

## Velocidade de uma reação



$$\text{Velocidade} = v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

Vale lembrar que a lei de velocidade não tem nada a ver com a estequiometria da reação.

## Cinética de primeira ordem

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Integrando

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

$$\ln [A] = -kt + C$$

Se  $t = 0$  temos  $[A] = [A]_0 \Rightarrow \ln [A]_0 = C$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

equação integrada da cinética de primeira ordem

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt$$

$$\ln \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt$$

$$e^{\ln([A]/[A]_0)} = e^{-kt}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

forma exponencial da cinética de primeira ordem

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

A equação integrada é a equação de uma reta:

$$y = ax + b$$

a = coeficiente angular =  $-k$

b = coeficiente linear =  $\ln [A]_0$

\*curvas cineticas.123 (folhas A e B): experimentar várias constantes

## Meia-vida na cinética de primeira ordem

É o tempo para o qual  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = -kt_{1/2} + \ln[A]_0$$

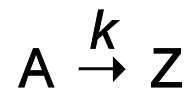
$$\ln [A]_0 - \ln 2 = -kt_{1/2} + \ln [A]_0$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Tendo-se a meia-vida da cinética de primeira ordem, tem-se também a constante de velocidade

## Cinética de primeira ordem olhando para o produto



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[Z]}{dt}$$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

como  $[A] = [A]_0 - [Z]$

$$\ln ([A]_0 - [Z]) = -kt + \ln [A]_0$$

$$\ln \left( \frac{[A]_0 - [Z]}{[A]_0} \right) = -kt$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0 - [Z]}{[A]_0}\right) = -kt$$

usando ambos los lados como exponentes de “e”

$$\frac{[A]_0 - [Z]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$1 - \frac{[Z]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$- \frac{[Z]}{[A]_0} = e^{-kt} - 1$$

$$\frac{[Z]}{[A]_0} = 1 - e^{-kt}$$

$$[Z] = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

$$[Z] = [A]_0\left(1 - \frac{1}{e^{kt}}\right)$$

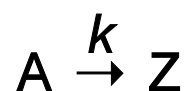
$$[Z] = [A]_0 \left( 1 - \frac{1}{e^{kt}} \right)$$

curva de saturação

\*curvas cineticas.123 (folha C)



Obs.: Uma cinética de primeira ordem



é um aparente absurdo pois toda reação química deve ser fruto de uma colisão entre duas partículas, moléculas ou íons.

Pode-se resolver o conflito se considerarmos que o solvente participa e sua concentração está embutida na constante  $k$ .

# Cinética de segunda ordem

## caso especial



$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -2k dt$$

Integrando

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int dt$$

Como

$$\int x^n = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int [A]^{-2} d[A] = \frac{[A]^{-1}}{-1} = -\frac{1}{[A]}$$

Assim, a equação integrada é

$$-\frac{1}{[A]} = -2kt + C$$

Como para  $t = 0$  temos  $[A] = [A]_0 \Rightarrow -\frac{1}{[A]_0} = C$

$$\square \frac{1}{[A]} = -2kt - \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = 2kt + \frac{1}{[A]_0}$$

### Equação integrada da cinética de segunda ordem

Novamente, a equação integrada é a equação de uma reta:

$$y = ax + b$$

$a =$  coeficiente angular  $= 2k$

$b =$  coeficiente linear  $= 1/[A]_0$

\*curvas cineticas.123 (folha D)

$$\frac{1}{[A]} = 2kt + \frac{1}{[A]_0}$$

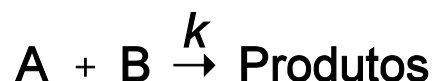
$$[A] = \frac{1}{2kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2[A]_0kt + 1}$$

\*curvas cineticas.123 (folha E); comparar folhas A e E

# Cinética de segunda ordem

## caso geral



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Seja  $x$  um variável de reação:

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[B] = [B]_0 - x \quad -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{dx}{dt}$$

Substituindo:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int k dt$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int k dt$$

Para integrar usamos a integral tabelada:

$$\int \frac{dx}{u.v} = \frac{1}{K} \ln\left(\frac{v}{u}\right)$$

com  $u = a + bx$ ;  $v = c + dx$ ;  $K = ad - bc$   
 $a = [A]_0$ ;  $b = -1$ ;  $c = [B]_0$ ;  $d = -1$   
 teremos  $K = [B]_0 - [A]_0$ , o que nos leva a

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln\left(\frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x}\right) = kt + C$$

Após aplicar a condição de contorno  $t = 0$ ,  $x = 0$ , temos

$$\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = ([B]_0 - [A]_0)kt + \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)$$

novamente, é a equação de uma reta:  $y = ax + b$

$a =$  coeficiente angular  $= ([B]_0 - [A]_0)k$

$b =$  coeficiente linear  $= \ln([B]_0 / [A]_0)$

\*curvas cineticas.123 (folha F)

# Autocatálise quadrática



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][Z]$$

Seja  $x$  um variável de reação:

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[Z] = [Z]_0 + x$$

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

Substituindo:

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x)([Z]_0 + x)$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([Z]_0 + x)} = k dt$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)([Z]_0 + x)} = \int k dt$$

Para integrar usamos novamente a integral tabelada:

$$\int \frac{dx}{u.v} = \frac{1}{K} \ln\left(\frac{v}{u}\right)$$

Pela integral tabelada:

$$\int \frac{dx}{u.v} = \frac{1}{K} \ln\left(\frac{v}{u}\right)$$

com  $u = a + bx$ ;  $v = c + dx$ ;  $K = ad - bc$   
 $a = [A]_0$ ;  $b = -1$ ;  $c = [Z]_0$ ;  $d = +1$   
teremos  $K = [A]_0 + [Z]_0$ , o que nos leva a

$$\frac{1}{[A]_0 + [Z]_0} \ln\left(\frac{[Z]_0 + x}{[A]_0 - x}\right) = kt + C$$

Após aplicar a condição de contorno  $t = 0$ ,  $x = 0$ , temos

$$\ln\left(\frac{[Z]}{[A]}\right) = ([A]_0 + [Z]_0)kt + \ln\left(\frac{[Z]_0}{[A]_0}\right)$$

que novamente, é a equação de uma reta:

$$y = ax + b$$

$a =$  coeficiente angular  $= ([A]_0 + [Z]_0)k$

$b =$  coeficiente linear  $= \ln([Z]_0 / [A]_0)$

\*curvas cineticas.123 (folha G)



Mas há uma novidade: como  $[Z]$  varia com o tempo?

Como  $[A]_0 + [Z]_0 = [A] + [Z]$

temos  $[A] = [A]_0 + [Z]_0 - [Z]$

$$\ln\left(\frac{[Z]}{[A]}\right) = ([A]_0 + [Z]_0)kt + \ln\left(\frac{[Z]_0}{[A]_0}\right)$$

temos

$$\ln\left(\frac{[Z]}{[A]_0 + [Z]_0 - [Z]}\right) = ([A]_0 + [Z]_0)kt + \ln\left(\frac{[Z]_0}{[A]_0}\right)$$

Usando ambos os lados como expoente de “e”, teremos

$$\frac{[Z]}{[A]_0 + [Z]_0 - [Z]} = e^{([A]_0 + [Z]_0)kt} + \frac{[Z]_0}{[A]_0}$$

Invertendo a equação e após algumas manipulações

$$[Z] = \frac{[A]_0 + [Z]_0}{1 + \frac{[A]_0}{[Z]_0} e^{-([A]_0 + [Z]_0)kt}}$$

que se apresenta como uma curva sigmóide

$$[Z] = \frac{[A]_0 + [Z]_0}{1 + \frac{[A]_0}{[Z]_0} e^{-( [A]_0 + [Z]_0 ) kt}}$$

Derivando-se  $[Z]$  em relação ao tempo, teremos uma expressão para a velocidade da reação:

$$v = \frac{\frac{[A]_0}{[Z]_0} ([A]_0 + [Z]_0)^2 k e^{-( [A]_0 + [Z]_0 ) kt}}{\left( 1 + \frac{[A]_0}{[Z]_0} e^{-( [A]_0 + [Z]_0 ) kt} \right)^2}$$

# Autocatálise cúbica



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2$$

-Não se consegue resolver analiticamente, devendo-se empregar a **integração numérica**:

-Todo mecanismo de reações químicas, pode ser descrito por um conjunto de equações diferenciais.

-Para o caso acima temos:



Seja  $V_1 = k[A][B]^2$

$$\frac{d[A]}{dt} = -V_1$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -2V_1 + 3V_1 = V_1$$

Fazendo a integração numérica com os parâmetros:

$$[A]_0 = 0,1$$

$$T_{end} = 200$$

$$[B]_0 = 1 \times 10^{-3}$$

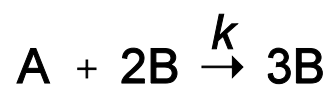
$$y_{max} = 0,15$$

$$k = 100$$

$$y_{min} = 0$$

cubica\_0.pas

## Efeito da variação da constante de vel.:



Experimento 1:

$$[A]_0 = 0,1$$

$$[B]_0 = 1 \times 10^{-3}$$

$$k = 100$$

$$T_{\text{end}} = 200$$

$$y_{\text{max}} = 0,15$$

$$y_{\text{min}} = 0$$

Experimento 2:

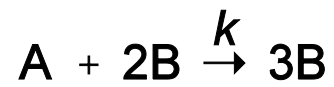
$$k = 150$$

Experimento 3:

$$k = 70$$

cubica\_0.pas

## Variando a concentração do autocatalisador:



Experimento 1:

$$[A]_0 = 0,1$$

$$[B]_0 = 4 \times 10^{-4}$$

$$k = 100$$

$$T_{\text{end}} = 500$$

$$y_{\text{max}} = 0,15$$

$$y_{\text{min}} = 0$$

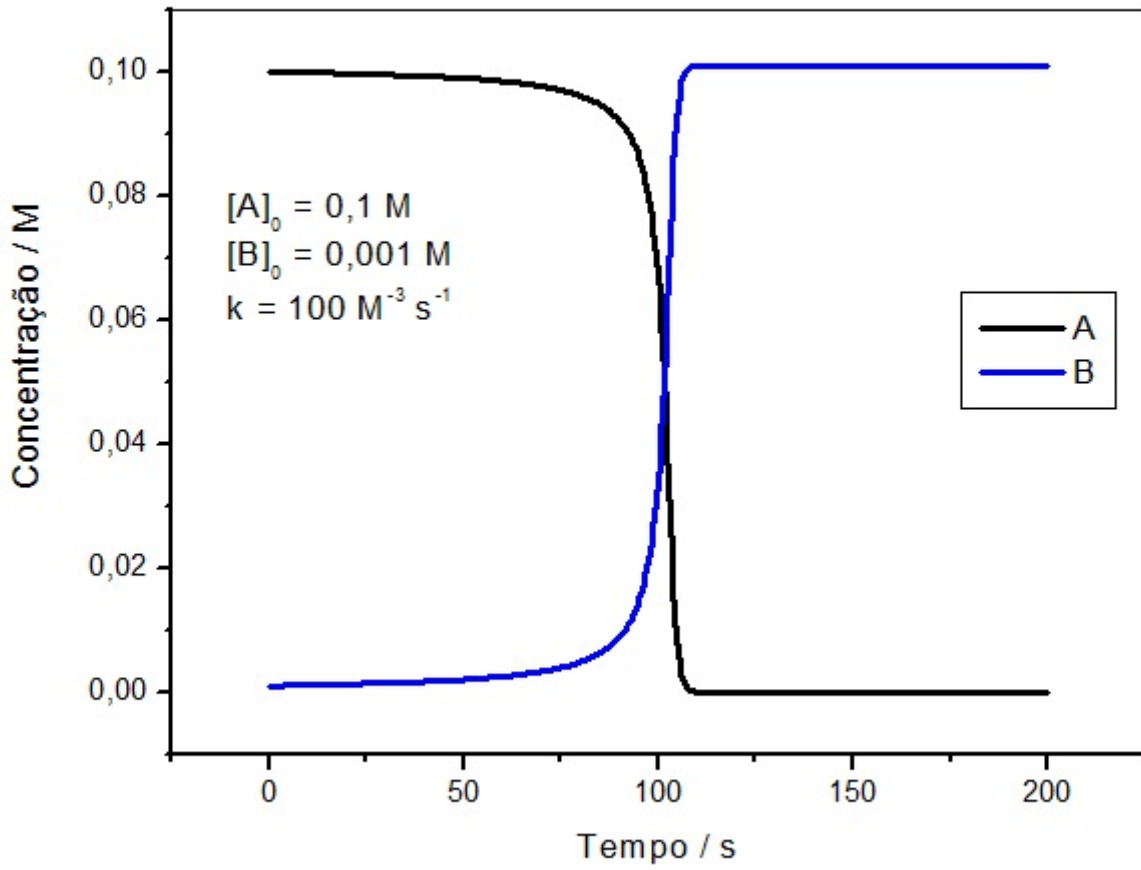
Experimento 2:

$$[B]_0 = 2,5 \times 10^{-4}$$

Experimento 3:

$$[B]_0 = 8 \times 10^{-4}$$

cubica\_0.pas

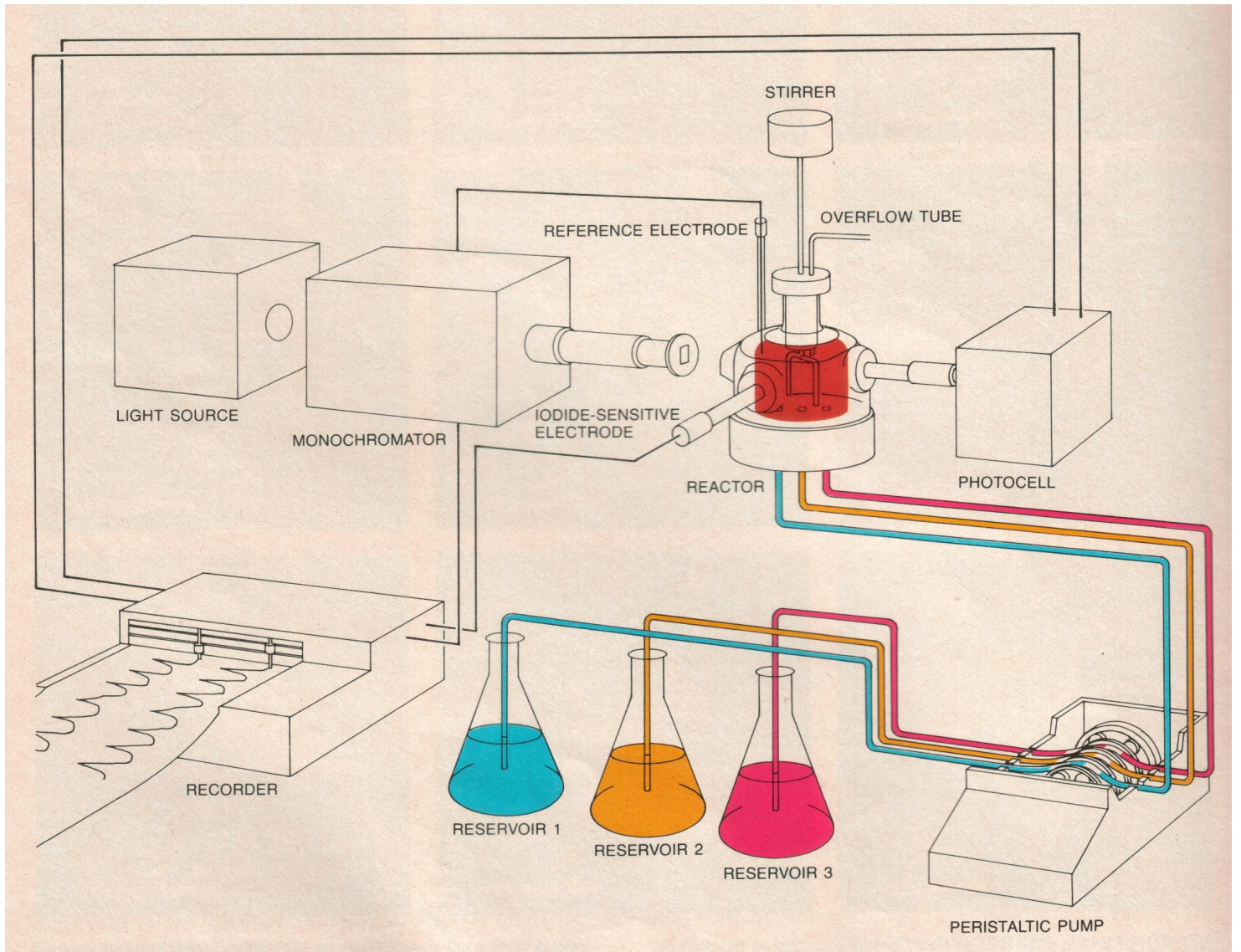


# Sistemas em fluxo

Surgem novas possibilidades de comportamentos dinâmicos.

A vazão do reator passa a ser mais uma variável do sistema.

$$\text{Razão de fluxo} = k_0 = \frac{\text{Vazão}}{V_{\text{reator}}} = \frac{\text{m}^3/\text{s}}{\text{m}^3} = \text{s}^{-1}$$





## Autocatálise cúbica em fluxo

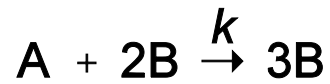


Seja  $V_1 = k[A][B]^2$

$$\frac{d[A]}{dt} = -V_1 + k_0[A]_0 - k_0[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = V_1 + k_0[B]_0 - k_0[B]$$

onde  $k_0$  é a razão de fluxo



$$V_1 = k[A][B]^2$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -V_1 + k_0[A]_0 - k_0[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = V_1 + k_0[B]_0 - k_0[B]$$

Fazendo a integração numérica com os parâmetros:

$$[A]_0 = 0,11 \quad T_{end} = 1000 \times 45$$

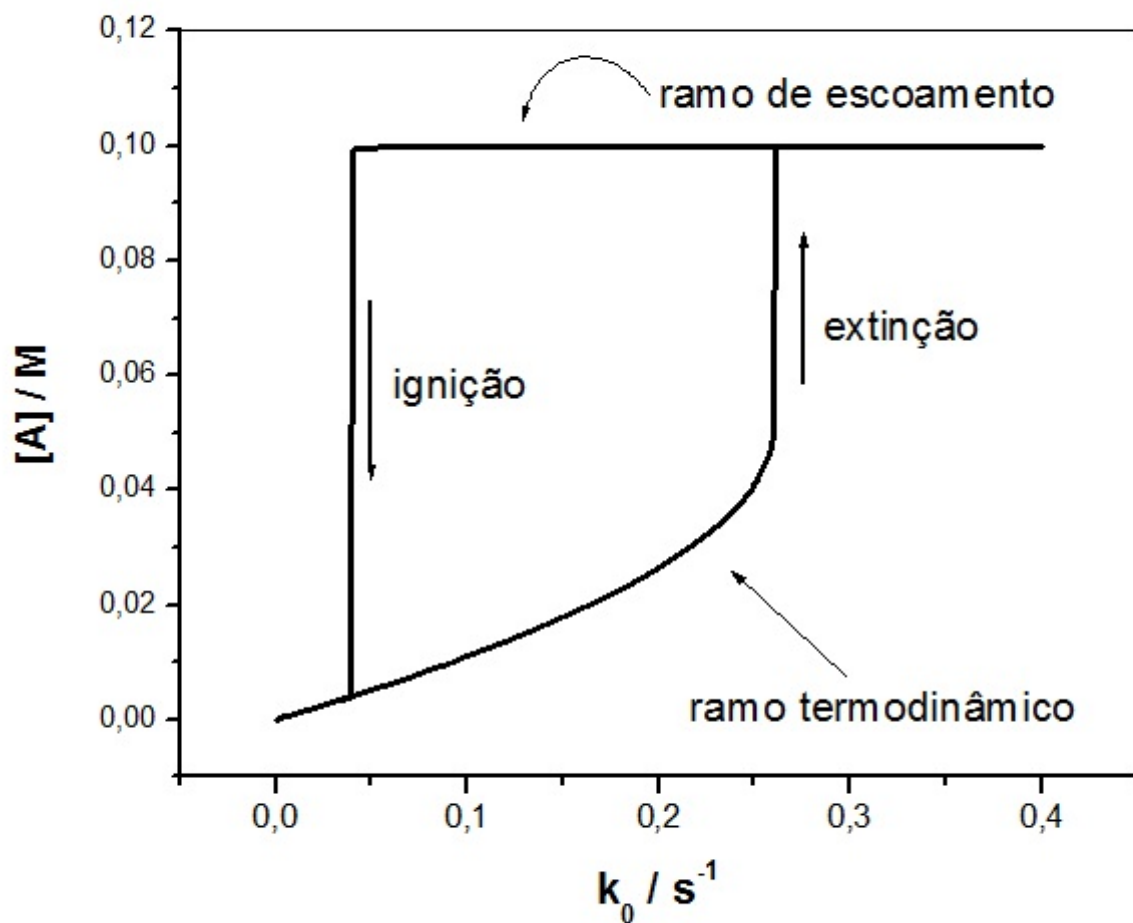
$$[B]_0 = 1 \times 10^{-3} \quad y_{max} = 0,15$$

$$k = 100 \quad y_{min} = 0$$

$$k_0 = 0,035 + n(0,0078) \text{ s}^{-1}$$

cubica\_4.pas - experimentar ida e volta

# BIESTABILIDADE NA AUTOCATÁLISE CÚBICA: $A + 2B \rightarrow 3B$



# Estabilidade dos estados estacionários na autocatálise cúbica em fluxo



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2$$

Estequiometria:  $A \rightarrow B$

$$[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B] \qquad [B] = [A]_0 + [B]_0 - [A]$$

Substituindo temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2$$

Em fluxo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 + k_0[A]_0 - k_0[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 + k_0([A]_0 - [A])$$

reação química

fluxo

Num estado estacionário  $d[A]/dt = 0$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 + k_0([A]_0 - [A])$$

$$-k[A]_{ee}([A]_0 + [B]_0 - [A]_{ee})^2 + k_0([A]_0 - [A]_{ee}) = 0$$

reação química                      fluxo

É uma equação de terceiro grau em  $[A]_{ee}$

Há 2 possibilidades:

- 1 raiz real e 2 imaginárias (um único estado estacionário)
- 3 raízes reais (multiestabilidade)

