UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCIS PEREIRA NASCIMENTO

Estudo de dinâmicas lentas em reações químicas elementares via o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Ehrenfest

JEQUIÉ – BA

NOVEMBRO / 2017

FRANCIS PEREIRA NASCIMENTO

Estudo de dinâmicas lentas em reações químicas elementares via o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Ehrenfest

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto

JEQUIÉ – BA

NOVEMBRO / 2017

N244e Nascimento, Francis Pereira.

Estudo de dinâmicas lentas em reações químicas elementares via o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Ehrenfest / Francis Pereira Nascimento.- Jequié, 2017.

40f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação do Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto)

1.Método Monte Carlo 2.Modelo de urna de Ehrenfest 3.Quase-equilíbrio

Rafaella Câncio Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária – UESB - Jequié

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
Recredenciada pelo Decreto Estadual Nº 9.996, de 02.05.2006
Programa de Pós-Graduação em Química

Francis Pereira Nascimento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM **13/11/2017.**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. **Nemésio Matos de Oliveira Neto**

(UESB, Jequié,)
(Orientador)

Prof. Dr. **Evaldo Mendonça Fleury Curado**

(CBPF Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas)

Prof. Dr. **Juan Felix Pari Huiza**

(UESB-Jequié)

Prof. Dr. **Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque**
(UESB-Jequié)

Rua José Moreira Sobrinho, s/n – Jequiezinho
CEP: 45.208-091 - Jequié – Bahia
Telefone: (73) 3528-9630 Email: ppgquimica@uesb.edu.br

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Aercio e Margarete, e à minha irmã, Carla, por todo suporte oferecido durante a realização deste estudo. E, aos demais familiares, que de muitas formas me ajudaram a me tornar o que hoje sou.

Ao meu orientador Dr. Nemésio Matos, pela ajuda e dedicação na produção deste trabalho com seus ensinamentos, explicações e com suas rápidas correções que favoreceram a realização desta produção.

Aos colegas de laboratório, Beatriz, Erica, Danilo, Claudio e Abad, por inúmeras horas de discussão, que contribuíram para escrita deste trabalho.

Aos órgãos de fomento cientifico, CNPq, FAPESB e UESB pelo suporte financeiro e de matérias, necessários para a realização deste estudo.

“Mesmo quando a educação ou a pesquisa não tem aplicação direta para a sociedade, o aprendizado que trazem pode ser muito benéfico”.

Creating a Learning Society; Joseph Stiglitz, Bruce Greenwald, 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da barreira energética para reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$. 2

Figura 2. Fluxograma do código fonte utilizado para este estudo. 7

Figura 3. Resultado típico de uma reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ onde E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0; onde os círculos, quadrados e triângulos referem-se as frações molares das moléculas A, B e C respectivamente. 8

Figura 4. . Fração molar de A em função do tempo para E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0 e dois valores distintos de N: N=10^2 linha cheia; N=10^6 linha tracejada. Podemos observar que com o aumento do valor de N melhor os resultados das simulações. 9

Figura 5. Frações molares de A (círculo), B (quadrado) e C (triângulo) em função do tempo para N=10^6; E_{BC}=2,7; θ=1,0 e quatro valores distintos de E_{BA}: (a) E_{BA}=0,1; (b) E_{BA}=0,5; (c) E_{BA}=1,0; (d) E_{BA}=1,5; observamos que com o aumento do(...). 10

Figura 6. Fração molar do reagente A em função do tempo para N=10^6; E_{BC}=2,7; θ=1,0 e quatro valores distintos de E_{BA}: E_{BA}=0,1 (círculo); E_{BA}=0,5 (quadrado); E_{BA}=1,0 (losango); E_{BA}=1,5 (triângulo). Podemos observar que com o aumento do(...). 10

Figura 7. Fração molar de A em função do tempo para N=10^6; E_{BA}=0,5; θ=1,0 e quatro valores distintos de E_{BA}: E_{BC}=1,9 (círculo); E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,9 (losango); E_{BC}=4,9 (triângulo); na cinética da reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$. Podemos observar (...). 11

Figura 8. Fração molar de A em função do tempo para N=10^6; E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; e quatro valores distintos de θ: θ=1,0 (círculo); θ=0,75 (quadrado); θ=0,50 (losango); θ=0,25 (triângulo). Através destes resultados simulados observamos (...). 12

Figura 9. Gráfico X_A e X_B em função do tempo em escala log para a reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, sendo X_A (linha tracejada) e X_B (linha pontilhada). Estes resultados foram obtidos da simulação E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,9; θ=0,25; N=10^6; X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0. (...). 13

Figura 10. Espaço de fase (θ; E_{BA}; E_{BC}) que determina a existência do EQE. Os pontos foram obtidos somando-se os parâmetros e analisando a existência ou não, do EQE. A superfície, é a melhor curva ajustada aos pontos. Todos os pontos E_{BC} (...). 15

Figura 11. Visão lateral do espaço de fase, exibido na Figura 10. 15

Figura 12. Fração molar de A em função do tempo em escala log, para N=10^6; X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BA}=0,5; θ=0,2 e quatro valores distintos de E_{BC}: E_{BC}=2,7 (círculo); E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,1 (losango); E_{BC}=3,3 (triângulo); As linhas (...). 16

Figura 13. Fração molar de A em função do tempo em escala log, para N=10^6; X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BC}=3,5; θ=0,2 e quatro valores distintos de E_{BA}: (a) E_{BA}=0,5 (círculo); (b) E_{BA}=0,7 (quadrado); (c) E_{BA}=1,0 (losango); (d) E_{BA}=1,2 (triângulo). As linhas (...). 16

