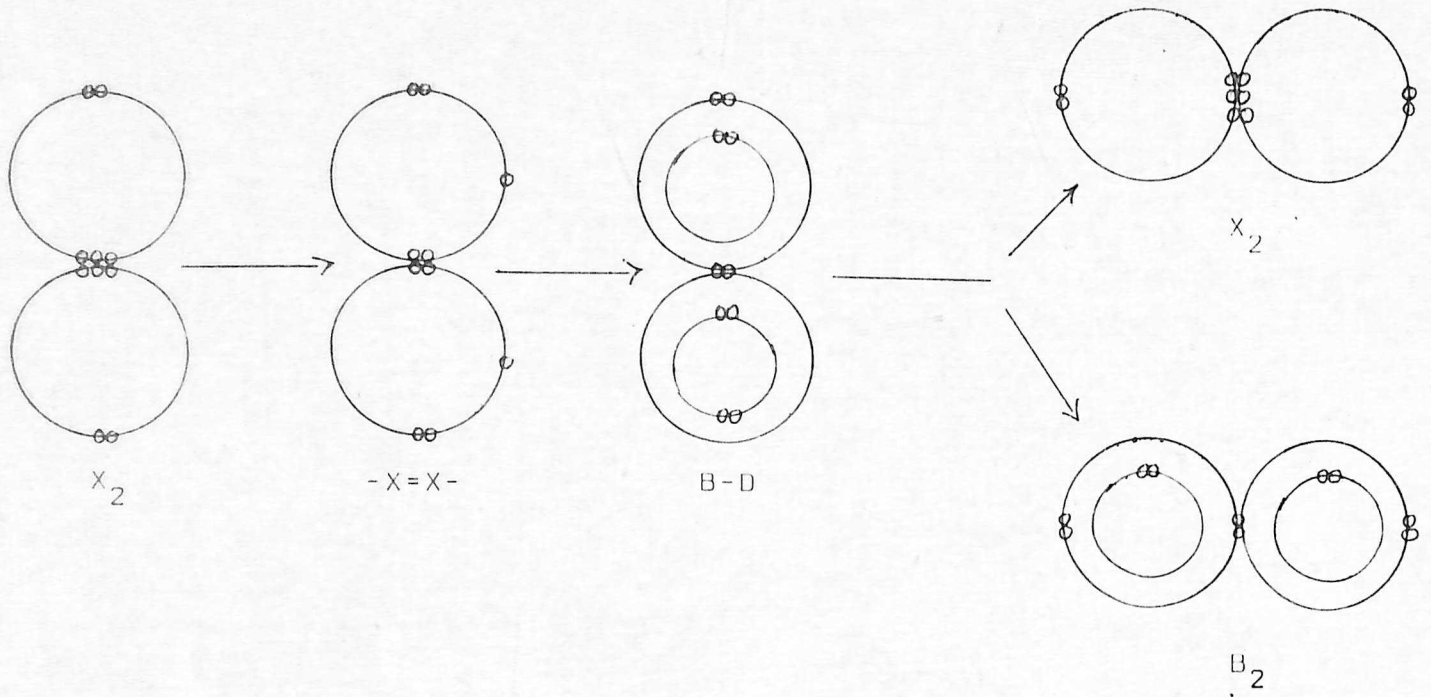
D-D

B-D

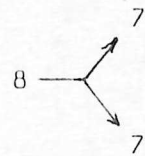
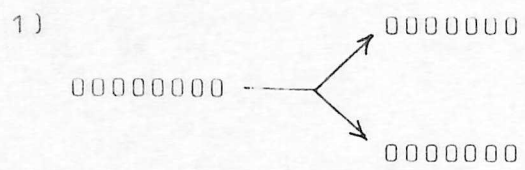
Uma vez que a deformação está condicionada à polaridade (Fajans), consideraremos unicamente B-D como o mais provável, por ser polar. Para a molécula B-D existem três possibilidades de despolarização:



