



INTEGRAÇÃO DE EQUAÇÕES CINÉTICAS PELO MÉTODO DAS CADEIAS DE MARKOV

Estuda-se a aplicação do método das cadeias discretas de Markov ao cálculo das curvas da variação com tempo das concentrações moleculares em sistemas cinéticos elementares, complexos e de processos oscilatórios. A precisão do método é uma função linear do tempo de cálculo.

1 – INTRODUÇÃO

A integração analítica dos sistemas de equações diferenciais que representam os mecanismos das reacções químicas constitui um dos problemas fundamentais da cinética química cuja resolução é, muitas vezes, um problema matemático insolúvel ou de solução complicada. Daí o interesse dos métodos matemáticos [1, 4] que permitem obter a variação das concentrações moleculares em função do tempo, sem recorrerem a um tal processo de integração. No presente trabalho investiga-se a aplicação do método das cadeias de Markov (MCM) ao estudo da variação temporal das concentrações nas reacções químicas. Este método revela-se particularmente útil para reacções complexas onde é difícil, ou mesmo impossível, obter soluções analíticas exactas, porque o método não envolve a resolução de equações diferenciais. A simplicidade e rapidez do MCM torna-o ainda recomendável sob um ponto de vista educacional [5, 6].

2 – MÉTODO DAS CADEIAS DE MARKOV

A formulação matemática de um fenómeno físico pode ser estabelecida num modelo determinístico ou num modelo estocástico ou probabilístico. Em cinética química, nos modelos determinísticos, as concentrações das espécies moleculares são representadas por funções reais e contínuas da variável tempo, obtidas por resolução de sistemas de equações diferenciais. Nos modelos estocásticos as concentrações num certo instante t são representadas por variáveis aleatórias, e a solução matemática do sistema cinético consiste em determinar a distribuição de probabilidades destas concentrações. O método das cadeias discretas (no espaço e no tempo) de Markov [7, 9] é um processo probabilístico onde a probabilidade de ocorrência de um estado, E_j , de um sistema num certo instante $n + 1$, depende do estado do sistema E_i no instante n imediatamente anterior, mas não depende dos estados do sistema nos instantes anteriores a n . As variáveis aleatórias de uma cadeia de Markov não são, pois, variáveis independentes. Contudo, a sua dependência estende-se unicamente ao próprio período de tempo entre dois ensaios, isto é, a uma unidade de tempo. Com este modelo matemático é possível estudar o crescimento ou o declínio das espécies moleculares numa reacção química em função de uma coordenada temporal discreta, dado que, dependendo as concentrações de reagentes e produtos das constan-

tes cinéticas e das concentrações iniciais, estas podem ser fixadas arbitrariamente em qualquer instante e aquelas podem ser expressas em termos de probabilidades de uma cadeia de Markov.

Consideremos um sistema de estados a_1, a_2, \dots, a_m nos instantes $0, 1, 2, \dots, n, \dots$. Se no instante n o sistema se encontra no estado a_i , no instante $n+1$ o sistema passará para um outro estado possível de acordo com uma distribuição de probabilidades P_{ij} . Para uma reacção química, P_{ij} representa a probabilidade de transformação da espécie a_i em a_j , enquanto P_{ii} representa a probabilidade de a_i não sofrer transformação. As probabilidades de transição podem apresentar-se numa matriz estocástica, isto é, numa matriz quadrada de valores não-negativos

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_m \\ P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mm} \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde a soma dos valores de cada linha é igual à unidade

$$\sum_{j=1}^m P_{ij} = 1$$

Se o estado macroscópico de um sistema químico for representado por uma matriz

$$[[a_1]_0 \ [a_2]_0 \ \dots \ [a_m]_0] \quad (2)$$

onde $[a_i]_0$ é a concentração da espécie a_i para $t=0$, então o estado do sistema após um primeiro ensaio, isto é, após uma transição (unidade de tempo) obtém-se pelo produto da matriz (2) pela matriz (1). O estado do sistema para $t=2$ é o produto da matriz de concentração para $t=1$ pela matriz de transição. Pela repetição deste processo obtém-se as concentrações dos diferentes componentes do sistema em sucessivos intervalos de tempo e, por interpolação, poderão conhecer-se as concentrações moleculares em qualquer instante. De um modo geral a concentração de a_i no instante $t+1$ está relacionada com as concentrações moleculares no instante t pela expressão

$$[a_i]_{t+1} = P_{1i}[a_1]_t + P_{2i}[a_2]_t + \dots + P_{mi}[a_m]_t$$

Para uma reacção química as probabilidades de transição podem ser relacionadas com as constantes cinéticas de velocidade de reacção. Num processo cinético de 1^a ordem, onde

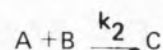
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

para uma unidade de tempo e com $k_1 \ll 1$, o desenvolvimento em série da exponencial mostra ser

$$[A] = [A]_0 (1 - k_1)$$

$$[A]_0 - [A] = k_1$$

Estas equações mostram que k_1 pode representar a probabilidade de decaimento da espécie molecular A, durante uma unidade de tempo, e que $1 - k_1$ pode representar a probabilidade de A não sofrer transformação durante o mesmo intervalo de tempo. Esta relação pode ser estendida a processos cinéticos elementares de ordem superior, tendo em conta que, para intervalos de tempo suficientemente pequenos, estes processos cinéticos podem ser considerados como processos de 1^a ordem. Por exemplo, para um processo elementar de 2^a ordem como



a constante cinética aparente de 1^a ordem para a transformação de A é $k_2[B]$. Assim a probabilidade de A decair na unidade de tempo é $k_2[B]$ ($k_2[B] \ll 1$) e a probabilidade de A não sofrer reacção durante o mesmo tempo é $1 - k_2[B]$. Generalizando,

$$P_{ij} = k_{ij} \prod [M_1]^{\gamma_{ij}}_1 \quad (3)$$

$$P_{ij} = 1 - \sum_{j \neq i} k_{ij} \prod [M_1]^{\gamma_{ij}}_1$$

onde γ_1 é um expoente igual a 0,1 ou 2 para processos elementares de 1^a , 2^a e 3^a ordem, respectivamente, e $\prod [M_1]^{\gamma_{ij}}_1$ representa o produto das concentrações das espécies moleculares envolvidas naqueles processos cinéticos.