## Analisando a equação no estado estacionário

Simplificando a notação:  $[A]_{ee} = [A]$

$$- k[A] ([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 + k_0([A]_0 - [A]) = 0$$

reação química                      fluxo

O termo em fluxo é a eq. de uma reta

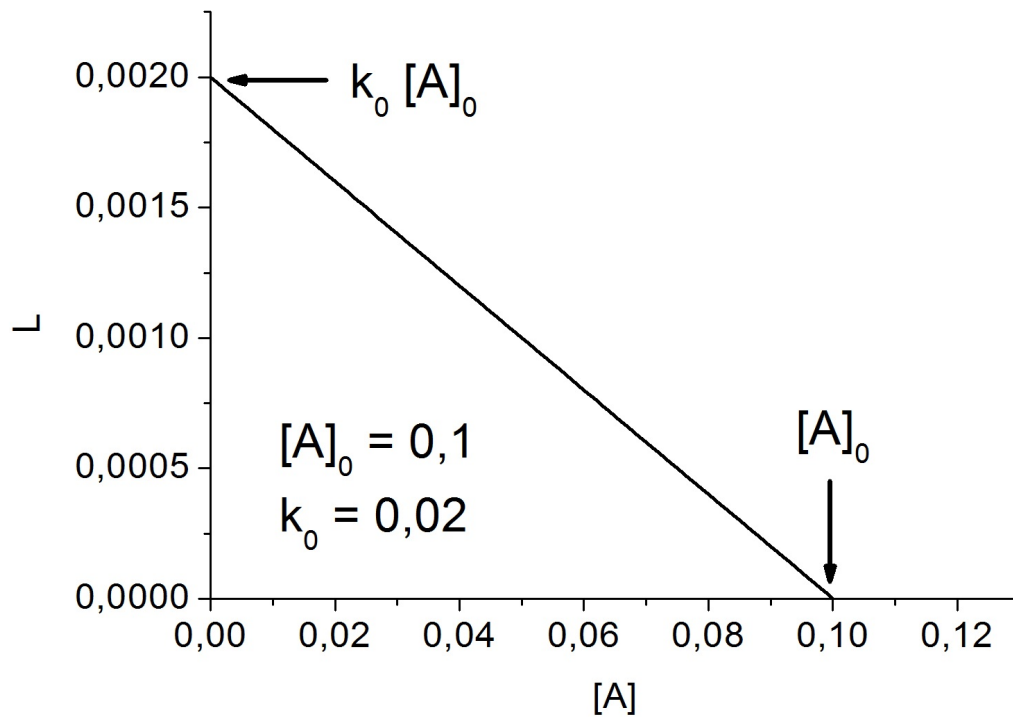
$$L = k_0 ([A]_0 - [A])$$

$$L = -k_0 [A] + k_0 [A]_0$$

$$y = ax + b$$

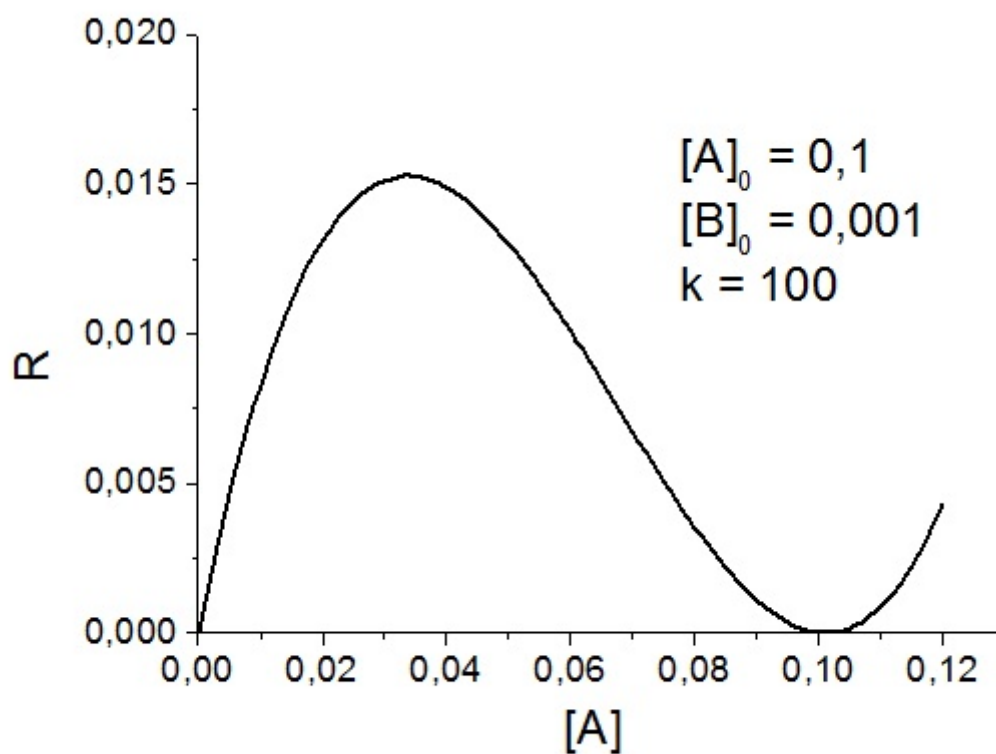
$$L = -k_0 [A] + k_0 [A]_0$$

$$y = ax + b$$



A parte relativa à reação química é um polinômio do terceiro grau:

$$R = k[A] ([A]_0 + [B]_0 - [A])^2$$

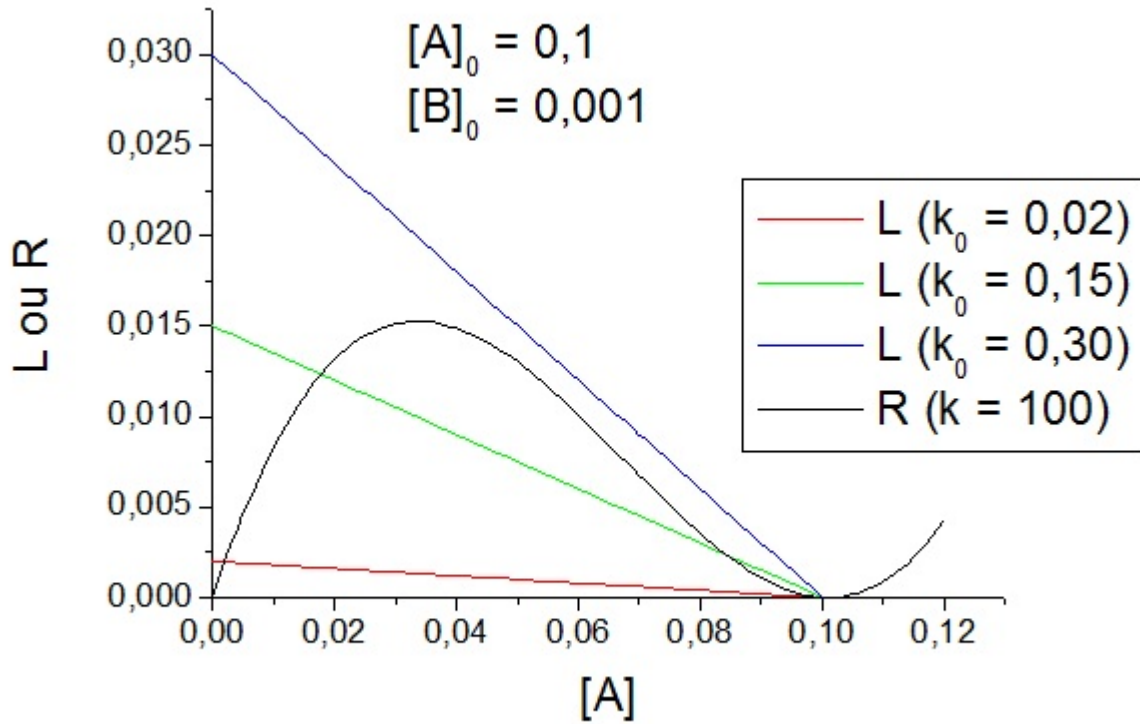




Os possíveis valores de  $[A]_{ee}$  são os pontos de intersecção da reta **L** com a curva **R**.

$$k[A] ([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 = k_0([A]_0 - [A])$$

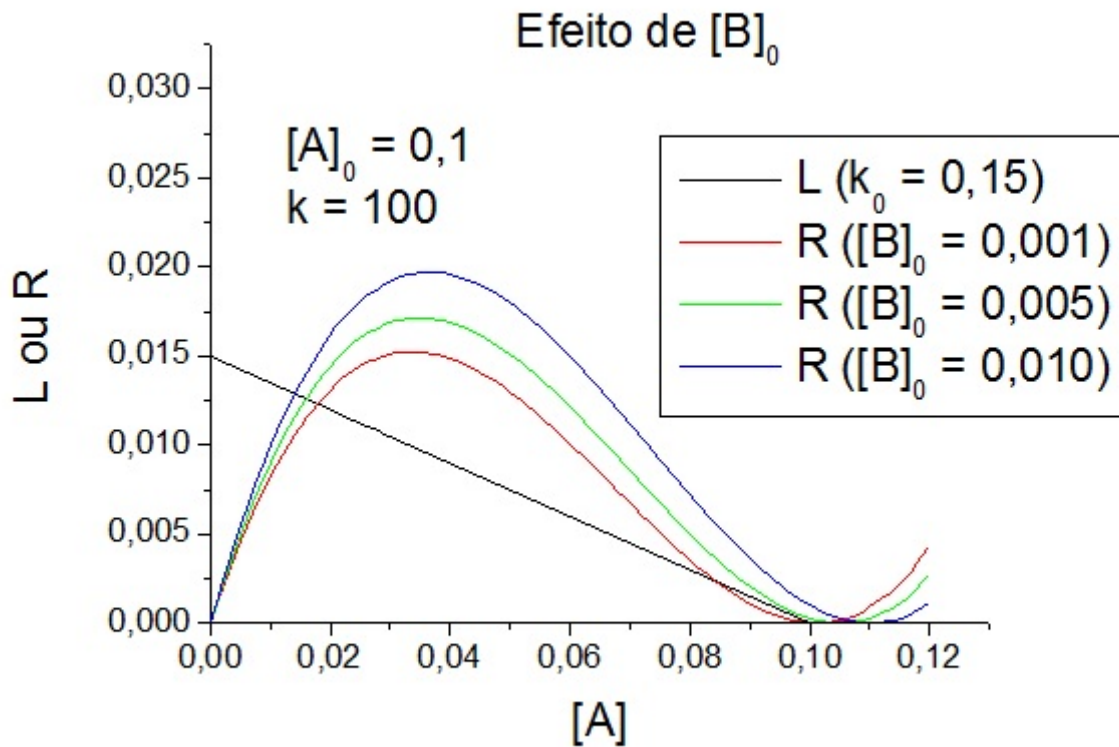
reação química (R)      fluxo (L)



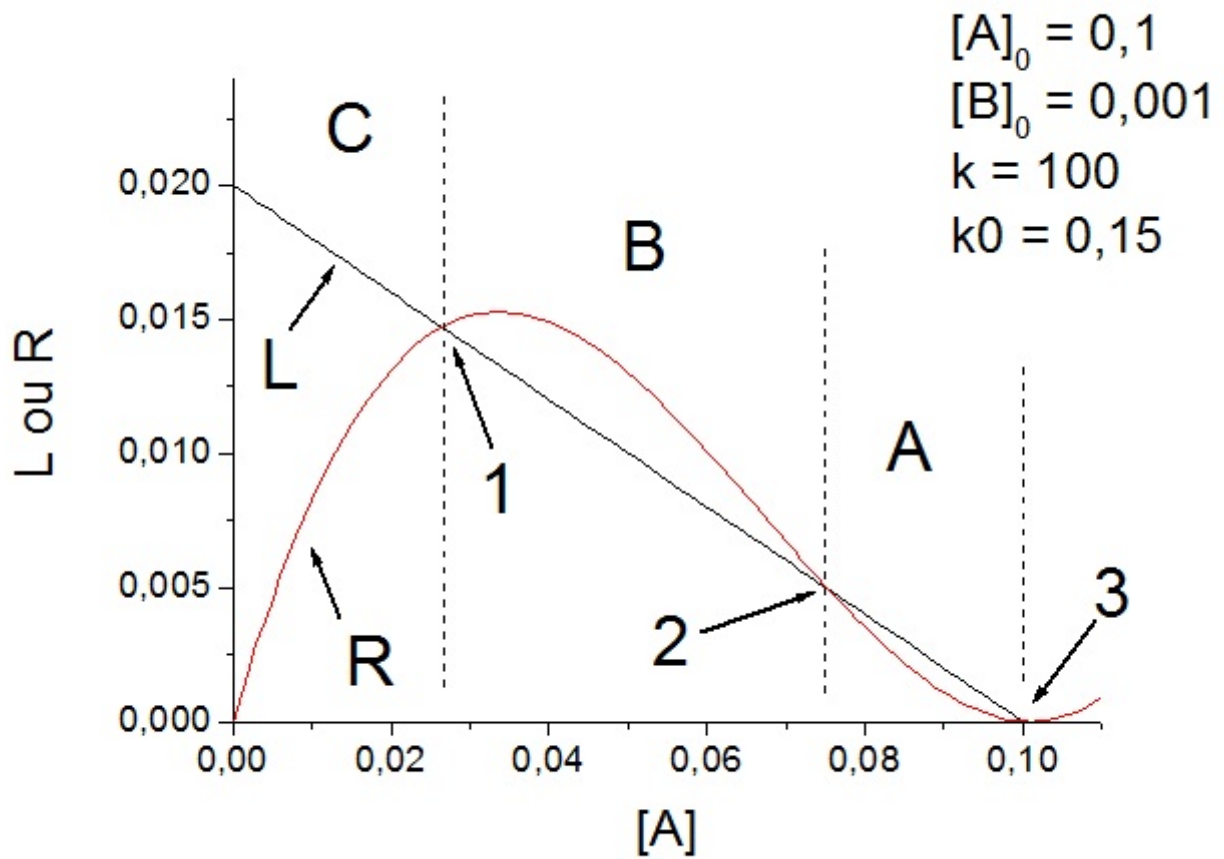
Valores de  $[A]_{ee}$  (intersecção de **L** com **R**),  
em função de  $[B]_0$

$$k[A] ([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 = k_0([A]_0 - [A])$$

reação química (R)      fluxo (L)



# Análise da estabilidade dos estados estacionários

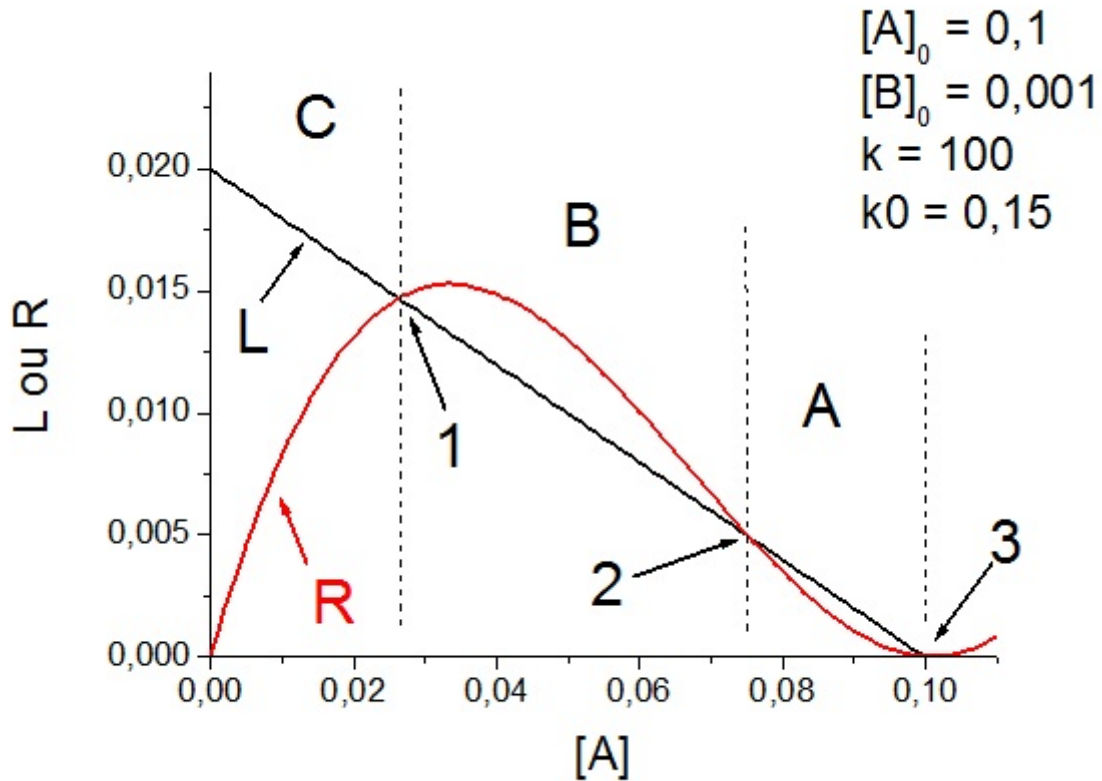


### Região C ( $L > R$ )

$L = k_0[A]_0 - k_0[A] =$  quantidade que entra - a que sai

$R = k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 =$  parte que reage

Como entra mais  $[A]$  do que reage,  $[A]$  cresce até atingir o ponto 1

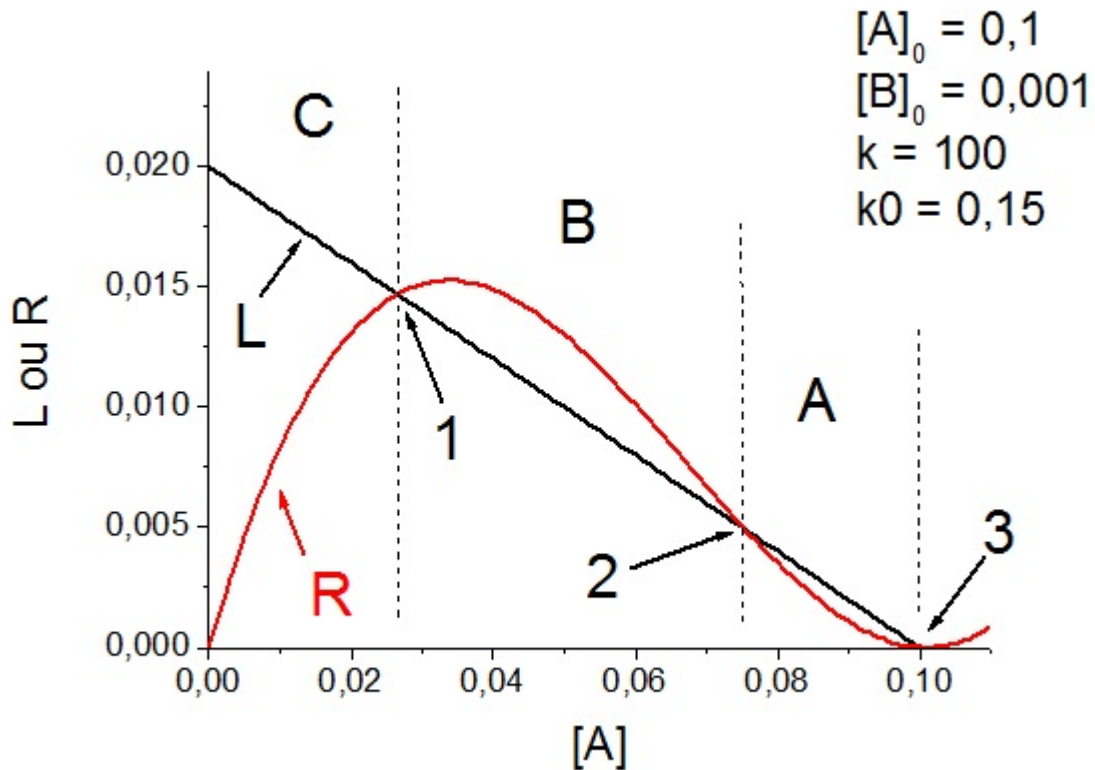


## Região B ( $L < R$ )

$L = k_0[A]_0 - k[A] =$  quantidade que entra - a que sai

$R = k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 =$  parte que reage

Como reage mais  $[A]$  do que entra,  $[A]$  diminui até atingir o ponto 1 (**estado estacionário estável** ou ponto de atração).