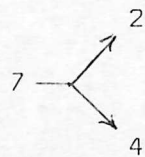
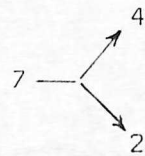
A segunda (II) transformação em D-D está excluída, já que a deformação não deve aumentar ao ser rebaixada a polaridade (Fajans). Restam pois, unicamente duas possibilidades: transformação em B-B e X≡X. Considerando que o estado inicial para o N_2 seja $X \equiv X$, as transformações ocorridas podem ser indicadas pelo seguinte esquema:



a) de X_2 para $-X=X-$



b) de $-X=X-$ para B-D

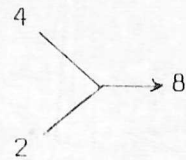


c) de B-D para X_2

1) 0000

00000000

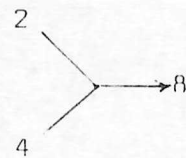
00



2) 00

00000000

0000



d) de B-D para B-B

1) 0000 → 0000

4 → 4

00 → 00

2 → 2

2) 00 → 0000

2 → 4

0000 → 00

4 → 2

Calculando as frequências de onda, correspondentes a estas transformações, pela equação: XXIV teremos:

$$a) \sqrt{a} = k_s \cdot \left[(|8|^2 - |7|^2)^{1/2} + (|8|^2 - |7|^2)^{1/2} \right] = k_s \cdot 7,746$$

$$b) \sqrt{b_1} = k_s \cdot \left[(|7|^2 - |4|^2)^{1/2} + (|7|^2 - |2|^2)^{1/2} \right] \therefore \sqrt{b_1} = \sqrt{b_2} = k_s \cdot 12,452$$

$$\sqrt{b_2} = k_s \cdot \left[(|7|^2 - |4|^2)^{1/2} + (|7|^2 - |2|^2)^{1/2} \right]$$

$$c) \sqrt{c_1} = k_s \cdot \left[(|4|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|2|^2 - |8|^2)^{1/2} \right] \therefore \sqrt{c_1} = \sqrt{c_2} = k_s \cdot (-14,674)$$

$$\sqrt{c_2} = k_s \cdot \left[(|4|^2 - |8|^2)^{1/2} + (|2|^2 - |8|^2)^{1/2} \right]$$

$$d) \sqrt{d_1} = 0$$

$$\sqrt{d_2} = 0$$

$$\sqrt{s} = \sqrt{a} + \sqrt{b_1} + \sqrt{b_2} + \sqrt{c_1} + \sqrt{c_2} + \sqrt{d_1} + \sqrt{d_2} = k_s \cdot 3.302$$

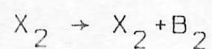
e portanto:

$$W_{p(I)} = N \cdot h \cdot \sqrt{s} = 543,469 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = 12,779 \text{ Kcal/mol}$$

Observando externamente a transformação ocorrida



ou simplesmente, considerando o estado inicial e final onde



as variações das frequências estatísticas absolutas (F) são:

$$\begin{array}{rcccl} F_i & \rightarrow & 1 \cdot 10^2 & & 0 & & 0 \\ & & X_2 & \rightarrow & X_2 & + & B_2 \\ F_f & \rightarrow & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 & & (1/3) \cdot 10^2 \end{array}$$

que nos dão:

$$\sqrt{s} = \sqrt{X_2} + \sqrt{B_2} = k_s \cdot (|8/9|^{1/2} \cdot |4/9|^{1/2}) \cdot 10^2 = k_s \cdot 0,276 \cdot 10^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$W_{pE} = N \cdot h \cdot \sqrt{s} = 445,844 \cdot 10^{10} \text{ ergs/mol} = 106,559 \text{ Kcal/mol}$$

e portanto: W_H (energia de hibridação)