MCQUARIE [7] apresenta uma relação diferente entre probabilidades e constantes cinéticas,

$$P_{ij} = \frac{k_{ij} \prod [M_1]^{\gamma_{ij}}_1}{1 + \sum_{j \neq i} k_{ij} \prod [M_1]^{\gamma_{ij}}_1}$$

e

(4)

$$P_{ii} = \frac{1}{1 + \sum_{j \neq i} k_{ij} \prod [M_1]^{\gamma_{ij}}}$$

Se bem que formalmente diferentes estas relações reduzem-se às anteriores com $k [M]^{\gamma} \ll 1$. As relações representadas pela eq. (3) têm, todavia, a vantagem de conduzir a cálculos mais simples do que as relações de probabilidades da eq. (4).

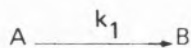
Convém ainda referir que as probabilidades indicadas na matriz de transição pressupõem uma conversão de molécula a molécula. Contudo, quando uma tal transformação se não verifique, mas, por exemplo, duas moléculas dêem lugar a uma só molécula, ou uma molécula seja obtida a partir de várias moléculas, as probabilidades de transição têm de ser multiplicadas pelos coeficientes estequiométricos apropriados. Neste caso, na matriz de transição, a soma das probabilidades de algumas linhas já não é igual à unidade.

Ao relacionarem-se probabilidades de transição e constantes cinéticas, as unidades destas constantes vão determinar a escala de tempo, isto é, a duração de cada transição. Daí o não indicarmos as unidades de tempo das constantes k nos exemplos e aplicações que a seguir se apresentam.

3 – APLICAÇÕES

3.1 – REACÇÕES DE 1ª ORDEM

Antes de aplicarmos o MCM ao estudo de reacções cinéticas complexas há que verificar a sua validade para sistemas cinéticos simples e, em particular, para os processos cinéticos elementares. Para um processo elementar de 1ª ordem



a matriz de transição pode ser representada por

$$\begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A matriz de concentração no instante inicial para um

reagente puro é

$$\begin{bmatrix} [A]_0 & 0 \end{bmatrix}$$

onde $[A]_0$ é a concentração inicial do reagente. As concentrações do reagente e do produto, após a primeira transição, são dadas pelo produto da matriz de concentração pela matriz de transição,

$$\begin{bmatrix} [A]_0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1-k_1)[A]_0 & k_1[A]_0 \end{bmatrix}$$

O produto da matriz de concentrações para $t=1$ pela matriz de transição permite determinar as concentrações de A e B no instante $t=2$. E por multiplicações sucessivas obtêm-se as concentrações de A e B para os instantes

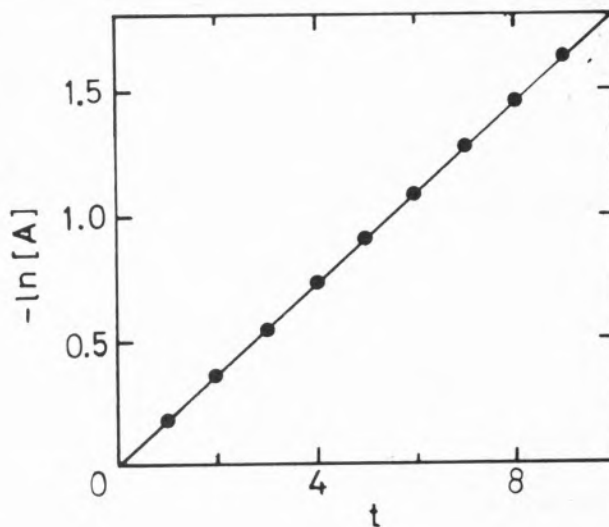


Fig. 1

$A \rightarrow B$ Logaritmo de $[A]$ em função do tempo (número de transições); $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,02$

subsequentes. A fig. 1 mostra que a variação de $[A]$ com o tempo segue a lei geral dos processos de 1ª ordem. O erro no cálculo de A e de k_1 depende dos valores da constante cinética, e consequentemente, para um dado valor de k , depende da unidade de tempo escolhida (Tabela I). Como, em geral, um erro de 10 % a 60 % de reacção é aceitável para um estudo cinético, podem ser utilizados valores de constantes $k \leq 0,2$. Uma precisão superior pode obter-se por média das computações, utilizando as probabilidades de transição das eq. (3) e (4), porque enquanto uma das probabilidades leva a um erro por excesso, a outra apresenta um erro por defeito. Para qualquer das equações de probabilidades verifica-se

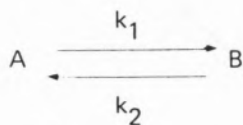
uma relação linear entre o erro e o valor de k ($k < 0,2$) e, consequentemente, uma relação inversa entre o erro e o tempo de cálculo. Assim, o MCM permite obter facilmente precisões muito superiores a 90 %, podendo conseguir-se erros da ordem de 1 % dentro de um tempo de computação razoável.

Tabela I
Erros do MCM para uma reacção de 1ª ordem

k_1	Erro %		
	$1 - k_1$	$(1 + k_1)^{-1}$	média
0,002	0,1	0,1	$1,5 \times 10^{-4}$
0,02	1,0	1,0	0,01
0,05	2,6	2,4	0,08
0,1	5,4	4,6	0,3
0,2	11,6	8,8	1,3
0,3	19,0	12,5	2,8

3.2 – REACÇÕES REVERSÍVEIS DE 1ª ORDEM

Para uma reacção reversível do tipo



a matriz de transição é

$$\begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ k_2 & 1-k_2 \end{bmatrix}$$

e

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1-k_1) + [B]_t k_2$$

$$[B]_{t+1} = [A]_t k_1 + [B]_t (1-k_2)$$

A fig. 2 apresenta as concentrações de A e B em função do tempo até se atingir o equilíbrio, onde

$$[A]_{t'+1} = [A]_{t'} \quad \text{e} \quad [B]_{t'+1} = [B]_{t'}$$

Para valores de $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$ a constante de equilíbrio é calculada com um erro de cerca de 7 %.

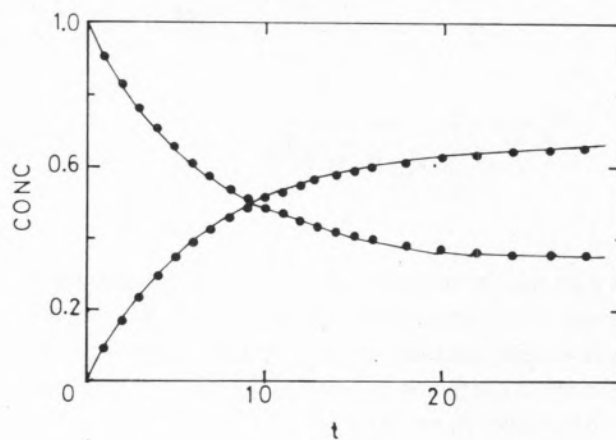


Fig. 2

$A \rightleftharpoons B$ Concentrações em função do tempo: ... MCM, curvas teóricas; $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$

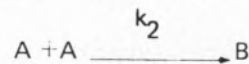
Para uma cadeia de Markov de matriz de transição estacionária \tilde{P} , isto é, uma matriz cujas probabilidades P_{ij} são independentes do tempo, o cálculo das populações de equilíbrio pode ser simplificado pela determinação da matriz de transição de ordem n , atendendo que

$$\tilde{P}^{p+q} = \tilde{P}^p \tilde{P}^q$$

onde p e q são números inteiros. Uma vez conhecido o valor da matriz de transição de ordem n o produto da matriz de concentrações pela matriz \tilde{P}^n dá as concentrações moleculares ao fim de n transições.