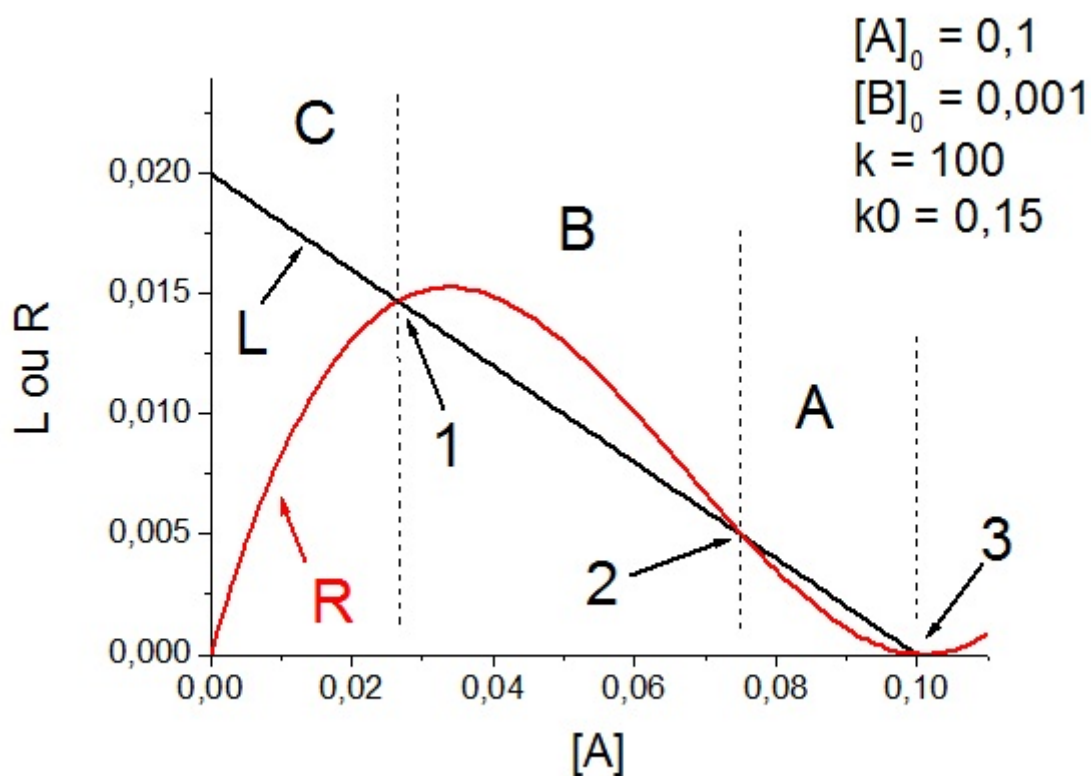


### Região A ( $L > R$ )

$L = k_0[A]_0 - k_0[A] =$  quantidade que entra - a que sai

$R = k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 =$  parte que reage

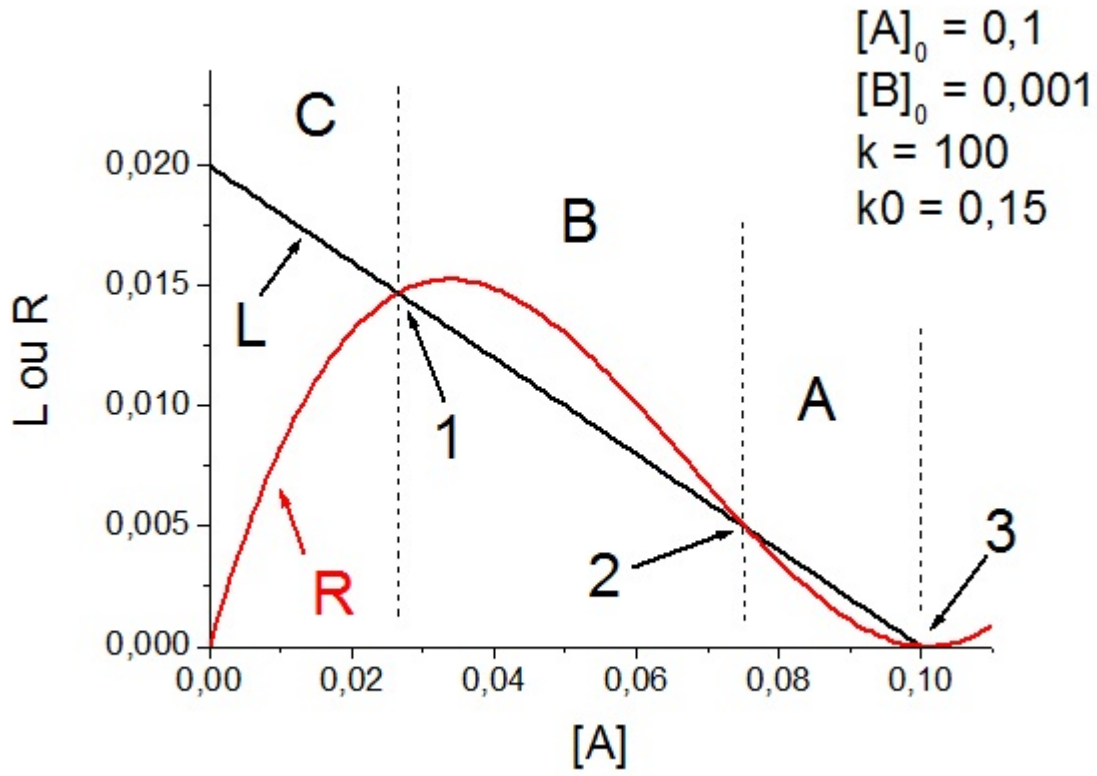
Como entra mais [A] do que reage, [A] cresce até atingir o ponto 3 (**estado estacionário estável**).



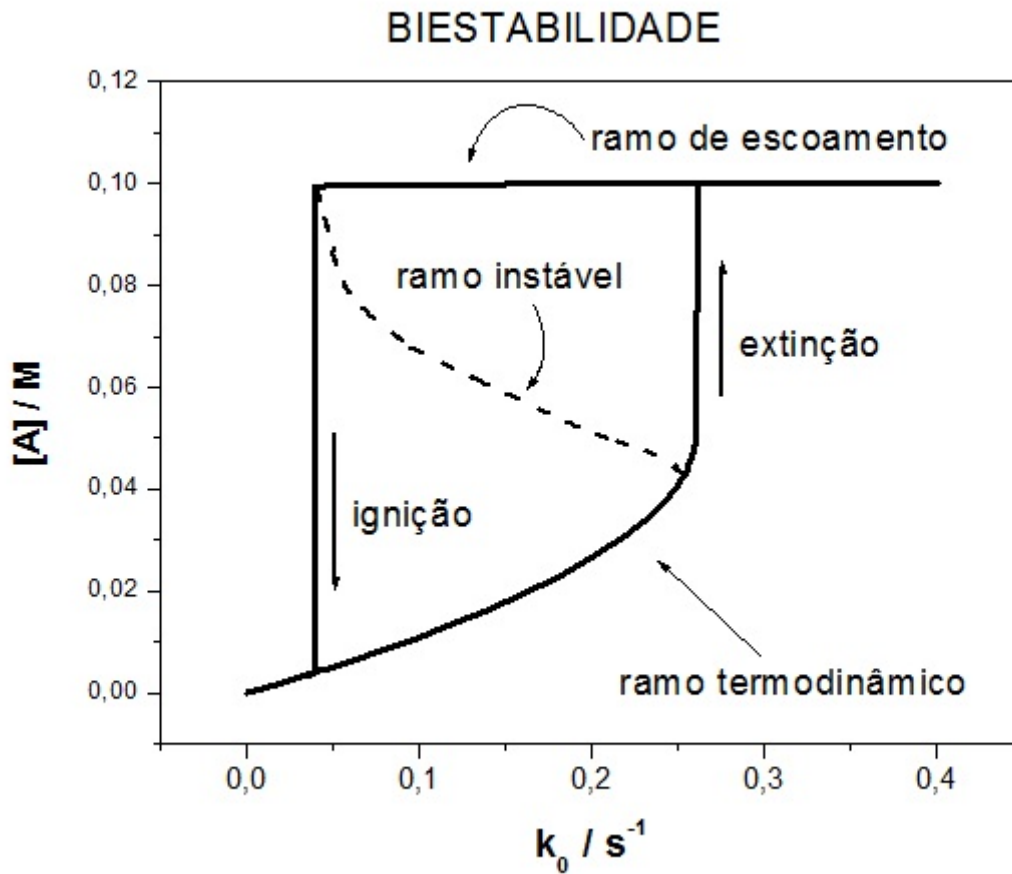
O ponto 2 é um **estado estacionário instável**

$L = k_0[A]_0 - k_0[A] =$  quantidade que entra - a que sai

$R = k[A]([A]_0 + [B]_0 - [A])^2 =$  parte que reage

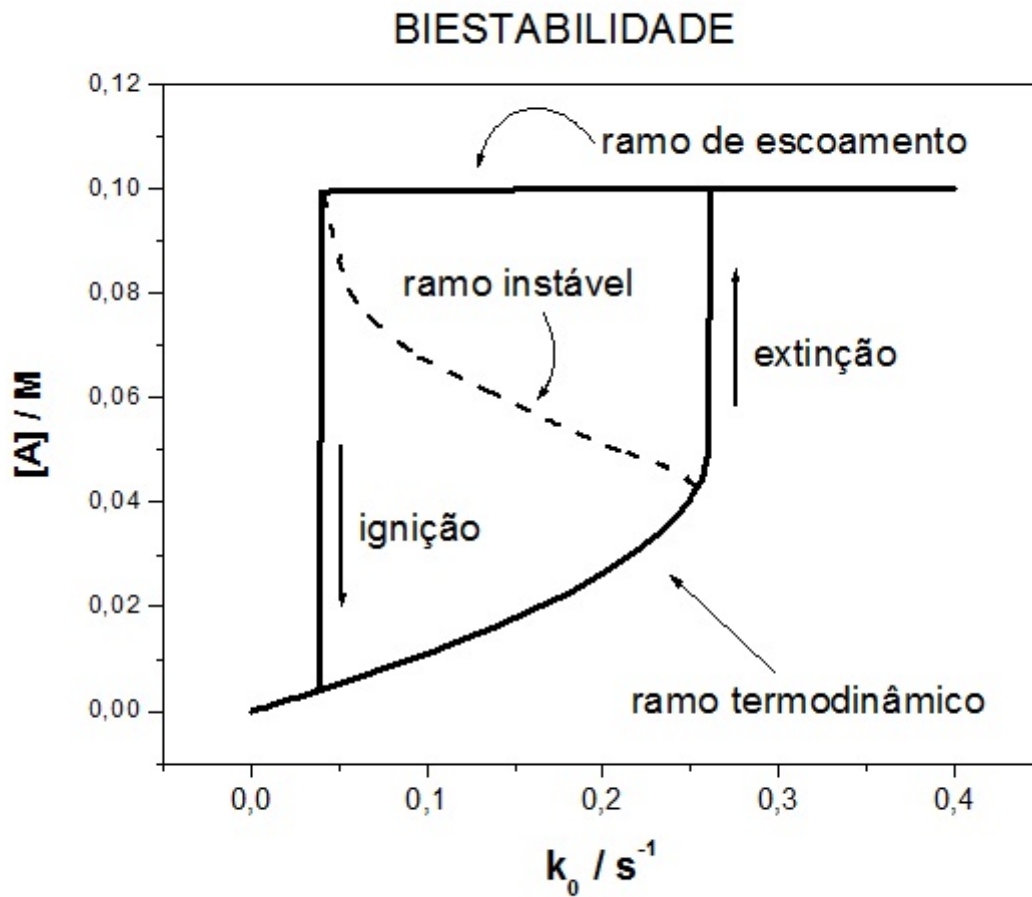


Usando  $k_0$  como parâmetro (velocidade da bomba):  
no **ramo de escoamento** não há tempo para acumular o autocatalisador B, com isto A não é consumido (ponto 3).

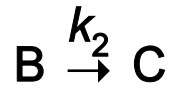
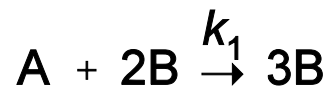




Usando  $k_0$  como parâmetro (velocidade da bomba):  
no **ramo termodinâmico** a reação autocatalisada está  
ocorrendo, consumindo A (ponto 1 de atração).



Acrescentemos mais uma reação ao nosso modelo autocatalítico cúbico, em fluxo



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B]$$

Comportamento para as condições:

$$[A]_0 = 0,3$$

$$k_0 = 0,1$$

$$[A]_{\text{interno}} = 0,24$$

$$[B]_0 = 0,05$$

$$T_{\text{end}} = 200$$

$$[B]_{\text{interno}} = 0,0045$$

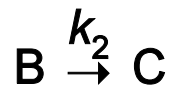
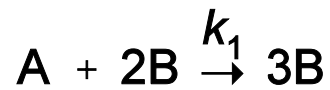
$$k_1 = 1000$$

$$k_2 = 2$$

(osci\_cub.pas)

# Análise da estabilidade

Quais as condições para que um sistema oscile?



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] = f$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B] = g$$

O que ocorre com as perturbações de concentração?

$$[A] = [A]_{ee} + \Delta[A]$$

$$[B] = [B]_{ee} + \Delta[B]$$

$\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  são perturbações externas sobre as concentrações do estado estacionário

Há duas possibilidades:

1- Após serem perturbadas,  $[A]$  e  $[B]$  retornam às concentrações do estado estacionário,  $[A]_{ee}$  e  $[B]_{ee}$ .

Este retorno pode ser rápido ou através de um caminho mais longo e demorado.

Segunda possibilidade:

2- Após serem perturbadas,  $[A]$  e  $[B]$  não retornam aos valores  $[A]_{ee}$  e  $[B]_{ee}$ .

Podem cair em outro estado estacionário ou ficarem percorrendo uma trajetória fechada bem definida (oscilações).

A questão é se  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  crescem ou diminuem após a perturbação.

$$f = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A]$$

$$g = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B]$$

Como **f** e **g** são funções de [A] e [B]: **f**([A], [B]), **g**([A], [B])

$$\frac{d(\Delta[A])}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial [A]} \right)_{ee} \Delta[A] + \left( \frac{\partial f}{\partial [B]} \right)_{ee} \Delta[B]$$

$$\frac{d(\Delta[B])}{dt} = \left( \frac{\partial g}{\partial [A]} \right)_{ee} \Delta[A] + \left( \frac{\partial g}{\partial [B]} \right)_{ee} \Delta[B]$$

Para este sistema de eqs. diferenciais lineares ordinárias:

$$\Delta[A] = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}$$

$$\Delta[B] = C_3 e^{\lambda_1 t} + C_4 e^{\lambda_2 t}$$

$\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os autovalores da matriz jacobiana

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial [A]} & \frac{\partial f}{\partial [B]} \\ \frac{\partial g}{\partial [A]} & \frac{\partial g}{\partial [B]} \end{pmatrix}_{ee}$$

levando a  $\lambda^2 - \text{tr}(J)\lambda + \det(J) = 0$

Uma eq. do segundo grau tem duas raízes  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

$\lambda_1$  e  $\lambda_2$  podem ser raízes reais (positivas ou negativas) ou raízes complexas ( $z = a + bi$ ;  $i^2 = -1$ )

O que importa é a natureza de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$

$$\lambda^2 - \chi \lambda + D = 0$$

$$\lambda = \frac{\chi \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\Delta = \chi^2 - 4D$$

$\chi$	$D$	$\Delta$	$\text{Re}(\lambda_1)$	$\text{Im}(\lambda_1)$	$\text{Re}(\lambda_2)$	$\text{Im}(\lambda_2)$	
<0	>0	>0	<0	0	<0	0	poço
>0	>0	>0	>0	0	>0	0	fonte
<0	>0	<0	<0	$\neq 0$	<0	$\neq 0$	espiral estável
>0	>0	<0	>0	$\neq 0$	>0	$\neq 0$	espiral instável
	0		0 0	0 0	>0 <0	0 0	bif. ponto de sela-nó
	<0		>0 <0	0	<0 >0	0	ponto de sela
0	>0	<0	0	$\neq 0$	0	$\neq 0$	bif. Hopf

## Analisando os comportamentos temporais

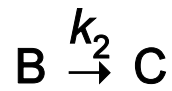
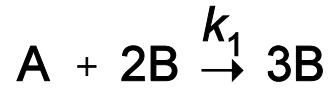
Para o caso do “poço”,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são números reais negativos. Dessa forma, a medida que o tempo passa (t fica cada vez maior) o valor das exponenciais tende a zero, bem como as perturbações  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$ .

$$\Delta[A] = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}$$

$$\Delta[B] = C_3 e^{\lambda_1 t} + C_4 e^{\lambda_2 t}$$



## Análise numérica do sistema químico



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] = f$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B] = g$$

As derivadas parciais de “f” e “g” para construir a matriz jacobiana serão:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] = f$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B] = g$$

$$\frac{\partial f}{\partial [A]} = -k_1[B]^2 - k_0 \qquad \frac{\partial f}{\partial [B]} = -2k_1[A][B]$$

$$\frac{\partial g}{\partial [A]} = k_1[B]^2 \qquad \frac{\partial g}{\partial [B]} = 2k_1[A][B] - k_2 - k_0$$

Dessa forma o traço,  $\chi$ , e o determinante, D, da matriz jacobiana serão:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial [\text{A}]} & \frac{\partial f}{\partial [\text{B}]} \\ \frac{\partial g}{\partial [\text{A}]} & \frac{\partial g}{\partial [\text{B}]} \end{pmatrix}_{ee}$$

$$\chi = k_1[\text{B}](2[\text{A}] - [\text{B}]) - k_2 - 2k_0$$

$$D = k_1k_2[\text{B}]^2 + k_1k_0[\text{B}]( [\text{B}] - 2[\text{A}] ) + k_0(k_2 + k_0)$$

Para as condições já empregadas anteriormente:

$$[A]_0 = 0,3 \quad [B]_0 = 0,05 \quad k_1 = 1000 \quad k_2 = 2$$

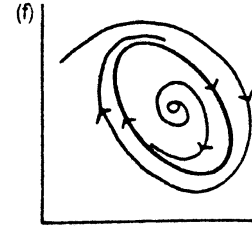
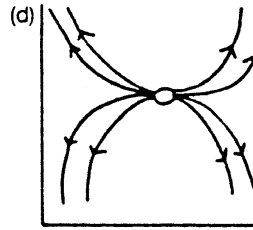
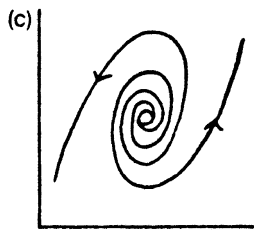
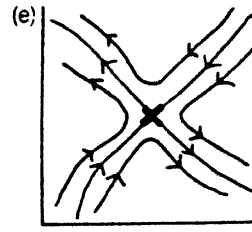
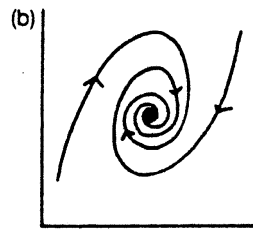
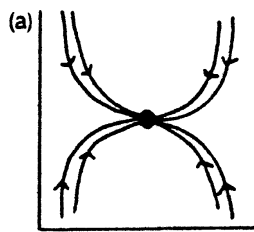
podemos variar  $k_0$  e observar o que acontece com o traço, o determinante, o  $\Delta$  e as raízes da equação.

$$\lambda^2 - \chi \lambda + D = 0$$

$k_0$	0,01	0,05	0,085	0,087	0,088	0,0888	0,0889
$[A]_{ee}$	0,298	0,286	0,255	0,250	0,248	0,245	0,245
$[B]_{ee}/10^{-3}$	0,259	1,56	3,87	4,16	4,32	4,46	4,48
$\chi$	-1,87	-1,21	-0,210	-0,111	-0,057	-0,0119	-0,0061
$D$	0,0187	0,0629	0,0406	0,0366	0,0346	0,0329	0,0327
$\Delta$	3,41	1,21	-0,118	-0,134	-0,135	-0,132	-0,131

Pelos programas “Estabi.pas” e “Fonte\_poco.pas” pode-se observar o que ocorre para os valores de  $k_0$  iguais a 0,05; 0,085 e 0,0889.

Note a mudança de comportamento quando  $\Delta$  torna-se negativo ( $k_0 = 0,05 \rightarrow 0,085$ ), passando de “poço” para “espiral estável”.



(a) poço

(d) fonte

(b) espiral estável

(c) espiral instável

(e) ponto de sela

(f) ciclo limite; oscilações

Podemos ver também o que acontece com as raízes

$$\lambda_{1,2} = \frac{\chi \pm \sqrt{\chi^2 - 4D}}{2}$$

$k_0$	0,01	0,05	0,085	0,087	0,088	0,0888	0,0889
$\lambda_1$ parte real	-0,010	-0,054	-0,105	-0,0555	-0,0286	-0,0059	-0,0030
$\lambda_1$ parte imaginária			0,172	0,183	0,184	0,181	0,181
$\lambda_2$ parte real	-1,86	-1,15	-0,105	-0,0555	-0,0286	-0,0059	-0,0030
$\lambda_2$ parte imaginária			0,172	0,183	0,184	0,181	0,181

(ver também a planilha "jacobiana.123")

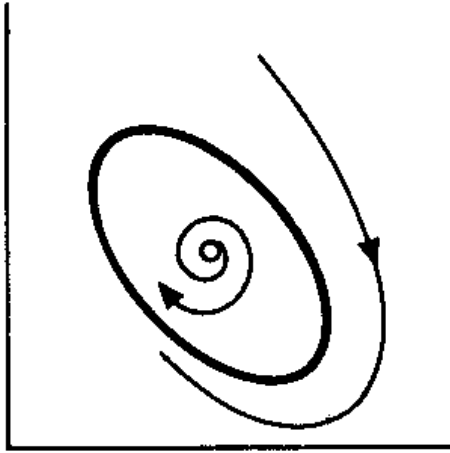
## Bifurcação de Hopf

É o ponto em que, pela variação de algum dos parâmetros do sistema, a parte real de pelo menos uma das raízes complexas  $\lambda_1$  ou  $\lambda_2$  cruza o zero, passando a ser positiva.

$$\lambda_1, \lambda_2 = a + bi$$

- A partir deste ponto o sistema deixa de ter um estado estacionário.
- O estado estacionário torna-se instável.
- Em seu lugar surge um ciclo limite

