

ENERGIA CINÉTICA E VELOCIDADE DAS MOLÉCULAS COMO FUNÇÃO DE
SEUS ESTADOS EXCITADOS

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

Abstract. An equation for the molecular speed of a collision-free gas is proposed. Starting with this equation, v_p , \bar{v} , $\sqrt{v^2}$ and \bar{E}_c are calculated.

The results agree with those found in the Classical Kinetic Theory.

Resumo. O objetivo deste trabalho é propor uma equação que possibilite calcular a velocidade das moléculas de um gás, caso não ocorressem colisões intermoleculares.

A validade da equação proposta, é demonstrada utilizando-a no cálculo de v_p , \bar{v} , $\sqrt{v^2}$ e \bar{E}_c .

1) Introdução. Se de alguma maneira se proporciona energia às moléculas de um gás, seu estado eletrônico fundamental pode se alterar, havendo a possibilidade das mesmas se apresentarem em estados excitados. Chamando de velocidade livre (v_l) a velocidade que as moléculas de um gás teriam, caso não se colidissem, e admitindo a hipótese de que a mesma é diretamente proporcional ao número (n) de estados excitados presen

(1) Av. João Erbolato nº 1427 - Campinas - S.P. C.E.P. 13100
Fone (0192) 43-1672

tes em um universo (campo) amostral de x^2 moléculas e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molecular (M) das mesmas, podemos escrever:

$$V_{\ell} = k \cdot \frac{n}{x^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Sendo $M = \frac{m}{m_p}$ onde m = massa da molécula e m_p = massa do padrão, temos:

$$V_{\ell} = k \cdot \frac{n}{x^2} \cdot \frac{\sqrt{m_p}}{\sqrt{m}}$$

onde V_{ℓ} atinge o valor máximo para $m = m_p$ e $n = x^2$, isto é quando todas as moléculas do universo (campo) amostral estiverem excitadas.

Admitindo o valor máximo de $V_{\ell} = c$ (velocidade da luz no vácuo) temos $k = c$ e portanto,

$$V_{\ell} = c \cdot \frac{n}{x^2} \cdot \frac{\sqrt{m_p}}{\sqrt{m}}$$

e para \bar{V}_{ℓ} (velocidade livre média)

$$\bar{V}_{\ell} = \sqrt{2} \cdot c \cdot \frac{n}{x^2} \cdot \frac{\sqrt{m_p}}{\sqrt{m}} \quad (1) \quad \text{ou}$$

$$\bar{V}_{\ell} = \sqrt{2} \cdot c \cdot \frac{n}{x^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (2)$$

o que nos dá, para a energia cinética média da molécula, livre de colisões, o valor:

$$\bar{\epsilon}_{\ell} = \frac{n^2}{x^4} \cdot m_p \cdot c^2 \quad (3)$$

2) Relação entre \bar{V}_ℓ e \bar{V}_p

Indicando por:

ℓ = livre percurso médio = $1/\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot N_n$, onde

d = diâmetro da molécula

N_n = nº de moléculas por cm^3

z = nº de colisões por segundo = \bar{V}_p/ℓ

$z \cdot t$ = nº de colisões em um tempo t

$(z \cdot t)^{2/3}$ = número de colisões em um tempo t , em um espaço bi-dimensional

e_p = $\ell \cdot \sqrt{(z \cdot t)^{2/3}} \Rightarrow \ell \cdot (z \cdot t)^{1/3}$ - espaço provavelmente percorrido ocorrendo colisões

e_ℓ = $\ell \cdot (z \cdot t)^{2/3}$ - espaço que percorreria se não colidisse

\bar{V}_p = velocidade média provável

$$\text{Então: } \bar{V}_\ell = \sqrt{2} \cdot e_\ell / t = \sqrt{2} \cdot \ell \cdot (z \cdot t)^{2/3} / t$$

$$\bar{V}_p = \sqrt{2} \cdot e_p / t = \sqrt{2} \cdot \ell \cdot (z \cdot t)^{1/3} / t$$

e

$$\bar{V}_p / \bar{V}_\ell = 1 / (z \cdot t)^{1/3} \text{ porém } \bar{V}_p / \ell = z$$

portanto

$$\bar{V}_p = (\bar{V}_\ell)^{3/4} \cdot \ell^{1/4} / t^{1/4} \quad (4)$$

3) Cálculo de V_p (velocidade provável)

Fazendo $M = 2$ na equação 2 temos:

$$\bar{V}_\ell = c \cdot \frac{n}{x^2} \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) em (4)

$$\bar{V}_p = \frac{n^{3/4}}{x^{3/2}} \cdot c^{3/4} \cdot \frac{\ell^{1/4}}{t^{1/4}}$$

Relação que dá \bar{V}_p de moléculas de massa molecular (M) igual a 2. Para moléculas de massa M

$$\bar{V}_p = \frac{n^{3/4}}{x^{3/2}} \cdot c^{3/4} \cdot \frac{\ell^{1/4}}{t^{1/4}} \cdot \frac{2^{1/2}}{M^{1/2}}$$

Tomando ℓ calculado nas C.N.T.P. então \bar{V}_p será a velocidade média provável a $T_0 = 273,16$ K.