3.3 – REACÇÕES DE 2ª ORDEM

Para um processo de 2ª ordem do tipo



a matriz de transição é

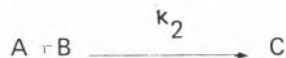
$$\begin{bmatrix} 1-k_2[A] & \frac{1}{2} k_2[A] \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A probabilidade de transformação de A em B aparece multiplicada por 1/2 dado que, pela estequiometria da reacção, 2 moléculas de A se transformam numa única molécula de B. A forma desta matriz mostra que as probabilidades de transição variam com o tempo, através da concentração de A. Os valores calculados para $[A]$ verificam a equação teórica com um erro de 7 %, para $k_2[A]_0 = 0,1$. Para as probabilidades de transição da eq. (4), cuja matriz de transição é

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{1+k_2[A]} & \frac{1}{2} & \frac{k_2[A]}{1+k_2[A]} \\ 0 & & 1 \end{bmatrix}$$

o MCM conduz ao resultado correcto da variação das concentrações com o tempo, independentemente do valor de k_2 e de $[A]$.

Num processo de 2ª ordem do tipo



as concentrações dos reagentes calculadas através da matriz de transição

$$\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix} \begin{bmatrix} 1-k_2[B] & 0 & \frac{1}{2}k_2[B] \\ 0 & 1-k_2[A] & \frac{1}{2}k_2[A] \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

obedecem à equação

$$([A]_0 - [B]_0)^{-1} \ln ([A][B]_0 / [A]_0[B]) = k_2 t \quad (5)$$

com um erro de 11 %, para $[A] = 1$, $[B]_0 = 2$ e $k_2 = 0,1$. Com esta matriz de transição as concentrações dos reagentes obedecem às equações de balanço de massas, o que se não verifica para as probabilidades de transição definidas na eq. (4). Neste caso, as concentrações dos reagentes e produtos podem ser calculadas por diferentes processos, conduzindo cada um deles a resultados ligeiramente diferentes. Assim, por exemplo, para a matriz de transição

$$\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{1+k_2[B]} & \frac{k_2[B]}{1+k_2[B]} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$[A]$ e $[C]$ são calculados da maneira habitual, mas $[B]$ é calculada através do balanço de massas

$$[B]_t = [B]_0 - ([A]_0 - [A]_t)$$

Com os dados anteriormente apresentados a inclinação da eq. (5) é calculada com um erro de 5 %; obteve-se precisão idêntica para o cálculo de B e C através do MCM. A média das $[A]$ e $[B]$ estimada pelos dois processos re-

feridos conduz a uma precisão superior (erro 0,5 %). Se todos os componentes forem estimados pelo MCM, o resultado final apresentado na fig. 3 está afectado de um erro (13 %) da mesma ordem de grandeza do erro obtido com as probabilidades da eq. (3).

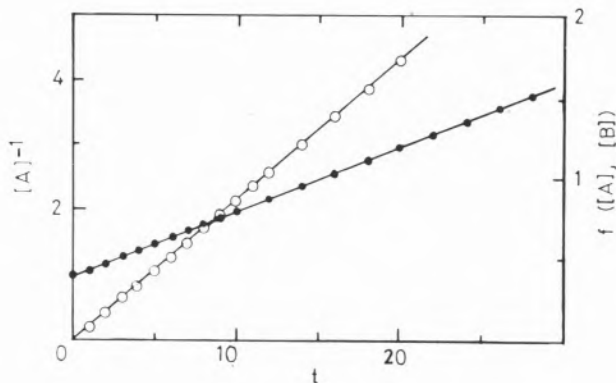


Fig. 3

$2A \rightarrow B$ (●) Variações de $[A]^{-1}$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_2 = 0,1$.

$A + B \rightarrow C$ (○) Estudo da eq. (5) em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 2$, $k_2 = 0,1$.

3.3.1. — EFEITO DO VOLUME

Até agora apenas considerámos reacções onde o volume do sistema se mantém constante. Todavia, muitas reacções em fase gasosa processam-se a pressão constante o que leva, muitas vezes, a uma variação do volume do sistema. Para um processo elementar da 1ª ordem este "efeito volume" não altera as probabilidades de transição moleculares, mas apenas as concentrações, podendo aplicar-se o MCM à variação com o tempo do número de moléculas, N , sem necessidade de se ter em conta o volume do sistema. Contudo, para uma reacção de ordem superior as probabilidades de transição são afectadas pelas variações do volume, sendo por isso mais conveniente exprimir as concentrações em função do número de moléculas dos componentes do sistema. Por exemplo, para uma substância A que se decompõe em B, na presença de uma substância inerte M,

$$[A] = \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)}$$

onde V_0 é o volume inicial do sistema. As probabilidades de transição para uma reacção de 2ª ordem do reagente A podem ser expressas em forma matricial por

$$\left[1 - K_2 \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)} \quad \frac{1}{2} K_2 \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)} \right]$$

que leva às seguintes equações de recorrência para a variação com o tempo do número de moléculas de A e B,

$$N_{A_{t+1}} = N_{A_t} \left(1 - k_2 \frac{N_{A_t} (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_{A_t} + N_{B_t} + N_M)} \right)$$

$$N_{B_{t+1}} = \frac{1}{2} \frac{N_{A_t}^2 (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_{A_t} + N_{B_t} + N_M)} + N_{B_t}$$

A integração das equações diferenciais para uma reacção de 2ª ordem com variação de volume [10] medida pela fracção, ϵ , da variação entre o instante inicial e a decomposição total do reagente,

$$(1 + \epsilon) \frac{N_{A_0} - N_A}{N_A} + \epsilon \ln \frac{N_A}{N_{A_0}} = k_2 [A]_0 t \quad (6)$$

permite verificar o acordo entre a teoria e os resultados obtidos pelo MCM. A eq. (6) para $N_{A_0} = 2$, $V_0 = 2$, $N_M = 0$ e $k_2 = 0,1$ é verificada com um erro de 7 % (fig. 4).