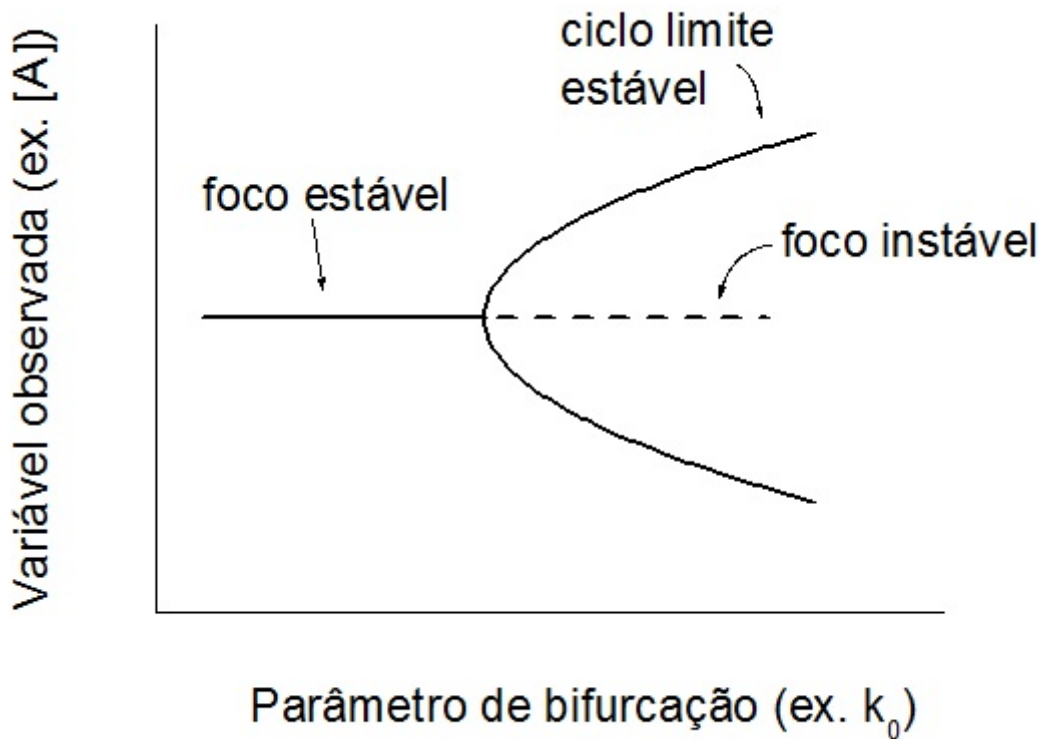
Ciclo limite = oscilações



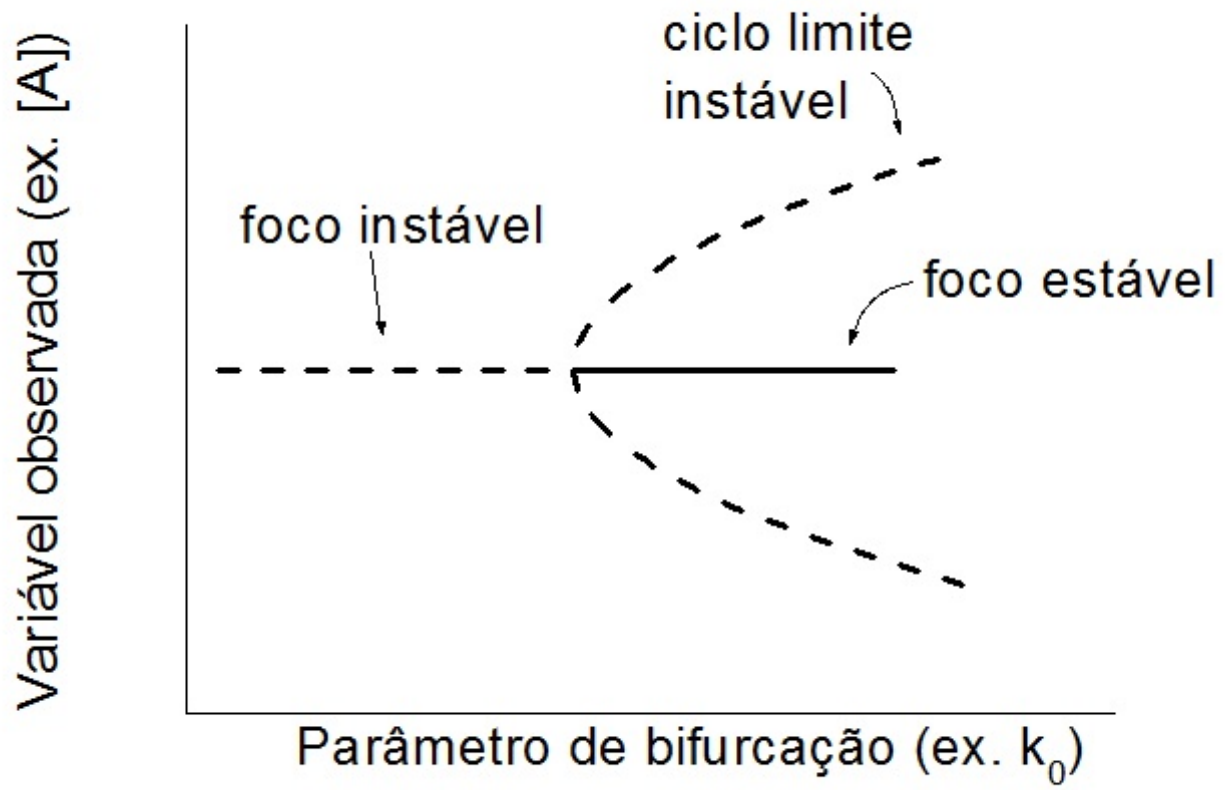


## Aparecimento e crescimento do ciclo limite na bifurcação de Hopf

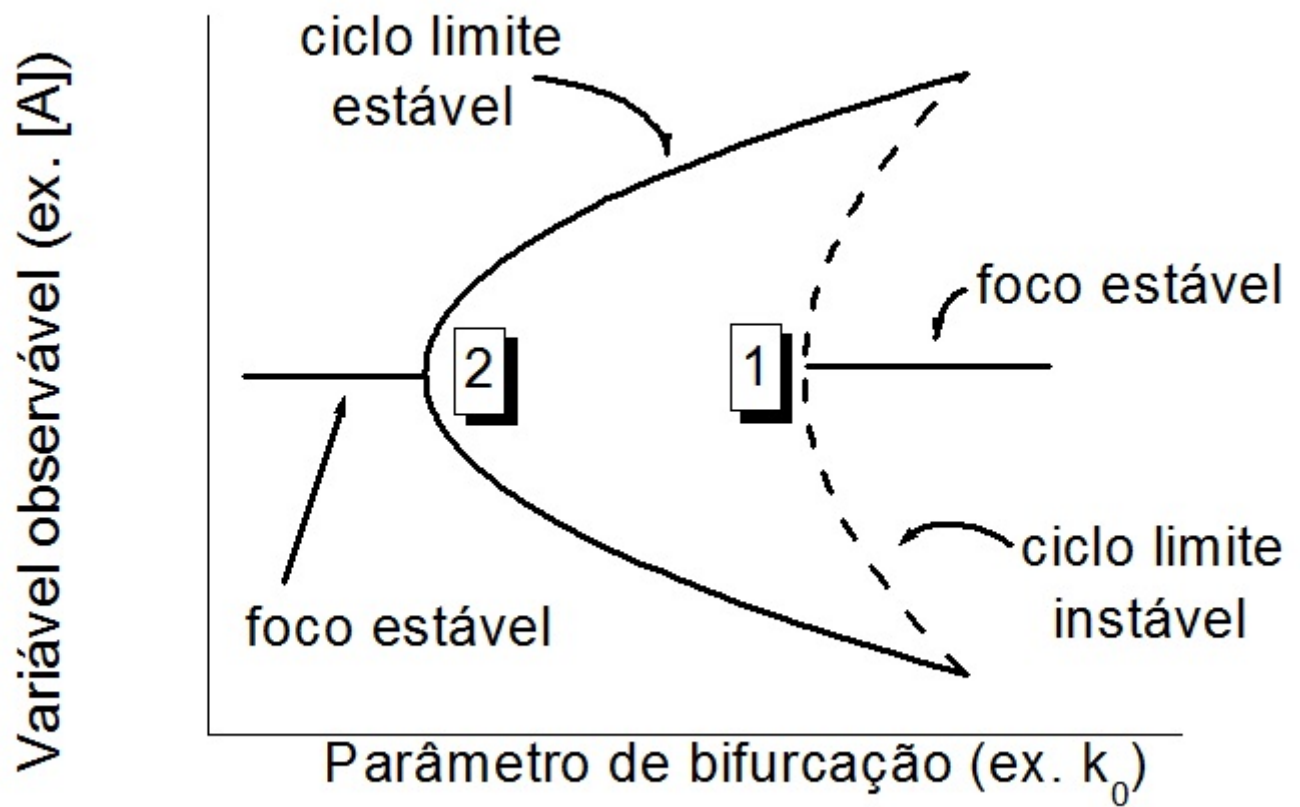
- No ponto da bifurcação de Hopf, o ciclo limite tem amplitude zero
- Ao nos afastarmos, com a parte real de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  cada vez mais positivas, o ciclo limite se expande



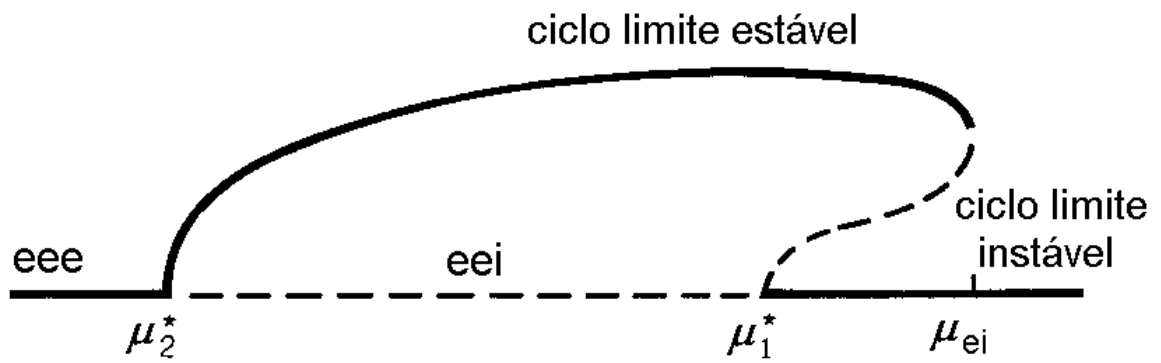
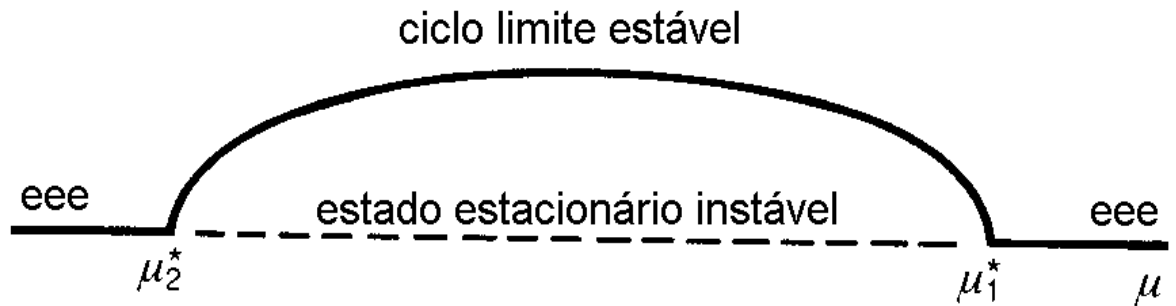
Podemos ter também um ciclo limite instável.



## Bifurcações de Hopf crítica(1) e supercrítica (2)



# Bifurcações de Hopf crítica e supercrítica



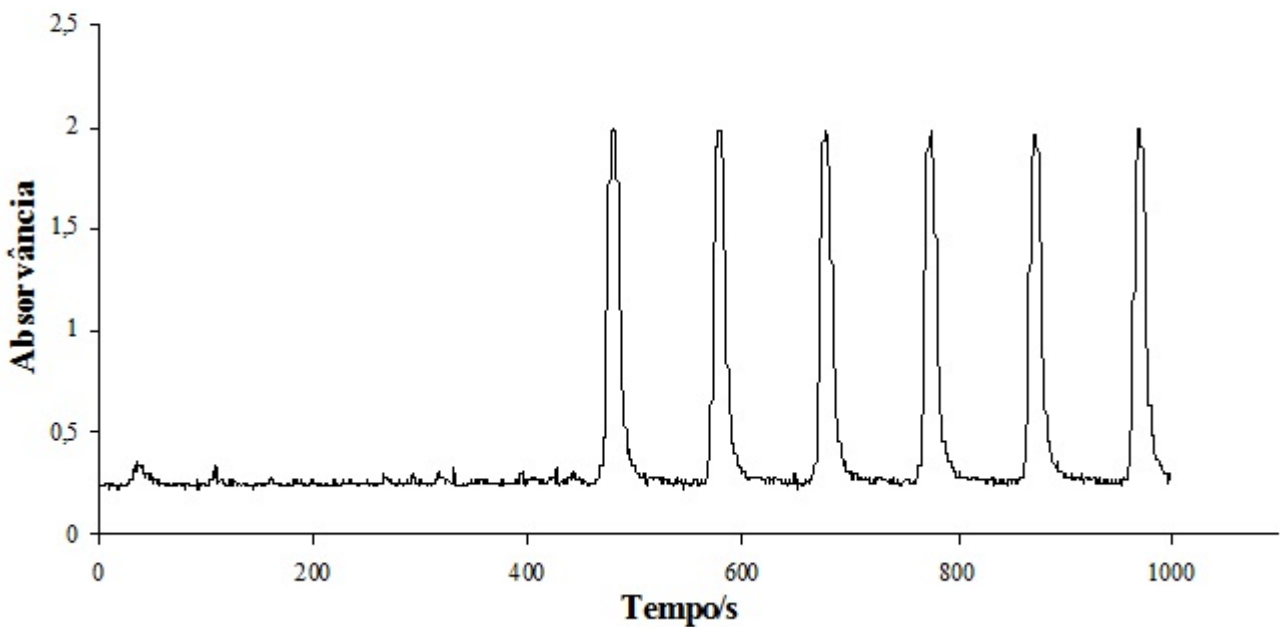
# Bifurcação de Hopf subcrítica

Sistema Bromato - Ce(IV) - Ácido Oxálico - Acetona - Ácido Sulfúrico, em fluxo.

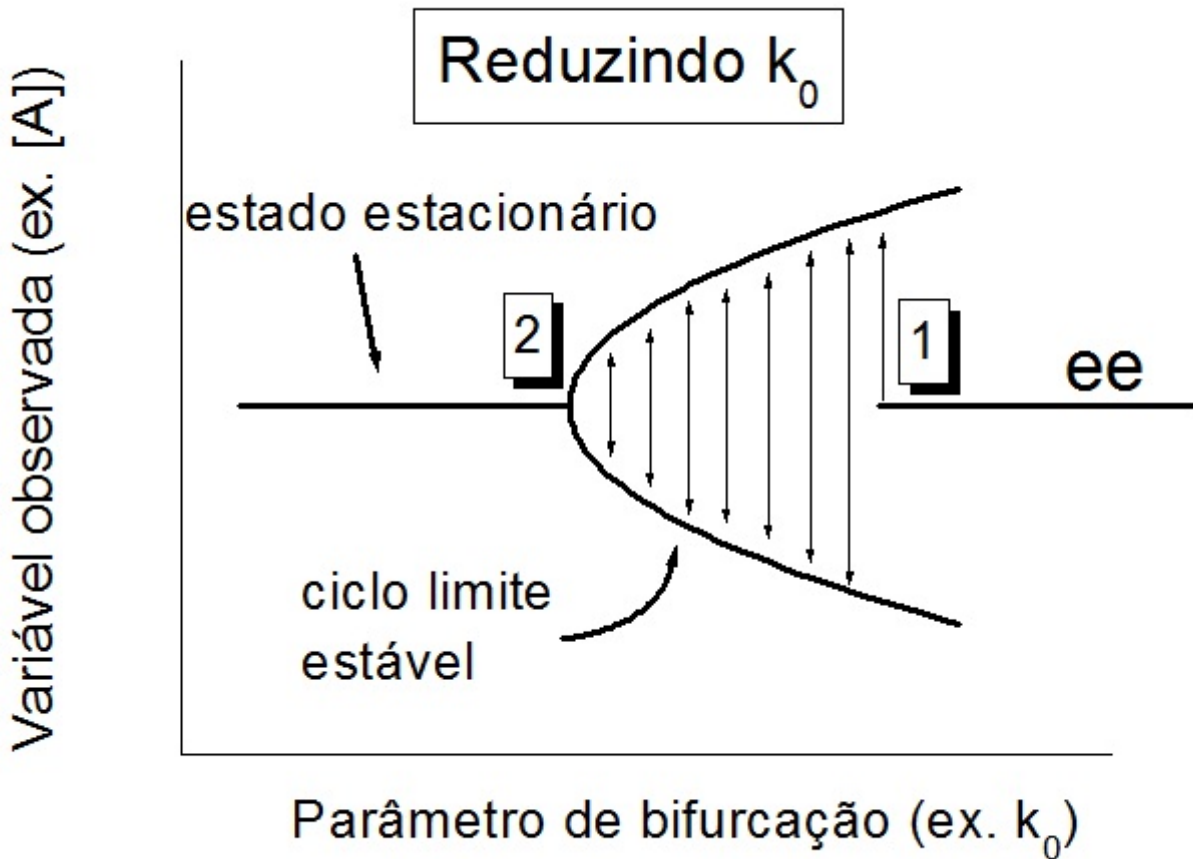
Após 2 h e 10 min de preparo da solução de  $\text{Ce}^{4+}$  e acetona.

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,01 \text{ M}$ ;  $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0,001 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,025 \text{ M}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ M}$ ;

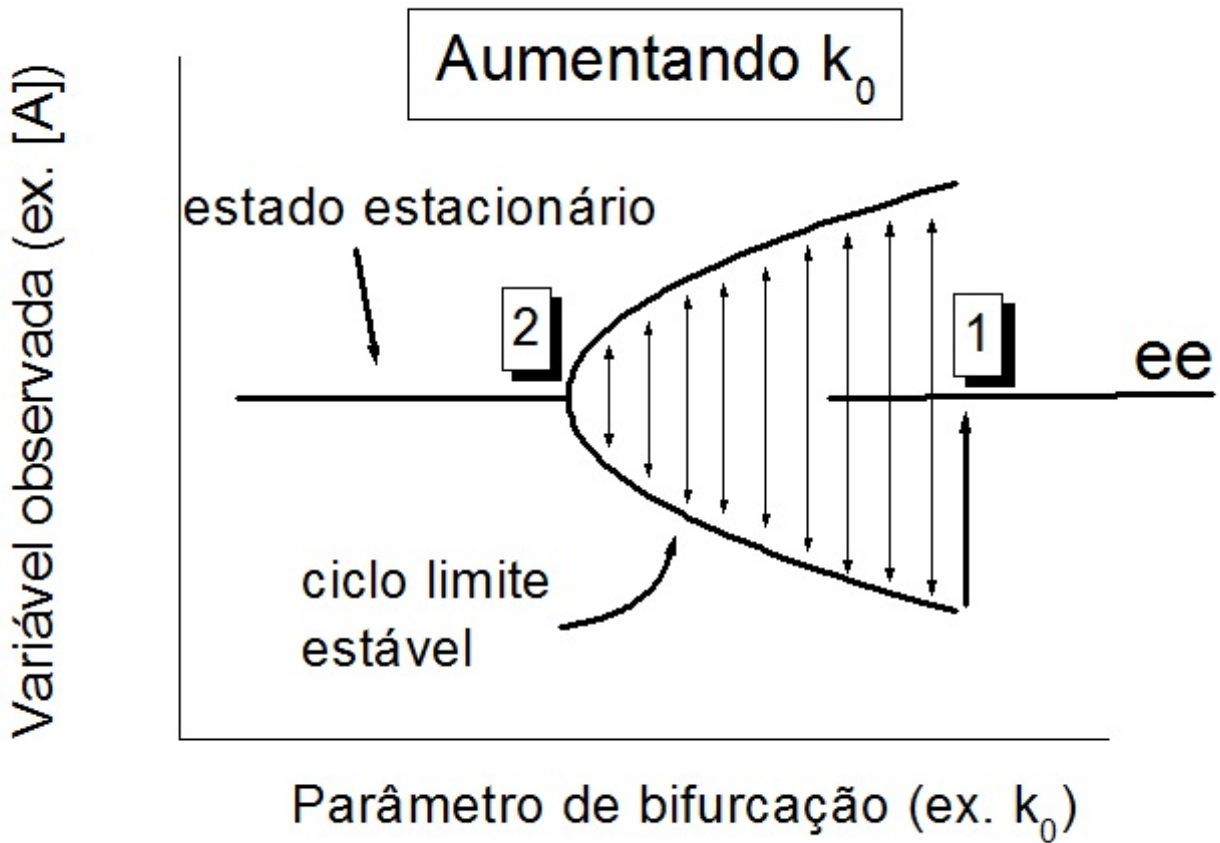
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ M}$ ;  $k_0 = 2,61 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $T = 25,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 340 nm.

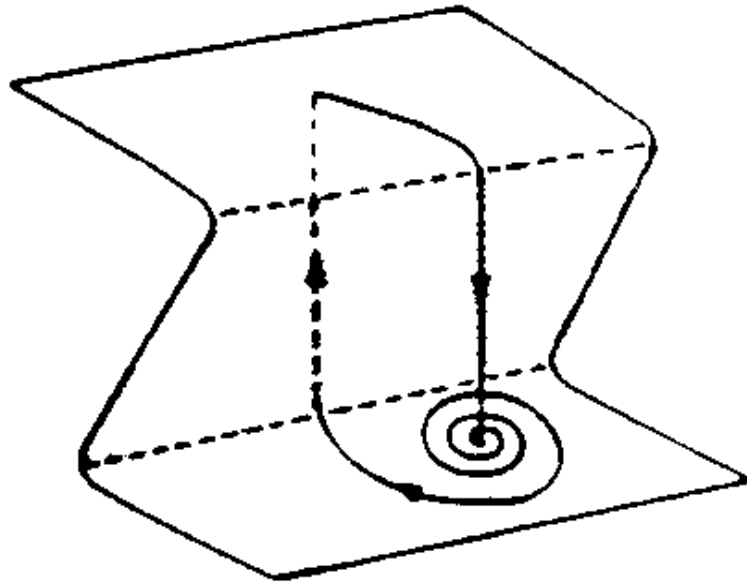


# Bifurcações de Hopf crítica(1) e supercrítica (2)



# Bifurcações de Hopf crítica(1) e supercrítica (2)







# Complexidade numa fórmula de recorrência

## Dobra de período

Consideremos a fórmula de recorrência

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

Para  $A = 3$   
e valor inicial de  $x = 0 \leq x \leq 1$

O resultado sempre converge para  $x = 0,42264973\dots$

independentemente do primeiro número usado ( $x_1$ )

(map\_cub.123; Folhas A, B, C, D)

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

$$A = 3$$

$$0 \leq x \leq 1$$

- O local dos pontos calculados para cada passo da aplicação da fórmula de recorrência, seguem uma curva bem estabelecida. (map\_cub.123; Folha E)

- O ponto de convergência é o encontro desta curva com a reta com coeficiente angular = 1 (map\_cub.123; Folha F)

$$x_{n+1} = x_n$$

- Cada passo do cálculo segue uma trajetória de reflexão na reta (map\_cub.123; Folha G)

O ponto estacionário,  $x^*$ , é a intersecção da reta com a curva, onde  $x_{n+1} = x_n = x^*$  (estado estacionário, foco, ponto de atração)

Assim, 
$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

torna-se 
$$x^* = A x^* (1 - x^*)^2$$

Para diferentes valores de  $A$ , quais serão os estados estacionários?

Solução trivial para qualquer valor de  $A$ :  
 $x^* = 0$  (cruzamento das curvas na origem)

Para diferentes valores de A, quais serão os estados estacionários?

