UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E EXATAS

COLEGIADO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UMA ANÁLISE DAS REAÇÕES QUÍMICAS HOMOGÊNEAS E ELEMENTARES VIA MÉTODO DE MONTE CARLO

RAVIR RODRIGUES FARIAS

Orientador : Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto

JEQUIÉ-2012

RAVIR RODRIGUES FARIAS

UMA ANÁLISE DAS REAÇÕES QUÍMICAS HOMOGÊNEAS E ELEMENTARES VIA MÉTODO DE MONTE CARLO

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Jequié-2012

RAVIR RODRIGUES FARIAS

UMA ANÁLISE DAS REAÇÕES QUÍMICAS HOMOGÊNEAS E ELEMENTARES VIA MÉTODO DE MONTE CARLO

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

BANCA EXAMINADORA:

_____

Orientador: Prof°. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto

_____

Profª.-disciplina TCC: Profª. Msc Joélia Martins Barros

_____

Parecerista: Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

"Ciência da computação tem tanto a ver com o computador como a Astronomia com o telescópio, a Biologia com o microscópio, ou a Química com os tubos de ensaio. A Ciência não estuda ferramentas, mas o que fazemos e o que descobrimos com elas."

Edsger Dijkstra

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela força, pela oportunidade que me deste de realizar o meu sonho. Obrigado, meu Deus, pelo dom da vida.

À minha mãe e ao meu pai, obrigado por todo conforto, carinho, amor, conselhos e por todo apoio que me deste durante toda minha jornada na graduação, sei que tem um muito de vocês aqui nesse trabalho. Eu amo muito vocês.

À minha esposa, Karine, pelo apoio, incentivo, paciência e pelo amor que me deste durante toda a minha graduação. Todas as noites perdidas estudando, nos fins de semana, tudo isso fiz pensando em nós, no nosso amor. Obrigado, minha rosa azul, bem rara do meu jardim.

Ao meu Orientador, Nemésio, pela paciência de passar o conhecimento, pelo incentivo e apoio durante todo o período da iniciação cientifica, pelos conselhos dados que só me fez crescer, pela grande contribuição dada na confecção desta monografia, pela dedicação e empenho na execução deste trabalho, pois não mediu esforços e esteve sempre presente e à disposição.

Ao parecerista Prof. Dr. Rodrigo Veiga pela contribuição, incentivo, pelas observações e discussão durante o desenvolvimento dos trabalhos na iniciação cientifica e a profª. Msc. Joélia Martins pelo carinho e atenção.

À toda minha família que ficou na platéia torcendo pelo meu sucesso, minhas irmãs, Fabia e Milena. Minhas sobrinhas, Stefany, Samile e Maria Cecília, amo muito vocês.

Aos cunhados, primos, tios, a todos, meu sincero carinho e muitíssimo obrigado.

Quero agradecer também aos meus colegas e amigos que conquistei nesta longa trajetória de graduação, pois contribuíram de alguma forma para minha

formação acadêmica, alguns mais e outros menos, mas o importante é que há aqui a contribuição de todos.

Aos docentes: Luiz Augusto M. Cardoso, Baraquízio Braga, Nádia, Suzimone, Simone Barreto, Sulene, Luiz Augusto Gesteira, Cândido, Myla, Siméia, Rosane, Genira, Carlos Alberto, Karina Matos e Maria Vitória pelo incentivo, carinho e conhecimento gerado.

Resumo

Este trabalho trata de um método simples de ampla aplicabilidade nos estudos de reações químicas homogêneas e elementares. O método matemático utilizado é o Método de Monte Carlo qual considera a probabilidade da ocorrência das reações direta e inversa. Tais probabilidades de transição são baseadas na energia de ativação da reação direta (E_a), energia de ativação da reação inversa (E_b) bem como da energia térmica média das moléculas (k_BT). Os resultados das simulações estão de acordo com os dados teóricos encontrados em livros textos. Isso demonstra que a técnica é eficaz, pois estão de acordo aos bons resultados teóricos disponíveis na literatura. As simulações são realizadas utilizando a dinâmica definida através da atualização Metropolis, sendo a linguagem matemática do programa FORTRAN 90. Logo, a técnica Monte Carlo (MC) pode ser uma ferramenta importante dentro dos estudos de reações químicas, mostrando a ampla aplicação deste modelo estocástico, levando os alunos a uma melhor compreensão dos mecanismos de reação e das propriedades cinéticas e termodinâmicas, bem como auxiliar nos estudos da disciplina Físico-Química e Química Computacional.

Palavras-chave: Cinética química, simulação computacional, Método de Monte Carlo, reações químicas, Equilíbrio.

ABSTRACT

This article discusses a simple method of wide applicability in studies of elementary chemical reactions and homogeneous. The mathematical method used is the Monte Carlo method which considers the likelihood of forward and reverse reactions. These transition probabilities are based on the activation energy for the forward reaction (E_a), activation energy of the reverse reaction (E_b) and the average thermal energy of molecules (k_BT). The simulation results are in agreement with theoretical data found in textbooks. This demonstrates that the technique is effective, since they are consistent with good theoretical results available in literature. The simulations are performed using the dynamics defined by the Metropolis update, and the mathematical language FORTRAN 90 program. Therefore, the Monte Carlo technique (MC) can be an important tool in studies of chemical reactions, showing the wide application of this stochastic model, leading students to a better understanding of reaction mechanisms and kinetic and thermodynamic properties as well as aid studies in the discipline Physical Chemistry and Computational Chemistry.

Keywords: chemical kinetics, computer simulation, Monte Carlo method, chemical reactions, equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama para ilustrar a energia de ativação como barreira energética que separa produtos e reagentes. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 215 18
Figura 2: Representação gráfica para encontrar a velocidade de uma reação química, variação da concentração com o tempo, velocidade média e velocidade instantânea. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 204 21
Figura 3: Representação gráfica de uma reação de ordem zero extraída do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 207 23
Figura 4: Gráfico da [A] vs tempo para uma reação de primeira ordem. Neste caso, [A] decai exponencialmente com o tempo! $t = t_{1/2}$ refere-se ao tempo de meia-vida da reação. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 208. 24
Figura 5: Gráfico de uma reação de primeira ordem, tem uma representação logarítmica da concentração com o tempo. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 208 25
Figura 6: Comportamento de gráficos que envolvem reações de segunda ordem. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 209 26
Figura 7: Gráfico da lei de Arrhenius mostrando a dependência da constante de velocidade em relação à temperatura. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 215. 27
Figura 8: O comportamento dinâmico da concentração do reagente [A] em função do passo de Monte Carlo para cinco valores de Θ_A: Θ_A=0,1 (circulo preenchido), Θ_A=0,2 (quadrado vazio), Θ_A=0,3 (Losango preenchido), Θ_A=0,4 (triângulo vazio) e Θ_A=0,5 (triângulo preenchido) 41
Figura 9: Concentração de [A] em escala logarítmica em função do passo de Monte Carlo para cinco valores de Θ_A: Θ_A=0,3 (circulo vazio), Θ_A=0,4 (quadrado vazio), Θ_A=0,6 (Losango preenchido), Θ_A=1,0 (mais) e Θ_A=4,0 (asterisco).. 42
Figura 10: A constante de velocidade "k" verso temperatura Θ_A. Os parâmetros utilizados foram das Figuras 8 e 9. 43
Figura 11: O tempo de meio-vida versos o inverso da constante de velocidade k. Os parâmetros utilizados foram das Figuras 8 e 9 44
Figura 12: A constante de equilíbrio, K_e, em escala logarítmica e em função de E_{ba} para três diferentes valores de Θ_A: Θ_A= 1,0 (círculo vazio), Θ_A = 2,0 (quadrado vazio) e Θ_A = 4.0 (triângulo). A linha horizontal pontilhada representa o valor da constante de equilíbrio, K_e = 1. A inserção mostra uma amplificação para E_{ba} <1. Nesta figura observamos um comportamento diferente da K_e para E_{ba} <1, E_{ba}> 1 e para E_{ba} = 1,

como em função de Θ_A. As setas indicam o comportamento da K_e para altos valores de Θ_A.. 47
Figura 13: Concentração de A e B em função do passo de Monte Carlo para reação do tipo A ⇋ B com $N=10^6$ e uma média sobre 10^2 amostras. Neste caso, foi considerado $E_{ba} = E_b/E_a<1$.. 48
Figura 14: Concentração de A e B em função do passo de Monte Carlo para uma reação do tipo A ⇋ B. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da Figura 13, porém, $E_{ba}=E_b/E_a=2$.. 49
Figura 15: Concentração de A e B em função do passo de Monte Carlo para uma reação do tipo A ⇋ B. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da Figura 13, porém, $E_{ba}=1$.. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito da Modificação de Temperatura sobre a constante de equilíbrio para uma reação endotérmica. 32
Tabela 2: Efeito da Modificação de Temperatura sobre a constante de equilíbrio para uma reação exotérmica. 33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MMC	**Método de Monte Carlo**
MC	**Monte Carlo**
DM	**Dinâmica Molecular**
BG	**Boltzmann-Gibbs**
E_c	**Energia cinética**
E_a	**Energia de ativação da reação direta**
E_b	**Energia de ativação da reação inversa**
K_e	**Constante de equilíbrio**
k	**Constante de velocidade**
T	**Temperatura absoluta**
k_B	**Constante de Boltzmann**
$t_{rel.}$	**Tempo de relaxação**
$t_{1/2}$	**Tempo de meia-vida**
v	**Velocidade da reação química**
v_{med}	**Velocidade média**
R	**Constante universal dos gases ideais**
[ ]	**Concentração das substâncias**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 144
2. REVISÃO DA LITERATURA 166
2.1 Reações químicas 166
2.2 Cinética química ..... **Erro! Indicador não definido.**9
2.3 Termodinâmica 28
2.4 Simulação Computacional 33
2.5 Método de Monte Carlo 36
2.6 MMC para Reações Químicas 37
3. METODOLOGIA 39
3.1 Modelo Matemático 39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 41
4.1 Reações do tipo A→B 41
4.2 Reações do tipo A ⇆ B 46
5. CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS 52
6. REFERÊNCIAS 53

1. INTRODUÇÃO

O estudo das reações químicas é um campo muito importante dentro da Química, pois este fenômeno está presente em nosso dia-a-dia. As reações podem ser estudadas pelo viés da cinética química ou pelo entendimento da termodinâmica. Tais estudos têm um papel relevante para indústria química, sendo que vários processos industriais envolvem transformações de materiais buscando sempre uma melhor qualidade de vida para a sociedade.

Normalmente, os estudos são realizados em laboratórios de química e os resultados experimentais são confrontados com a teoria ou vice-versa. Porém, para realização deste trabalho, utilizaremos simulação computacional para estudar reações de primeira ordem, que ocorrem em equilíbrio e de forma irreversível, homogêneas, via o Método de Monte Carlo (MMC).

Os métodos de Química Teórica estão sendo largamente utilizados para estudar propriedades de sistemas químicos (FREITAS 1999). O desenvolvimento destes estudos tem como finalidade propor modelos para simular um sistema real. Tais modelos, em linguagem matemática, são expressos por equações integrais e diferenciais, nos quais as soluções por métodos analíticos não são fáceis de resolver.

Os modelos propostos na simulação computacional utilizam métodos de Mecânica Quântica e Mecânica Estatística tanto para abordar sobre tema relacionado a sistemas microscópicos, ou seja, escalas atômicas, como para realizar a transposição para a Termodinâmica de sistemas macroscópicos.

Muitos problemas que, há apenas alguns anos, não podiam ser resolvidos pelos melhores matemáticos, físicos ou químicos, hoje podem ser resolvidos em um laptop por um aluno de ensino médio. Em certas áreas do conhecimento, a destreza analítica, marca dos grandes físicos do passado, se transformou na habilidade em programar computadores para resolver problemas complicados (GLEISER, 2010).