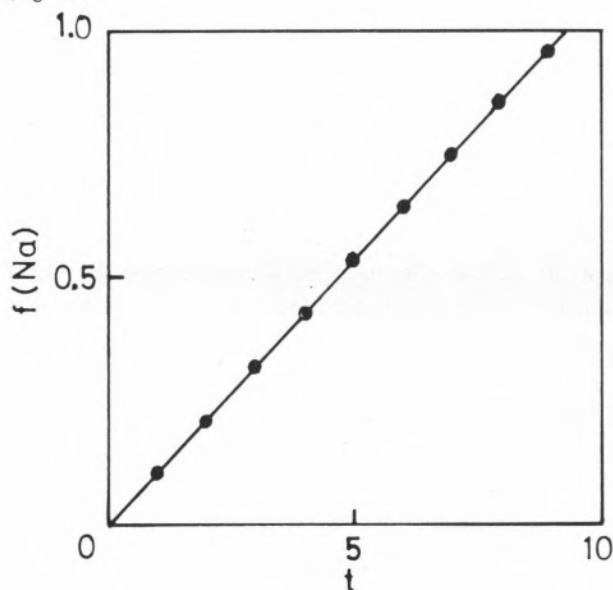
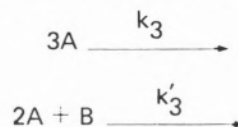


Fig. 4

$2A \rightarrow B$ (com variação de volume) Estudo da eq. (6) em função do tempo; $N_{A_0} = 2$, $V_0 = 2$, $k_2 = 0,1$

3.4. - REACÇÕES DE 3ª ORDEM

Se bem que mais raros do que os processos elementares de 1ª e 2ª ordem, consideraremos também os processos elementares de 3ª ordem mais importantes



A fig. 5 apresenta os gráficos das funções

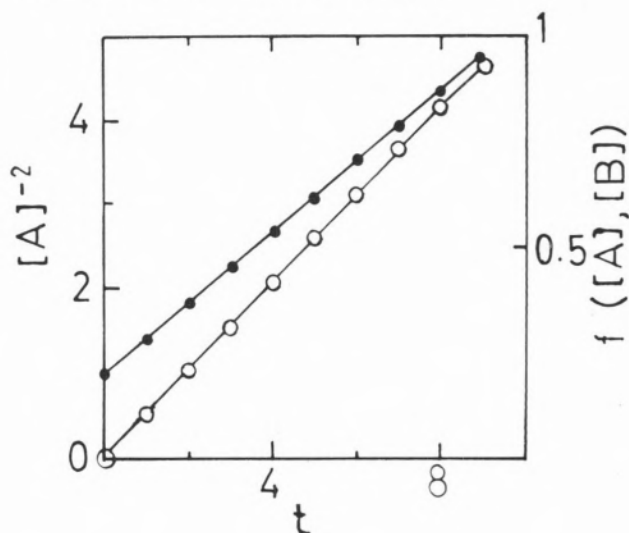


Fig. 5

$3A \rightarrow B$ (●) Variação de $[A]^{-2}$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_3 = 0,2$; erro 5 %.

$2A + B \rightarrow C$ (○) Estudo da eq. (6) em função do tempo; $[A]_0 = 1,25$, $[B]_0 = 0,5$, $k_3 = 0,2$; erro 4 %.

$$[A]^{-2} - [A]_0^{-2} = K_3 t$$

e

$$\frac{[A]^{-1} - [A]_0^{-1}}{2 ([A]_0 - 2 [B])_0} + \frac{1}{([A]_0 - 2 [B])_0^2} \ln \frac{[A] [B]_0}{[A]_0 [B]} = k'_3 t$$

que são seguidos com apreciável precisão pela concentração dos reagentes.

3.5 - REACÇÕES CONCORRENTES

Uma vez verificada a aplicabilidade do MCM ao estudo cinético dos processos elementares, vamos considerar alguns casos de reacções complexas. Consideremos duas reacções concorrentes de 1ª ordem



A matriz de transição para este conjunto de reacções é

$$\begin{bmatrix} 1 - k_1 - k_2 & k_1 & k_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

que aplicada à decomposição de A reproduz bastante

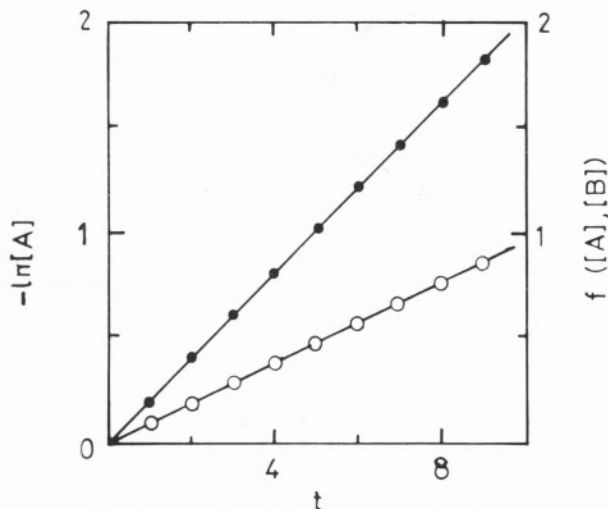
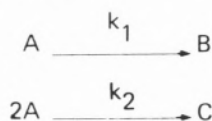


Fig. 6

$B \leftarrow A \rightarrow C$ (●) Variação dos Logaritmos de $[A]$ e de $(1 - [B]_t (k_1 + k_2) / k_1 [A]_0)$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,15$, $k_2 = 0,075$; erro 10 %
 $A \rightarrow B$ e $2A \rightarrow C$ (○) Estudo da variação da eq. (7) em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,15$; erro 5 %.

bem (fig. 6) as equações teóricas da variação de $[A]$ com o tempo [10]. O mesmo se verifica para processos concorrentes de 1ª e 2ª ordem

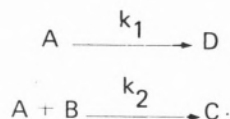


cujas equações integradas

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} - \frac{(k_1 + k_2 [A])}{(k_1 + k_2 [A]_0)} = k_1 t \quad (7)$$

é verificada pela $[A]$.

A reacção mais complexa



pode ser também estudada com igual facilidade pelo MCM e os resultados obtidos verificam a expressão deduzida por integração analítica,

$$([A]_0 - [A]) - ([B]_0 - [B]) = (K_1 / K_2) \ln ([B]_0 / [B]) \quad (8)$$

sendo a inclinação k_1 / k_2 estimada com um erro de 3 % (vide fig. 7).

