

## O FORMALISMO DE LAGRANGE-HAMILTON E A REAÇÃO QUÍMICA. PARTE II

Willy G. Engel

Departamento de Matemática Pura e Aplicada  
 Instituto de Matemática, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
 90000 – Porto Alegre, RS, Brasil

(Recebido em 11/08/1980)

Num artigo precedente<sup>1,2</sup> a elaboração de uma autêntica “dinâmica química”, partindo da “equação do movimento de Lagrange” aplicada à reação química, foi esboçada. É um dos propósitos desta pesquisa<sup>3</sup> aplicar a esta “teoria dinâmica” a situações típicas que ocorram na cinética química comum.

Por razões metodológicas, tais situações típicas são classificadas em casos *simples* e *complexos*. Os primeiros correspondem a reações quimicamente irreversíveis em que a velocidade da reação pode ser representada pela bem conhecida equação diferencial  $-\frac{dc}{dt} = kc^n$ , onde  $c$  é a concentração molar de um reagente,  $t$  o tempo e  $n$  a ordem (cinética) da reação, reservando-se a expressão “casos complexos” para todas as situações restantes. A equação diferencial mencionada acima, bem como algumas outras para “casos complexos” são reelaboradas em termos de grau de avanço isovolumétrico, conforme o artigo precedente<sup>1</sup>. A partir daí ainda é obtida, para cada situação particular considerada, a expressão da “aceleração” de uma reação (inclusive na forma de equação diferencial) em termos de “graus de avanço”. Tais equações diferenciais permitem ser integradas para se obter as correspondentes “soluções particulares”, as respectivas “equações cinéticas”. Os resultados particulares obtidos (tabelados) permitem mostrar que o “tratamento lagrangiano-hamiltoniano”, esboçado no artigo precedente<sup>1</sup>, é perfeitamente compatível com aqueles mesmos resultados.

Entretanto, indubitavelmente, o objetivo de maior relevância alcançado nesta publicação<sup>3</sup> é uma abordagem nova do já antigo problema da “reatividade química”: partindo-se da equação que define a “inércia química”  $i = \Delta F/[r(0)]^2$  (onde  $\Delta F$  é o decréscimo de energia livre

de Helmholtz e  $r(0)$  a velocidade inicial da reação, para  $t = 0$ )<sup>1,2</sup> e a “equação de Arrhenius”  $k = Ae^{-E/RT}$  (onde  $A$  é o “fator pré-exponencial” e  $E$  a “energia de ativação

de Arrhenius”), é obtida a expressão  $i = -\frac{\Delta F}{k^2 B} > 0$ , onde  $k^2 B = [r(0)]^2$ , com  $B$  uma constante positiva só dependendo das concentrações iniciais de todas as espécies presentes

que influem na velocidade da reação. A última expressão mencionada para  $i$  ainda permite obter as expressões equivalentes (no sentido de relações funcionais inversas)  $i = Ce^{2E/RT}$  e  $E = \frac{RT}{2} \ln \frac{i}{c}$  (onde a constante positiva  $C$

é dada por  $C = -\frac{\Delta F}{A^2 B}$ ), mostrando uma correspondência funcional biunívoca crescente entre a “inércia química”  $i$  e a “energia de ativação”  $E$ , interpretada como *resistência química*. Mas tal correspondência permite substituir a “energia de ativação”  $E$  pela “inércia química”  $i$  em considerações sobre “reatividade química”: É que as expres-

sões matemáticas obtidas se resumem nesta única:  $i = -\frac{\Delta F}{A^2 B}$  e  $-E/RT > 0$ , onde  $-\Delta F$  representa a “afinidade química global” da reação (realizada a temperatura e volume constantes em sistema homogêneo e fechado),  $E$  a *resistência química* e o fator  $B$  encerrando implicitamente a “lei de velocidade” da reação, e conseqüentemente, o “caminho” que ela é obrigada a percorrer. Tal concepção da reação química permite ainda um tratamento do problema da catálise, culminando na conclusão: “O efeito quantitativo de um catalisador pode ser dado pela diminuição da inércia química que ocorre quando, sob a ação do catalisador a reação química segue um caminho mais fácil”<sup>3</sup>.

O trabalho acima (parte II) foi apresentado pelo autor por ocasião da 2ª Reunião Anual da SBQ, associada à 31ª Reunião Anual da SBPC, em julho de 1979<sup>4</sup>.

A parte III (ainda não publicada) de toda esta pesquisa foi apresentada ainda pelo autor na 3ª Reunião Anual da SBQ, associada à 32ª Reunião Anual da SBPC, em julho de 1980<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>W. G. Engel, An. Acad. Brasil. Ciênc. 51 (2), 195 (1979).

<sup>2</sup>W. G. Engel, Q. Nova, 2, 136 (1979).

<sup>3</sup>W. G. Engel, no prelo: An. Acad. Brasil. Ciênc. 52 (3) (1980).

<sup>4</sup>Ciência e Cultura (Suplemento), 31 (7), 381 (1979).

<sup>5</sup>Ciência e Cultura (Suplemento), 32 (7), 428 (1980).