Solução não trivial para qualquer valor de A:

$$x^* = A x^* (1 - x^*)^2$$

$$1 = A (1 - x^*)^2$$

$$1 - x^* = 1/\sqrt{A}$$

$$\mathbf{x^* = 1 - 1/\sqrt{A}}$$

Se  $A = 3 \Rightarrow x^* = 0,42264973\dots$  (valor nosso conhecido)

Se  $A = 1 \Rightarrow x^* = 0$

(map\_cub.123; folha I)

Para valores de A cada vez maiores  $\Rightarrow x^* \rightarrow 1$  (será?)

Experimentemos diferentes valores de A:

A= 3; 3,3; 3,5; 4,5

(map\_cub.123; Folha J)

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

$A = 3,0 \Rightarrow x$  converge para 0,42264973...

$A = 3,3 \Rightarrow x$  converge para 0,44951812...

$A = 3,5 \Rightarrow x$  converge para 0,46547752...

$A = 4,5 \Rightarrow x$  bifurca, produzindo valores alternados:

$$x = 0,3333... = 1/3$$

map\_cub.123, folha J, M

$$x = 0,6666... = 2/3$$

Como ocorre uma repetição a cada dois pontos (duas iterações), podemos escrever:

$$x_{n+2} = A x_{n+1} (1 - x_{n+1})^2$$

$$x_{n+2} = A (A x_n (1 - x_n)^2) (1 - A x_n (1 - x_n)^2)^2$$

(map\_cub.123; Folha K experimental para  $A = 3; 3,3; 3,5; 4,5$ )

A intersecção da reta com a curva tem agora 3 pontos:

map\_cub.123, folha K

- o ponto central é instável
- os pontos das extremidades são dois estados estacionários

$$x_{n+2} = A (A x_n (1 - x_n)^2) (1 - A x_n (1 - x_n)^2)^2$$

Como se vê, para valores maiores de A, continuamos com 3 pontos de intersecção, ou seja, dois estados estacionários estáveis e um instável. (será?)

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

Usemos novamente a experimentação numérica.

map\_cub.123, Folha J

$A = 5,0 \Rightarrow x$  bifurca novamente produzindo 4 valores alternados (período 2)

$$x = 0,27518800$$

$$x = 0,27761266$$

$$x = 0,72285343$$

$$x = 0,724351$$

que é um fato não é mostrado pelas intersecções entre a reta e a curva para  $x_{n+2}$ .

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

$$A = 5,25 \Rightarrow$$

x bifurca novamente produzindo  
8 valores alternados (período 4)

$$x = 0,20193312$$

$$x = 0,21467253$$

$$x = 0,33927885$$

$$x = 0,37392347$$

$$x = 0,67522021$$

$$x = 0,69508411$$

$$x = 0,76947918$$

$$x = 0,77759330$$



Temos assim uma sequência de dobra de período cujos valores mais precisos são:

Bifurcação	A (menor valor que provoca bifurcação)
1 → 2	3,999 99
2 → 4	4,999 99
4 → 8	5,235 083 42
8 → 16	5,286 446 845
16 → 32	5,297 494 729
32 → 64	5,299 863 307
64 → 128	5,300 370 742
128 → 256	5,300 479 479
256 → 512	5,300 502 78

Note que fica cada vez menor a distância, sugerindo um limite em 5,300506

Valores obtidos pelo programa FEIGB02.PAS

Período	A (menor valor que provoca bifurcação)	
1	3,999 99	1,0
2	4,999 99	0,235 093 419
4	5,235 083 42	0,051 363 425
8	5,286 446 845	0,011 047 884
16	5,297 494 729	0,002 368 578
32	5,299 863 307	0,000 507 435
64	5,300 370 742	0,000 108 737
128	5,300 479 479	0,000 023 301
256	5,300 502 78	

## CONSTANTE DE FEIGENBAUM

Razão entre diferenças sucessivas:

$$1,0 \div 0,235\ 093\ 419 = 4,253\ 628\ 214\ 07$$

$$0,235\ 093\ 419 \div 0,051\ 363\ 425 = 4,577\ 058\ 850\ 73$$

$$0,051\ 363\ 425 \div 0,011\ 047\ 884 = 4,649\ 164\ 039\ 01$$

$$0,011\ 047\ 884 \div 0,002\ 368\ 578 = 4,664\ 353\ 042\ 21$$

$$0,002\ 368\ 578 \div 0,000\ 507\ 435 = 4,667\ 746\ 607\ 94$$

$$0,000\ 507\ 435 \div 0,000\ 108\ 737 = 4,666\ 626\ 815\ 18$$

$$0,000\ 108\ 737 \div 0,000\ 023\ 301 = 4,666\ 623\ 749\ 92$$

$$\text{Média} = 4,592\ 172$$

$$\text{Média sem o primeiro} = 4,648\ 596$$

$$\text{Média sem os dois primeiros} = 4,662\ 903$$

Valor aceito

4,669 201 6
-------------

# Diagrama de bifurcação para a Equação Logística

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)$$

-Bifurcacao Eq Logistica.shw

- C:\TP\PROG\PROG\Bifurcacoes\Bifur01.pas

Exemplo de dobra de período no sistema oscilante

bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(IV)

dobra de periodo.ppt

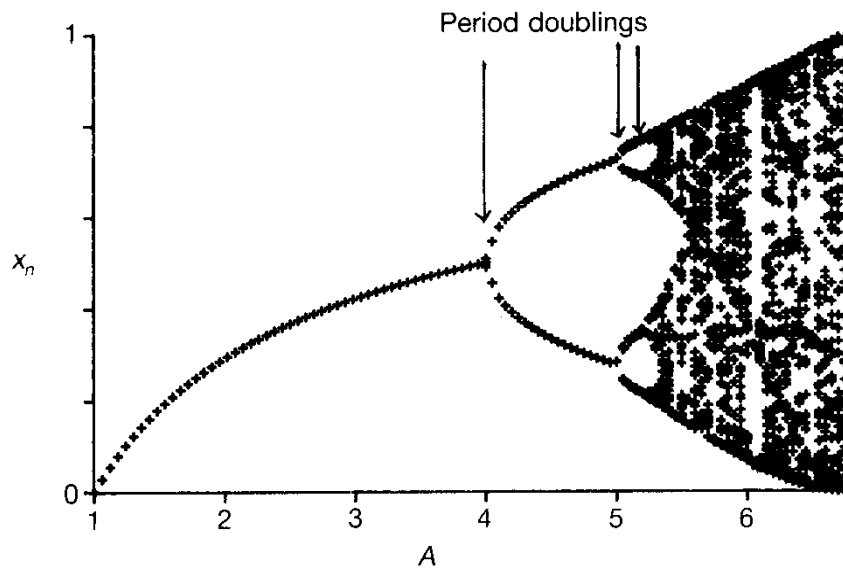
## Dobra de período como rota para o caos

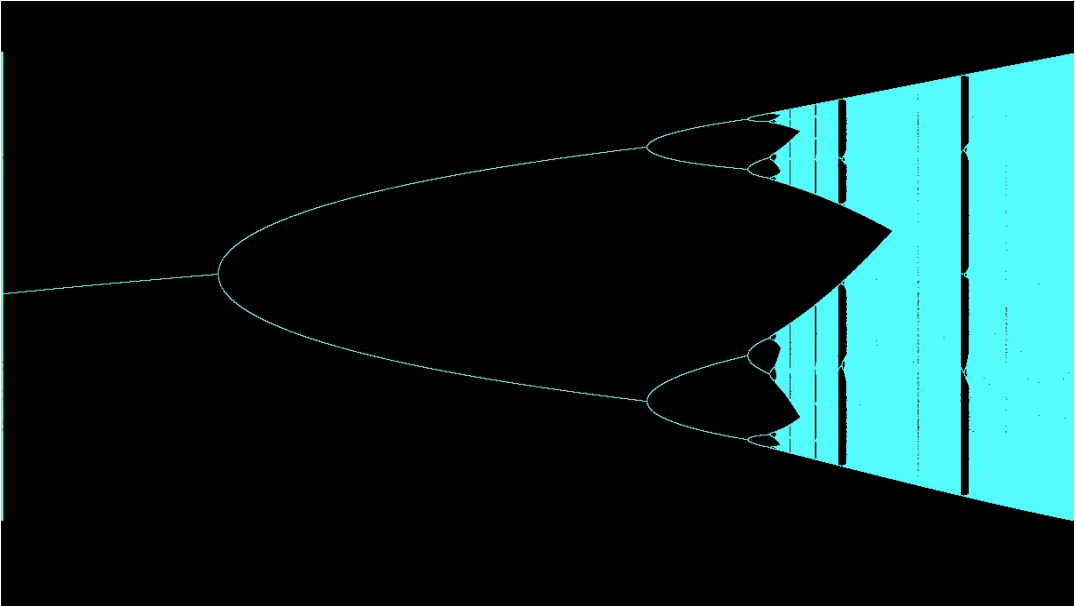
$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

- Para valores de  $A > 5,300506$  parece não haver qualquer padrão de repetição. A cada iteração se produz um novo valor de  $x_{n+1}$  que não foi visitado antes. (caos)
- Para  $A = 6,055678$  ocorre um período 3
- Para  $A = 6,06$  ocorre um período 6
- Aumentando-se mais o valor de  $A$ , aparecem período 6, depois 12, etc., tendendo a um limite em  $A = 6,088$ .
- Há outras janelas periódicas com período 5, 10, 20, etc.
- Entre estas janelas periódicas ocorrem janelas de caos.

# Diagrama de bifurcação

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

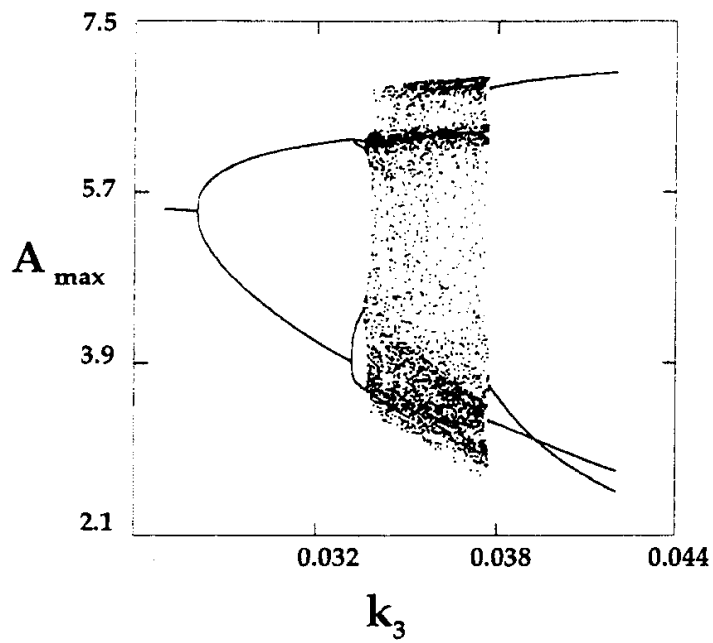






# Diagrama de bifurcação

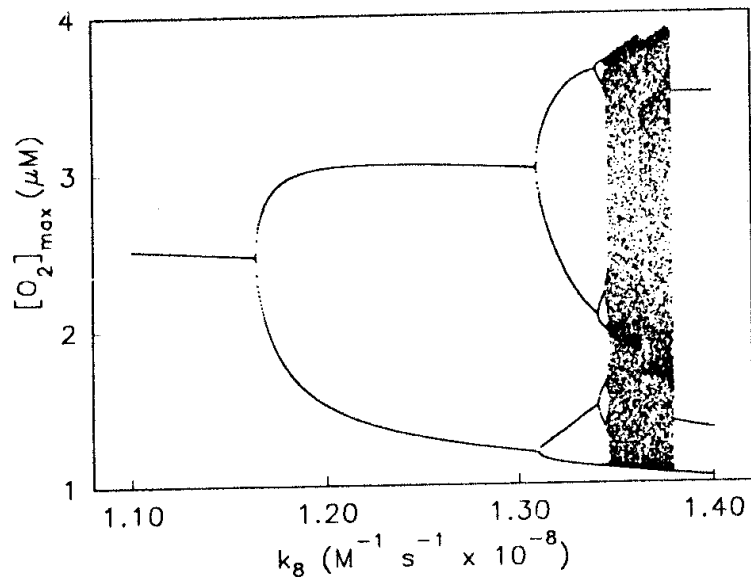
Reação peroxidase-oxidase



Larter, R. *J. Phys. Chem. B* 107:415 (2003)

# Diagrama de bifurcação

Reação peroxidase-oxidase



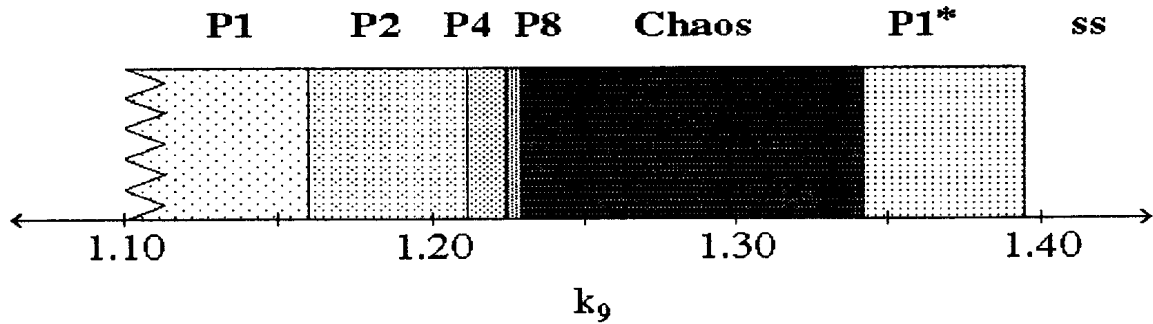
T.V. Bronnikova, V.R. Fed'kina, W.M. Schaffer, L.F. Olsen *J. Phys. Chem.* 99:9309 (1995)

# Diagrama de bifurcação

## Dobra de período como rota para o caos

Reação peroxidase-oxidase

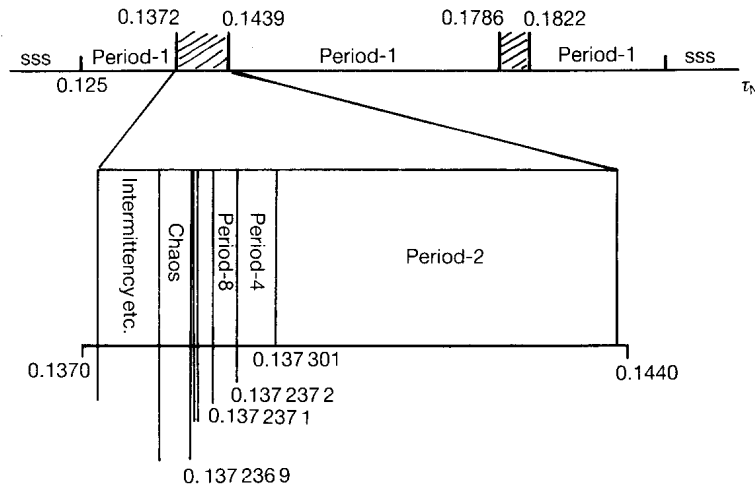
T. Hauck, F.W. Schneider *J. Phys. Chem.* 98:2072 (1994)



# Diagrama de bifurcação

## Dobra de período como rota para o caos

Sistema de duas reações exotérmicas consecutivas, em regime de fluxo, variando-se o tempo de resfriamento Newtoniano.

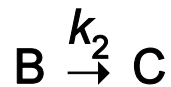
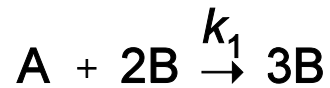


## Outros tipos de complexidade

Até agora, abordamos em detalhe a equação

$$x_{n+1} = A x_n (1 - x_n)^2$$

e o sistema de reações químicas



Para sistemas com mais reações, podem surgir situações mais complexas.

**Canard explosion**

**Oscilações mistas**

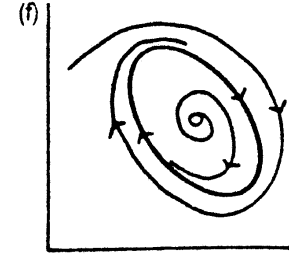
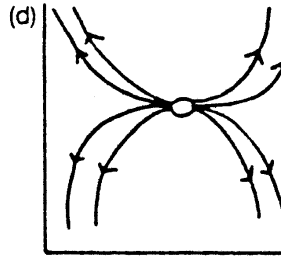
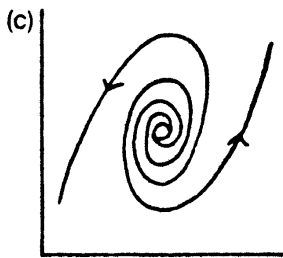
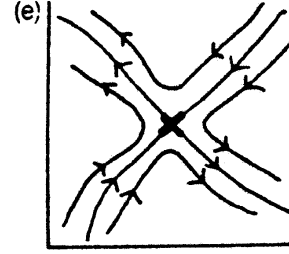
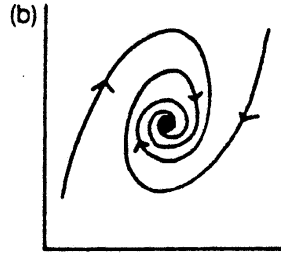
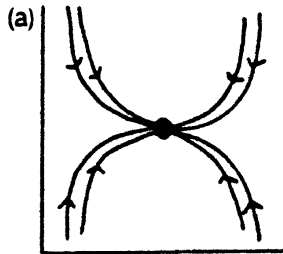
**Quasiperiodicidade**

**“Burst oscillations”**

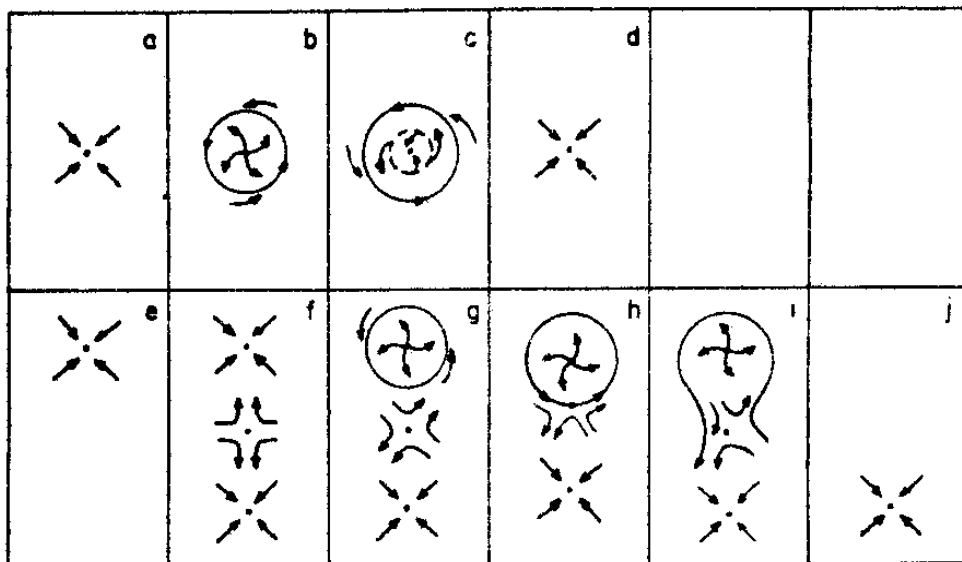
oscilações complexas mistas.ppt

# Atratores

- Para os casos em que um sistema tem um estado estacionário, o atrator é meramente um ponto (caso a).

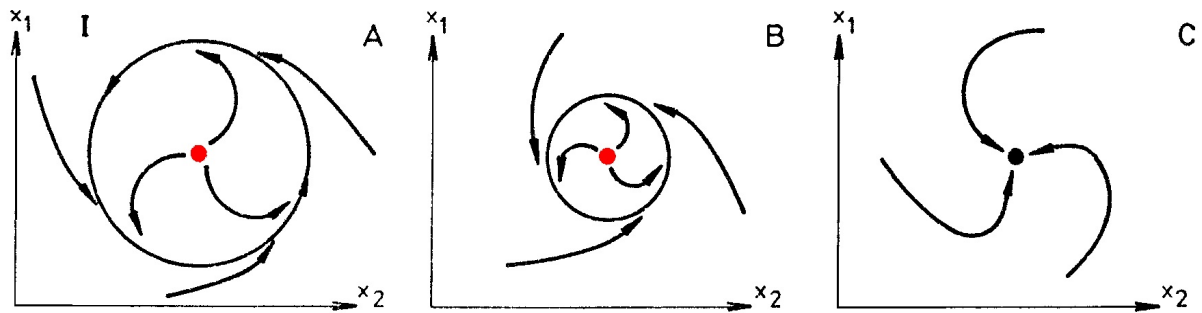


- Para os casos em que um sistema tem dois estados estacionários, há dois atratores que são apenas dois pontos ou focos (caso f).