Uma relação directa entre constantes cinéticas e probabilidades só é válida quando $k[M]^{\gamma} \ll 1$. Nalguns casos, to-

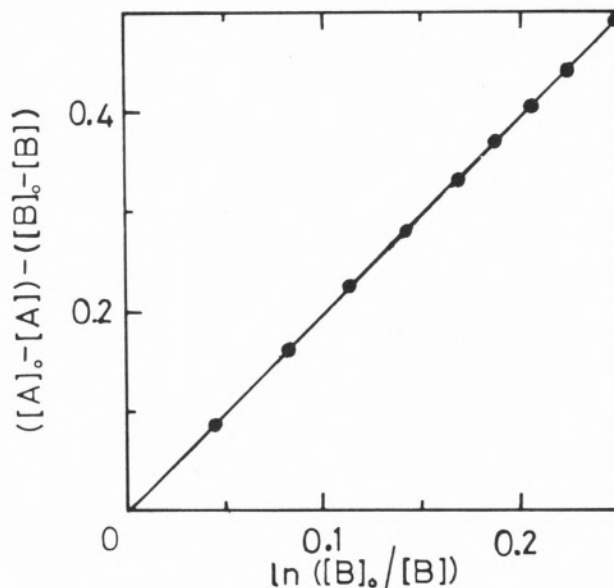
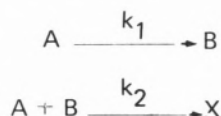


Fig. 7

$A \rightarrow D$ e $A + B \rightarrow C$ Estudo da variação de concentrações expressa na eq. (8); $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 1,25$, $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$.

davia, a aplicação estrita desta relação poderá tornar algumas das constantes cinéticas extraordinariamente pequenas e conduzir a cálculos bastante demorados, em especial se realizados em pequenas máquinas de calcular. Por exemplo, para a reacção



com $k_2 [B] / k_1 > 10^3$, o MCM exige um tempo de cálculo manual apreciável se a escala de tempo for tal que $k_1 \ll 0,1$. Se bem que nestas condições as equações analíticas de velocidade de reacção possam ser facilmente obtidas, dentro da aproximação do método do estado estacionário, interessa verificar quais as possibilidades de, no MCM, minimizar o tempo de cálculo. Um processo de resolver este problema consiste em escolher uma escala de tempo que dê um valor razoável para k_1 , e.g., $k_1 = 0,1$. A primeira reacção é estudada pelo MCM

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1)$$

$$[B]_{t+1} = k_1 [A]_t + [B]_t$$

sendo $k_2 [B]_{t+1} \gg k_1$, a segunda reacção é um processo rápido e todas as moléculas B podem ser consideradas convertidas em X durante a unidade de tempo escolhida. Dentro desta aproximação

$$[X]_{t+1} = [B]_{t+1} + [X]_t$$

$[B]_t \cong 0$ e a concentração real de A é

$$[A]_{t+1} = [A]_{t+1}' - [B]_{t+1}$$

concentração que será utilizada na matriz de concentrações. A fig. 8 apresenta as concentrações obtidas pelo processo descrito e o acordo entre a teoria e os resultados obtidos pelo MCM pode ser avaliado através da equação

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[X]}{dt} = -k_1 [A]$$

que é verificada com uma inclinação menor que o valor arbitrado em cerca de 18 %.

3.6 — REACÇÕES CONSECUTIVAS

A fig. 9 compara os resultados obtidos pelo MCM e as curvas teóricas de concentração-tempo para uma reacção de processos consecutivos de 1ª ordem



O acordo é bastante bom para [A] e [B]; para [C] há um desvio que só é significativo no início da reacção.

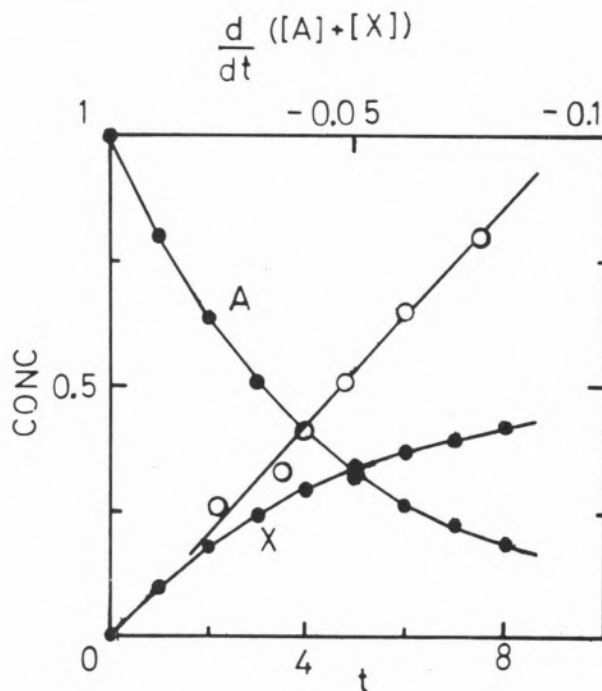


Fig. 8

$A \rightarrow B$ e $A + B \rightarrow X$ Variação das concentrações (●) em função do tempo e $\frac{d}{dt}([A] + [X])$ em função de $[A]$ (○); $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,11$, $k_2 > 100$.

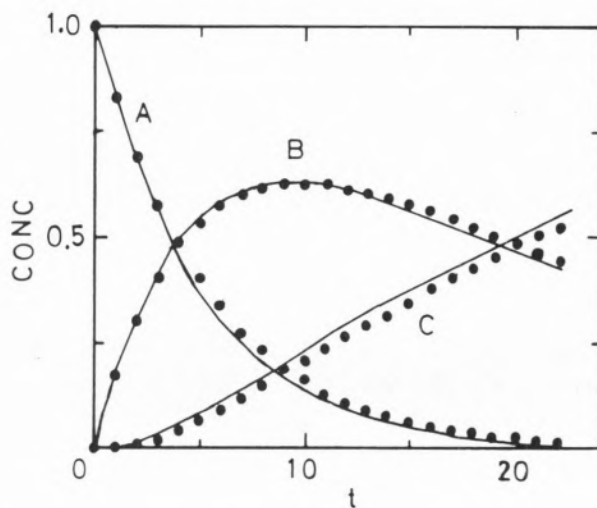
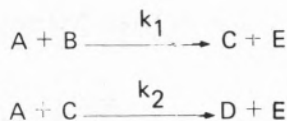


Fig. 9

$A \rightarrow B \rightarrow C$ Concentrações em função do tempo: ··· MCM, — curvas teóricas; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,2$, $k_2 = 0,05$.