Figura 14. Fração molar de A em função do tempo, em escala log, para $N=10^6$; $X^0_A=1,0$; $X^0_B=0$; $X^0_C=0$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=3,5$ e quatro valores distintos de θ: (a) θ=0,2 (círculo); (b) θ=0,25 (quadrado); (c) θ=0,3 (losango); (d) θ=0,35 (triângulo). As linhas (...). 17

Figura 15. Gráfico comparativo entre τ, em escala log, em função de (a) θ e (b) 1⁄θ. O melhor ajuste foi observado na figura (b), com o qual nos afirmamos que $\tau \approx \exp c\theta$ onde c é uma constante a ser determinada. 18

Figura 16. τ, em escala log, em função de 1/θ para $E_{BA}=1,2$ em diferentes E_{BC}, sendo $E_{BC}=2,7$ (círculo), $E_{BC}=2,9$ (quadrado); $E_{BC}=3,1$ (losango); $E_{BC}=3,3$ (triângulo); $E_{BC}=3,5$ (asterisco). As linhas representam a regressão exponencial dos respectivos (...)..... 18

Figura 17. Os pontos no gráfico são M em função do E_{BA} para $E_{BA}=1,2$ (triângulo). A linha representa a regressão linear dos respectivos valores de E_{BA} e as barras os erros dos respectivos pontos. Podemos observar que $c \approx c'EBC$ implicando (...). 19

Figura 18. M em função do E_{BC} para diferentes E_{BA}, sendo $E_{BA}=0,2$ (asteriscos); $E_{BA}=0,5$ (círculo), $E_{BA}=0,7$ (quadrado); $E_{BA}=1,2$ (losango); $E_{BA}=1,2$ (triângulo). As linhas representam a regressão exponencial dos respectivos valores de E_{BA} e (...). 20

Figura 19. Os pontos no gráfico são B em função de E_{BA}, obtidos através da regressão linear dos valores da Figura 15. 20

Figura 20. Função de autocorrelação C em função do tempo para valores $t_w=1x10^3$ círculos e linha pontilhada, $t_w=1x10^4$ quadrados e linha tracejada e $t_w=8x10^4$ losango e linha cheia. Utilizando $3x10^3$ amostras; $N=10^4$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=3,5$..... 21

Figura 21. X_A em função do tempo, em escala log, para $N=10^6$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=2,7$; θ=0,5 e onde três valores de X_A foram utilizados: $X_A=1,0$ (círculo); $X_A=0,6$ (quadrado); $X_A=0,4$ (losango). Observamos que o valor da fação inicial de A não influencia no EQE. 22

Figura 22. Comparação entre dois sistemas: (a) A⇌B e (b) $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, onde os símbolos preenchidos representam a não adição de moléculas ao sistema estudado e os símbolos não preenchidos relativos a adição de moléculas ao sistema (...)s..... 23

Figura 23. Comparação entre dois sistemas: A⇌B (símbolos preenchidos) e $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ (símbolos não preenchidos). Sendo os quadrados relativos as moléculas A e os círculos a molécula B..... 24

LISTA DE ABREVIATURAS

EQE: Estado de Quase Equilíbrio

IUPAC: União internacional de química pura aplicada - International Union of Pure and Applied Chemistry

MMC: Método de Monte Carlo

PMC: Passo de Monte Carlo

LISTA DE SÍMBOLOS

P_{AB} Probabilidade da molécula A se transformar em B

P_{BA} Probabilidade da molécula B se transformar em A

P_{BC} Probabilidade da molécula B se transformar em C

E_A Energia de ativação para A se transformar em B

E_B Energia de ativação para B se transformar em A

E_C Energia de ativação para B se transformar em C

E_{BA} Energia de ativação para B se transformar em A em relação a Energia de ativação E_A

E_{BC} Energia de ativação para B se transformar em C em relação a Energia de ativação E_A

k_B Constante de Boltzmann

T Temperatura absoluta

θ Razão entre k_BT e E_A

N Número de moléculas

X Fração molar

τ Tempo de permanência no estado de quase equilíbrio

RESUMO

Estudo de dinâmicas lentas em reações químicas elementares via o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Ehrenfest

Autor: Francis Pereira Nascimento
Orientador: Nemésio Matos de Oliveira Neto

As simulações computacionais são muito utilizadas para estudos onde apresentam condições que poderiam limitar pesquisas em pequenos laboratórios, ou com poucos recursos de equipamentos. Assim sendo, o presente trabalho estudou a cinética química de reações químicas homogêneas e elementares do tipo $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ com o objetivo de investigar e analisar as condições para a existência de dinâmicas lentas a partir de simulações computacionais, pela aplicação do método de Monte Carlo e modelo de urna de Ehrenfest. No estado de quase equilíbrio foram avaliados o fenômeno de envelhecimento, bem como o princípio de Le Chatelier. Quanto a análise do sistema, a dinâmica lenta foi caracterizada por um platô, sendo que o tempo de existência está diretamente relacionado a lei de crescimento de τ, dado por $\tau \approx e^{(0,93E_C/k_BT)}$. A partir da fração molar dos reagentes em função do tempo, foi possível determinar a superfície de parâmetros onde ocorre o estado de quase equilíbrio, assim podendo prever, com base nos valores de energia de barreira e temperatura, se a reação entrara em um estado de quase equilíbrio. Foi observado o fenômeno de envelhecimento a partir de um valor $t_W = 8x10^4$. E, com relação ao equilíbrio termodinâmico, devido à proximidade deste estado de equilíbrio efetivo, o princípio de Le Chatelier pode ser comprovado. Podemos concluir que o trabalho obteve êxito ao determinar a superfície onde pode-se predizer se uma reação estará em estado de quase equilíbrio, bem como a possibilidade de determinar o tempo de permanência no quase equilíbrio através da formula da lei de crescimento de τ.

Palavras-chave: Método Monte Carlo, modelo de urna de Ehrenfest, quase-equilíbrio, tempo de indução, metaestabilidade.