Por isso, a importância de estudar e utilizar Métodos Teóricos para descrever comportamentos de sistemas Físicos e Químicos, como também, em

várias outras áreas do conhecimento, a fim de obter informações qualitativas e quantitativas de grande relevância para a análise do sistema real.

Neste trabalho temos como objetivo estudar propriedades Físico-Químicas, bem como analisar algumas propriedades de equilíbrio e os fatores que podem afetar o estado de equilíbrio químico via método de Monte Carlo, buscando com isso destacar em nossos estudos o princípio de Lê Chatelier nas reações químicas, tendo a temperatura como parâmetro de maior destaque nas simulações realizadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Reações químicas

No nosso cotidiano ocorrem diversas transformações da matéria sem ao menos percebermos. As transformações ou fenômenos químicos, também denominados de reações químicas, ocorrem quando há uma mudança ou alteração química de uma ou mais substâncias em outras substâncias (ATKINS, 2001). Ou seja, um material sofre transformação e forma novo material.

$$\text{Material} \xrightarrow{\text{transformação química}} \text{Novo material} \qquad (2.1.1)$$

As reações químicas desempenham uma função muito importante em nossas vidas, pois há muito tempo o homem utiliza as mesmas no preparo de alimentos, na fabricação de materiais de corte, na indústria de fertilizantes, combustíveis, produtos de limpeza, enfim, na obtenção de novas substâncias que na maioria das vezes, visa melhorar a qualidade de vida da sociedade.

Para escrever as reações, os químicos utilizam símbolos e caracteres. Essa forma de representar uma transformação química é chamada de equação química. Para isso, devemos colocar os símbolos das substâncias iniciais, que chamaremos de reatantes e as novas substâncias, que chamaremos de produtos. Entre eles utiliza-se uma seta para indicar o sentido da reação.

$$\text{Reatantes} \longrightarrow \text{Produtos} \qquad (2.1.2)$$

Nesse caso, os reatantes reagem entre si para formar os produtos. Nas equações químicas é muito comum colocar o estado físico das substâncias que reagem e as que são produzidas na reação. Alguns caracteres também são utilizados para um determinado efeito observável, tais como: liberação de gás (↑), formação de precipitado (↓) e aquecimento (Δ). Segue abaixo, um exemplo geral para representar uma equação química:

$$\mathbf{A}_{(s)} + \mathbf{B}_{(g)} \rightarrow \mathbf{C}_{(g)} \qquad (2.1.3)$$

Dizemos que a substância **A**, no estado sólido, reagiu com a substância **B**, no estado gasoso, e formou a substância **C**, também no estado gasoso. Os símbolos apresentados em negrito indicam as fórmulas químicas dos componentes do sistema.

Para obter uma equação química balanceada ou equação estequiométrica, conhecida como a expressão da lei da conservação da massa, é preciso conhecer as fórmulas químicas a partir de análise qualitativa e quantitativa dos elementos. Após o conhecimento das fórmulas dos componentes do sistema em estudo, faz-se uma descrição abreviada da alteração química que ocorre no sistema.

Segundo Lavoisier, na natureza, nada se cria e nada se perde; tudo se transforma e se conserva. Para ele, há uma quantidade igual de matéria, antes e depois da operação. Esse enunciado descreve a "Lei da Conservação das Massas" durante uma transformação da matéria (LAVOISIER, 1789). Uma equação química ou estequiométrica balanceada é a expressão da conhecida Lei de Lavoisier.

De acordo com a Lei de Lavoisier, uma transformação química pode ser representada genericamente pela seguinte equação estequiométrica geral:

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightarrow c\mathbf{C} + d\mathbf{D} \qquad (2.1.4)$$

onde *a*, *b*, *c* e *d* são denominados coeficientes estequiométricos das espécies químicas **A**, **B**, **C** e **D**, respectivamente.

Os fatores que podem alterar uma reação química são: o efeito da temperatura, a ação da luz, a ação mecânica e a ação de corrente elétrica. Além disso, muitas transformações químicas podem ser facilmente observadas pelos diversos efeitos que causam ao reagir: mudança de cor, liberação de um gás e formação de precipitados.

Tais evidências não são suficientes para garantir que haja a reação química. Para ter a certeza de que ocorreu uma reação química, é necessária a formação de novas substâncias. Assim, quando uma transformação química

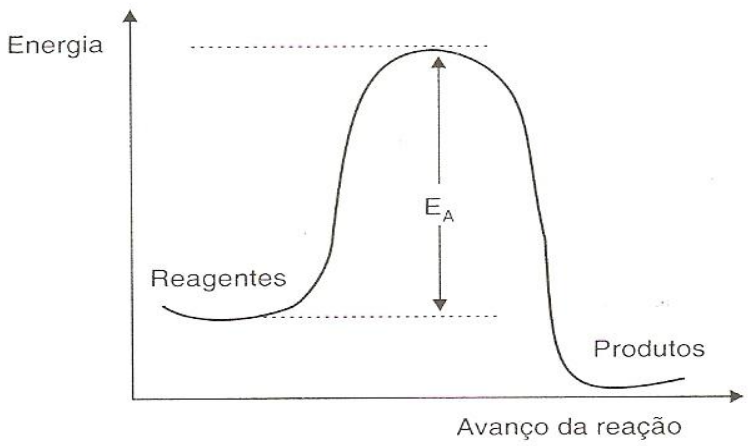

Figura 1: Diagrama para ilustrar a energia de ativação como barreira energética que separa produtos e reatantes. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página. 215.

ocorre, novas substâncias serão formadas e estas não estavam presentes no início do processo.

Para ocorrer uma reação química, as moléculas reatantes precisam colidir (elas devem se chocar). Na colisão as ligações se rompem, possibilitando um rearranjo de átomos para que se formem os produtos (novas substâncias). Entretanto, nem todas as colisões são efetivas! Para que uma molécula A se transforme em B, por exemplo, a molécula A passa por valores altos de energia potencial de interação (devido ao arranjo dos átomos que a compõe), do que aquele apresentado pela molécula em sua forma original.

A Figura 1 mostra um diagrama energético esquemático para uma reação do tipo A → B. Note que para A se transformar em B, a energia cinética deve ser maior que a energia de ativação da reação direta, $E_c > E_a$. Outro fator é a orientação espacial também chamado de fator estérico. (NETZ E ORTEGA, 2002)

Neste trabalho, vamos estudar as causas que envolvem uma reação química o qual está atrelada ao estudo cinético e termodinâmico. Esta estuda a espontaneidade de uma transformação química. Aquela estuda as velocidades com que uma transformação ocorre.

2.2 Cinética Química

A cinética química estuda a velocidade das reações químicas, bem como os fatores que a influenciam. O estudo da cinética química tem um papel muito importante dentro da indústria química como também na área de pesquisa, pois existem processos industriais que podem ser realizados de forma mais rápida. Nesse caso, só é possível descobrir o tempo de um processo usando o conhecimento da Cinética.

Para Netz e Ortega (2002), no âmbito farmacêutico, a cinética química tem aplicação relevante nos estudos de estabilidade de medicamentos, assim como na caracterização dos mecanismos envolvidos na degradação dos mesmos. O conhecimento de tais aspectos permite estabelecer prazos de validade fidedignos, além de assegurar e otimizar a estabilidade dos medicamentos, detectando incompatibilidades decorrentes da mistura dos produtos ou evitando o efeito tóxico associado a produtos de degradação.

A velocidade de uma reação química está vinculada à rapidez com que os produtos são formados ou os reatantes são consumidos. Para conhecer melhor como isso ocorre, é importante analisar o mecanismo da reação em questão e, de forma bem detalhada, as sequências de etapas individuais que conduzem os reatantes aos produtos. Vale ressaltar que os mecanismos de uma reação só podem ser determinados experimentalmente (RUSSELL, 1994).

Silveira (1996) afirma que dentre os fatores que afetam a velocidade de uma reação química estão a temperatura, pressão, composição do sistema e as propriedades do catalisador[1], se este estiver presente e os parâmetros que controlam os vários processos de transportes físicos, tais como as condições de fluxo, o grau de mistura e os parâmetros envolvidos na transferência de calor e massa.

De acordo com Panchenkov e Lebedev (1974), o ramo da cinética química que estuda a dependência da velocidade das reações químicas nas concentrações dos reatantes, usando o postulado fundamental da cinética

[1] Um **catalisador** tem como objetivo a criação de um novo mecanismo de reação alternativo com energia potencial (ativação) mais baixa.

química, é chamado de cinética formal[2]. Para estudar a velocidade de uma reação química, basta deixar uma reação química proceder segunda a equação estequiométrica (2.1.4).

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightarrow c\mathbf{C} + d\mathbf{D}$$

onde *a*, *b*, *c e d* são os coeficientes estequiométricos dos reatantes e dos produtos, respectivamente. **A**, **B**, **C** e **D** são os reatantes e produtos.

Para calcular a taxa de uma reação química (velocidade de uma reação química), i.e., o número de moléculas de uma determinada substância reage em uma unidade de tempo, basta conhecer a mudança na quantidade de uma das substâncias (reatante ou produto) que participa da reação química no determinado tempo, sendo que as mudanças nos valores restantes das substâncias podem ser determinadas com base na estequiometria da equação (2.1.4).

Vale ressaltar que a velocidade média e velocidade instantânea dentro de uma abordagem da cinética química são equivalentes ao conceito utilizado na física:

$$v = \frac{[Grandeza\ em\ estudo]}{tempo} \qquad (2.2.1)$$

sendo uma reação genérica do tipo da equação A → B, a velocidade da reação será:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad (2.2.2)$$

No caso de uma reação genérica do tipo da equação $a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightarrow c\mathbf{C} + d\mathbf{D}$ (2.1.4), a velocidade da reação pode ser representada como segue abaixo:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad (2.2.3)$$

[2] **Cinética formal** estuda o efeito das concentrações dos reatantes na velocidade da reação.

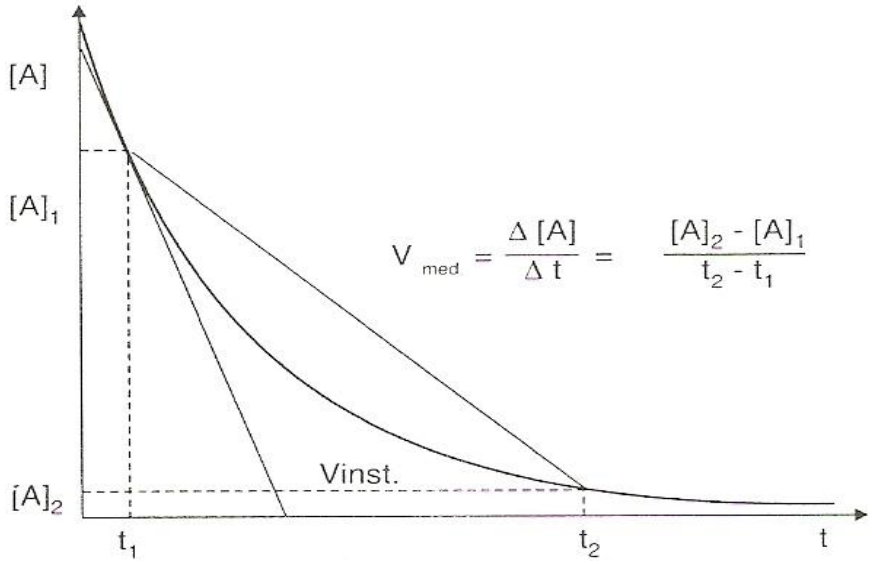

Figura 2: Representação gráfica para encontrar a velocidade de uma reação química, variação da concentração com o tempo, velocidade média e velocidade instantânea. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página. 204.