3.7 — REACÇÕES CONSECUTIVAS-CONCORRENTES

A reacção



se bem que simples no seu mecanismo, conduz a equações diferenciais que só foram resolvidas, sem aproximações, nalguns casos especiais [10]. Para $[A]_0 = 2[B]_0$ e $k_1/k_2 = 2$ demonstra-se que

$$[A]_0^{-1} - [A]^{-1} = -k_2 t$$

$$[B]_0 [B]^{-1} = (1 + k_2 [A]_0 t)^{-2}$$

$$[C] = [A]_0 k_2 t (1 + k_2 [A]_0 t)^{-2}$$

a matriz de transição para esta reacção é

$$\begin{bmatrix}
 1 - k_2[B] - k_2[C] & 0 & k_1[B]/2 & k_2[C]/2 & (k_1[B] + k_2[C])/2 \\
 0 & 1 - k_1[A] & k_1[A]/2 & 0 & k_1[A]/2 \\
 0 & 0 & 1 - k_2[A] & k_2[A]/2 & k_2[A]/2 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{bmatrix}$$

que, multiplicada pela matriz de concentração, conduz às seguintes fórmulas de recorrência para o cálculo das concentrações moleculares:

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1 [B]_t - k_2 [C]_t)$$

$$[B]_{t+1} = [B]_t (1 - k_1 [A]_t)$$

$$[C]_{t+1} = [A]_t [B]_t + [C]_t (1 - k_2 [A]_t)$$

$$[D]_{t+1} = k_2 [A]_t [C]_t + [D]_t$$

$$[E]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + k_2 [A]_t [C]_t + [E]_t$$

O acordo com as equações teóricas é excelente (fig. 10) com erros de 0,5 % para [A], 2 % para [B] e 3 % para [C], ao fim de 50 % de reacção do componente B.

Quando um produto está em equilíbrio com um dos reagentes, como na reacção

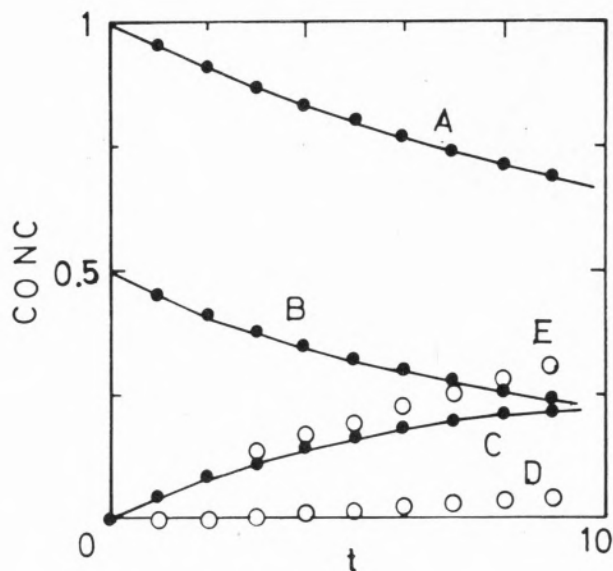
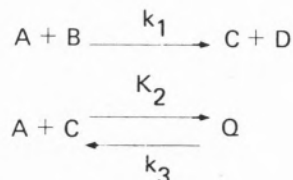


Fig. 10

$A + B \rightarrow C + E$ e $A + C \rightarrow D + E$ Concentrações em função do tempo: . . . MCM, — curvas teóricas; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,2$, $k_2 = 0,05$.

a resolução analítica do correspondente sistema de equações diferenciais é um problema bastante complicado [11]. Todavia, esta reacção não apresenta dificuldades adicionais quando estudada pelo MCM. A fig. 11 apresenta as concentrações dos diferentes componentes, em função do tempo de reacção, calculadas através das seguintes equações:

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1 [B]_t - k_2 [C]_t) + k_3 [Q]_t$$

$$[B]_{t+1} = [B]_t (1 - k_1 [A]_t)$$

$$[C]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + [C]_t (1 - k_2 [A]_t) + k_3 [Q]_t$$

$$[D]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + [D]_t$$

$$[Q]_{t+1} = k_2 [A]_t [C]_t + (1 - k_3) [Q]_t$$

3.8 - PIRRÓLISE DE UM HIDROCARBONETO

A pirrólise do neopentano segue, em certas condições, o seguinte mecanismo [2],

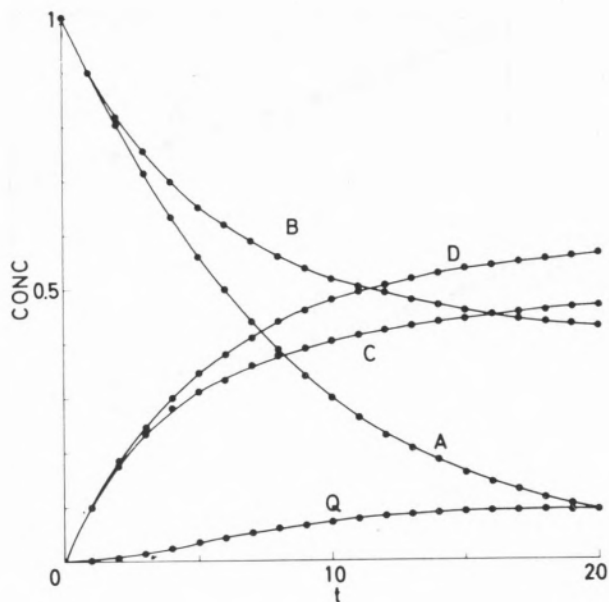
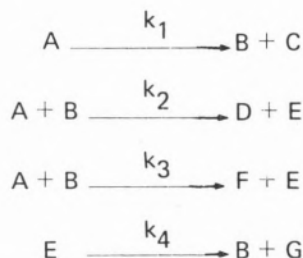


Fig. 11

$A + B \rightarrow C + D$ e $C + A \rightleftharpoons Q$ Concentrações em função do tempo;

$$[A]_0 = [B]_0 = 1, k_1 = 0,1, k_2 = 0,01, k_3 = 0,03$$



Porque, em geral, não é possível obter uma solução analítica exacta para este tipo de mecanismos, o seu estudo cinético baseia-se na aproximação do método do estado estacionário. Todavia, quando os diferentes processos cinéticos têm constantes da mesma ordem de grandeza esta aproximação não é válida. O MCM permite, contudo, estudar cineticamente este tipo de mecanismos, como se ilustra na fig. 12.