ABSTRACT

Study of slow dynamics in elementary chemical reactions using Monte Carlo method

Author: Francis Pereira Nascimento

Advisor: Nemésio Matos de Oliveira Neto

As computational simulations are very difficult for studies where restricted research conditions in small laboratories, or with equipment resources. Thus, the present work studied the chemical kinetics of homogeneous and elemental chemical reactions of type $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ with the objective of investigating and analyzing as conditions for a existence of slow dynamics from computational simulations, by applying the Monte Carlo method and Ehrenfest urn model. In the state of near equilibrium is with the phenomenon of aging, as well as the Le Chatelier principle. As for a system analysis, a slow dynamics was characterized by a plateau, and the existence time is direct related to a growth period of τ, given by $\tau \approx \mathrm{e}^{(0{,}93E_C/k_BT)}$. From the molar fraction of the reactants as a function of time, it was possible to determine a payment surface where the state of near equilibrium occurs, as well as being able to predict, based on the values of barrier energy and temperature, if the reaction entered a state of almost equilibrium. The aging phenomenon was observed from a value $t_W = 8x10^4$. And, with respect to the thermodynamic equilibrium, due to the proximity of this state of effective equilibrium, the principle of Le Chatelier can be proved. We can conclude that the work has succeeded in determining the surface where a near-equilibrium reaction can be predicted, as well as a possibility of determining the endless equilibrium residence time through the formula of growth law of τ.

Keywords: Monte Carlo method, Ehrenfest urn model, quase-equilibrium, induction time, metastability.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 4

2.1. Objetivo Geral 4

2.2. Objetivos Específicos 4

3. MATERIAIS E MÉTODOS 5

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 8

4.1. Estudo sobre as variáveis 8

4.2. Investigando o estado de quase equilíbrio (EQE) 13

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS 25

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 26

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais as utilizações de simulações computacionais são de grande relevância no desenvolvimento da ciência e possui grande contribuição, sendo tão importantes quantos as abordagens experimentais de bancada e teóricas. Para se ter uma ideia da relevância em 2013 [1] os trabalhos desenvolvidos por Arieh Warshel, Michael Levitt e Martin Karplus utilizando-se de modelos computacionais foram agraciadas com o prêmio Nobel em química [2] por ter a capacidade de simular o mundo real.

Dentre os principais métodos utilizados em simulações computacionais, tais como a dinâmica molecular [3], modelagem molecular [4], cálculos ab initio [5], entre outros, o Método de Monte Carlo (MMC) se mostra como uma alternativa interessante por sua simplicidade e versatilidade [6].

O método de Monte Carlo foi assim denominado em homenagem aos jogos de roleta, presentes no cassino de Monte Carlo no Principado de Mônaco, que apresentam um caráter aleatório no sorteio de seus números. Surgiu, como conhecemos hoje, em 1944 durante o projeto Manhattan para construção da bomba atômica, onde foi utilizado para calcular a dispersão de nêutrons que seriam necessárias para a reação em cadeia da fissão nuclear [7]. Em 1953, o método recebeu uma importante utilização por de Metropolis e colaboradores [8], onde seu princípio de funcionamento é simples: observar como uma possível mudança na configuração do sistema implicaria na sua energia e, através de certa aleatoriedade, definir se essa mudança será feita ou não.

Atualmente, o MMC é todo método que utiliza números aleatórios e processos estatísticos de probabilidade em sua pesquisa. Então para que um estudo faça uso do método, basta que ele apresente o uso de números aleatórios em algum processo deste estudo [7].

O MMC, mostra-se útil em diversas áreas do conhecimento como: economia [9], engenharia [10], medicina [11], física [12], dentre outras. Na área da química é muito utilizado para o ensino de química [13-15] como também em situações onde obtenção de soluções analíticas são difíceis, sendo também utilizado para estudar de reações fora do equilíbrio [16].

Outra abordagem estocástica importante é o modelo de urna de Ehrenfest [17]. Tal modelo proposto por Paul Ehrenfest em 1907 foi desenvolvido para provar

estatisticamente o teorema H de Boltzmann, que descreve a rota irreversível para o equilíbrio termodinâmico. O modelo padrão de urna de Ehrenfest consiste em duas urnas preenchidas com bolas numeradas. O processo é caracterizado pela extração e realocação das bolas numeradas entre as urnas usando números aleatórios. Esse processo prossegue até o equilíbrio termodinâmico ser alcançado [18]. Pode ser aplicado em diversas áreas como química [19], biologia [20] e economia [21]. “Esta grande abrangência de aplicações sugere que o modelo de urna é mais do que um simples modelo físico, pois ele parece capturar um aspecto matemático presente em variados sistemas” [22].

Por outro lado, muitos sistemas evoluem fora de equilíbrio e as razões para que isto ocorra são variadas. Os casos mais comuns são aqueles em que o tempo necessário para que o sistema alcance o equilíbrio está além do período de observação do experimento. A exemplo disto, reações que ocorrem a uma baixa temperatura [23], as quais podem ficar aprisionadas em estados químicos intermediários, e apresentar uma dinâmica lenta em direção ao equilíbrio termodinâmico, i.e. uma metaestabilidade.

Segundo a IUPAC [24] metaestabilidade é um termo que descreve o estado de uma fase na qual uma barreira de energia consideravelmente mais elevada do que k_BT deve ser superada antes desta fase poder se transformar em uma fase de menor energia molar de Gibbs ou de energia molar de Helmholtz, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta termodinâmica.