Podemos notar na Figura 2 que a variação será negativa para os reatantes e positiva para os produtos. Essa velocidade definida na equação (2.2.2) e (2.2.3) é conhecida na verdade como sendo uma velocidade média ($v_{méd.}$), pois ocorre em um intervalo de tempo. A velocidade instantânea pode ser visualizada na Figura 2 como a inclinação de uma curva relacionando a concentração de uma determinada espécie com o tempo, a um dado instante.

Além disso, podemos entender a velocidade instantânea como o limite da velocidade média para um intervalo de tempo tendendo a zero, o que matematicamente corresponde à derivada da função que descreve a variação da concentração com o tempo, logo a velocidade instantânea é:

$$v_{inst} = \frac{d[A]}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}. \qquad (2.2.4)$$

Panchenkov e Lebedev (1974) relatam em seu livro "CHEMICAL KINETICS and CATALYSIS" que uma suposição óbvia foi feita fisicamente, uma vez que as moléculas que colidem apenas reagem. O número de colisões

é, obviamente, diretamente proporcional ao número de moléculas, portanto a velocidade de uma reação deve ser proporcional às concentrações dos reatantes, para uma reação geral do tipo aA+bB +...+nN→Produtos. A velocidade da reação é representada por:

$$J = kc_A^{na}c_B^{nb}\ldots c_N^{n_n} \quad (2.2.5)$$

onde J é a velocidade de uma reação química, k é chamada constante da taxa de reação, C_A, C_B,..., e C_N são as concentrações dos reatantes A, B, ..., e N, respectivamente, e cada índice na, nb, ..., e n_n denomina a ordem (parcial) da reação com respeito à substância A, B, ..., e N. Entretanto, não são necessariamente os termos estequiométricos *a*, *b*, *c*,... da reação química balanceada *a***A** +*b***B** →*c***C**+*d***D** (2.1.4).

A equação (2.2.5) também é representada nos livros textos da seguinte forma:

$$v = k[A]^a[B]^b\ldots[N]^n \quad (2.2.6)$$

onde v é a velocidade de uma reação química, k é a constante de reação e $[A]$, $[B]$, ..., e $[N]$ são as concentrações molares dos reatantes e os índices a, b, ..., e n continua sendo a ordem parcial da reação com respeito a cada reatante.

Esta equação que representa a Lei da Velocidade ou Leis Cinéticas é muitas vezes chamada de postulado fundamental da cinética química. Nesse caso, são vários os fatores que podem afetar na velocidade de uma reação química, tais como concentração, temperatura, volume, estado de agregação e pressão. O objetivo do estudo cinético é compreender como ocorrem os processos químicos.

Notamos que na equação (2.2.6), os índices a, b,..., e n representam as ordens das reações com relação aos reatantes A, B,..., e N respectivamente. A soma de a+b+...+n obtem-se a ordem da reação global.

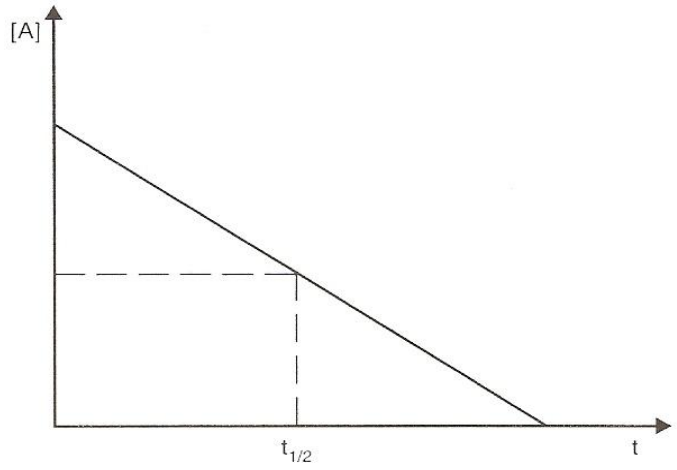

Figura 3: Representação gráfica de uma reação de ordem zero. Extraída do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, “Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas”, NETZ (2002) página. 207.

Para Silveira (1996), uma ordem de reação pode ser considerada de primeira, segunda, terceira, fracionária ou zero. A ordem de uma reação é uma grandeza experimental, a qual pode ser medida experimentalmente sem conhecer o mecanismo da reação, logo, não deve ser deduzida a partir da equação química da reação balanceada.

Todavia, quando se trata de reações que ocorrem em uma etapa, à lei da cinética pode ser relacionada de modo direto à estequiometria, essas reações são chamadas de elementares. Assim, os índices que representam a estequiometria da equação química balanceada, são as ordens parciais da reação, isto é, para essa lei cinética, representam quantas moléculas participam nessa etapa que é conhecida como molecularidade da reação.

Vamos discutir algumas ordens de reação do tipo A→B para simplificar as discussões. Uma reação de ordem zero indica que a velocidade é uma constante que não depende das concentrações dos reatantes. Nesse tipo de reação a concentração do reatante decresce linearmente com o tempo. Podemos observar isso na Figura 3.

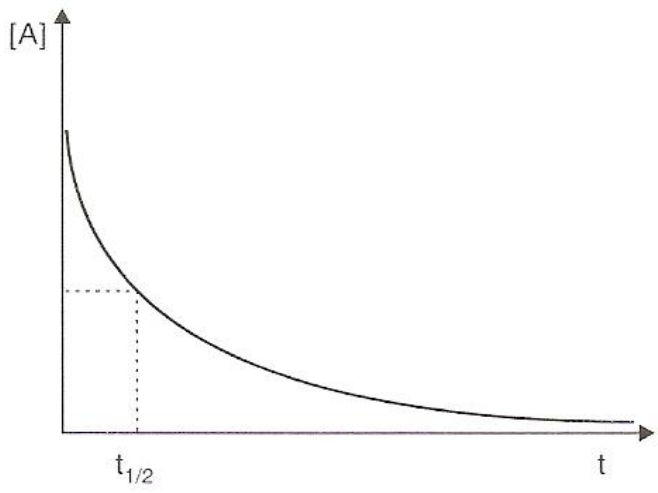

Figura 4: Gráfico da [A] vs tempo para uma reação de primeira ordem. Neste caso, [A] decai exponencialmente com o tempo! t = $t_{1/2}$ refere-se ao tempo de meia-vida da reação. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página. 208.

Numa reação de ordem zero, a concentração decresce linearmente com o tempo. Na Figura 3 é mostrado o tempo de meia-vida $t_{1/2}$[3]**.** Nessas reações, o tempo de meia-vida é diretamente proporcional à concentração inicial. Como $[\mathrm{A}]$ (concentração de A) é função linear do tempo, logo, a equação que representa a concentração de A em um determinado momento é $[\mathrm{A}] = [A]_0$-kt onde k é igual ao coeficiente angular e $[A]_0$ é a concentração inicial que representa o coeficiente linear (interseção). A inclinação da reta é sempre negativa (-k), porém, a constante de reação é positiva. Segue abaixo a equação para encontrar o tempo de meia-vida. Para reações do tipo ordem zero v=k, logo temos:

$$[\mathrm{A}] = [A]_0 - kt \qquad (2.2.7)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{[A]_0}{2}. \qquad (2.2.8)$$

[3] O tempo de meia-vida $t_{1/2}$ é o tempo necessário para que a concentração do reatante seja a metade do valor inicial.

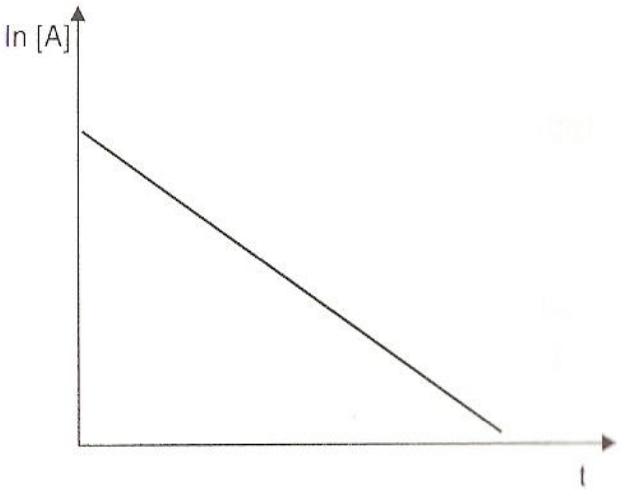

Figura 5: Gráfico de uma reação de primeira ordem, representação logarítmica da concentração com o tempo. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página. 208.

Já para a lei da cinética de primeira ordem, a taxa de uma reação química depende da concentração do reatante. Nestes casos, a concentração varia de acordo com a exponencial em relação ao tempo. Podemos observar isso nas Figuras 4 e 5.

As reações de primeira ordem são representadas na forma logarítmica e que segue de forma geral a seguinte equação:

$$\ln[A] = -\,kt + \ln[A]_0 \qquad (2.2.9)$$

na qual o coeficiente linear obedece à expressão logarítmica da concentração no tempo zero ($\ln[A]_0$), e o coeficiente angular à constante de velocidade da reação k. O método da meia-vida é principalmente utilizado em reações de primeira ordem. Segundo Russell (1994), "uma reação de meia-vida é definida como sendo o período de tempo necessário para que a concentração do reatante diminua à metade do seu valor inicial."

Como v=$k[A]$, temos que:

$$[A]=[A]_0\, e^{-kt} \qquad (2.2.10)$$

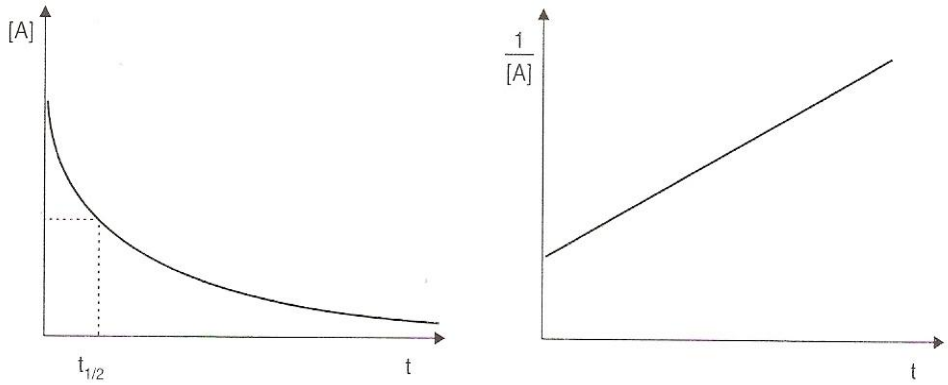

Figura 6: Comportamento de gráficos que envolvem reações de segunda ordem. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 209.

organizando a equação (2.2.10), temos:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - kt \qquad (2.2.11)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}. \qquad (2.2.12)$$

Logo, temos que a meia-vida de uma reação de primeira ordem não depende da concentração inicial do reatante e o tempo de meia-vida é igual a $\frac{0{,}693}{k}$. A dependência da $[A]$ em função do tempo, para reações de primeira ordem é esboçada nas Figuras 4 e 5.

Para reações de segunda ordem, existe uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reatante. O tempo de meia-vida para esse tipo de reação é inversamente proporcional à concentração inicial. O comportamento de uma reação de segunda ordem é mostrado na Figura 6.