$$W_H = W_{pE} + W_{pI} = (106,559 + 12,779) \text{ Kcal/mol}$$

$$= 119,338 \text{ Kcal/mol.}$$

6. Calor de Dissociação de Moléculas Híbridizadas

Vimos anteriormente a possibilidade de calcular teoricamente a energia de dissociação do H_2 , HD e D_2 . Também para determinarmos teoricamente o calor de dissociação de outras moléculas, o procedimento é igual. Deve-se entretanto para o cálculo correto das frequências (f), determinar as alterações eletrônicas que possam ocorrer quando tais moléculas se submetem a uma variação energética. Isto foi feito, quando tratamos da hibridação molecular. À equação XXXIX, devemos acrescentar o termo referente à energia dessas possíveis alterações eletrônicas (que corresponde à energia de hibridação), W_H resultando a equação:

$$C = W_p \cdot \omega^{1/2} + \tau + W_H \quad (XLII)$$

que aplicaremos na dissociação das moléculas do Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 e N_2 , onde, conforme foi mostrado, ocorre hibridação.

1 - Calor de dissociação do Cl_2 , Br_2 e I_2

O estudo anterior sobre hibridação, mostra que tais moléculas se apresentam sob duas formas híbridas quando submetidas a uma variação energética, sendo portanto a frequência estatística relativa (f) dessas moléculas igual a $1/2$ e a frequência estatística absoluta (F) igual a $1/2 \cdot (10-x)^2$.

Considerando a diferença de energia de ligação existente entre as duas formas híbridas, podemos propor um esquema onde a dissociação se realiza em duas etapas:

$$\begin{array}{l}
 f_i \rightarrow 1/2 \quad 1/2 \quad 0 \quad 0 \\
 a) \quad X_2 + X_2 \quad X_2 + 2X \quad \Delta f_a = (0-3/5) = -3/5 \\
 f_f \rightarrow 1/5 \quad 1/5 \quad 1/5 \quad 2/5
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 f_i \quad 1/5 \quad 2/5 \quad 0 \\
 b) \quad X_2 + 2X \quad 4X \quad \Delta f_b = (0-4/7) = -4/7 \\
 f_f \quad 1/7 \quad 2/7 \quad 4/7
 \end{array}$$

$$\Delta f_D = \Delta f_a + \Delta f_b = -41/35$$

As frequências de onda (\checkmark) calculadas, como temos feito, utilizando a equação (XXV) nos dão:

$$\begin{aligned}
 \checkmark_{x_2} &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \left[(|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} + (|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} + (0 - |1/5|^2)^{1/2} + (|1/5|^2 - |1/7|^2)^{1/2} \right] \\
 &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \left(\left| \frac{21}{4 \cdot 25} \right|^{1/2} + \left| \frac{21}{4 \cdot 25} \right|^{1/2} - \left| \frac{1}{25} \right|^{1/2} + \left| \frac{24}{25 \cdot 49} \right|^{1/2} \right) = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot 0,856
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \checkmark_x &= (10-x)^2 \cdot k_s \left[(0 - |2/5|^2)^{1/2} + (|2/5|^2 - |2/7|^2)^{1/2} + (0 - |4/7|^2)^{1/2} \right] = \\
 &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \left(- \left| \frac{4}{25} \right|^{1/2} - \left| \frac{96}{25 \cdot 49} \right|^{1/2} - \left| \frac{16}{49} \right|^{1/2} \right) = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (-0,691)
 \end{aligned}$$

e

$$\checkmark_s = \checkmark_{x_2} + \checkmark_x = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot 0,165$$

e portanto: (XXVI)

$$W_p = N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot 0,165$$

e o trabalho: (XXXVI)

$$\tau = \Delta f_0 \cdot (10-x) \cdot R_{x_2} \cdot T_0 = (-41/35) \cdot (10-x) \cdot R_{x_2} \cdot T_0 \quad (T_0 = 273,16K)$$