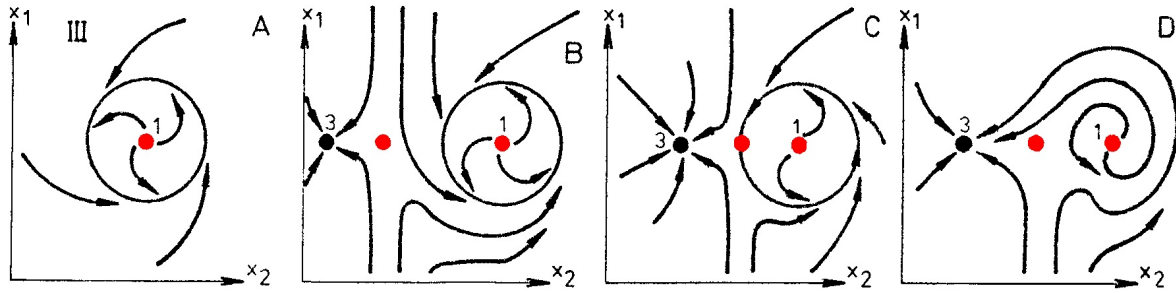




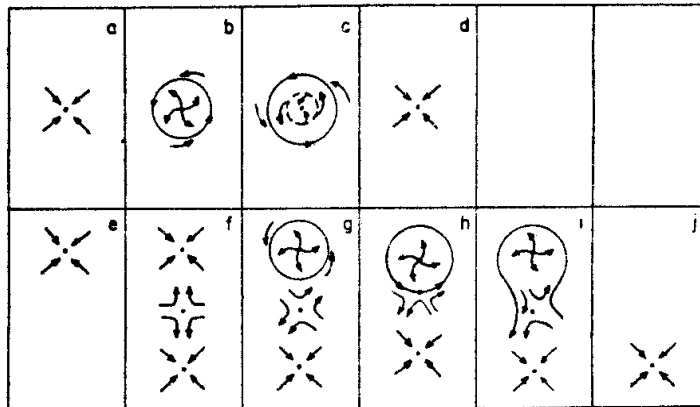
- Oscilações são ciclos limite.
- Um ciclo limite pode ter um estado estacionário **instável** no seu centro.
- O ciclo limite pode desaparecer deixando no seu lugar um estado estacionário estável (bifurcação de Hopf)



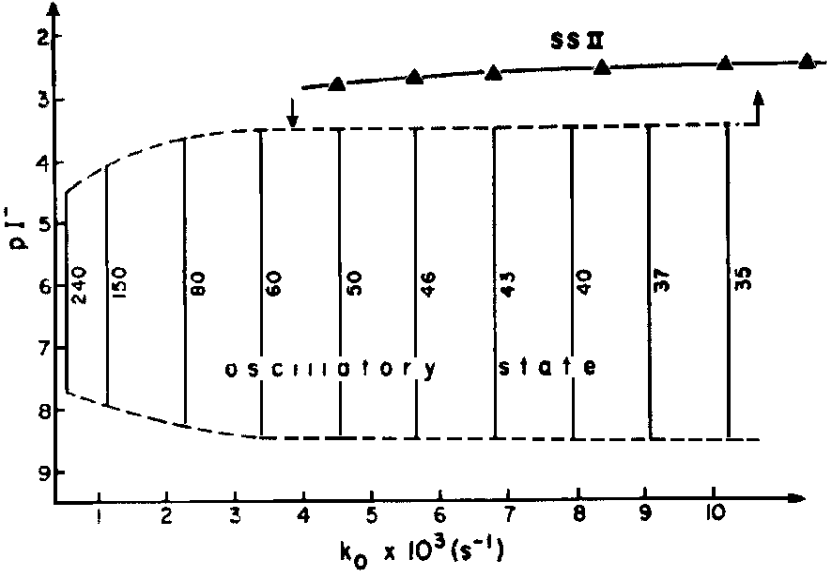
- Um ciclo limite pode ter um estado estacionário vizinho.



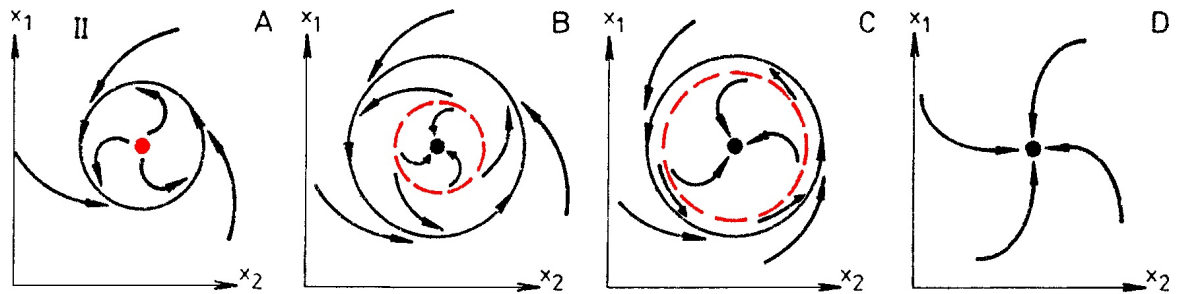
→ → →



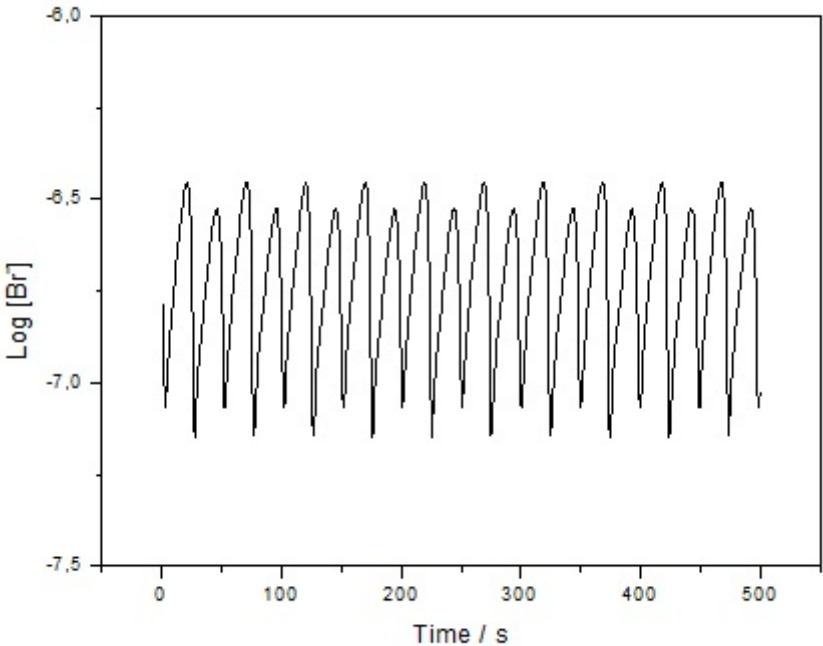
# Resultado experimental no sistema oscilante clorito-iodeto



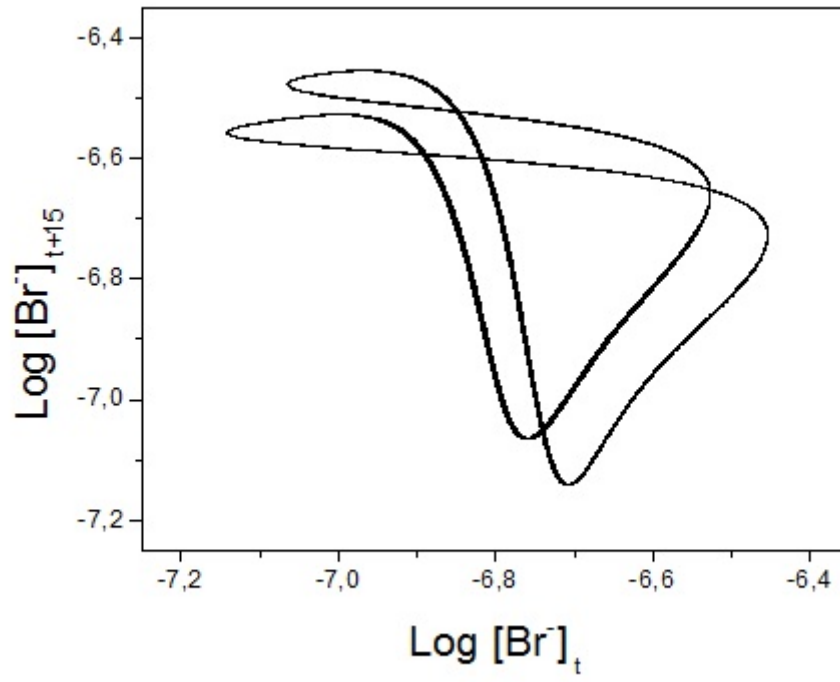
- Um estado estacionário **instável** pode evoluir para um ciclo limite **instável** que ao se expandir pode englobar e aniquilar um ciclo limite estável.



No caso de oscilações complexas ou mistas o atrator é um ciclo limite com várias voltas não superportas.



## Atrator para oscilação de período-2



# Construção da figura do atrator

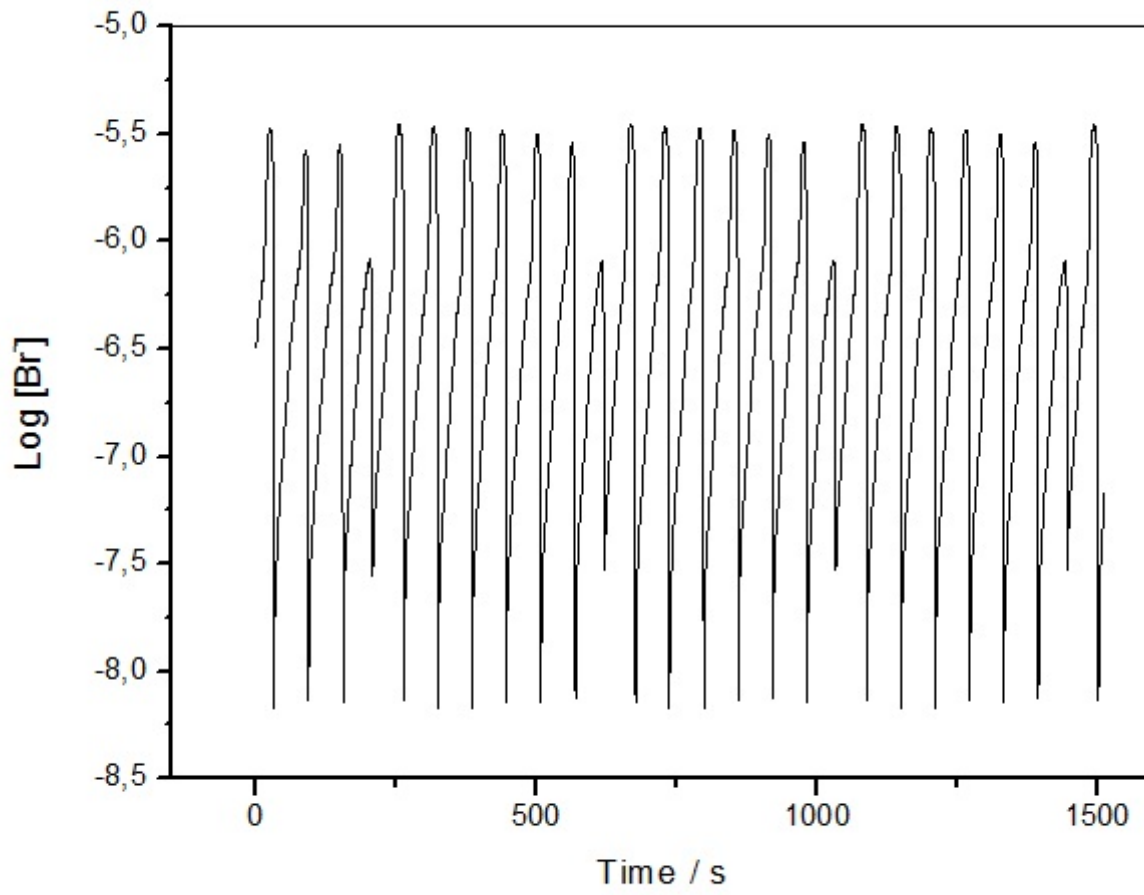
Método do atraso (“time delay”).

Toma-se o valor de uma variável de resposta (por exemplo,  $[\text{Br}^-]$  num sistema oscilante que usa bromato) em dois tempos diferentes e põem-se o valor no tempo  $t$  contra o valor no tempo  $t + \Delta t$ .

A forma observada para o atrator depende do  $\Delta t$ .

Atrator baixa 1\_1.123 (todas as folhas)