No caso de reações de segunda ordem, a lei da cinética é representado da seguinte forma, v=$k[A]^2$, esboçado segunda as seguintes equações:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \qquad (2.2.13)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (2.2.14)$$

De acordo com Russell (1994), a velocidade de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura. Isso consiste em que a constante de velocidade k varia com a temperatura. Esta relação foi descoberta em 1887 por van't Hoff e em 1889 por Arrhenius de forma independente. Arrhenius aprofundou os estudos sobre muitas reações e estabeleceu uma relação, conhecida como equação de Arrhenius:

$$k = Fe^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (2.2.15)$$

onde k é a constante de velocidade, F é o fator de colisões, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura absoluta. Essa equação (2.2.15) mostra que um aumento de temperatura aumenta também a velocidade da reação. Para Russell (1994), essa equação de Arrhenius é importante porque expressa a relação quantitativa entre temperatura, energia de ativação e a constante de velocidade. Podemos observar graficamente a equação de Arrhenius na Figura 7.

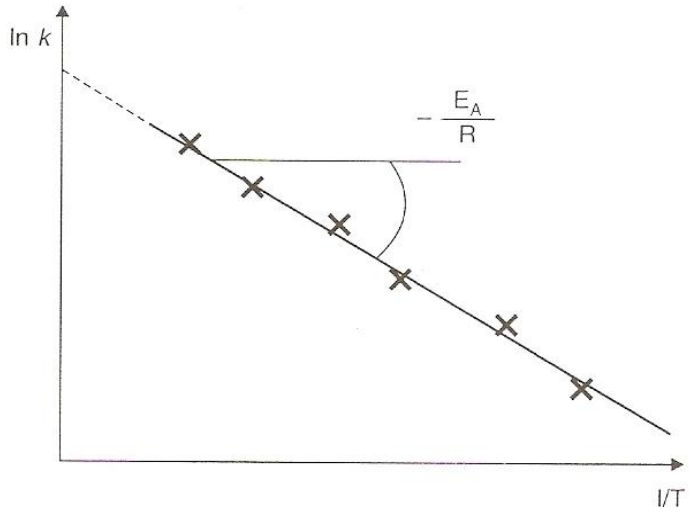

Figura 7: Gráfico da lei de Arrhenius mostrando a dependência linear da constante de velocidade em relação à temperatura. Extraído do livro FUNDAMENTOS DE FÍSICO-QUÍMICA, "Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas", NETZ (2002) página 215.

2.3 Termodinâmica

A termodinâmica é a parte da Físico-Química que estuda as transformações de energia de quaisquer espécies. Tal estudo é essencial à Química, pois explica como as reações ocorrem, qual o calor e trabalho envolvidos nos processos químicos, bem como, na determinação das condições de equilíbrio e nas transferências de espécies químicas entre fases diferentes. Pois traça critérios de espontaneidade e equilíbrio.

Neste trabalho, iremos focalizar nossos estudos da termodinâmica voltados para as condições de equilíbrio de um sistema termodinâmico (qualquer elemento do espaço ou matéria especificamente selecionado para estudo). A partir disso, observar os efeitos térmicos que acompanham as reações, a composição de equilíbrio em termos de conversão e distribuição de produtos (SILVEIRA, 1996).

Silveira (1996), afirmar ainda que:

> Ao estudar as reações químicas, normalmente é necessário envolver-se com sistemas que não se encontra em equilíbrio. Entretanto, por duas razões é interessante conhecer a composição de equilíbrio, quando o mesmo for atingido. A primeira é que o conhecimento da composição de equilíbrio auxilia na identificação da reação ou reações que podem estar ocorrendo no sistema. A segunda razão é que a partir deste estudo pode-se avaliar se a aproximação do equilíbrio vai conduzir a mudanças no sistema com grandezas suficientes para serem observadas. (SILVEIRA, 1996, p.9)

Dentro dos estudos que envolvem equilíbrio termodinâmico existem variáveis que podem influenciar no estado de equilíbrio de um sistema, tais como pressão, temperatura e composição da mistura reatante. Neste trabalho, daremos destaque ao efeito que a temperatura e a energia de ativação podem alterar o estado de equilíbrio químico.

Para Atkins (2001), o equilíbrio químico é um estágio da reação química a qual não há tendência para mudar a composição da mistura em reação. No equilíbrio, as reações diretas e inversas ocorrem com a mesma velocidade. Segunda ele, o equilíbrio dinâmico é, na verdade, um equilíbrio capaz de sofrer mudanças constantemente.

Segundo López-Castillo (2007), o conceito de equilíbrio termodinâmico pode ser entendido da seguinte forma:

> [...] considere um gás **A** ocupando o compartimento esquerdo de um cilindro fechado, e um gás **B** ocupando o compartimento direito; ambos ligados por um êmbolo móvel. Considere também que os gases estão à mesma pressão e temperatura e ocupam o mesmo volume, de tal maneira que o êmbolo encontra-se inicialmente no centro do cilindro. Se considerarmos que o êmbolo é empurrado para a esquerda inicialmente, o gás **A** estará sob maior pressão. Ao se soltar o êmbolo, o mesmo executará um movimento oscilatório cuja amplitude de deslocamento diminui à medida que as pressões dos dois lados do cilindro tendem a se igualar. Se acompanharmos o movimento do êmbolo a olho nu, chegará um momento no qual não será mais possível observar esse deslocamento. Nesse instante, considera-se que o equilíbrio foi alcançado.

A variável pressão é um efeito macroscópico das colisões aleatórias das partículas dos gases com as paredes do cilindro e do êmbolo (MOORE, 2000); mesmo que o sistema adquira o equilíbrio dinâmico, em certo momento o número de colisões do lado **A** será maior que do lado **B**, e em outros instantes ocorrerá o contrário. Logo, isso causa pequenos deslocamentos no êmbolo em torno da sua posição de equilíbrio. Esses pequenos deslocamentos são as flutuações do sistema e estão relacionados às freqüências das colisões com o êmbolo e à amplitude de oscilação deste. No limite macroscópico essas flutuações são desprezíveis.

O intervalo de tempo que o sistema leva para atingir o equilíbrio termodinâmico é chamado de tempo de relaxação, t_{rel}. Esse parâmetro depende tanto da quantidade de partículas do sistema termodinâmico quanto do tipo de interação entre as mesmas (López-Castillo, 2007).

Vamos focar nossos estudos exclusivamente na constante de equilíbrio, K_e, que é definida em termos de atividades adimensionais, as quais são interpretadas em termos de pressões parciais ou concentrações molares. Para compreender melhor a constante de equilíbrio, vamos estudar uma reação do tipo $A \leftrightarrows B$.

Antes de realizar um cálculo geral para determinação da constante de velocidade de reação k, vamos analisar um aspecto importante que diz respeito à influência da grandeza energia de ativação no equilíbrio químico K_e.

Primeiro vamos definir uma relação entre a constante de equilíbrio, K_e, e as constantes de velocidade da reação direta k_d, e reversa k_i, para uma reação química do tipo A ⇆ B. No equilíbrio sabemos que a velocidade da reação direta é igual a velocidade da reação reversa (v_d=v_i), de modo que :

$$v_d = k_d[A] \tag{2.3.1}$$

e

$$v_i = k_i[B] \tag{2.3.2}$$

Combinando as equações (2.3.1) e (2.3.2) obtemos uma relação entre a Lei de Ação das Massas[4] e as constantes de velocidade direta e inversa de uma determinada reação química. Sabemos que no equilíbrio dinâmico, v_d=v_i, logo temos que:

$$k_d[A] = k_i[B] \tag{2.3.3}$$

da qual obtemos:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]}{[A]} = K_e. \tag{2.3.4}$$

Com isso, levando em consideração a Lei de Arrhenius, $k = Fe^{-\frac{E_a}{RT}}$ equação (2.2.15), podemos concluir que em uma reação endotérmica[5], por exemplo, cujo valor de energia de ativação (Figura 1) é maior para a reação direta, apresentará uma dependência mais forte do valor da constante de equilíbrio, K_e, com o aumento da temperatura, de modo que a razão k_d/k_i será maior do que 1 o que implica em dizer que a reação será favorecida na direção dos produtos. Isso está em perfeito acordo com o Princípio de Le Chatelier.

[4] **A Lei de Ação das Massas** é um modelo matemático que explica e prediz comportamentos de soluções em equilíbrio dinâmico.

[5] **Reação endotérmica** é uma reação química cuja energia total (entalpia) dos seus produtos é maior que a de seus reagentes.

Para Castellan (1986), o princípio de Le Chatelier pode ser anunciado da seguinte forma: “Se as condições externas sob as quais se estabelece um equilíbrio químico forem alteradas, o equilíbrio se deslocará de tal modo a moderar o efeito desta mudança”.

Segundo Kotz (1998), existem três formas comuns de perturbar o equilíbrio de um sistema reacional: alteração da temperatura, da concentração dos reatantes ou de produto e do volume. Neste trabalho, vamos focar nossos estudos no efeito da modificação de temperatura sobre o estado de equilíbrio de uma reação química, para isso, é importante ter conhecimento se a reação é exotérmica[6] ou endotérmica.

Como exemplo, vamos utilizar o do livro “QUÍMICA e reação química” de KOTZ e TREICHEL, 1998 p.506, onde consideraremos a reação endotérmica entre o N_2 e o O_2 para formar o NO.

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightharpoons 2\,NO_{\,(g)} \qquad \Delta H_r^o = +180{,}5\ \text{kJ}^{7} \qquad (2.3.5)$$

A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_e = \frac{[NO]^2}{[N_2]\ \ [O_2]}. \qquad (2.3.6)$$

O N_2(gás nitrogênio) e O_2 (gás oxigênio) não reagem apreciavelmente na temperatura ambiente. Para esse caso, a posição do equilíbrio da reação está deslocada quase que completamente para a esquerda. Todavia, se a mistura reatante da reação de N_2 e O_2 for aquecida acima de 700°C, o equilíbrio se desloca para NO (monóxido de nitrogênio), e haverá certa concentração de NO em equilíbrio com os reagentes. Podemos observar como o valor de K_e se altera com a temperatura na Tabela 1.

[6] **Reação exotérmica** é uma reação química cuja energia é transferida de um meio interior ao meio exterior.

[7] ΔH_r^o é a variação da entalpia da reação. Se o valor de ΔH_r^o >0, a reação é endotérmica, se o valor de ΔH_r^o <0 a reação é exotérmica.

De acordo a reação de formação do monóxido de nitrogênio, as constantes de equilíbrio mostram que a concentração $[NO]$ aumenta e as concentrações $[N_2]$ e $[O_2]$ diminuem, no equilíbrio, quando a temperatura se eleva.

Tabela 1: Efeito da Modificação de Temperatura sobre a constante de equilíbrio para uma reação endotérmica.

Constante de Equilíbrio	Temperatura
$K_e = 4{,}5 \times 10^{-31}$	298 K
$K_e = 6{,}7 \times 10^{-10}$	900 K
$K_e = 1{,}7 \times 10^{-3}$	2.300 K

Fonte: Livro de KOTZ e TREICHEL, "QUÍMICA e reações química". Vol. II, 3ªed., LCT 1998, p.506.

Vamos utilizar outro exemplo do livro, "QUÍMICA e reação química" de KOTZ e TREICHEL, 1998 p.507, para representar uma reação exotérmica. Neste exemplo, vamos demonstrar uma reação com duas moléculas de NO_2 (gás castanho-vermelhado) se combinando para formar o N_2O_4 (incolor). Para essa reação, é fácil conseguir o estado equilíbrio entre os dois gases num sistema fechado.

$$2NO_{2\,(g)} \leftrightharpoons N_2O_{4\,(g)} \qquad \Delta H_r^o = -57{,}2 \text{ kJ} \qquad (2.3.7)$$

Neste caso, a expressão da constante de equilíbrio para esta reação é:

$$\mathrm{K_e} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \qquad (2.3.8)$$

Podemos observar nesta reação que o calor seja um "produto" da reação. Quando abaixa a temperatura do sistema reacional, há liberação de calor. De acordo com o princípio de Le Chatelier, esta remoção de calor será equilibrada se o sistema desprender mais calor pela combinação de NO_2 e formação de N_2O_4. Logo, a concentração de NO_2 diminui e a de N_2O_4

aumenta. Com isso, podemos observar como o valor de K_e se altera com a temperatura mostrado na Tabela 2.