3.9. — SISTEMAS DE FLUXO

Numa reacção de 1ª ordem num sistema aberto, as condições de estacionariedade em qualquer volume elementar, dV , do reactor e na ausência de processos significativos de difusão, conduz à relação

$$U d[A] + k_1 [A] dV = 0,$$

onde U é a velocidade de fluxo. Rearranjando a expressão anterior obtém-se

$$\frac{d[A]}{dV} = - \frac{k_1}{U} [A]$$

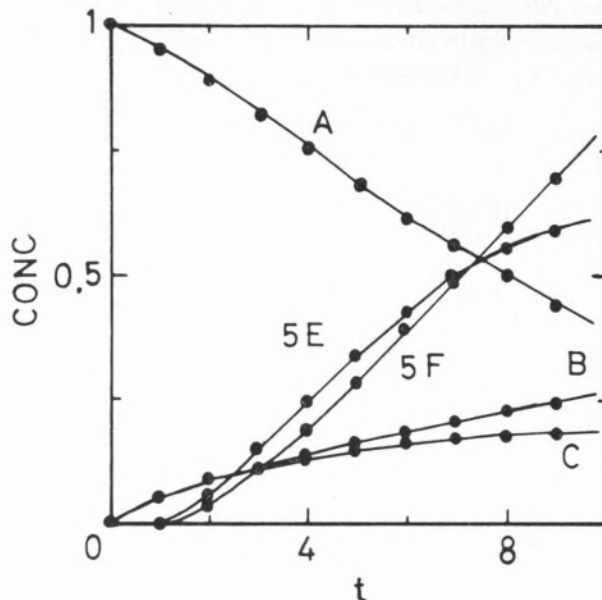


Fig. 12

Pirólise de um hidrocarboneto; $[A]_0 = 1, k_1 = 0,05, k_2 = k_3 = k_4 = 0,2$

Para este sistema também o MCM pode ser aplicado ao estudo da variação da concentração do reagente em função das coordenadas do reactor,

$$[A]_{V+1} = [A]_V \left(1 - \frac{k_1}{U}\right)$$

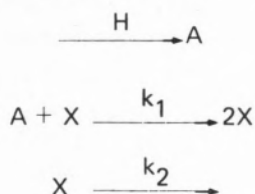
sendo $(k_1 / U) \ll 0,2$ para um erro $\ll 10\%$. De modo idêntico se obtêm as equações para uma reacção de 2ª ordem com dois reagentes,

$$\begin{aligned} [A]_{V+1} &= [A]_V \left(1 - \frac{k_2}{U} [B]_V\right) \\ [B]_{V+1} &= [B]_V \left(1 - \frac{k_2}{U} [A]_V\right) \end{aligned}$$

3.10 — REACÇÕES OSCILATÓRIAS

Uma das vantagens do MCM sobre outros métodos estocásticos de integração de equações complexas é a ausência de flutuações de acaso nos estádios finais das

reações químicas [1, 2]. Daí o poder-se aplicar o MCM ao estudo cinético de reações oscilatórias. O primeiro modelo para um mecanismo cinético de reações oscilatórias foi proposto por LOTKA [12],



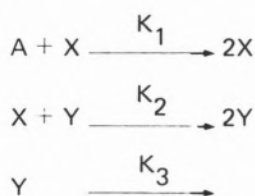
onde A é fornecido ao sistema a uma velocidade constante H. As concentrações moleculares calculadas pelo MCM são dadas pelas seguintes expressões

$$[A]_{t+1} = H + [A]_t (1 - k_1 [X]_t)$$

$$[X]_{t+1} = k_1 [A]_t [X]_t + [X]_t (1 - k_2)$$

Os parâmetros que afectam a ocorrência de oscilações num sistema homogêneo são as concentrações dos reagentes e produtos e as constantes cinéticas dos vários processos elementares. Para o mecanismo em questão o sistema apresenta oscilações amortecidas quando $(H / K_2) < 4 (K_2 / K_1)$, o que é ilustrado pelas figs. 13 e 14.

Em sistemas homogêneos LOTKA [13] mostrou que também são possíveis reações oscilatórias de amplitude constante. O mecanismo mais simples para este tipo de reações é o seguinte



onde [A] é constante. A matriz de transição para esta reacção,

$$\begin{array}{c} X \\ Y \end{array} \begin{bmatrix} 1 - k_2 [Y] + k_1 [A] & k_2 [Y] \\ 0 & 1 - k_3 + k_2 [X] \end{bmatrix}$$

conduz às seguintes equações para as concentrações de X e Y

$$[X]_{t+1} = [X]_t (1 - k_2 [Y]_t + k_1 [A])$$

$$[Y]_{t+1} = k_2 [X]_t [Y]_t + [Y]_t (1 - k_3 + k_2 [X]_t)$$

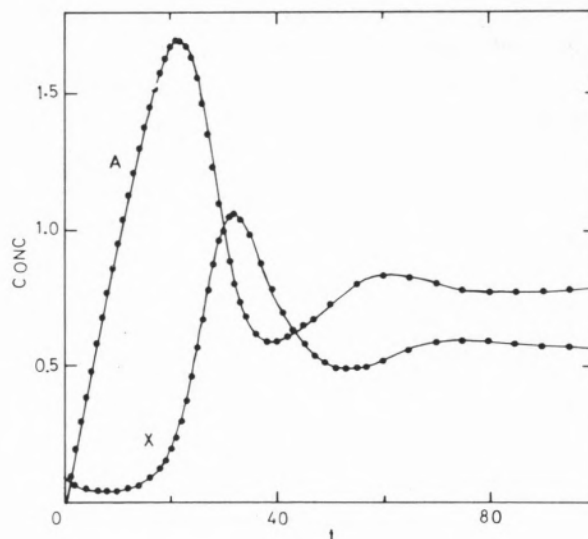


Fig. 13

Reacção oscilatória de Lotka I: $H = 0,1$, $[X]_0 = 0,1$, $k_1 = 0,25$ e $k_2 = 0,2$.

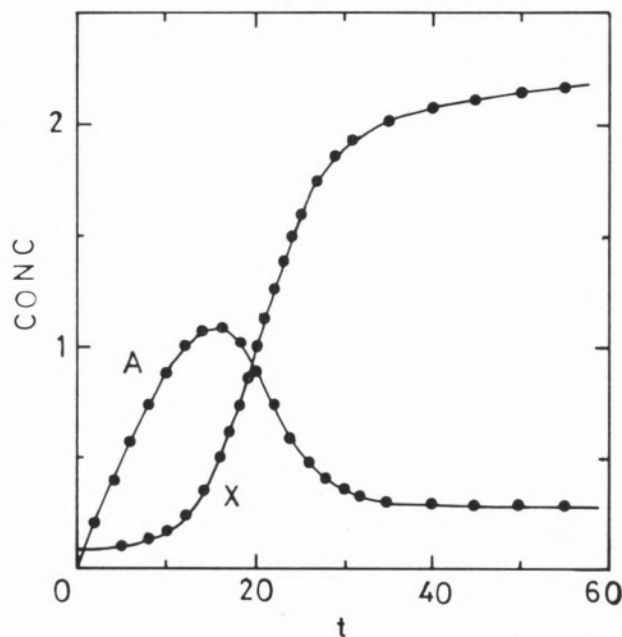


Fig. 14

Condições da fig. 13 excepto para $k_2 = 0,05$

LOTKA [13] mostrou analiticamente que este sistema oscila com um período $T = 2\pi / (\sqrt{k_1 k_3 [A]})$ e que as amplitudes dependem das concentrações iniciais de X e de Y.