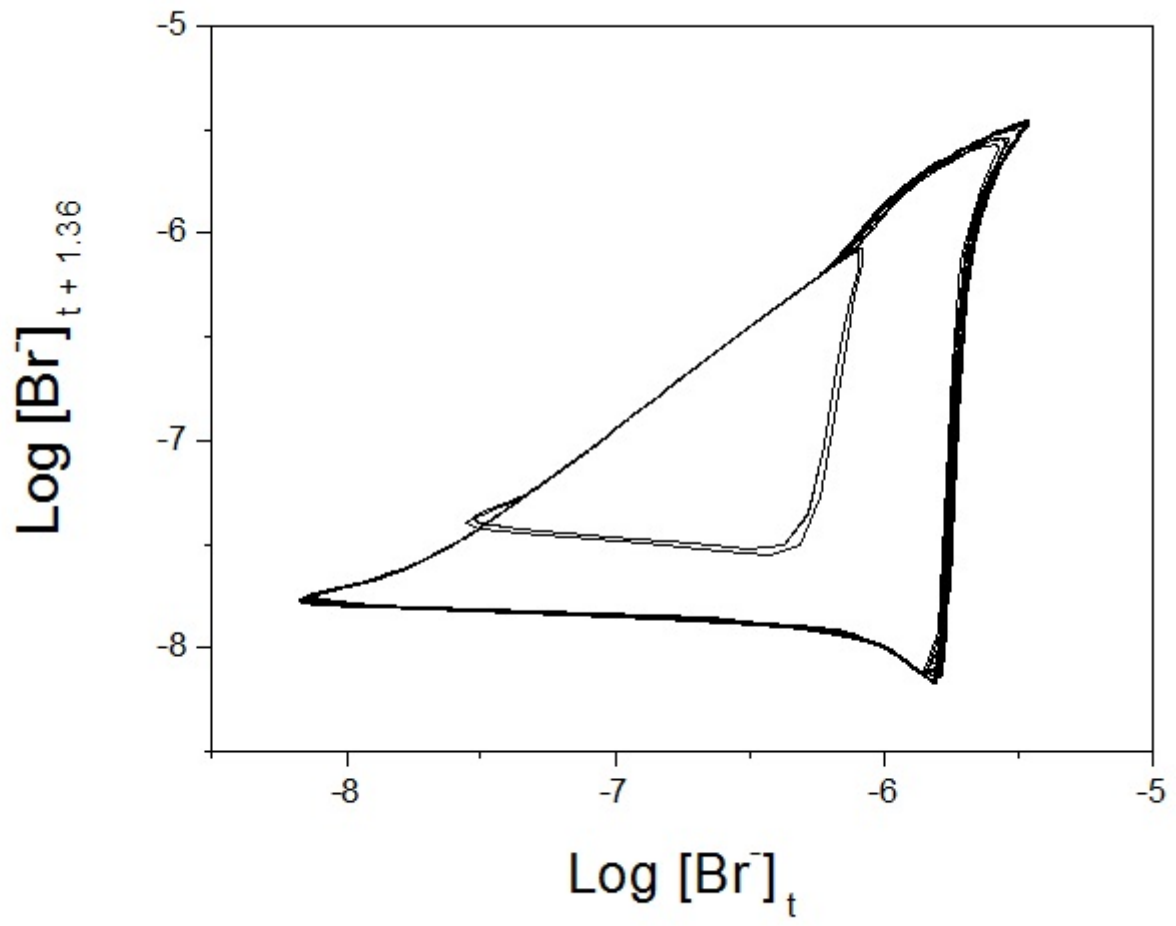
# Oscilação 6<sup>1</sup>



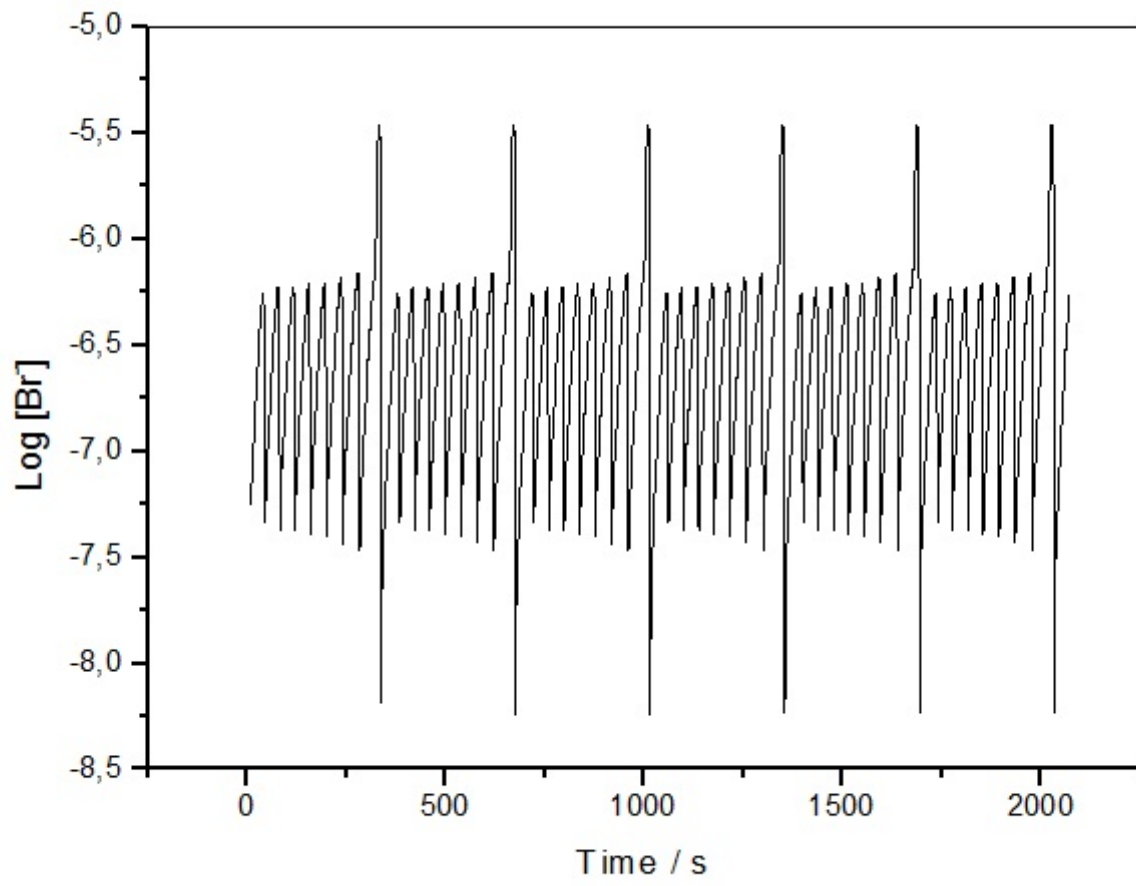




# Atrator para oscilação $6^1$

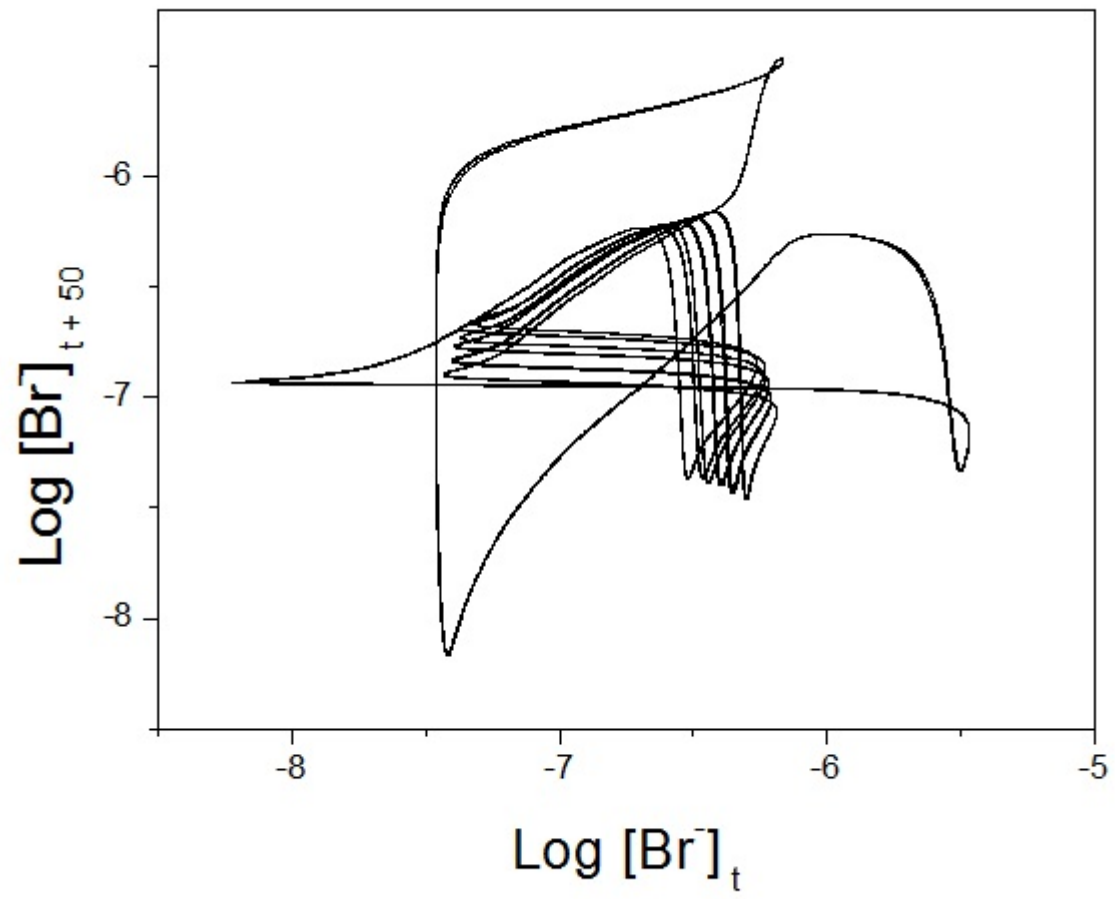


# Oscilação 1<sup>7</sup>



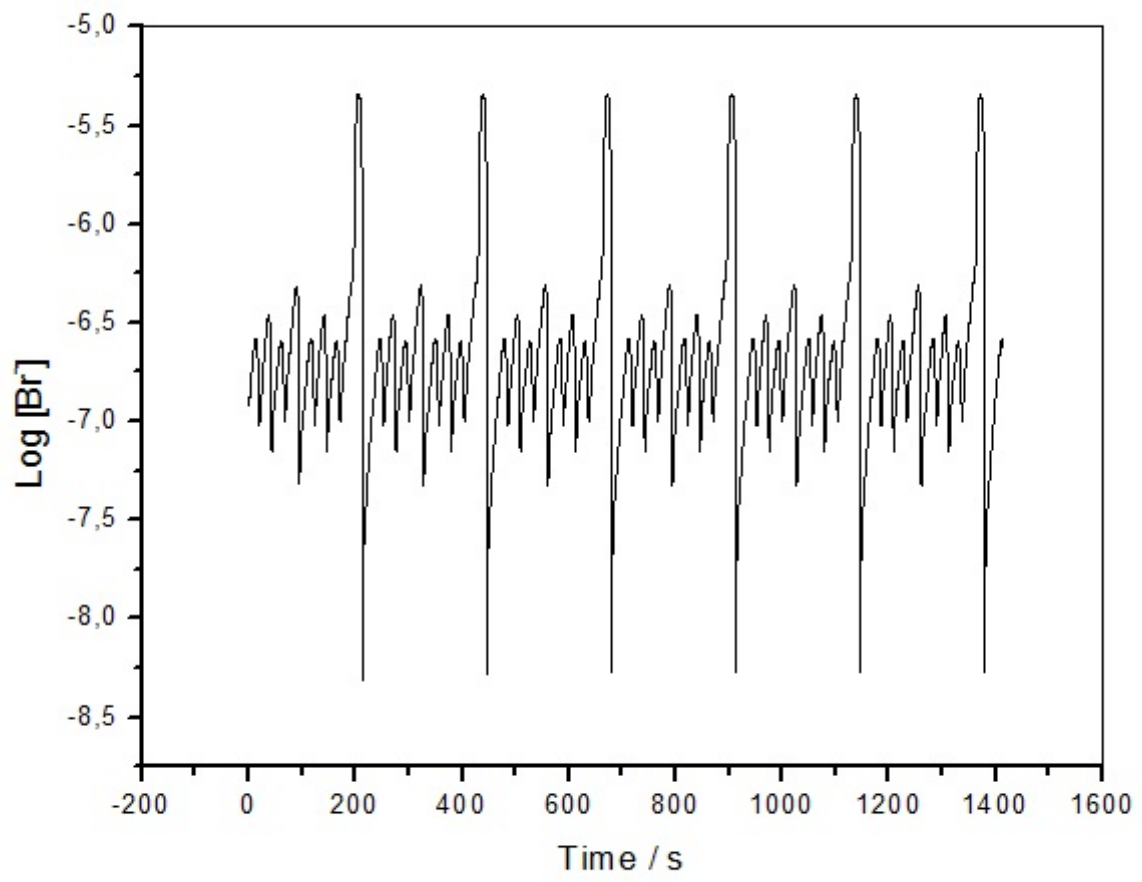


# Atrator para oscilação $1^7$





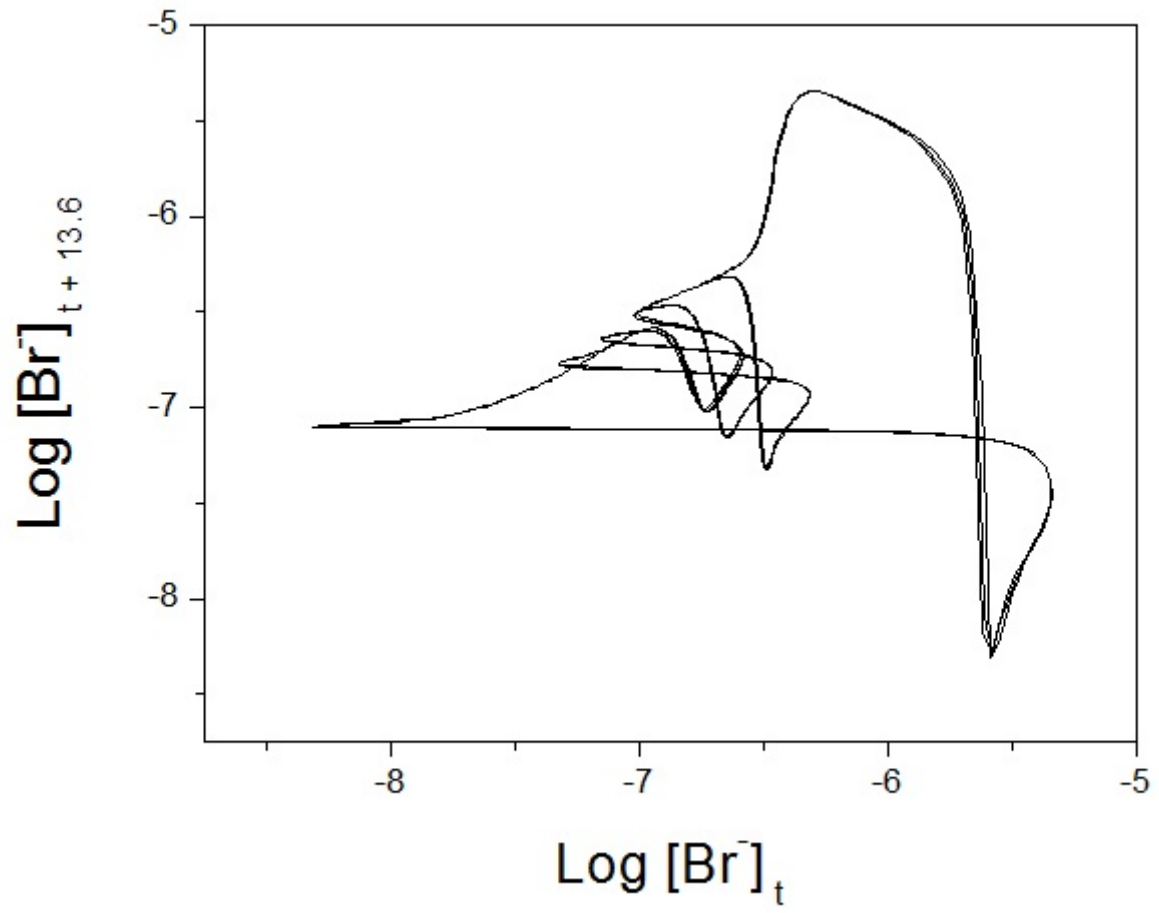
# Oscilação complexa 1<sup>7</sup>



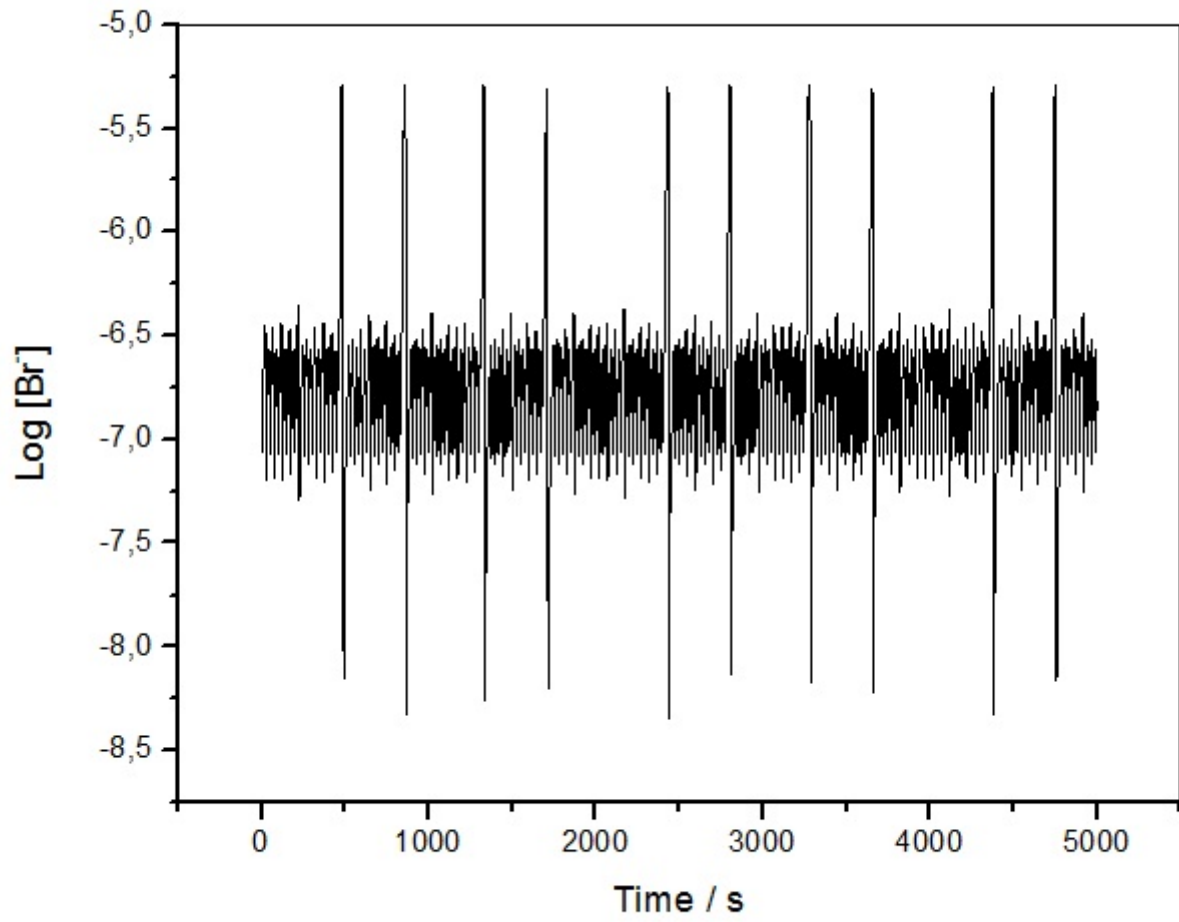




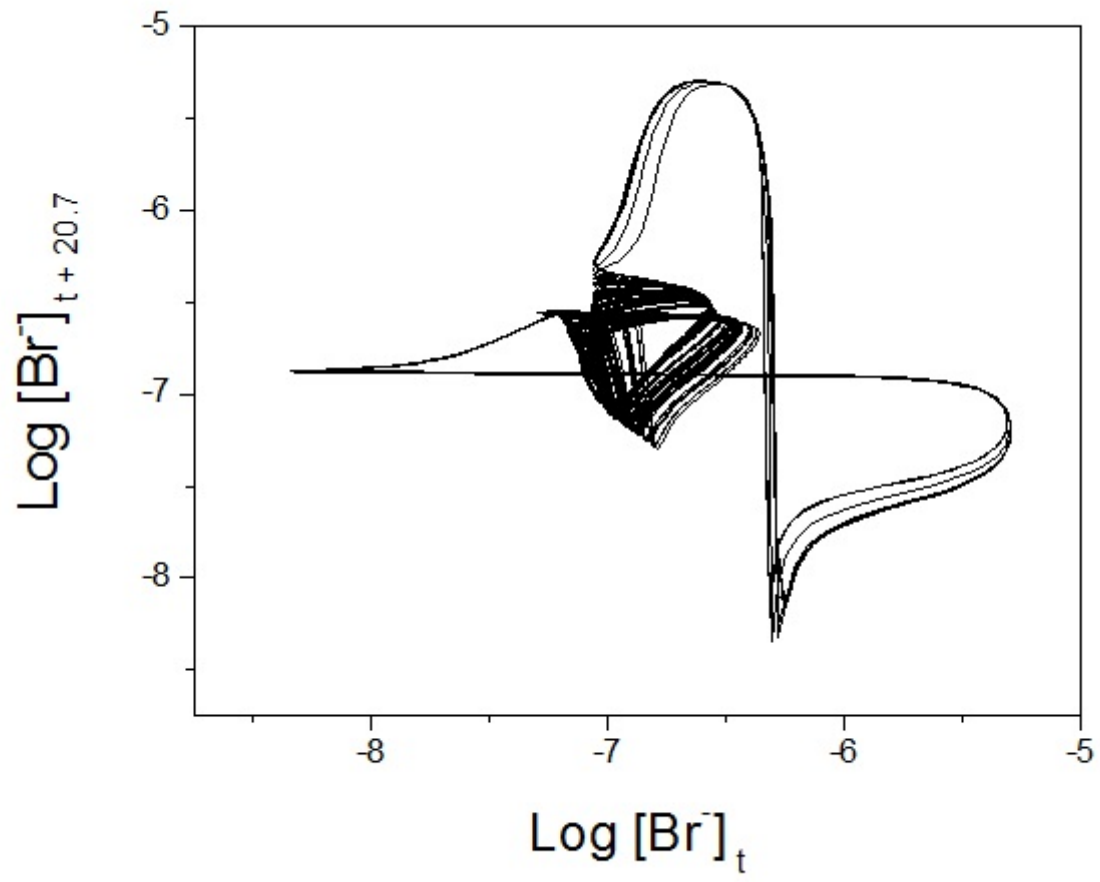
# Atrator para oscilação complexa 1<sup>7</sup>



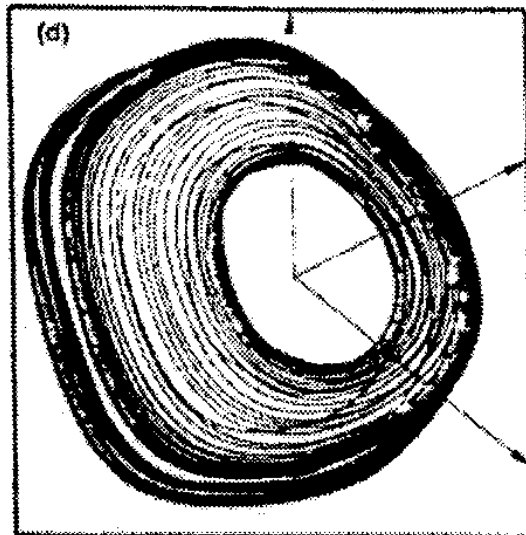
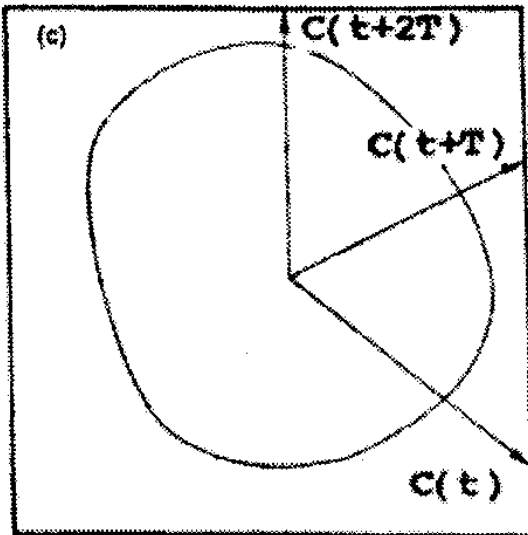
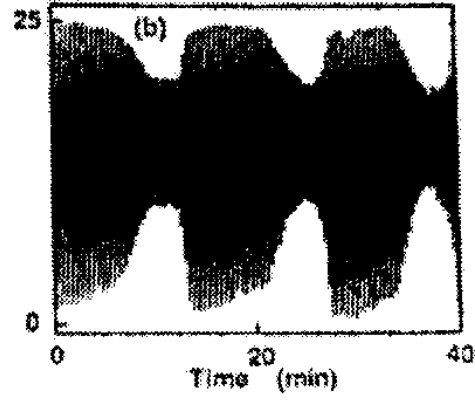
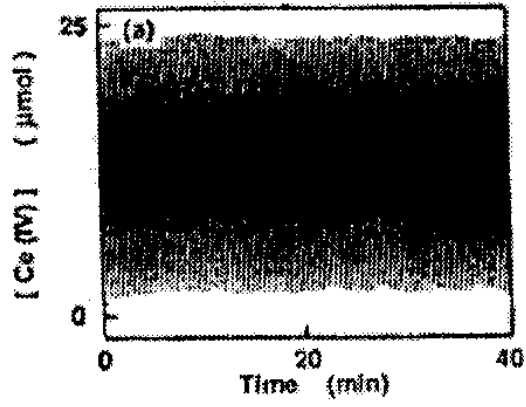
# Oscilação mista $1^{27} 1^{13} 1^{17} 1^{13}$



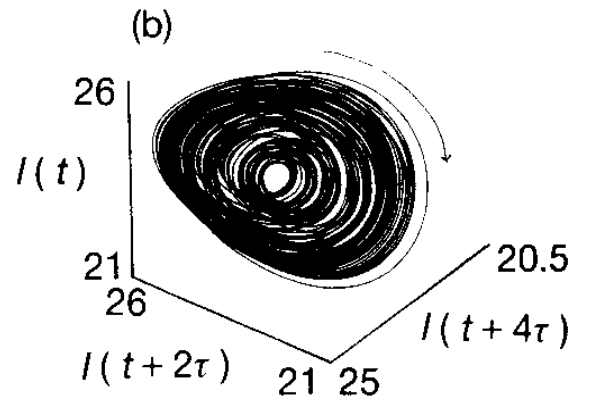
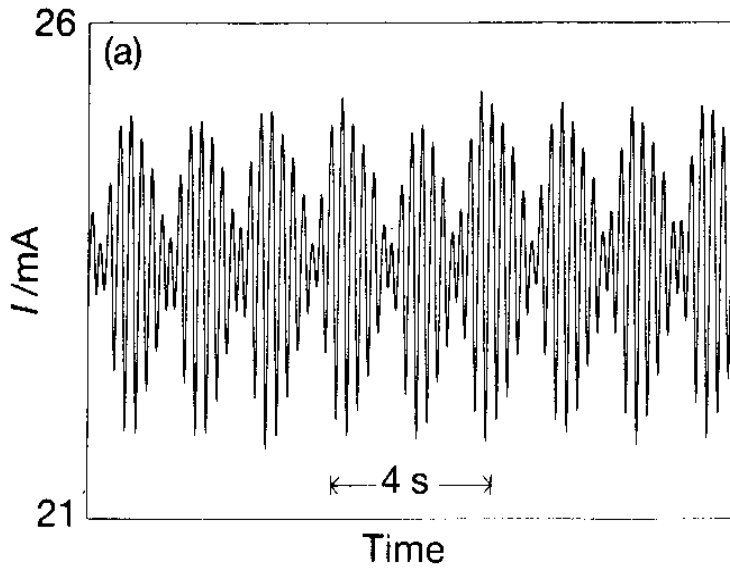
Atrator para oscilação mista  $1^{27} 1^{13} 1^{17} 1^{13}$



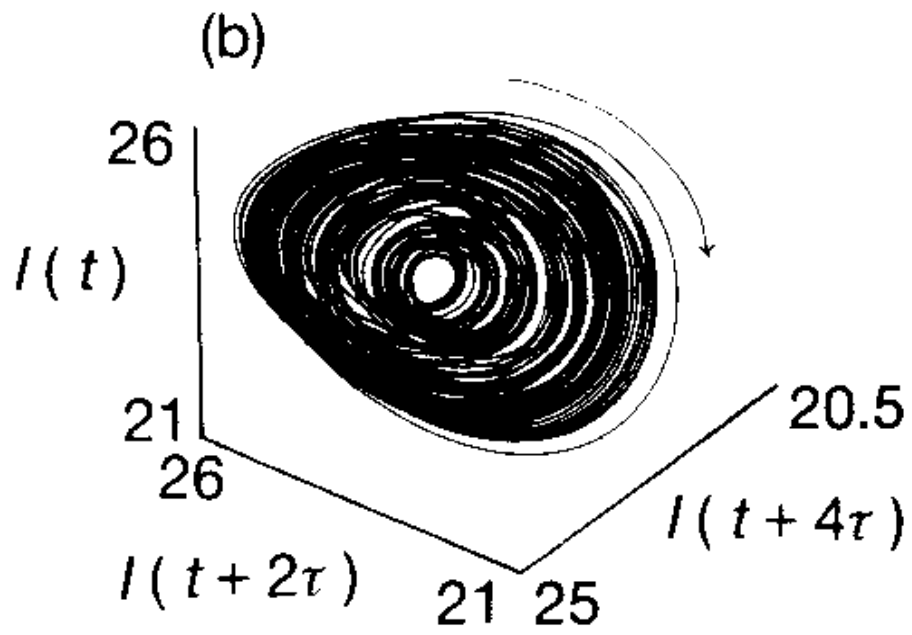
# Atrator na quasiperiodicidade (torus)



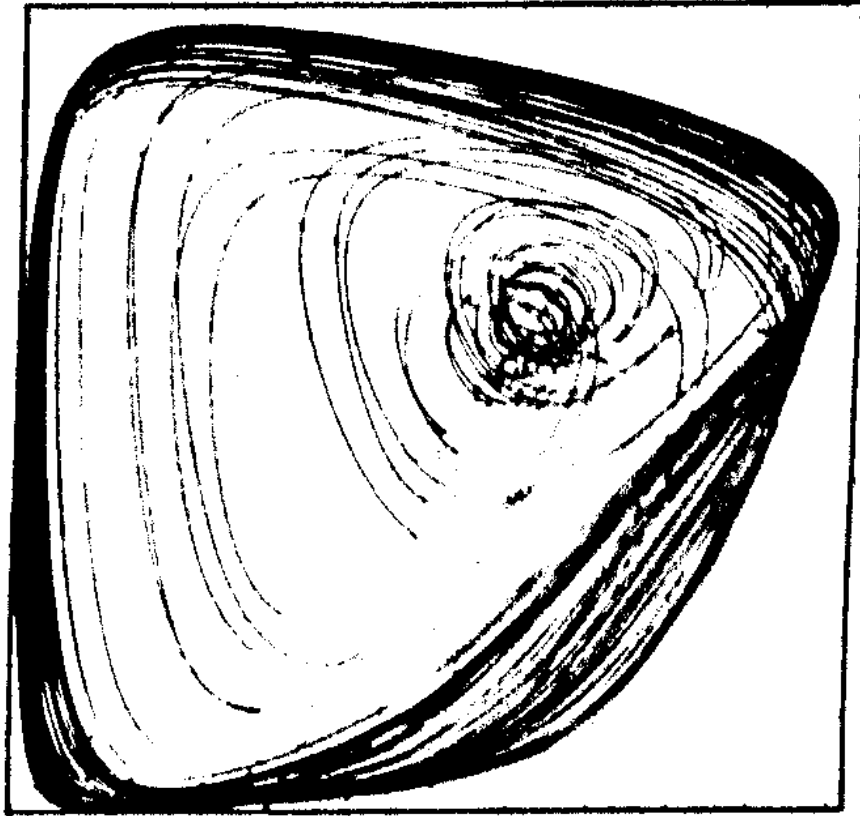
# Atrator na quasiperiodicidade (torus)