Com isso, podemos afirmar que a elevação da temperatura de um sistema reacional em equilíbrio provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido em que há absorção de energia térmica, já o abaixamento da temperatura provoca deslocamento no sentido que leva ao desprendimento de energia térmica.

Tabela 2: Efeito da Modificação de Temperatura sobre a constante de equilíbrio para uma reação exotérmica.

Constante de Equilíbrio	Temperatura
K_e = 170	298 K
K_e = 1.300	273 K

Fonte: Livro de KOTZ e TREICHEL, "QUÍMICA e reações química". Vol. II, 3ªed., LCT 1998, p.506.

2.4 Simulação computacional

Com o advento de computadores mais rápidos, a simulação computacional tornou-se uma ferramenta importante para ciência, surgindo como uma terceira via complementar às tradicionais abordagens experimentais e teóricas (BINDER, 1984).

Com computadores e programas mais evoluídos, os experimentos computacionais estão sendo largamente aplicados em outras áreas do conhecimento como Química, Física, Biologia, engenharia, ciências políticas e sociais e etc. Neste caso, exercendo um papel interdisciplinar.

Muitos detalhes moleculares de sistemas complexos que estão na interface destas ciências têm sido crescentemente abordados utilizando computadores. Além disso, o desenvolvimento de recursos computacionais

gráficos tem sido de grande valia para a 'observação' dos processos ao nível molecular [8].

Segundo Coutinho (2000),

> A simulação computacional tem um papel importante na ciência contemporânea por ser um elo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais. Por isto, muitos acreditam que a simulação, hoje, é uma via de abordagem tão importante quanto a experimental ou a teórica.

O experimento computacional colabora em estudos cuja teoria e experimento é integrado para esclarecer problemas. Desse modo, a simulação computacional permite que sistemas químicos de grande complexidade sejam explorados com ferramentas da simulação computacional. Com isso, o experimento computacional contribui para desenvolvimento de novos produtos, materiais e tecnologias, possibilitando uma nova oportunidade para a interação entre pesquisa básica e aplicada.

Para Oliveira-Neto (2006),

> "[...] nos casos em que a física teórica e a física experimental são duvidosas, inconclusivas e até mesmo impraticáveis, um "experimento computacional" torna-se relevante para tentar produzir respostas, que poderão indicar mais conclusivamente se o modelo teórico representa sistemas reais ou não, e até mesmo propor observações experimentais até então não apreciadas."

O sucesso da simulação computacional não está restrito só à Física, e sim à várias áreas do conhecimento científico. Com a simulação, podemos alterar parâmetros físico-químicos de forma adequadas. Caso que não se aplica na prática, devido a limitações de estrutura e equipamentos.

Além disso, com a simulação podemos obter dados, gerar informações sobre um sistema ao nível microscópico, a fim de conseguir detalhes atomísticos, ou uma realidade ao nível macroscópico com o formalismo da Mecânica Estatística, como energia interna, pressão, efeito da temperatura, e etc, em sistemas variados.

Os principais métodos que são utilizados nos estudos sobre simulação computacional são Dinâmica Molecular (DM) e Monte Carlo (MC), sendo que,

[8] Disponível em: http://labquimicateorica.wordpress.com/metodos/. Acessado no dia 08 de novembro de 2011, às 09:00h.

esta estuda processos estocásticos para gerar configurações de forma aleatória até que novas configurações sejam geradas, satisfazendo a distribuição de probabilidade de Boltzmann-Gibbs (BG). Já aquela, consiste em empregar a equação que rege o movimento para o sistema estudado, a partir disso, determinar solução para este complexo cálculo. Segundo Coutinho (2000), as moléculas se movem em trajetórias geradas a partir de interações das equações de movimento.

Nesta monografia, utilizaremos a técnica de Monte Carlo, que será inserido na próxima seção, como “experimentos computacionais”, para obtermos as propriedades de equilíbrio de reações químicas elementares.

2.5 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MMC) é uma técnica de simulação computacional com larga aplicação em ciência. O método recebe este nome por causa do uso de números aleatórios para simular flutuações estatísticas com o objetivo de gerar distribuições de probabilidade, portanto, o MMC é um modelo de simulação que utiliza a geração de números estocásticos para atribuir valores às variáveis que se deseja investigar. (OLIVEIRA-NETO, 2006)

O MMC foi denominado assim devido a uma homenagem ao caráter aleatório proveniente dos jogos de roleta de Monte Carlo no Principado de Mônaco. Existem registros isolados que o emprego deste método ocorreu na segunda metade do século XIX, quando foram realizadas experiências empregando informações casuísticas (Pllana, 2002). Contudo, o nome “método de Monte Carlo” foi dado na segunda guerra mundial, no projeto de Manhattan, da construção da bomba atômica, por causa da similaridade entre os processos estatísticos, ou seja, de natureza probabilística.

De acordo a Angelotti, Fonseca, Torres e Custodio (2008), “a simplicidade de seus algoritmos e eficiência na obtenção de resultados em condições extremamente difíceis justifica sua utilização em diversas áreas do conhecimento, como economia, física, química, medicina, entre outras”.

Além disso, o método de Monte Carlo (MMC) vem sendo empregado há muito tempo como forma de obter aproximações numéricas. Sendo assim, o primeiro emprego importante deste método foi em 1953, quando Metropolis e co-autores estudaram um fluido constituído de esferas rígidas (BINDER 1979).

Neste método, um grande volume de dados é computado de modo a obter, de uma maneira probabilística, o que seria o resultado mais provável em termos estatísticos, de modo que, o estado final do sistema após a simulação permita concluir quais seriam os fatores responsáveis por aquele comportamento.

Para Coutinho (2000),

> Só com o aparecimento dos rápidos computadores modernos, é que o método de simulação Monte Carlo ganhou ímpeto como método científico, pois para conseguir toda sua potencialidade é preciso gerar e processar uma grande quantidade de procedimentos aleatórios. O método de Monte Carlo pode ser usado com vários graus de sofisticação e o mais conveniente e eficiente caminho para implementar este método depende largamente do problema considerado.

Neste trabalho, daremos uma aplicação do método de Monte Carlo (MMC) nos estudos das Reações Químicas com enfoque na cinética química e condições de equilíbrio termodinâmico.

2.6 MMC para Reações Químicas

O método de Monte Carlo pode ser adaptado para descrever inúmeros sistemas. Atualmente, a técnica Monte Carlo tem sido amplamente aplicada nos estudos de reações químicas de primeira e segunda ordem, bem como, resolver certas equações diferencias que aparecem no desenvolvimento da cinética química.

Para a compreensão do conceito de equilíbrio, utilizaremos o MMC e detalharemos a simulação da reação do tipo $A \leftrightharpoons B$ e $A \rightarrow B$. Vamos imaginar que as moléculas, dentro de seus respectivos compartimentos, sejam numeradas. Inicialmente, elas se encontram todas no compartimento A (ou estados que caracterizam suas propriedades, em particular, químicas). Os

compartimentos B estão vazios. Faz-se, então, o primeiro sorteio. Se existir uma molécula em A com o número igual ao que foi sorteado (no primeiro sorteio sempre existirá), a mesma vai para o compartimento B; quimicamente isso significa que A se transformou em B. Realiza-se um novo sorteio. Desta vez, procura-se em B uma molécula que corresponda ao número sorteado. Se houver, essa molécula tem chance de voltar para A (transforma-se outra vez em A). Quando a molécula correspondente ao número sorteado não existir no compartimento, nada acontece. Segue o sorteio e, desta vez, voltado novamente para as moléculas do compartimento A, iniciando um novo passo (LÓPEZ-CASTILLO, 2007).

As simulações utilizando o método de Monte Carlo podem ser realizadas através de sorteio manuais e ou numéricos, com um microcomputador ou uma calculadora simples (LÓPEZ-CASTILLO, 2007)

3. METODOLOGIA

3.1 Modelo matemático

Foram utilizados nesse trabalho, softwares de código aberto, como o Sistema Operacional Linux Ubuntu, Intel® Fortran 90 para a compilação do código fonte, XMGRACE para geração das visualizações. As simulações foram realizados em um computador com processador Intel Core i5-2630QM de quatro núcleos e 4Gb de memória. A pesquisa foi realizada no laboratório de Física Geral da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia UESB, através da Iniciação Cientifica IC, nos períodos de 2010 e 2011.

No presente trabalho, usamos o método de Monte Carlo (MMC) com a dinâmica definida através da atualização Metropolis a qual considera probabilidades de transição dependente tanto da energia de ativação como da temperatura. Assim, definimos a probabilidade de transição, para a reação direta, P_d, e para a reação inversa, P_i, como segue:

$$P_d = \exp(-\beta E_a) \tag{3.1.0}$$

$$P_i = \exp(-\beta E_b) \tag{3.1.1}$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, E_a e E_b são as energias de ativação das reações direta e inversa, respectivamente.

Por simplicidade definiremos $\Theta_A = k_B T / E_a$ e $E_{ba} = E_b/E_a$. O primeiro é um parâmetro adimensional que relaciona a temperatura, enquanto que o segundo é E_b a medida em relação a E_a. Logo, nossas análises serão baseadas em termos da energia térmica, $k_B T$, e na energia de ativação da reação inversa, E_b, ambos medidos com relação à energia de ativação da reação direta, E_a.

Para obtenção dos resultados, foi definida a dinâmica do MMC, através de Metropolis, seguindo os seguintes passos[9]:

Passo 1: tentamos selecionar aleatoriamente uma molécula do tipo A; se não conseguimos, vamos para o Passo 2. Se sim, um número aleatório uniforme z ∈ [0, 1] é gerado e comparado com P_d, Eq. (3.1.0); se z ≤ P_d a reação ocorre e A torna-se B, se não, a molécula A permanece em sua forma original;

Passo 2: Tentamos selecionar aleatoriamente uma molécula do tipo B. Se a tentativa falhar, o passo termina. Se não, um número uniforme aleatório z ∈ [0, 1] é gerado e comparado com P_i Eq. (3.1.1); se z ≤ P_i a reação ocorre e B se transforma em A, se não, B continua na sua forma original.

Executando os passos 1 e 2 para N (número de moléculas) vezes, definimos o passo de Monte Carlo. Em todas as simulações apresentadas aqui, todas as amostras têm a mesma condição inicial, neste caso, o sistema consistindo apenas de moléculas do tipo A, ou seja, a concentração do reagente $[A]$=1, e trivialmente, $[B]$= 0. Para isso, foi definido que $[A]=\frac{N_A}{N}$ e $[B] = \frac{N_B}{N}$, onde N_A e N_B são os números de moléculas do tipo A e B, respectivamente, e N o número de moléculas, i.e. N_A+N_B.

Para os resultados mostrados aqui, utilizamos N =10^6 moléculas. Também foram executados 1x10^6 passos de Monte Carlo (MCS) para atingir a configuração de equilíbrio para cada E_{ba}. A partir desta configuração, foi realizado 1x10^6 passos de MC para obter médias térmicas. Além disso, realizamos uma média sobre 10^2 amostras.

[9] LÓPEZ-CASTILLO, A., SOUZA FILHO, J. C., Simulação Do Equilíbrio: O Método De Monte Carlo. Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1759-1762, (2007).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir vamos apresentar os resultados obtidos com a simulação computacional utilizando a técnica de Monte Carlo (Farias, 2011).

4.1 Reações do tipo A→B

A partir de agora, vamos analisar as transformações químicas das reações irreversíveis, levando em consideração a temperatura do sistema. Para este fim, iremos investigar a influência da temperatura no decorrer do tempo (passo de Monte Carlo) das reações químicas. Para isso, vamos analisar o comportamento da concentração do reagente [A] para valores diferentes de $\Theta_A=k_BT/ E_a$.