Uma situação em que pode ser observada a metaestabilidade é numa reação química do tipo $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$. Para esta reação, o perfil da energia livre de Gibbs pode

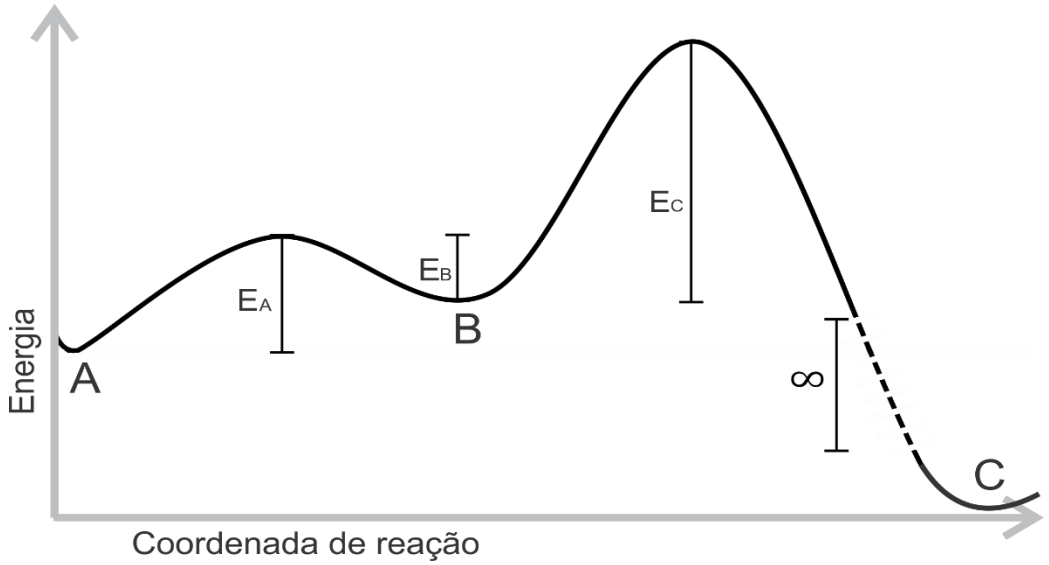

Figura 1. Representação da barreira energética para reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$.

ser representada na Figura 1, onde, a energia de ativação para a reação da molécula C em B com a linha tracejada na curva da energia de Gibbs entre os estados B e C é tida como infinita demonstrando a não reversibilidade da reação, para esta etapa da reação. Como dito anteriormente, e dependendo do valor de temperatura e das barreiras energéticas E_A, E_B e E_C, o sistema pode apresentar uma dinâmica lenta.

O fenômeno de envelhecimento se refere a uma mudança lenta nas propriedades (físicas e/ou químicas) do sistema com o passar do tempo. Em uma variedade de sistemas complexos é possível observar o envelhecimento físico. Os exemplos mais proeminentes são os sistemas vítreos, coloides e géis, onde o envelhecimento se manifesta nas propriedades mecânicas [25].

Neste trabalho apresentamos um estudo de sistemas que reagem quimicamente, descrito pela equação estequiométrica $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, o qual foi desenvolvido via simulações computacionais pelos método de Monte Carlo e modelo de urna de Ehrenfest. Com o modelo de urna de Ehrenfest determinamos as moléculas que colidem em cada passo computacional, enquanto que com o MMC, definido com a dinâmica de Metropolis, conseguimos definir probabilidades de transição para que a reação ocorra em cada etapa elementar da reação em estudo.

Após definir a dinâmica a ser aplicada procuramos por metaestabilidades variando os parâmetros do modelo. Definimos a região dos parâmetros em que EQE ocorre e medimos seu tempo de existência para cada grupo de parâmetros utilizado. Investigamos a dependência de tal tempo com tais parâmetros e encontramos uma dependência do tipo Arrhenhius, entre o tempo, as barreiras energéticas e temperatura.

Caracterizamos o EQE medindo-se uma função de autocorrelação de dois pontos de uma grandeza que caracteriza completamente os sistemas. Para isto, utilizamos a fração molar do reagente A e medimos a função de autocorrelação para diferentes valores de tempos de espera (t_w). Com o resultado mostramos a não invariância temporal, implicando numa dependência da autocorrelação em função de t_W [27].

Investigamos a robustez do EQE acrescentando mais moléculas durante a permanência do sistema no EQE a fim de verificarmos o princípio de Lê Chatelier e observar se o mesmo se manifesta no estado de quase-equilíbrio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a cinética química de reações químicas do tipo $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ investigando e analisando as condições para a existência de dinâmicas lentas.

2.2. Objetivos Específicos

- Implementar computacionalmente, via Método de Monte Carlo e modelo de urna de Ehrenfest, a reação em questão;
- Investigar sob qual regime existe dinâmica lenta (estado de quase equilíbrio EQE);
- Relacionar o tempo de existência do EQE com os parâmetros cinéticos;
- Caracterização do EQE via fenômeno de envelhecimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho aqui apresentado foi realizado no laboratório de Física computacional da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia UESB campus de Jequié. Foram utilizados neste trabalho, softwares de código aberto, como o Sistema Operacional Linux Ubuntu 10.04, Intel® Fortran 90 para a compilação do código fonte, e o software GRACE para geração dos gráficos.

O código fonte utilizado é de autoria do Grupo de Estudo de Sistemas Complexos - GESC da UESB campus Jequié.

A dinâmica proposta para estudar o sistema em questão foi definida via o MMC e o modelo de urna de Ehrenfest [26], onde o modelo de urna é usado para definir qual/quais moléculas colidem, enquanto que o MMC está presente para determinar as probabilidades de transição entre estados moleculares.