Substituindo pelos valores numéricos correspondentes:

$$\text{Cloro: } (10-x)=10, R_{Cl_2} = 1,967 \text{ cal/mol}, W_H = -1,111 \text{ e } \omega_{Cl_2}(1/2) = 1,017$$

$$\text{Bromo: } (10-x)=9, R_{Br_2} = 2,002 \text{ cal/mol}, W_H = -0,900 \text{ e } \omega_{Br_2}(1/2) = 1,021$$

$$\text{Iodo: } (10-x)=8, R_{I_2} = 1,988 \text{ cal/mol}, W_H = -0,711 \text{ e } \omega_{I_2}(1/2) = 1,022$$

na equação (XLIII): $C = W_p \cdot \omega^{1/2} + \tau + W_H$, os calores de dissociação (em Kcal/mol) são:

$$C_{Cl_2} = 56,807 \text{ (57,10)}$$

$$C_{Br_2} = 45,450 \text{ (45,44)}$$

$$C_{I_2} = 35,417 \text{ (35,57)}$$

Valores estes que praticamente coincidem com os obtidos experimentalmente, por métodos espectroscópicos, indicados entre parenteses.

2 - Calor de dissociação do O_2

Do mesmo modo que no caso do Cloro, Bromo e Iodo também o O_2 se apresenta sob duas formas híbridas, quando submetido a uma variação energética e portanto a frequência estatística relativa (f) de cada uma das formas é igual a 1/2 e a frequência estatística absoluta (F) igual a 1/2.(10-x).

Propondo para o O_2 o seguinte esquema de dissociação

ção:

$$\begin{array}{rcccc}
 f_i \rightarrow & 1/2 & 1/2 & 0 & 0 \\
 & 0_2 & + 0=0 & \rightarrow 20 & + -0-0- & \Delta f_0 = (0-3/5) = - 3/5 \\
 f_f \rightarrow & 1/5 & 1/5 & 2/5 & 1/5
 \end{array}$$

As frequências de onda (ν) calculadas, como temos feito, utilizando a equação (XXV) nos dá:

$$\nu_{02} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \sqrt{21}/10$$

$$\nu_{(0-0)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \sqrt{21}/10$$

$$\nu_0 = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (0 - |2/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (-2/5)$$

$$\nu_{(-0-0-)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (0 - |1/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (-1/5)$$

$$\nu_s = \nu_{02} + \nu_{(0=0)} + \nu_0 + \nu_{(-0-0-)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot 0,316$$

e portanto: (XXVI) nos dá:

$$W_p = N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot 0,316$$

o trabalho (XXXVI)

$$\tau = \Delta f_0 \cdot (10-x) \cdot R_{0_2} \cdot T_0 = (-3/5) \cdot (10-x) \cdot R_{0_2} \cdot T_0$$

$$W_H = 0,110 \text{Kcal/mol} \quad e \quad \omega_{0_2} (1/2) = 1,013$$

Substituindo pelos valores numéricos correspondentes

$$(10-x)=10, R_{O_2} = 1,982 \text{ cal/mol}, W_{II} = 0,110 \text{ Kcal/mol e } \omega_{O_2} (1/2) = 1,013$$

na equação

$$C = W_p \cdot \omega^{1/2} + \tau + W_H \quad (\text{XLII})$$

nos dá para o calor de dissociação do O_2 (em Kcal/mol):

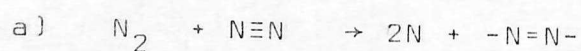
$$C_{O_2} = 119,595 \text{ Kcal/mol (117,96)}$$

3. Calor de dissociação do N_2

Também o N_2 , conforme vimos quando submetido a uma variação energética, se apresenta sob duas formas híbridas, sendo portanto as frequências $f = 1/2$ e $F = 1/2 \cdot 10^2$.