Para uma temperatura T será

$$\bar{V}_p = \frac{n^{3/4}}{x^{3/2}} \cdot c^{3/4} \cdot \frac{\ell^{1/4}}{t^{1/4}} \cdot \frac{2^{1/2}}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2}$$

Porém \bar{V}_p representa a velocidade resultante, cujas componentes são as velocidades dos n estados excitados em que se encontram as moléculas do gás.

Assim, se $n = 2$, V_{p1} e V_{p2} , velocidades prováveis de cada um dos estados excitados, então $\bar{V}_p = \sqrt{V_{p1}^2 + V_{p2}^2}$.

Considerando $V_{p1} = V_{p2}$ e indicando por V_p , então $\bar{V}_p = V_p \cdot \sqrt{2}$ e para n estados excitados: $\bar{V}_p = V_p \cdot \sqrt{n}$, o que nos dá:

$$V_p = \frac{n^{1/4}}{x^{3/2}} \cdot c^{3/4} \cdot \frac{\ell^{1/4}}{t^{1/4}} \cdot \frac{2^{1/2}}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad \text{e fazendo}$$

$f = 1/n$ onde f = frequência estatística dos estados excitados

$$V_p = \frac{1}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{2}{M}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (6)$$

4) Cálculo de $\sqrt{V^2}$ (velocidade média quadrática)

Como $\sqrt{V^2} = V_p \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}$ então:

$$\sqrt{V^2} = \frac{3^{1/2}}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (7)$$

5) Cálculo de \bar{V} (velocidade média)

Como $\bar{V} = \sqrt{\bar{V}^2} \cdot \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2}$ então

$$\bar{V} = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (8)$$

6) Cálculo de \bar{E}_c (Energia cinética média de translação) das moléculas de um gás, por mol.

Da equação (7) temos $\bar{V}^2 = \frac{3}{x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{T}{T_0}$ porém como

$M = m/m_p$, $\bar{V}^2 = \frac{3}{x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot \frac{m_p}{m} \cdot \frac{T}{T_0}$ o que nos dá para \bar{e} (energia cinética média) de uma molécula:

$$\bar{e} = \frac{3}{2x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot m_p \cdot \frac{T}{T_0}$$

e para 1 mol ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas)

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot m_p \cdot N \cdot \frac{T}{T_0}$$

fazendo $m_p \cdot N = M_p$ (massa de um mol de moléculas padrão ($M_p = 1 \text{g/mol}$))

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot M_p \cdot \frac{T}{T_0} \quad (9)$$

7) Cálculo da constante dos gases (R)

Como $R = \frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{E}_{c_0}}{T_0}$ onde \bar{E}_{c_0} = energia cinética média à temperatura $T = T_0$, temos:

$$R = \frac{1}{x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{f} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot \frac{M_p}{T_0} \quad (10)$$

8) Influência da associação molecular sobre a velocidade das moléculas

A presença de moléculas associadas (dímeras, trímeras, etc.) altera o valor médio da velocidade por duas razões:

1º) porque a velocidade de tais moléculas é diferente pois apresentam um valor diferente para ℓ e M

2º) porque a associação molecular provoca uma diminuição no valor de x^2 (nº de moléculas do campo amostral).

Tendo em conta esses fatores, para calcular a velocidade e energia cinética das moléculas de um gás onde estão presentes moléculas associadas desse mesmo gás, um pequeno cálculo, partindo das equações já propostas nos dará:

$$V_{p(a)} = \frac{1}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{p^5} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2}{M}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (6a)$$

$$\sqrt{V^2}_{(a)} = \frac{3^{1/2}}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{p^5} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (7a)$$

$$\bar{V}_{(a)} = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{x^{3/2}} \cdot \left(\frac{c^3}{p^5} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{M^{1/2}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (8a)$$

$$\bar{E}_{c(a)} = \frac{3}{2x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{p^5} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}}\right) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot M_p \quad (9a)$$

$$R_{(a)} = \frac{1}{x^3} \cdot \left(\frac{c^3}{p^5} \cdot \frac{\ell}{t}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{a^2 \sqrt{f_2}}\right) \cdot \frac{M_p}{T_0} \quad (10a)$$

onde:

p = fator de perturbação = $1-\beta$ (β = grau de associação)

f_1 = frequência estatística ($f_1=1/n_1$) das moléculas não associadas

f_2 = frequência estatística ($f_2=1/n_2$) das moléculas associadas

a = molecularidade ($a=2$ p/dímeros, $a=3$ p/ trímeros, etc.)