As probabilidades de transformação de uma molécula na outra, i.e. as probabilidades de transição entre os estados, são definidas via atualização de Metropolis:

$$P_{AB} = e^{\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)} \quad (3.1)$$

$$P_{BA} = e^{\left(\frac{-E_B}{k_B T}\right)} \quad (3.2)$$

$$P_{BC} = e^{\left(\frac{-E_C}{k_B T}\right)} \quad (3.3)$$

onde, P_{AB}, P_{BA}, P_{BC} são as probabilidades de ocorrer as reações de A para B, B para A, e B para C respectivamente. E_A, E_B, E_C são as energias de ativação para as transformações de A em B; de B em A; e de B em C, respectivamente. k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

Por simplicidade, definimos as grandezas adimensionais relativas à energia E_A: $\theta \equiv k_B \mathrm{T}/E_A$, i.e. o parâmetro adimensional relacionado com a temperatura, $E_{BA} \equiv {E_B}/{E_A}$, i.e. parâmetro adimensional relacionado com a barreira energética E_B e $E_{BC} \equiv {E_C}/{E_A}$, i.e. parâmetro adimensional relacionado com a barreira energética E_C. Com estas definições, as equações 3.1, 3.2 e 3.3 ficam da seguinte forma:

$$P_{AB} = e^{\left(\frac{-1}{\theta}\right)} \quad (3.4)$$

$$P_{BA} = e^{\left(\frac{-E_{BA}}{\theta}\right)} \quad (3.5)$$

$$P_{BC} = e^{\left(\frac{-E_{BC}}{\theta}\right)} \qquad (3.6)$$

As moléculas que colidem são definidas via o modelo de urna de Ehrenfest. Inicialmente definimos três urnas: urna A; urna B; urna C. Cada urna possui N caixas, sendo N o número total de moléculas que pretendemos estudar. Cada caixa é indexada por um número i=1, 2, 3, …, N. Inicialmente, colocamos uma certa quantidade de bolas (designando cada molécula) nas caixas de cada urna A, B e C, para designar as quantidades iniciais de cada reagente A, B e C. Em cada passo computacional selecionamos aleatoriamente uma caixa, i.e. um número inteiro de 1 a N, na urna A. Se encontramos uma bola naquela caixa dizemos que aquela molécula colide. Essa bola tem uma probabilidade P, definida pela Eq 3.4 de passar para a caixa de mesmo índice na urna B. Caso esta mudança de urna ocorra, dizemos que a molécula A se transformou em B. Analogamente, para cada passo da reação, realizamos sorteios na urna B. Como, na reação em estudo, a última etapa é irreversível, i.e. uma molécula C nunca se transforma em B, não realizamos nenhum sorteio na urna C sendo esta necessária somente para alocar as moléculas B que se transformam em C.

Desta forma, dado o número de moléculas total e a temperatura θ, a dinâmica do modelo é realizada executando-se os seguintes passos:

1. Tenta-se selecionar aleatoriamente uma molécula na urna A. Se a tentativa falha, execute o passo 3.
2. Gere um número aleatório z uniformemente distribuído no intervalo [0, 1]. Se $z \leq P_{AB}$ então A se transforma em B, caso contrário A não reage.
3. Tenta-se selecionar aleatoriamente uma molécula na urna B. Se a tentativa falha, execute o passo 1.
4. Gere um número aleatório z uniformemente distribuído no intervalo [0, 1]. Se $z \leq P_{BA}$ então B se transforma em A.
5. Se B não se transforma em A, então gere-se um número aleatório z uniformemente distribuído no intervalo [0, 1]. Se $z \leq P_{BC}$ então B se transforma em C. Caso contrário, B não reage e fica na sua forma original. Execute passo 1.

