Quim. Nova, Vol. 37, No. 4, S1-S2, 2014

DINÂMICA NÃO-LINEAR E REAGENTE LIMITANTE: UM EXEMPLO DE BIFURCAÇÃO TRANSCRÍTICA

Diego J. R. da Silva*
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560 Recife – PE, Brasil

Parte A

Para simplificar a Equação (12) de forma a evidenciar o efeito da variação das concentrações iniciais dos reagentes na sua dinâmica primeiro rearranja-se a referida equação:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - v_A x)([B]_0 - v_B x) = k v_A v_B \left(\frac{[A]_0}{v_A} - x\right)\left(\frac{[B]_0}{v_B} - x\right) \tag{1S}$$

Considerando a relação $\tau = kv_Av_Bt$, tem-se que $d\tau = kv_Av_Bdt$. Substituindo-se na Equação (1S):

$$\frac{dx}{d\tau} = \left(\frac{[A]_0}{v_A} - x\right)\left(\frac{[B]_0}{v_B} - x\right) \tag{2S}$$

De maneira similar x pode ser reescrito em função de $X = xv_A/[A]_0$. Como $dX = v_A dx/[A]_0$, multiplica-se os dois lados da Equação (2S) por $v_A/[A]_0$ e reescreve-se a equação diferencial em função de X:

$$\left(\frac{v_A}{[A]_0}\right)\frac{dx}{d\tau} = \left(1 - \frac{v_A x}{[A]_0}\right)\left(\frac{v_A[B]_0}{v_B[A]_0} - \frac{v_A x}{[A]_0}\right) \tag{3S}$$

$$\frac{dX}{d\tau} = (1 - X)\left(\frac{v_A[B]_0}{v_B[A]_0} - X\right) \tag{4S}$$

O parâmetro que relaciona as duas concentrações iniciais, $\gamma = v_A[B]_0/v_B[A]_0$, é então introduzido na Equação (4S):

$$\frac{dX}{d\tau} = (1 - X)(\gamma - X) \tag{5S}$$

A Equação (5S) equivale à Equação (13).

Parte B

Para resolver analiticamente a Equação (12) pode-se rearranjá-la para fornecer a Equação (6S):

$$\frac{dx}{([A]_0 - xv_A)([B]_0 - xv_B)} = v_P k dt \tag{6S}$$

Resolvendo o lado esquerdo da Equação (6S) via separação em frações parciais (sem considerar o dx por enquanto):

$$\frac{1}{([A]_0 - xv_A)([B]_0 - xv_B)} = \frac{\alpha}{[A]_0 - xv_A} + \frac{\beta}{[B]_0 - xv_B} \tag{7S}$$

Em que α e β são duas constantes. Somando-se as parcelas do lado direito da Equação (7S):

$$\frac{\alpha([B]_0 - xv_B) + \beta([A]_0 - xv_A)}{([A]_0 - xv_A)([B]_0 - xv_B)} = \frac{\alpha[B]_0 + \beta[A]_0 - x(\alpha v_B + \beta v_A)}{([A]_0 - xv_A)([B]_0 - xv_B)} \tag{8S}$$

*e-mail: diegoraposo@hotmail.com

Para o numerador da Equação (8S) equivaler à 1 (como na Equação (7S)), o seguinte sistema de equações deve ser válido:

$$\begin{cases} \alpha v_B + \beta v_A = 0 \\ \alpha [B]_0 + \beta [A]_0 = 1 \end{cases} \tag{9S}$$

O sistema pode ser resolvido, entre outras opções, através de substituição ou pela aplicação da regra de Cramer. Os valores de α e β obtidos no presente caso são:

$$\alpha = \frac{v_A}{v_A[B]_0 - v_B[A]_0} \tag{10S}$$

$$\beta = \frac{v_B}{v_B[A]_0 - v_A[B]_0} \tag{11S}$$

O lado direito da Equação (6S) pode então ser reescrito como uma soma de frações parciais, e ambos os lados da equação são então integrados:

$$\alpha \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x v_A)} + \beta \int_0^x \frac{dx}{([B]_0 - x v_B)} = v_P k \int_0^t dt \tag{12S}$$

Fazendo-se as substituições apropriadas ou consultando uma tabela de integrais obtém-se:

$$-\frac{\alpha}{v_A} \ln\left(\frac{[A]_0 - x v_A}{[A]_0}\right) - \frac{\beta}{v_B} \ln\left(\frac{[B]_0 - x v_B}{[B]_0}\right) = v_P k t \tag{13S}$$

Substituindo-se os valores de α e β calculados segundo as Equações (10S) e (11S), respectivamente, na Equação (13S):

$$-\frac{1}{v_A[B]_0 - v_B[A]_0} \ln\left(\frac{[A]_0 - x v_A}{[A]_0}\right) - \frac{1}{v_B[A]_0 - v_A[B]_0} \ln\left(\frac{[B]_0 - x v_B}{[B]_0}\right) = v_P k t \tag{14S}$$

Rearranjando-se a segunda parcela do lado esquerdo da Equação (14S) e unindo a soma de logaritmos no logaritmo do produto:

$$\ln\left[\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x v_A}\right)\left(\frac{[B]_0 - x v_B}{[B]_0}\right)\right] = \left(v_A[B]_0 - v_B[A]_0\right) v_P k t \tag{15S}$$

Pela exponenciação (na base neperiana) dos dois lados da Equação (15S) se obtém a Equação (16S), análoga à Equação (19):

$$\left(\frac{[B]_0 - v_B x}{[A]_0 - v_A x}\right)\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) = e^{(v_A[B]_0 - v_B[A]_0) v_P k t} \tag{16S}$$