Podemos propor para o N_2 o seguinte esquema de dissociação, considerando que a mesma se realiza em duas etapas:

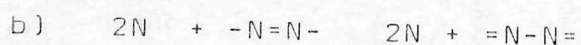
$$f_i \rightarrow 1/2 \quad 1/2 \quad 0 \quad 0$$



$$\Delta f_a = (0 - 3/5) = -3/5$$

$$f_f \rightarrow 1/5 \quad 1/5 \quad 2/5 \quad 1/5$$

$$f_i \rightarrow 2/5 \quad 1/5 \quad 0 \quad 0$$



$$\Delta f_b = (0 - 3/6) = -1/2$$

$$f_f \rightarrow 2/6 \quad 1/6 \quad 2/6 \quad 1/6$$

$$\Delta f_D = \Delta f_a + \Delta f_b = -11/10$$

As frequências de onda, calculadas pela equação (XXV) são:

$$\sqrt{N_2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (\sqrt{21}/10)$$

$$\sqrt{(N \equiv N)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (|1/2|^2 - |1/5|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (\sqrt{21}/10)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{N} &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \left[(0 - |2/5|^2)^{1/2} + (|2/5|^2 - |2/6|^2)^{1/2} + (0 - |2/6|^2)^{1/2} \right] = \\ &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (\sqrt{11} - 11)/5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sqrt{(-N=N)} &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot \left[(0 - |1/5|^2)^{1/2} + (|1/5|^2 - |1/6|^2)^{1/2} \right] = \\ &= (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (\sqrt{11} - 6)/30 \end{aligned}$$

$$\sqrt{(=N-N=)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (0 - |1/6|^2)^{1/2} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot (-1/6)$$

$$\sqrt{s} = \sqrt{N_2} + \sqrt{(N \equiv N)} + \sqrt{N} + \sqrt{(-N=N-)} + \sqrt{(=N-N=)} = (10-x)^2 \cdot k_s \cdot 0,148$$

e, portanto: (XXVI) nos dá:

$$W_p = N \cdot 2\pi \cdot \sqrt{2m} \cdot (10-x)^2 \cdot 0,148$$

e o trabalho (XXXVI)

$$\tau = \Delta f_D \cdot (10-x) \cdot R_{N_2} \cdot T_0 = (-11/10) \cdot (10-x) \cdot R_{N_2} \cdot T_0 \quad (T_0 = 273,16K)$$

Substituindo pelos valores numéricos correspondentes:

$$(10-x) = 10, R_{N_2} = 1,971 \text{ cal/mol}, W_H = 119,338 \text{ Kcal/mol e } \omega_{N_2(1/2)} = 1,012$$

na equação $C = W_p \cdot \omega^{1/2} + \tau + W_H$ nos dá para o calor de dissociação do N_2 (em Kcal/mol):

$$C_{N_2} = 170,898 \text{ (170,22)}$$

7. Conclusão

Sabemos que uma série de fatos parecem indicar que não só a luz, mas os elétrons e a matéria, se comportam, em alguns casos como um processo ondulatório e em outros casos como corpúsculos. De acordo com Max Born, todo o curso dos acontecimentos está determinado pelas leis da probabilidade e a um estado no espaço, corresponde uma determinada probabilidade que está dada pela onda de de Broglie, associada com o estado. Ainda, de acordo com o mesmo, um processo mecânico é acompanhado por um processo ondulatório e o significado da onda diretora, descrita pela equação de Schrödinger, é de dar a probabilidade de um comportamento determinado do processo mecânico.

Assim sendo, creio que em todos os lugares onde escrevemos f (frequência estatística relativa) deveríamos colocar ψ e interpretar $|f|^2$ como a densidade da probabilidade e f como a amplitude da probabilidade. Isto não poderia entretanto, ser feito neste trabalho, onde se procurou eliminar ao máximo a parte teórica para torná-lo o mais objetivo e prático possível.

Referências:

1. Partington, J.R. 1960. Química General e Inorgânica. Madrid, Editora Dossat, S.A.
2. Kondratyev, V. 1967. The Structure of Atoms and Molecules, Moscow, Mir Publishers.
3. Chernick, C.L. 1967. The Chemistry of the Noble Gases. Washington, Published. Div. of Technical U.S. Atomic Energy Commission.
4. Born, M. 1952. Física Atômica, Buenos Aires, Editora Espasa - Calpe Argentina, S.A.