Cabe a cinética química estudar as velocidades e mecanismos das reações químicas. Levando em consideração o conceito de velocidade da reação como a medida da rapidez com que os produtos são formados e os reagentes consumidos. Daremos um foco maior em nossas simulações ao fator temperatura como um parâmetro que influência na velocidade da reação.

Para obter os resultados da reação do tipo A→B foram utilizados $N=10^6$ partículas e uma média sobre 10^2 amostras. Na Figura 8, notamos a variação da concentração do reatante em função do passo de Monte Carlo que em nossas simulações representa o tempo. Foram utilizados cinco valores diferentes relacionados com a temperatura, sendo representada por Θ_A definido como k_BT/E_a, sendo k_B a constante de Boltzmann, E_a a energia de ativação e T a temperatura absoluta. Tanto k_B quanto E_a foram considerados como valores fixos para obtenção destes resultados, sendo a variável temperatura a responsável pelas mudanças na Figura 8.

Podemos notar na Figura 8, a influência da temperatura sobre a velocidade da reação, para valores maiores de Θ_A, neste caso, Θ_A=0.4 e 0.5 o decréscimo mais rápido da concentração de [A] no decorrer do passo de Monte Carlo. Isso pode também ser explicado via a Teoria das Colisões, pois é

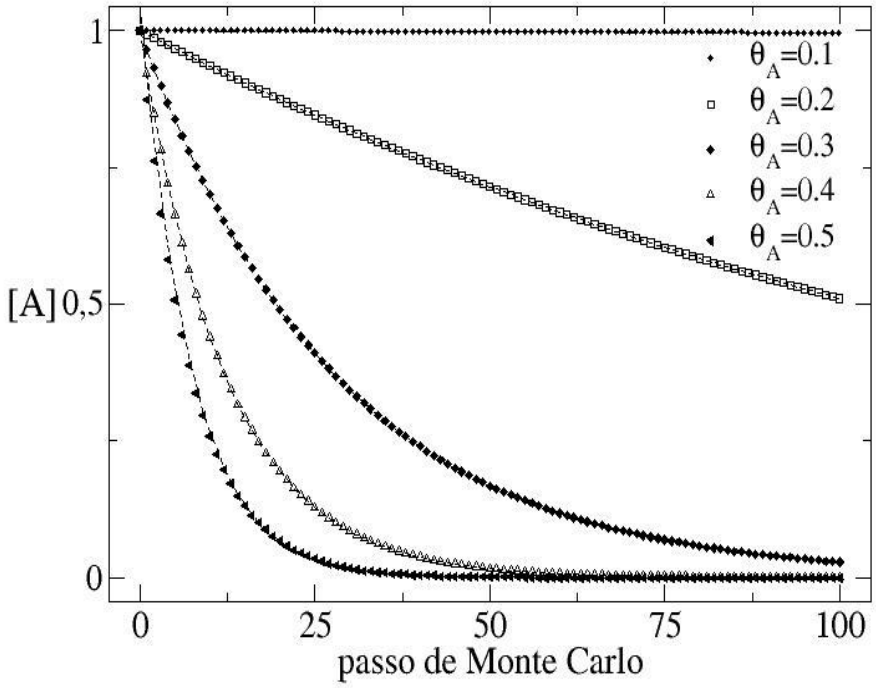

Figura 8: O comportamento dinâmico da concentração do reagente [A] em função do passo de Monte Carlo para cinco valores de Θ_A: Θ_A=0,1 (circulo preenchido), Θ_A=0,2 (quadrado vazio), Θ_A=0,3 (Losango preenchido), Θ_A=0,4 (triângulo vazio) e Θ_A=0,5 (triângulo preenchido).

necessário que as partículas colidam entre si para reagir e formar produtos. Com o aumento da temperatura, as moléculas ficam em média mais rápidas, com isso, aumenta o número de moléculas com energia cinética maior que a energia de ativação, E_c>E_a, aumentando assim a rapidez com que A se transforma em B.

Com os valores baixos de temperatura, Θ_A, as moléculas ficam mais lentas, podemos observar isso na Figura 8 que o valor de Θ_A=0.1, poucas moléculas de A se transforma em B para uma reação do tipo A→B. Para a mesma reação, à medida que aumentamos a temperatura, mais moléculas de A se transforma em B em cada passo de Monte Carlo. Logo, o aumento da temperatura contribui para o aumento da velocidade da reação, $k = Fe^{-\frac{E_a}{RT}}$ equação (2.2.15), pois ocorre com mais rapidez, no nosso caso, a concentração de A se transformar em B num pouco intervalo de tempo.

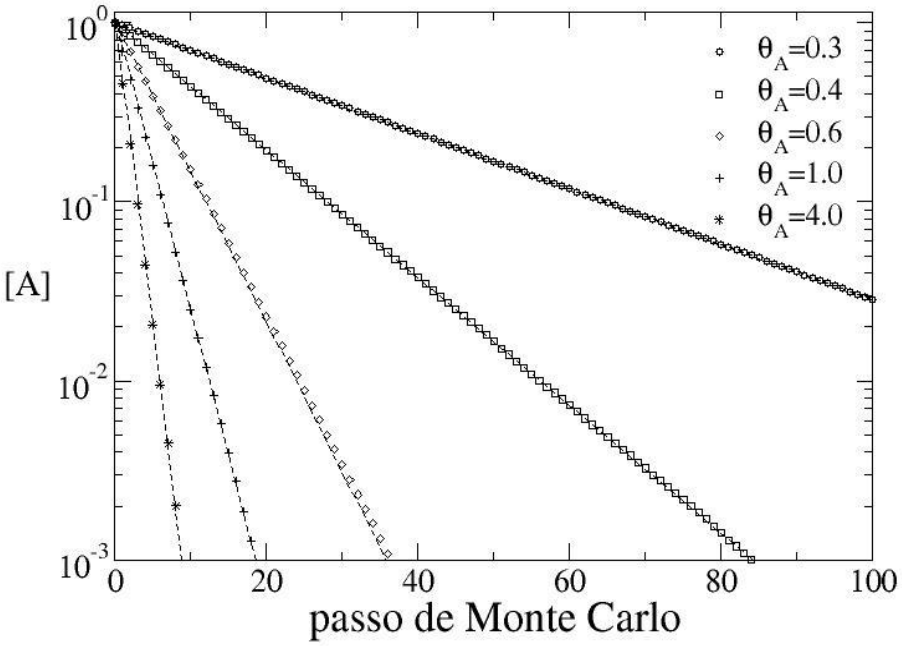

Figura 9: Concentração de [A] em escala logarítmica em função do Passo de Monte Carlo para cinco valores de Θ_A: Θ_A=0,3 (circulo vazio), Θ_A=0,4 (quadrado vazio), Θ_A=0,6 (Losango preenchido), Θ_A=1,0 (mais) e Θ_A=4,0 (asterisco).

A causa da variação da velocidade da reação com a temperatura está no fato de a constante de velocidade k variar com a temperatura (RUSSELL, 1994). A relação entre estas variáveis e suas aplicações em várias reações foi desenvolvidas por Arrhenius, com isso, a relação passou a ser conhecida como a "Equação de Arrhenius" $k = Fe^{-\frac{E_a}{RT}}$ (Eq. 2.2.15). De acordo a Equação de Arrhenius, o valor da constante de velocidade k aumenta com a temperatura.

Segundo Russell (1994), a equação de Arrhenius é uma boa ferramenta para os estudos de cinética química porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Utilizando a equação de Arrhenius e se aplicarmos logaritmos naturais em ambos os lados da equação, vamos obter a seguinte equação:

$$\ln k = \ln F - \frac{E_a}{RT} \qquad (4.1.0)$$

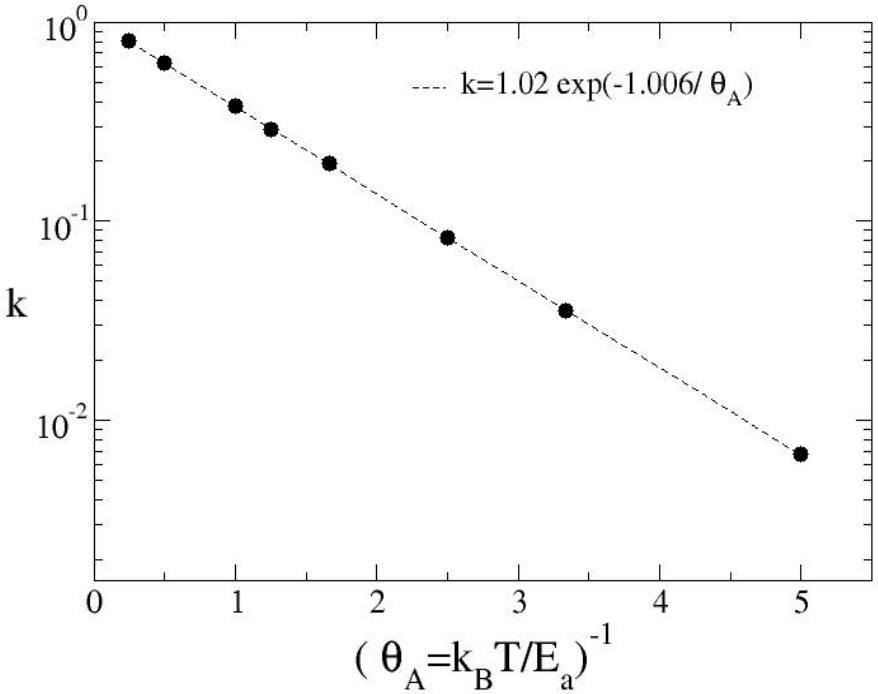

Figura 10: A constante de velocidade " k " *versus* o inverso da temperatura adimensional Θ_A. Os parâmetros utilizados foram das Figuras 8 e 9.

ou

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T} + \ln F. \qquad (4.1.1)$$

A equação (4.1.1) tem a forma de uma equação de reta (*y* = *mx*+*b*), sendo *y* = $\ln k$, *m*= - $\frac{E_a}{R}$, *x* = $\frac{1}{T}$ e *b* = $\ln F$.

Logo, com os valores da constante de velocidade k a temperaturas diferentes, podemos obter um gráfico de $\ln k$ em função de $\frac{1}{T}$ resultando em uma reta com inclinação de - $\frac{E_a}{R}$ (RUSSELL, 1994). Com nossas simulações, foi possível obter este resultado da Figura 10 da constante de velocidade k versus o inverso da temperatura para obter a curva de Arrhenius. Os parâmetros utilizados na obtenção destes resultados foram os mesmo das Figuras 8 e 9.