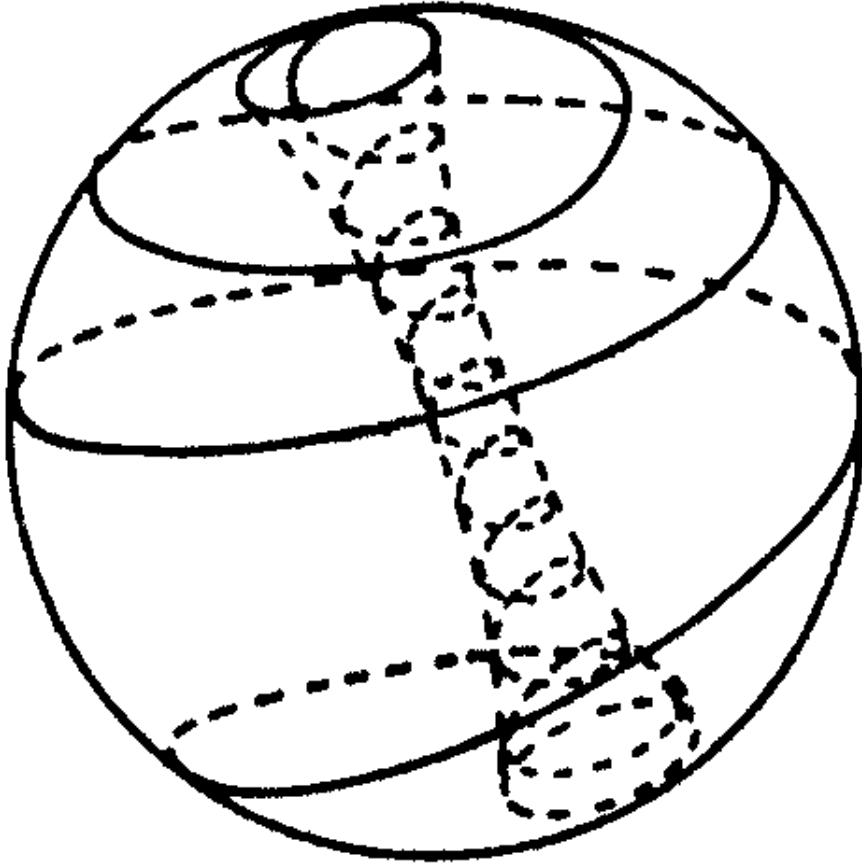
Atrator (em três dimensões) na quasiperiodicidade  
(torus)



# Atrator na quasiperiodicidade (torus)



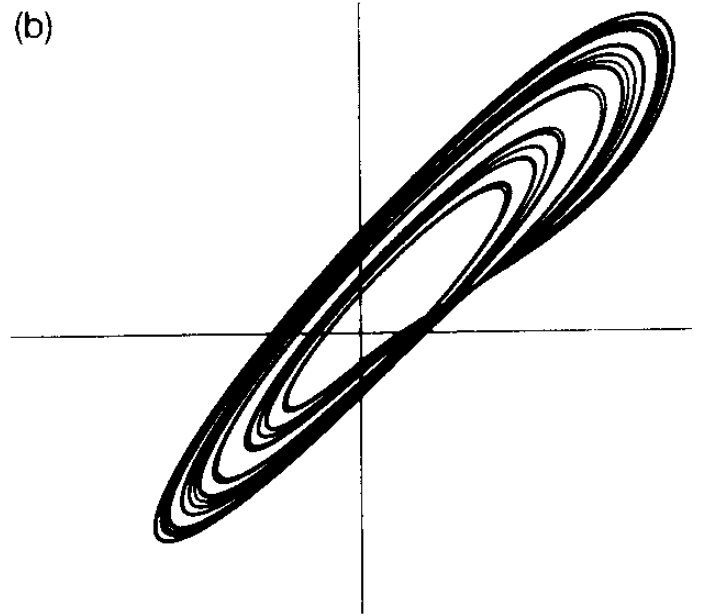
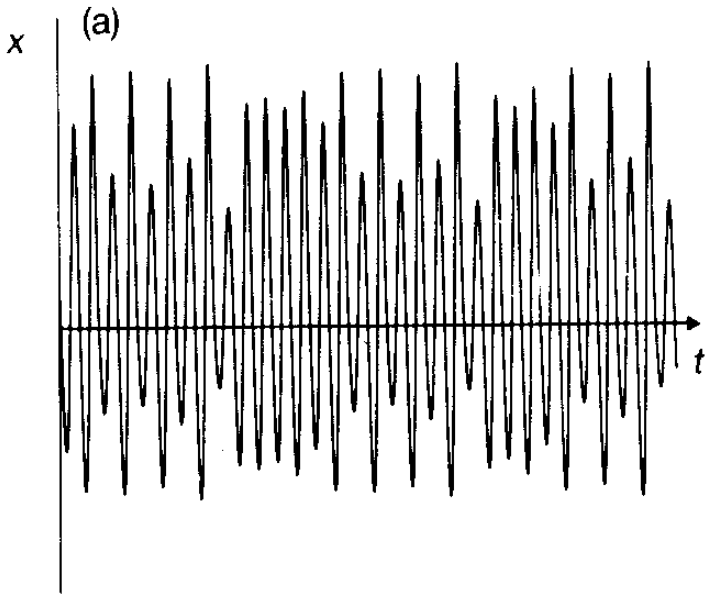
# Atrator na quasiperiodicidade (torus)



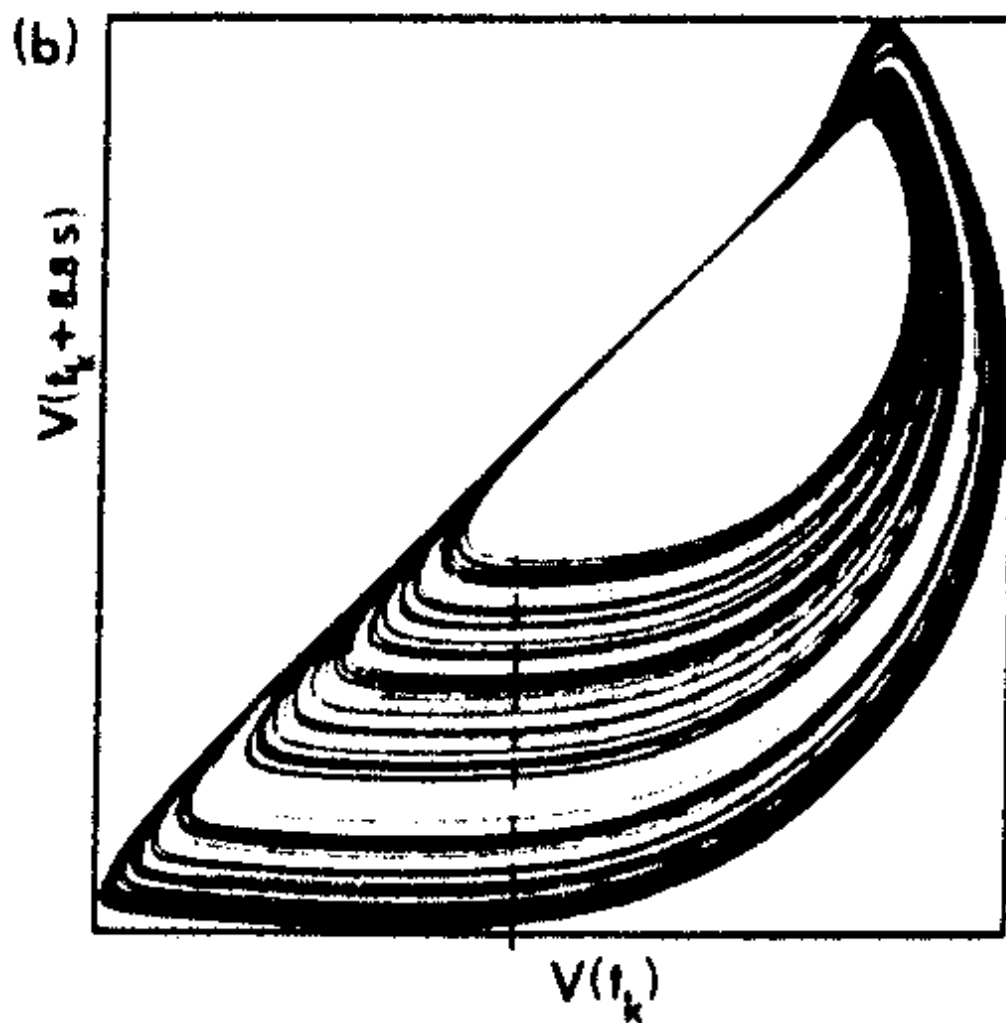


# Caos - Atrator estranho

- O sistema nunca retorna ao mesmo ponto
- A posição que o sistema ocupará no futuro depende das condições iniciais

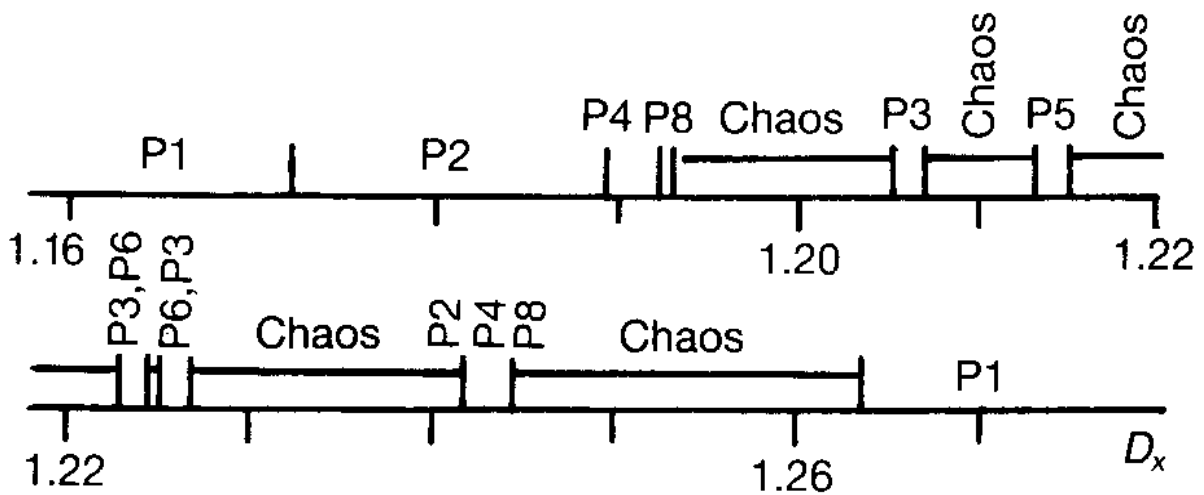


# Caos no sistema oscilante Belousov-Zhabotinsky



Como já vimos, uma rota para o caos é a dobra de período.

A presença de período 3 é indicação de que o sistema deve apresentar caos.





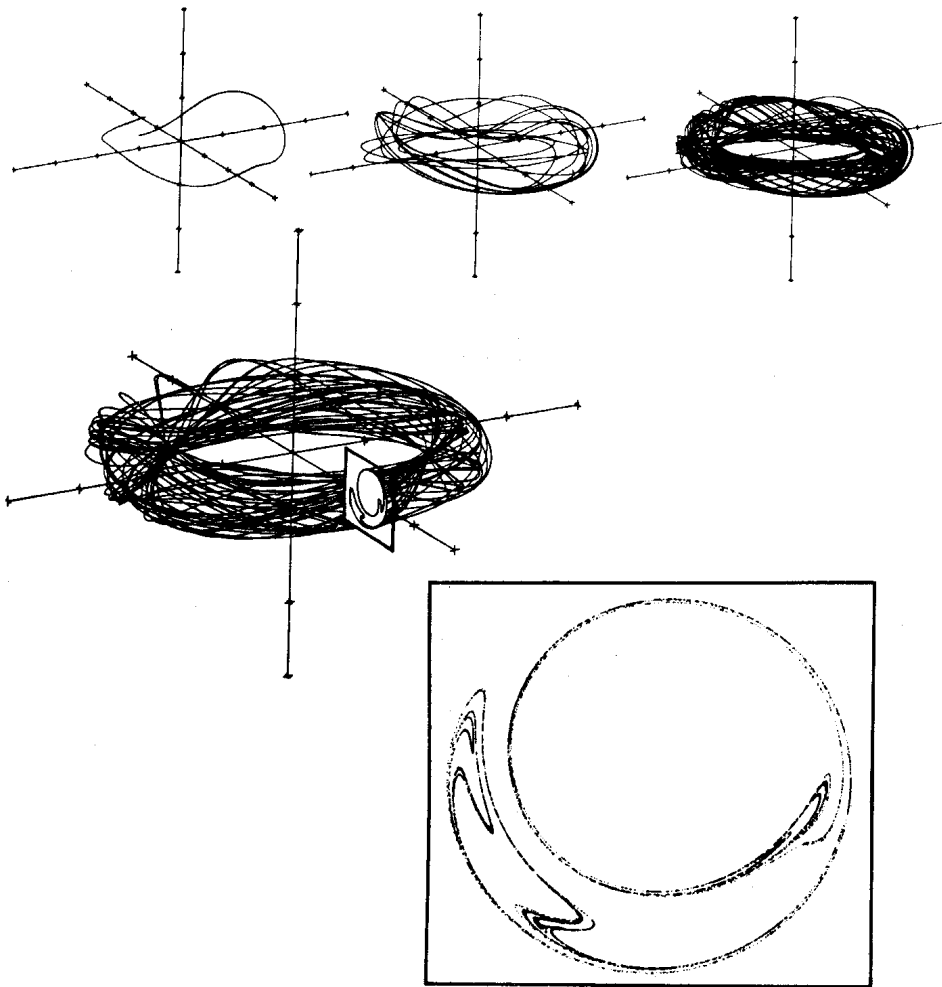
Como ter certeza se temos caos?

Há diversos critérios:

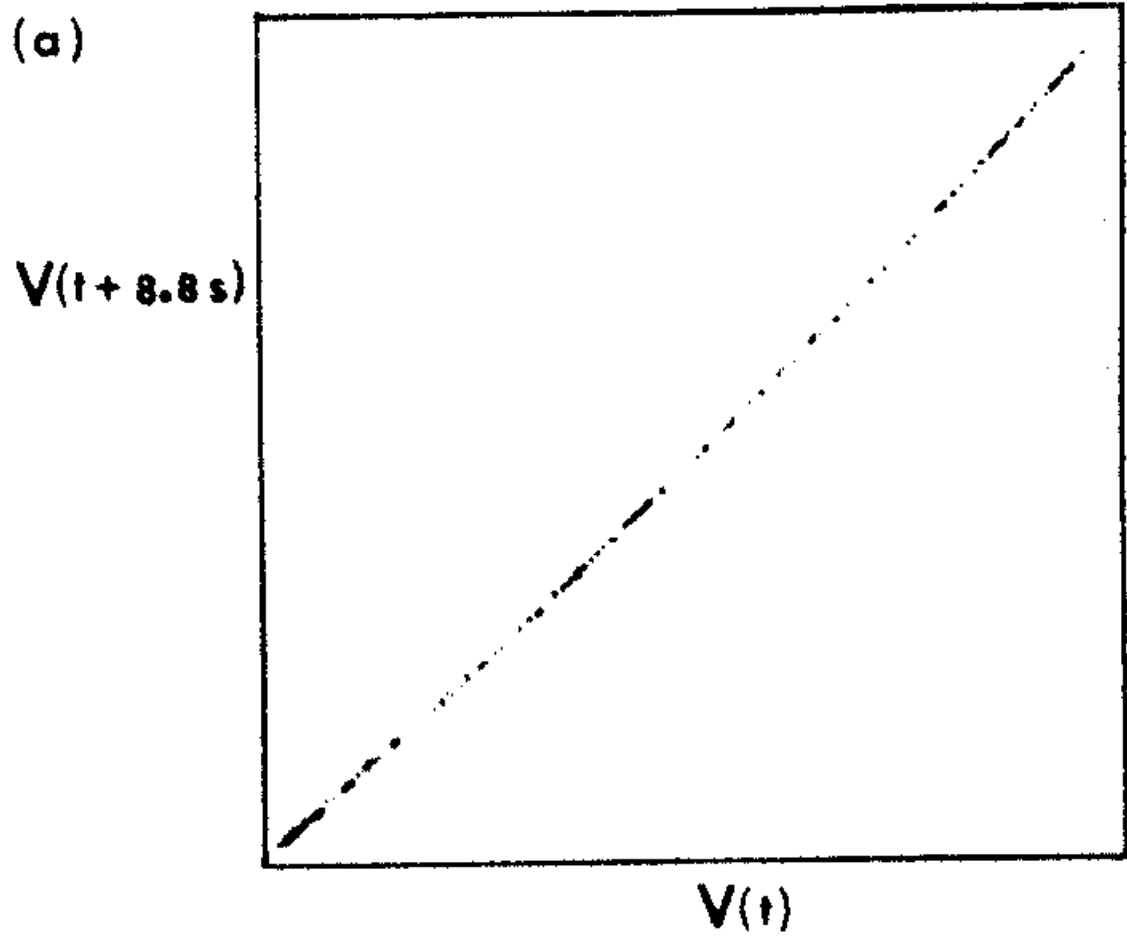
- Análise por transformada de fourier
- mapa da próxima máxima amplitude (next-maximum map)
- mapa de retorno (return map)
- seção de Poincaré
- expoente de Lyapunov

# Seção de Poincaré

São os pontos em que a trajetória corta um plano qualquer

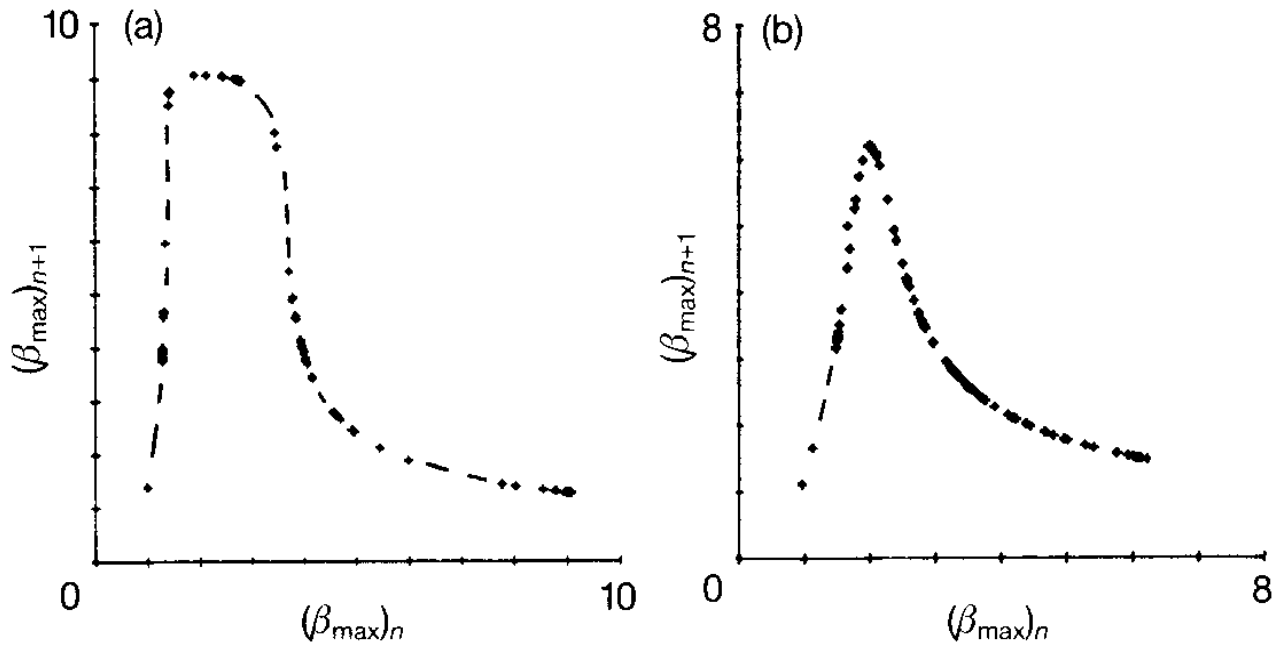


# Seção de Poincaré para o atrator do caos em BZ



## Mapa da próxima amplitude (next amplitude map)

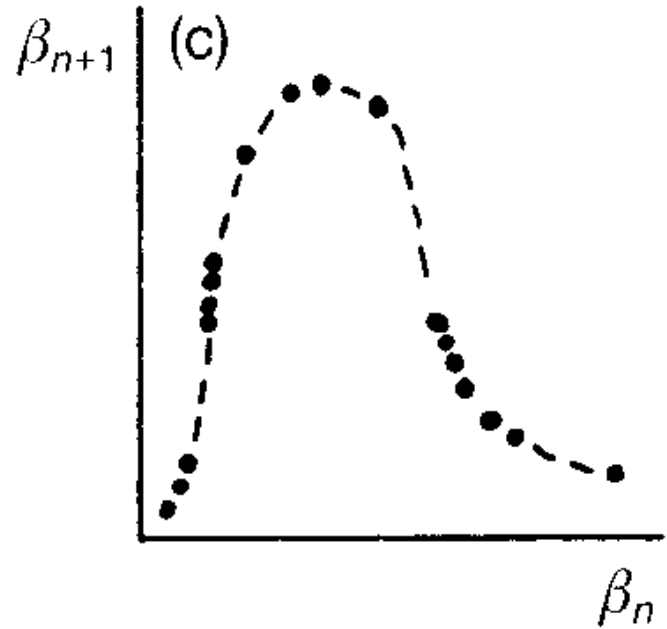
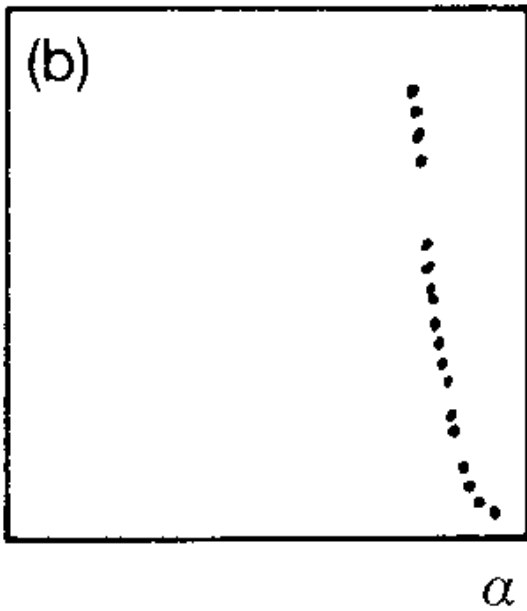
É um gráfico do valor máximo (de uma variável) para a oscilação  $n$ , contra o valor máximo (da mesma variável) na oscilação  $n + 1$ .





## Mapa do próximo retorno (next-return map)

É um gráfico da posição dos pontos no mapa da seção de Poincaré onde um ponto correspondente ao tempo  $t$  é lançado contra o ponto do tempo  $t + \Delta t$ .



Voltar para a abertura