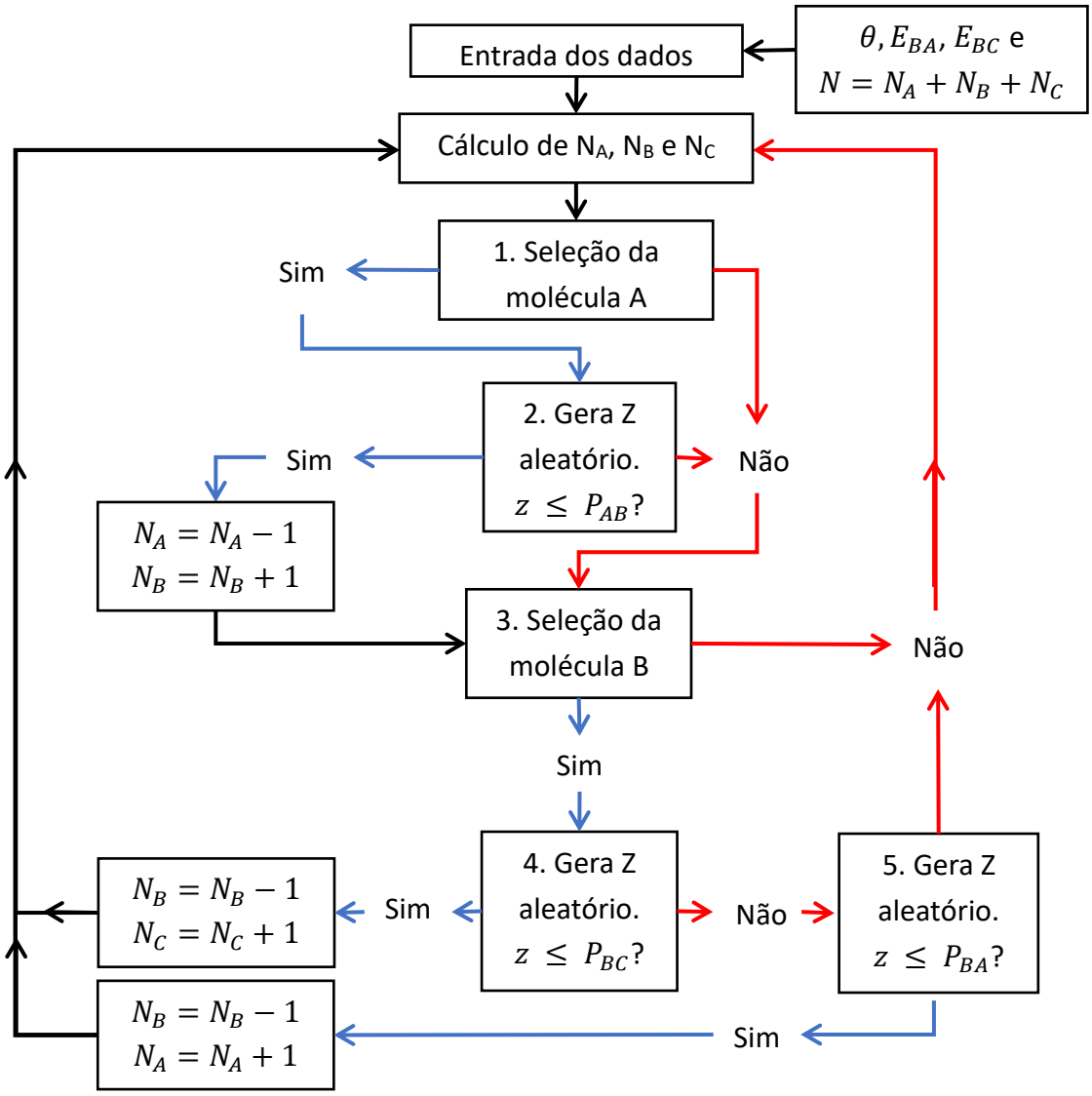

Figura 2. Fluxograma do código fonte utilizado para este estudo.

Após repetir N vezes os passos de 1 a 5, sendo N o número de moléculas definidas para o sistema, definimos o Passo de Monte Carlo (PMC). Assim, nossos resultados são analisados no tempo, em unidade de passos de Monte Carlo. O processo é repetido pelo número de PMC estipulado inicialmente.

Em cada passo de tempo medimos as frações molares $X_A \equiv \frac{N_A}{N}$, $X_B \equiv \frac{N_B}{N}$ e $X_C \equiv \frac{N_C}{N}$ das respectivas moléculas A, B e C. Sendo $N \equiv N_A + N_B + N_C$. Desta forma, os resultados das frações molares em função do tempo são analisados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo sobre as variáveis

Na Figura 3, exibimos um resultado das simulações para a reação em estudo. As condições inicias utilizadas foram X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0. Este resultado foi simulado utilizando E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0; N=10^6 e uma média sobre 10 amostras.

Podemos observar que a concentração da molécula A diminui formando o intermediário B que formará produtos C. Este resultado é típico da reação em estudo.

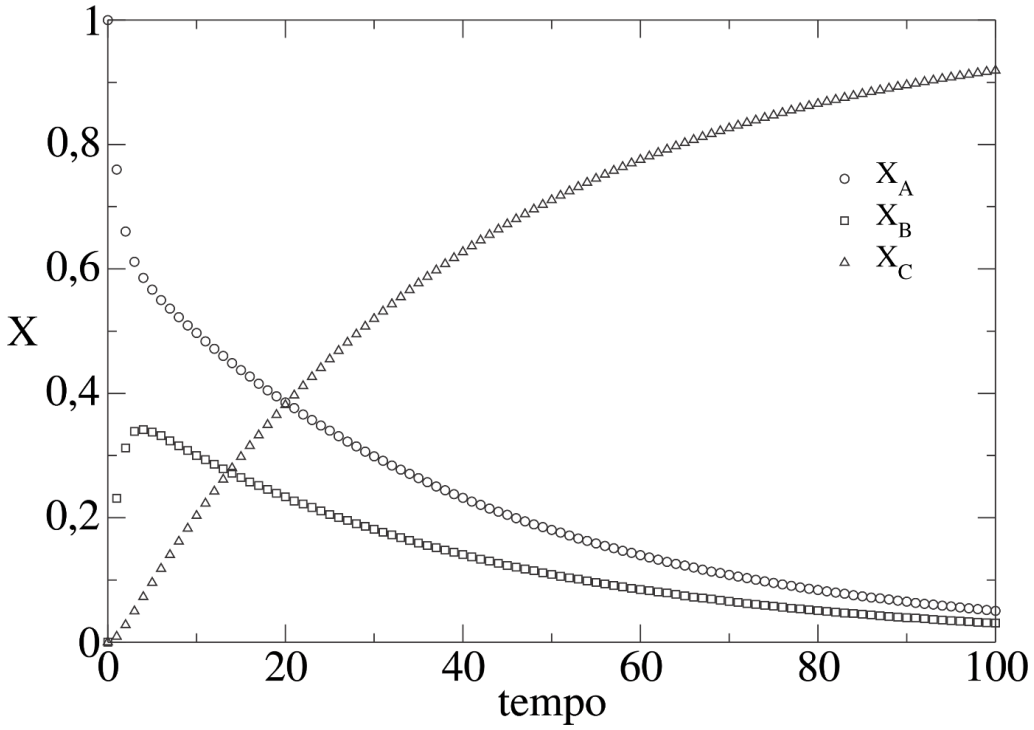

Figura 3. Resultado típico de uma reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ onde E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0; onde os círculos, quadrados e triângulos referem-se as frações molares das moléculas A, B e C respectivamente.

Inicialmente, realizamos um estudo para determinar o valor de N ótimo para a simulação. Para tal realizamos simulações com X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0 e uma média sobre 10 amostras, sendo apenas a variável N alterada entre as simulações. Os resultados para N=10^2 e N=10^6 são exibidos na Figura 4.

Como podemos observar, à medida em que N aumenta, as flutuações nas frações molares ao longo do tempo diminuem. Neste sentido quanto maior o número de moléculas utilizadas menor será o desvio padrão dos resultados, indicando que as flutuações tende a zero no limite termodinâmico, i.e. $N \to \infty$.