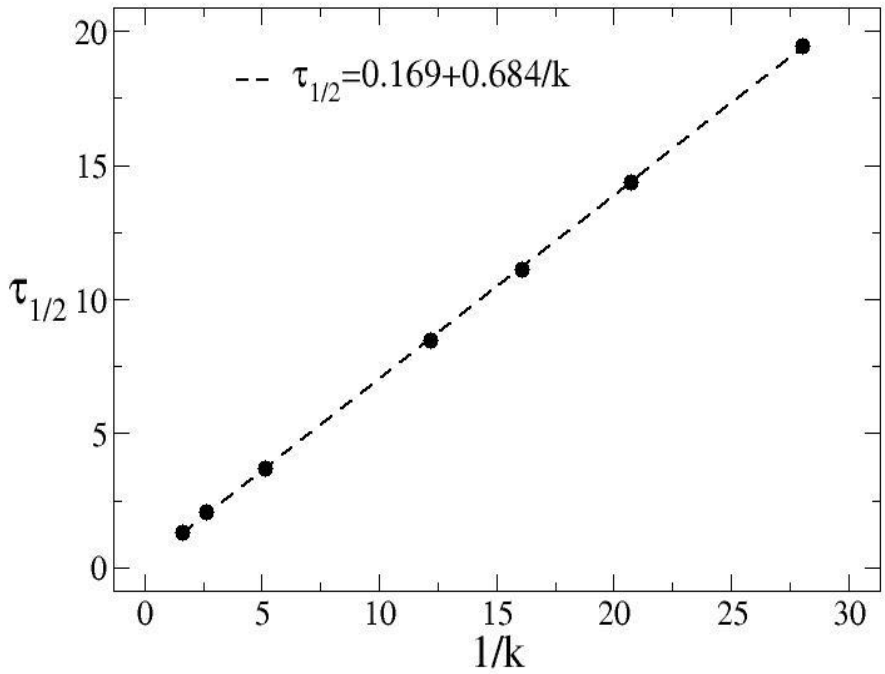

Figura 11: O tempo de meio-vida *versus* o inverso da constante de velocidade k. Os parâmetros utilizados foram das Figuras 8 e 9.

Com isso, nossos resultados estão de acordo aos encontrados nos livros textos, confirmando a eficiência da técnica de Monte Carlo nos estudos das reações químicas.

Na Figura 9, temos a representação de um gráfico da concentração em função do passo de Monte Carlo na escala logarítmica para diferentes valores de temperatura resultaram em várias retas. Este resultado demonstra que a reação é de primeira ordem, pois este tipo de comportamento só resultará numa reta para reações de primeira ordem. Segundo Russell (1994), o método gráfico leva vantagens sobre outros métodos (velocidade inicial) na determinação da ordem de uma reação química.

Outro método utilizado para determinar a ordem de uma reação é através do Método de Meia-Vida ($t_{1/2}$). Para obter o $t_{1/2}$ de uma reação, foi levado em consideração o tempo necessário para a concentração do reagente [A] diminuir à metade do valor inicial. Na Figura 11, temos o comportamento do

gráfico do tempo de meia-vida versus o inverso da constante de velocidade k resultando em uma reta. De acordo a equação (2.2.12)[10], o $t_{1/2}$ não depende da concentração inicial do reagente para uma reação de primeira ordem. Para conseguir estes resultados da Figura 11 foram utilizados os mesmos parâmetros das Figuras 8 e 9.

Mais uma vez, todos os resultados obtidos na simulação Monte Carlo estão de acordo com os valores encontrados na literatura para o estudo das reações químicas.

4.2 Reações do tipo A ⇋ B

O Método de Monte Carlo (MMC) inserido no contexto das reações químicas foi a ferramenta escolhida e utilizada para realizar a simulação computacional das propriedades de equilíbrio.

Na Figura 12, apresentamos a constante de equilíbrio, K_e, na escala logarítmica e, em função de E_{ba} para três valores diferentes de Θ_A. Para melhor visualizar, foi ampliado a figura para $E_{ba} \leq 1$. Nossas simulações foram realizadas até um máximo $E_{ba}=8$. Podemos obsevar que, por um valor fixo de Θ_A a constante de equilíbrio K_e aumenta com relação a E_{ba}. Este comportamento reflete o fato de que o aumento da energia de ativação com E_b e E_a fixo, a reação inversa ocorre com menor probabilidade. De fato, em termos de teoria da colisão (REIF, 1965), por um valor fixo da temperatura, a energia cinética média por molécula, E_c, que é proporcional à energia térmica, k_BT, ou seja, $E_c \sim k_BT$, é constante. Assim, o aumento da E_b a energia cinética,E_c, torna-se menos eficaz para a reação inversa ocorrer.

10

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

Outro resultado interessante que podemos observar na Figura 12 é que para E_{ba}>1, ou seja, E_b>E_a, K_e >1, a reação é conhecido como produto favorecido para todos os valores da temperatura. Já para o conjunto de valores de E_{ba} que produz uma reação do tipo reatante favorecido para todos os valores da temperatura é de 0<E_{ba}<1, desde que, K_e<1. Este fato pode ser visto na inserção que foi ampliado na Figura 12.

Este resultado pode ser entendido pelo vies da teoria da colisão. Para uma dada temperatura, a reação (reverso) ocorre melhor se a barreira de energia for menor, porque qualquer tipo de molécula A ou B tem uma energia cinética suficiente para superar essa energia com mais facilidade.

Os resultados relatados na figura 12 estão muito bem equipados por

$$K_e \sim \exp(-1/\Theta_A)\exp(E_{ba}/\Theta_A) = \exp((E_b-E_a)/k_BT) \qquad (4.2.0)$$

neste caso, recuperando a dependência da constante de equilíbrio em relação à E_b, E_a e k_BT. (PANCHENKOV E LEBEDEV, 1974)

Vamos realizar nossas análises agora para valores fixos de E_{ba} e observar o comportamento da constante de equilíbrio em função de Θ_A. Para E_{ba}<1, podemos ver na parte ampliada da Figura 12 o valor de Θ_A aumenta a constante de equilíbrio, confirmando assim, o principio de Le Chatelier (ATKINS, 1994), pois a redução da temperatura favorece a reação direta (reação endotérmica), porém, não favorece a reação inversa (reação exotérmica).

Uma característica interessante é para o valor de E_{ba}=1. Conforme apresentado na Figura 12 este é um especial caso em que a constante de equilíbrio não depende da temperatura. É uma importante característica desse tipo de reação que não é tratada claramente nos livros didáticos. Mais uma vez, vamos analisar este resultado de acordo a teoria da colisão. Uma vez que as barreiras de energia são os mesmos, ambas as moléculas A e B com uma dada energia cinética ~ k_BT vai saltar as barreiras com a mesma probabilidade, este dado implica que, no equilíbrio o sistema apresenta quantidades iguais de reagentes e produtos, o que mostra K_e=1 em termos de concentração.

Com esta última análise a respeito da teoria da colisão, podemos entender o comportamento da constante de equilíbrio para elevados valores de temperatura. Como ilustrado na Figura 12, a constante de equilíbrio K_e se aproxima de 1 para altos valores de Θ_A, para todos valores de E_{ba} analisados. No caso de valores muito elevados de temperatura, ou energia térmica $k_BT>>1$, as barreiras frente e verso muitas vezes são praticamente superados pelas moléculas que apresentam conteúdo energéticos altos para A e B. Assim, como conseqüência, a constante de equilíbrio é igual a 1.

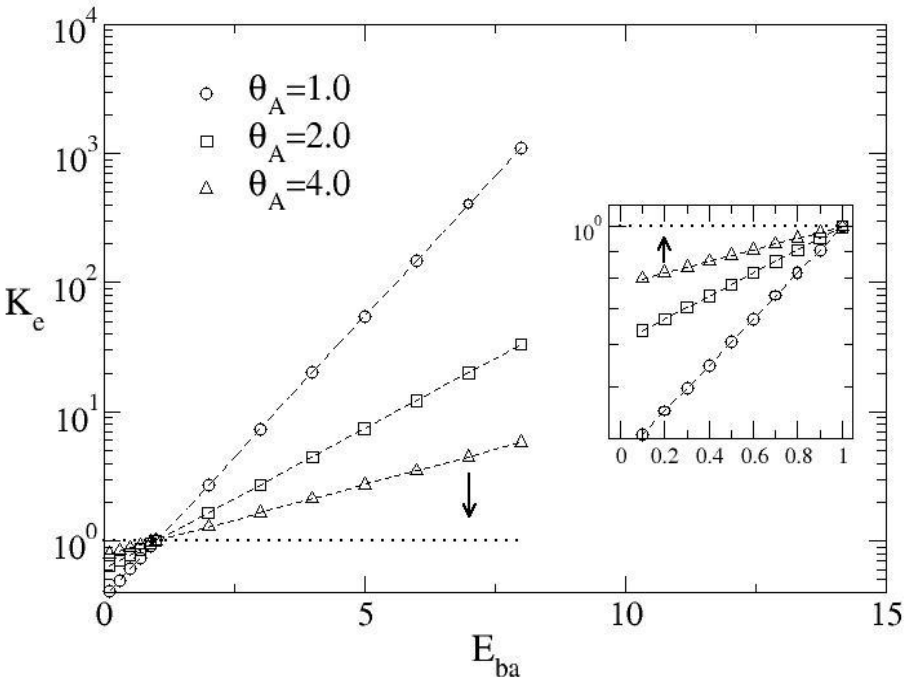

Figura 12: A constante de equilíbrio, K_e, em escala logarítmica e em função de E_{ba} para três diferentes valores de Θ_A: Θ_A= 1,0 (círculo vazio), Θ_A = 2,0 (quadrado vazio) e Θ_A = 4.0 (triângulo). A linha horizontal pontilhada representa o valor da constante de equilíbrio, K_e = 1. A inserção mostra uma amplificação para E_{ba} <1. Nesta figura observamos um comportamento diferente da K_e para E_{ba} <1, E_{ba}> 1 e para E_{ba} = 1, como em função de Θ_A. As setas indicam o comportamento da K_e para altos valores de Θ_A.

Finalmente, vale a pena ressaltar que os resultados aqui apresentados não são apenas para um determinada reação química homogênea A ⇋ B, mas

para uma família de reações químicas $A_1 \leftrightharpoons B_1$, $A_2 \leftrightharpoons B_2$, $A_3 \leftrightharpoons B_3$ e assim por diante, caracterizado pela mesma proporção entre a barreira de energia das reações direta e inversa, ou seja, $E_{ba1} = E_{ba2} = E_{ba3} =...$, e para a mesma temperatura medidas em relação a energia de ativação da reação direta, ou seja, $\Theta_{A1}=\Theta_{A2}=\Theta_{A3}=...$. Com isso, a fim de estudar estes tipos de reações, não importa quais são os valores das temperaturas e os valores da energia separadamente, mas a relação que existe entre eles. Mais uma vez, ressaltamos que o resultado obtido interessante é para $E_{ba} = 1$ para os quais a constante de equilíbrio não depende da temperatura. Este resultado não é para uma reação específica, mas para uma família de reações químicas cuja a barreira de energia direta é igual ao inverso, em qualquer temperatura.

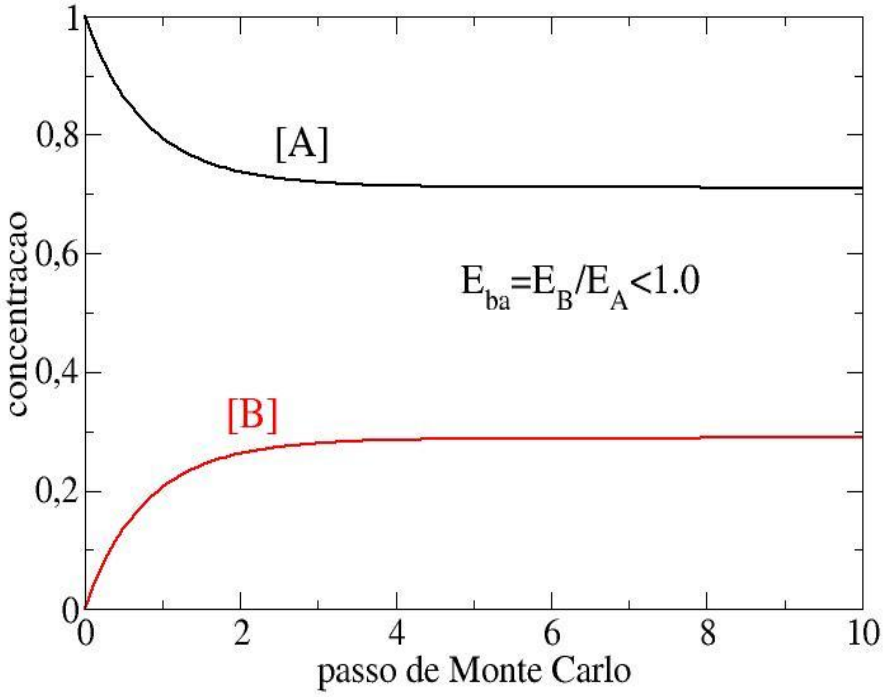

Figura 13: Concentração de A e B em função do tempo de Monte Carlo para reação do tipo $A \leftrightharpoons B$ com $N=10^6$ e uma média sobre 10^2 amostras. Neste caso, foi considerado $E_{ba} = E_b/E_a<1$.