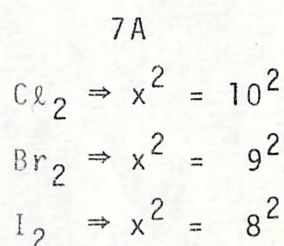
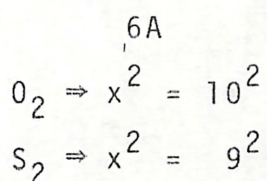
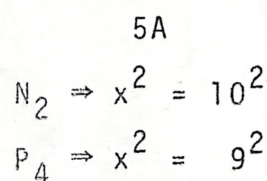
M = massa molecular das moléculas não associadas

λ = livre percurso médio das moléculas não associadas

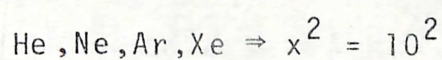
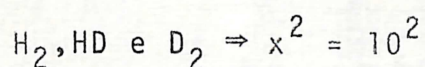
9) Aplicação das equações propostas

Obviamente, todas as equações propostas são terão soluções caso seja possível determinar n ($f_1 = 1/n$) número de estados excitados e x^2 número de moléculas do campo (universo) amostral, e isso eu acredito ser possível.

O número de moléculas do campo (universo) amostral pode ser determinado empiricamente pela posição do elemento na classificação periódica, como mostram os exemplos:



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



Quanto ao número de moléculas excitadas, pode ser calculado a partir das possibilidades de hibridação dos orbitais dos átomos constituintes da molécula, quando de alguma

forma cedemos energia às mesmas. Isso entretanto será feito somente após a apresentação de outras questões que serão posteriormente discutidas. Antecipando os resultados pode-se afirmar que:

1) Moléculas de H_2, He, HD, D_2 e I_2 o número de estados excitados (n) por campo (universo) amostral é igual a 1

2) Moléculas de Ar, O_2, N_2, Cl_2 e Br_2 o número de estados excitados (n) por campo (universo) amostral é igual a 2

Baseados nesses resultados para o valor de \bar{n} e nos obtidos empiricamente para x^2 , utilizando das equações propostas, chega-se a resultados que se aproximam bastante dos obtidos através das equações propostas pela teoria cinética clássica. No quadro abaixo, são mostrados alguns exemplos, à temperatura de 273,16K.

QUADRO I

	Dados					$\bar{E}_c \cdot 10^{-10} \text{ erg/mol}$ (3,406)	$R(\text{cal.grau}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ (1,987)	$\bar{V}(\text{m/seg})$ -
	M	n	x	$d \cdot 10^8 (\text{cm})$	$\lambda \cdot 10^5 \text{ cm}$			
He	4,003	1	10	2,09	1,91	3,406	1,987	1202(1200)
Ar	39,948	2	10	2,92	0,97	3,433	2,003	382(380)
H_2	2,016	1	10	*2,12	1,90	3,397	1,982	1692(1693)
O_2	31,998	2	10	2,96	0,95	3,397	1,982	424,5(425)
N_2	28,014	2	10	2,99	0,94	3,379	1,971	453,8(454)
** Cl_2	70,906	$2/1$	10	3,68	0,63	3,372	1,967	284,6(285)
Br_2	159,818	2	9	4,04	0,515	3,432	2,002	192(190)
*** I_2	253,808	$1/1$	8	4,56	0,40	3,408	1,988	150,9(151)

$t = 1 \text{ seg}$ e $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/seg}$

* média dos diâmetros do orto e para hidrogênio

** Cl_2 com 1,4% ($\beta = 0,014$) de moléculas associadas $(Cl_2)_2$ ($a=2$) sendo $n=2$ p/ Cl_2 e $n = 1$ para $(Cl_2)_2$

*** I_2 com 0,3% ($\beta=0,003$) de moléculas associadas $(I_2)_3$ ($a=3$) sendo $n = 1$ para I_2 e $(I_2)_3$

Obs: Para efeito de comparação, os valores obtidos através das equações da teoria cinética clássica foram colocados entre parenteses.

10) Conclusão

Apesar das dificuldades de se obter dados precisos para os valores dos diâmetros moleculares, os resultados, não são para os exemplos indicados no Quadro I, como também para outros, incluindo gases constituído de dois ou mais elementos, estão bastante próximos dos obtidos pela teoria cinética clássica.

Mesmo considerando os bons resultados como evidência da validade da equação proposta para V_{ρ} , obviamente são uma demonstração teórica da mesma, permitiria aceitá-la sem restrições.

Referências:

1. Born, M. 1952. Física Atômica, Editora Espasa.
2. Kondratyev, V. 1967. The Structure of Atoms and Molecules. MIR Publishers.
3. Partington, J.R. 1960. Química Geral e Inorgânica. Editora Dossat S.A.
4. Chernick, C.L. 1967. The Chemistry of the Noble Gases. Published Div. of Technical U.S. Atomic Energy Commission.