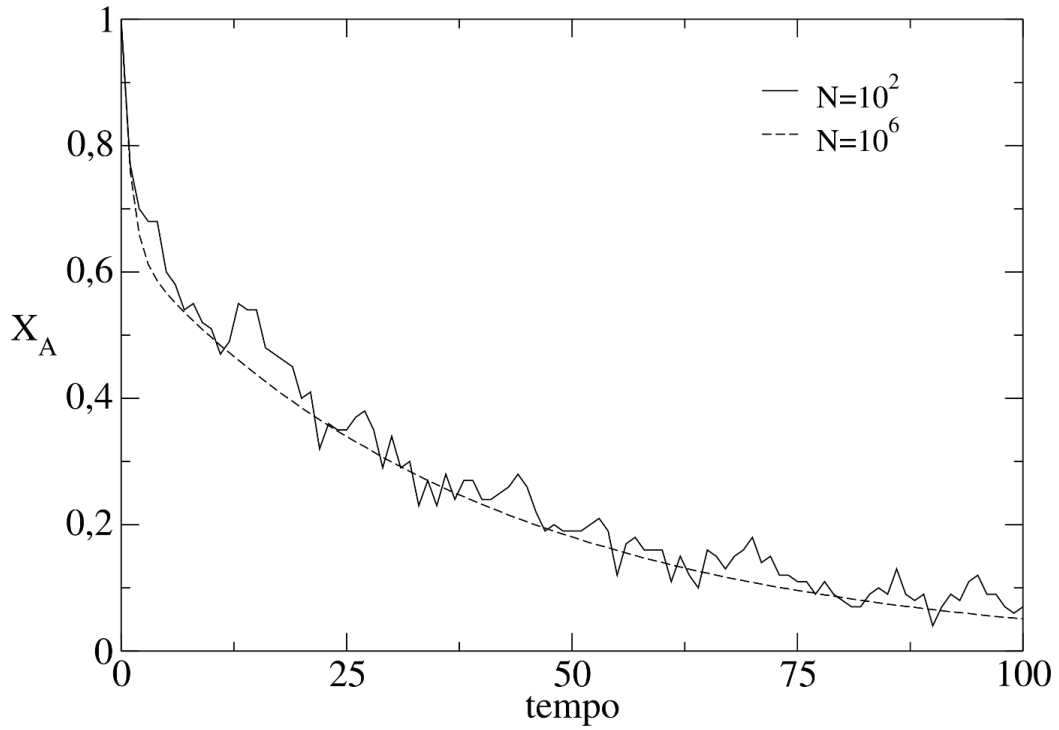

Figura 4. . Fração molar de A em função do tempo para E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,7; θ=1,0 e dois valores distintos de N: N=10^2 linha cheia; N=10^6 linha tracejada. Podemos observar que com o aumento do valor de N melhor os resultados das simulações.

Resultado similar foi obtido na literatura [26] onde foi observado a influência do número de moléculas na cinética das reações de 1° ordem do tipo $\mathrm{A} \to \mathrm{B}$ e $\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$. Neste sentido, trabalharemos com N=10^6 pois com este valor os resultados possuem boa concordância com os resultados teóricos, como apresentado em [26].

Após a determinação do valor adequado para N foram feitas simulações para estudar a influência dos parâmetros computacionais E_{BA} Figuras 4 e 5, E_{BC} Figura 6 e θ Figura 7. Os resultados obtidos foram plotados a fim de observar como a variação dos parâmetros afetam a cinética de tal reação.

Na Figura 5 exibimos as frações molares de A (círculos), B (quadrados) e C (triângulos) em função do tempo e para estes resultados utilizamos X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BC}=2,7; θ=1,0; N=10^6 e quatro valores distintos de E_{BA}: Figura 5(a) E_{BA}=0,1; Figura 5(b) E_{BA}=0,5; Figura 5(c) E_{BA}=1,0; Figura 5(d) E_{BA}=1,5. Observamos, à medida em que consideramos valores de E_{BA} cada vez maiores, a reação tende a ser mais rápida, como pode ser visto pelo valor de X_C formado após 50 PMC, pois há um aumento no valor da barreira energética entre B e A o que diminui a probabilidade de

B se tornar A, favorecendo assim um maior acumulo de B e como consequência uma maior disponibilidade de moléculas para formação de C.