Na figura 13, apresentamos o comportamento de uma reação na qual o valor da energia de ativação é $E_{ba}<1$, utilizando 10^6 partículas e realizamos uma média sobre 10^2 amostras. Neste caso, podemos observar no gráfico a

formação de mais reatante, com isso, a reação é favorável aos reatantes, pois a concentração dos reatantes no equilíbrio é maior do que a concentração dos produtos, ou seja, os reatantes são privilegiados diante do equilíbrio. Para esta reação, o valor da constante de equilíbrio é pequeno, isto é, menor que 1(K_e<<1).

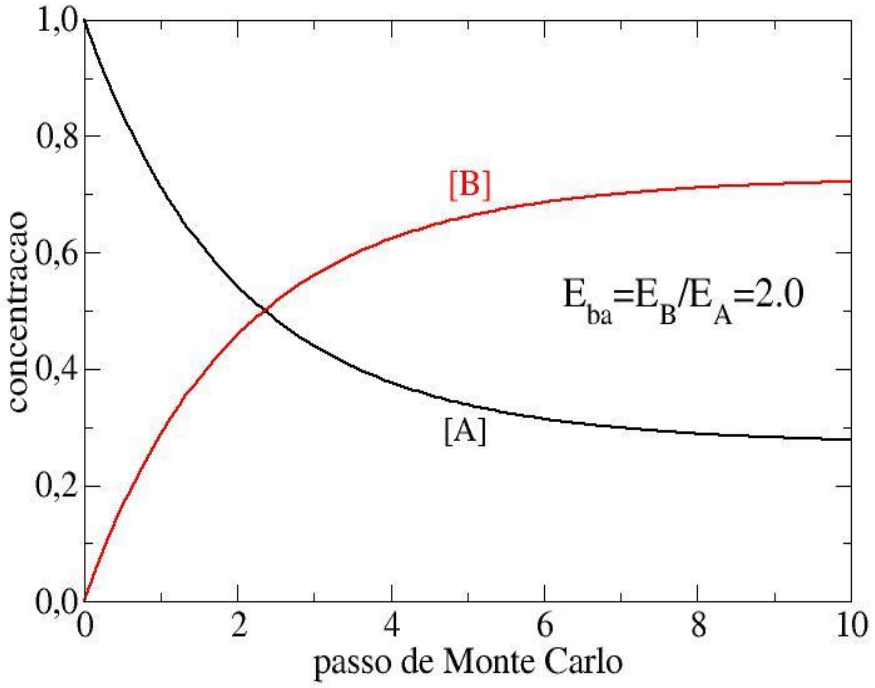

Figura 14: Concentração de A e B em função do passo de Monte Carlo para uma reação do tipo A ⇋ B. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da Figura 13, porém, $E_{ba}=E_b/E_a=2$.

Note que, para E_{ba} ser menor que 1, Figura 13, a barreira de energia da reação direta tem que ser maior que a barreira de energia da reação inversa, pois $E_{ba}=E_b/E_a$. O valor da K_e é importante para mostrar se a reação é favorável aos produtos ou aos reatantes. Através do valor da constante de equilíbrio, pode ser usado para calcular a quantidade de produto presente no equilíbrio (KOTZ & TREICHEL, 1998).

Ao contrário, para um valor maior que 1 da constante de equilíbrio, ou seja, o valor grande de K_e (K_e>>1) significa que os reatantes se convertem mais em

produtos, podemos observar este fato na Figura 14, concentração de A e B em função do passo de Monte Carlo, para esta simulação também foi utilizado 10^6 partículas e realizamos nas simulações uma média sobre 10^2 amostras.

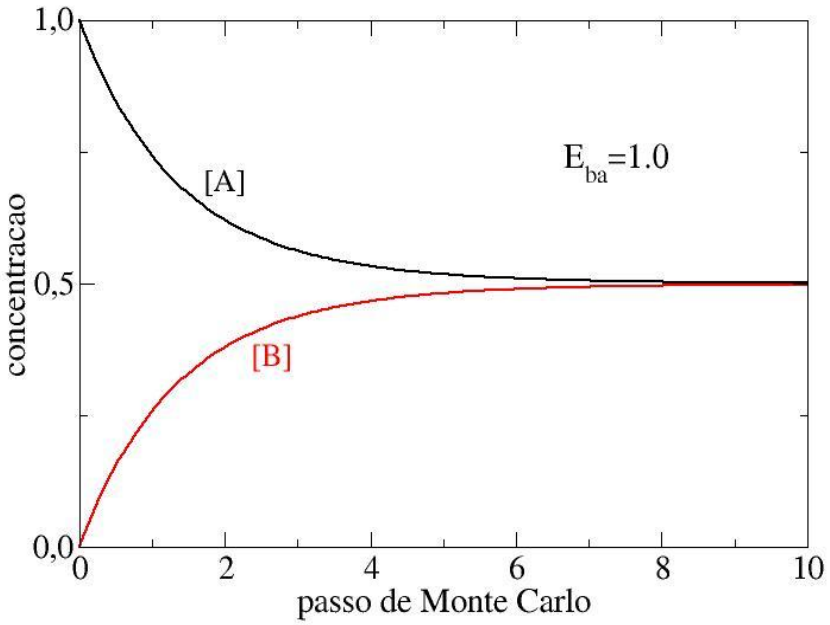

Figura 15: Concentração de A e B em função do tempo de Monte Carlo para uma reação do tipo A ⇆ B. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da Figura 13, porém, E_{ba}=1.

De acordo a Figura 14, o valor de E_{ba} é maior que 1, sendo assim, temos uma reação favorável aos produtos, pois as concentrações dos produtos no equilíbrio são maiores do que as concentrações dos reatantes, ou seja, os produtos são privilegiados diante dos reatantes. Pode ser notado na Figura 14 que a concentração de B é maior no equilíbrio, sendo $E_{ba}=E_b/E_a$, a barreira energética da reação inversa é maior que a reação direta, logo, fica mais difícil de B voltar a se tornar em A.

Já na Figura 15, temos que, no equilíbrio a concentração de A é igual a concentração de B, a barreira energética para uma reação deste tipo é a mesma tanto para a reação direta quanto para a reação inversa. Para obter estes dados foram utilizadas 10^6 partículas e uma média sobre 10^2 amostras. O

valor da constante de equilíbrio para representar este comportamento da Figura 15 é igual a 1(K_e=1).

Como foi mencionado anteriormente, todas as reações químicas tendem a alcançar um equilíbrio. Quando é alcançado o estado de equilíbrio os reatantes e produtos são formados e consumidos em velocidades iguais, isto é, a velocidade da reação direta é igual a velocidade da reação inversa (v_d=v_i). Porém, nem sempre as concentrações são as mesmas. No caso da Figura 15, podemos considerar que no equilíbrio termodinâmico as concentrações dos reatantes e produtos são iguais. Todos os resultados obtidos nas simulações com o Método de Monte Carlo estão de acordo com os resultados encontrados nos livros textos.

5. CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS

Um modelo matemático simples tem sido utilizado para investigar características das reações químicas elementares e homogêneas do tipo A⇋B e A→B. Este modelo matemático considera o método de Monte Carlo, cuja dinâmica é definida através da atualização Metropolis.

Através das simulações Monte Carlo, estudamos várias características das reações químicas tais como: tempo de meia-vida, o estudo da perturbação do equilíbrio químico "Princípio de Le Chatelier", obtenção da equação de Arrhenius, evolução temporal rumo ao estado de equilíbrio termodinâmico.

Nossos resultados mostram que não importam quais são os valores da temperatura e das energias de ativações direta e reversa separadamente, mas a relação entre elas. Assim, todas as características de equilíbrio apresentadas em nossas simulações não são apenas para uma determinada reação química homogênea, mas para uma família de reações químicas.

Assim, o atual modelo matemático pode ser usado para ajudar a compreender uma série de reações químicas homogêneas, mostrando a sua ampla aplicação para estudar reações químicas. Como perspectivas, defendemos a aplicação do método supracitado, para auxiliar nos estudos de reações mais complexas, bem como na comparação das simulações computacionais com os experimentos realizados em laboratórios de química.

6. REFERÊNCIAS

A. López-Castilho, J. C. de Souza Filho, Simulação do Equilíbrio: o Método de Monte Carlo, Quim. Nova, vol. 30, (2007) 1759-1762.

ANGELOTTI, W. F. D., FONSECA, A. L., TORRES, G. B., CUSTODIO, R., Uma abordagem simplificada do Método de Monte Carlo Quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica, Quim. Nova, Vol. 31, Nº 2, 433-444 (2008).

ATKINS, P.; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BARLETTE, V.E. & FREITAS, L.C.G. “Termodinâmica Estatística de Líquidos com o Método de Monte Carlo. I. Metodologia” Quim. Nova, 22(2): 254, (1999).

BINDER, K., HEERMAN, D. W., Aplications of the Monte Carlo methods in statistical phisics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1984).

CASTELLAN, G. W.; *Fundamentos de físico-química*; Tradução Cristina Maria Pereira dos Santos, Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: LTC, 1986. CAP.11.

F. Reif, ”Fundamentals of Statistical and Thermal Physics”, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.,1965.

G. M. Panchenkov and V. P. Lebedev, ”Chemical Kinetics and Catalysis”, Mir Publishers, Moscow, 1976.

GLEISER, M.; *Criação imperfeita*. 3ª. Ed. Rio de Janeiro: Record, 2010. Pag. 158.

K. Binder and D. W. Heermann, ”Monte Carlo Simulation in Statistical Physics”, Springer - Verlag, New York, 1992.

K. COUTINHO, “Método Monte Carlo Aplicado a Simulação de Líquidos”, no Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, pp. 48-73, (2000).

KOTZ, J. C., TREICHEL, P. J.; *QUÍMICA e reações químicas*. Tradução Horacio Macedo. 3ª.ed. Rio de Janeiro: LTC v.II, 1998. CAP. 15 e 16.

LAVOISIER, Antoine Laurent de. *Tratado Elementar de Química***.** p. 140-141, 1789.

MOORE, W. J.; *Físico-Química*, Edgard Blucher / EDUSP: São Paulo, cap. 9, (2000).

NETZ, P. A., ORTEGA, G. G.; *Fundamentos de Físico-Química*: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, 2002.

OLIVEIRA-NETO, N. M., Tese de Doutorado, “Álgebras de Heinsenberg generalizadas: partículas compostas e estados de quase-equilíbrio”, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (2006).

PLLANA, S.; History of Monte Carlo Method, 2002. Disponível em: http://www.geocities.com/CollegePark/Quad/2435/

P. W. Atkins, ”Physical Chemistry”, Oxford University Press, 1994.

R. R. Farias, L. A. M. Cardoso, and N. M. Oliveira-Neto, Exatas Online 2, 7 (2011).

RUSSELL, J. B.; *Química Geral*. Tradução e revisão técnica Márcia Guekezian. 2ª.ed. São Paulo: Pearson Makron Books v.II, 1994. CAP. 1 e 2.

SILVEIRA, B. I.; *Cinética Química das Reações Homogêneas*. São Paulo: Editora EDGARD BLUCHER LTDA, 1996. CAP. 1,2 e 3.