Para reações oscilatórias deste tipo o erro de computação tem de ser bastante inferior a 10 %, porque a propagação

gação dos erros de transição para transição conduz a pequenas diferenças nos períodos de oscilação ($\sim 10\%$) de X e Y , que levam a uma apreciável variação das amplitudes de vibração de ciclo para ciclo (20–30% com $k_1 = k_3 = 0,1$ e $k_2 = 0,15$). Convém pois utilizar-se uma escala de tempo onde as constantes cinéticas tenham um valor acerca de 5–10 vezes inferior ao correntemente

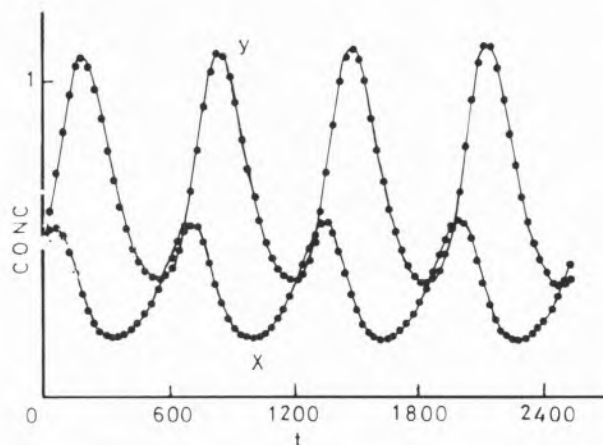


Fig. 15

Reacção oscilatória de Lotka II: $[X]_0 = [Y]_0 = 0,5$, $k_1 = k_3 = 0,01$, $k_2 = 0,015$.

utilizado. A fig. 15 apresenta o cálculo das concentrações de X e Y para $[A] = 1$, $k_1 = k_3 = 0,01$ e $k_2 = 0,015$; o período de oscilação é calculado por excesso com um erro de 2% e as amplitudes de vibração apresentam uma variação inferior a 2,5%, entre cada ciclo.

4 – CONCLUSÕES

Mostrou-se que o Método das Cadeias de Markov é uma técnica rápida e simples para a integração de sistemas cinéticos e que a precisão obtida pode ser superior à dos resultados experimentais. A aplicação desta técnica a reacções cinéticas conduz a expressões de recorrência das concentrações em função do tempo e pode levar ao estabelecimento de mecanismos de reacções e ao cálculo das constantes cinéticas, por comparação de dados experimentais com os resultados teóricos. O MCM pode ainda ser utilizado na construção de famílias de curvas de concentração-tempo para um dado mecanismo de reacção, curvas estas que permitem a determinação de constantes cinéticas [14].

Pela generalidade que revela o MCM compara-se favora-

velmente com os processos de integração numérica de equações cinéticas [15] onde cada mecanismo requer um tratamento matemático próprio, variando a precisão de caso para caso. A utilização de circuitos eléctricos, como modelos analógicos de mecanismos de reacção, é um método bastante utilizado [3, 4] na integração de equações cinéticas devido à rapidez destas técnicas, mas a precisão obtida é inferior à dos processos digitais e não têm a generalidade do MCM. A comparação entre o MCM e o método de Monte Carlo é ainda favorável ao primeiro porque, além de não apresentar oscilações estatísticas, a sua precisão é uma função linear do tempo de cálculo e não exige um aumento de capacidade de memória do computador. Pelo contrário, a precisão do método de Monte Carlo depende do número de moléculas sobre o qual incide a estatística e daí que um aumento de precisão exija um aumento de capacidade de memória do computador. No método de Monte Carlo a precisão de computação varia mais lentamente com o tempo de cálculo (nas melhores condições varia com \sqrt{t}) do que no MCM e para um dado mecanismo e idêntica precisão dos resultados, o MCM é uma técnica mais rápida do que o método de Monte Carlo.

AGRADECIMENTOS

Estamos gratos aos Professores Drs. V. P. Crespo e A. J. C. Varandas, pelos seus comentários e sugestões e ao Dr. M. M. Godinho, pelas suas informações sobre aplicações das cadeias de Markov noutros campos científicos. Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Química QC-1 com subsídios do INIC.

Recebido 16. Out. 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHAAD, L. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3588 (1963).
- [2] RABINOVITCH, B., *J. Chem. Educ.*, **46**, 263 (1969).
- [3] WILLIAMS, T. J., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1631 (1958).
- [4] NEWTON, T. W. e BAKER, F. B., *Adv. Chem. Series*, **71**, 268 (1967).
- [5] MILLER, P. J., *Educ. in Chemistry*, **9**, 222 (1972).
- [6] FORMOSINHO, S. J. e MIGUEL, M. G. M., *J. Chem. Educ.*, **56**, 582 (1979).

- [7] MCQUARIE, D. A., "Stochastic Approach to Chemical Kinetics", Methuen Review Series in Applied Probability, vol. 8, Jerusalem, 1967.
- [8] BHARUDHA-REID, A. T., "Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications", McGraw-Hill Series in Probability and Statistics, New York, 1960.
- [9] KEMENY, J. C., SNELL, J. L. e THOMPSON, G. L., "Introduction to Finite Mathematics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957, pp. 171-177 e 217-231.
- [10] Ver, por exemplo, FROST, A. A. e PEARSON, R. G., "Kinetics and Mechanism", John Wiley, New York, 1961.
- [11] TAYLOR, J. E., *J. Chem. Educ.*, **46**, 742 (1969).
- [12] LOTKA, A. J., *J. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1910).
- [13] LOTKA, A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1595 (1920).
- [14] MARGERISON, D., "Comprehensive Chemical Kinetics", ed. Bandford, C. H., e Tipper, C. F. H., Elsevier, Amsterdam, 1969, vol. 1, p. 401.
- [15] WIBERG, K. B. e RICHARDSON, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2800 (1962).

ABSTRACT

A discrete Markov chain method is used for plotting the course of elementary, complex and oscillatory chemical reactions. The accuracy of the method is a linear function of the computation time.