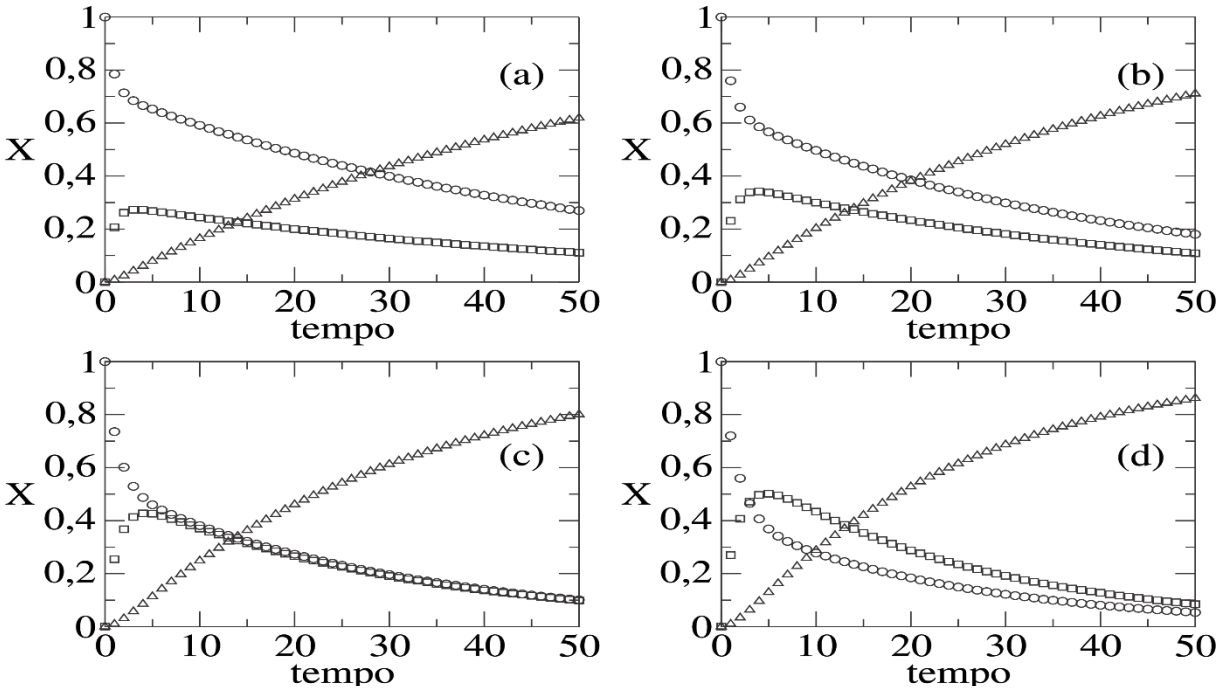

Figura 5. Frações molares de A (círculo), B (quadrado) e C (triângulo) em função do tempo para $N=10^6$; $E_{BC}=2,7$; $\theta=1,0$ e quatro valores distintos de E_{BA}: (a) $E_{BA}=0,1$; (b) $E_{BA}=0,5$; (c) $E_{BA}=1,0$; (d) $E_{BA}=1,5$; observamos que com o aumento do valor de E_{BA} maior é a formação de X_C após 50 PMC.

O resultado expresso na Figura 5 se torna mais legível quando comparamos os gráficos entre si. Na Figura 6 plotamos X_A retirados da Figura 5, para os diferentes valores de E_{BA}: $E_{BA}=0,1$ (círculo); $E_{BA}=0,5$ (quadrado); $E_{BA}=1,0$ (losango); $E_{BA}=1,5$ (triângulo). Assim sendo todos os demais gráficos, semelhantes a Figura 4, serão

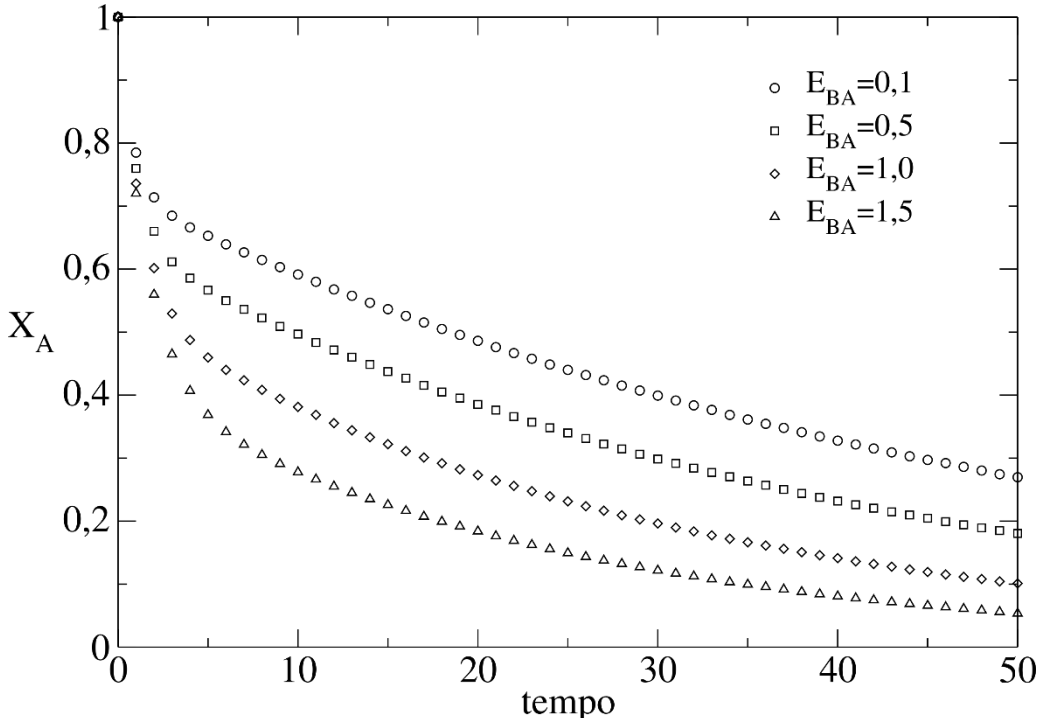

Figura 6. Fração molar do reagente A em função do tempo para $N=10^6$; $E_{BC}=2,7$; $\theta=1,0$ e quatro valores distintos de E_{BA}: $E_{BA}=0,1$ (círculo); $E_{BA}=0,5$ (quadrado); $E_{BA}=1,0$ (losango); $E_{BA}=1,5$ (triângulo). Podemos observar que com o aumento do valor de E_{BA} acelera a reação como pode ser observado pelo consumo de X_A ao fim dos 50 PMC.

plotados como X_A em função do tempo a partir deste ponto, não sendo exibidos X_B e X_C.

Na Figura 7 exibimos os resultados das simulações para X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BA}=0,5; θ=1,0; N=10^6 e quatro valores distintos de E_{BC}: E_{BC}=1,9 (círculo); E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,9 (losango); E_{BC}=4,9 (triângulo). Com a análise da Figura 7 observamos que o aumento do valor de E_{BC} favorece a reversibilidade de $A \rightleftharpoons B$ pois torna menos favorável a passagem de B para C, tornando a reação mais lenta.

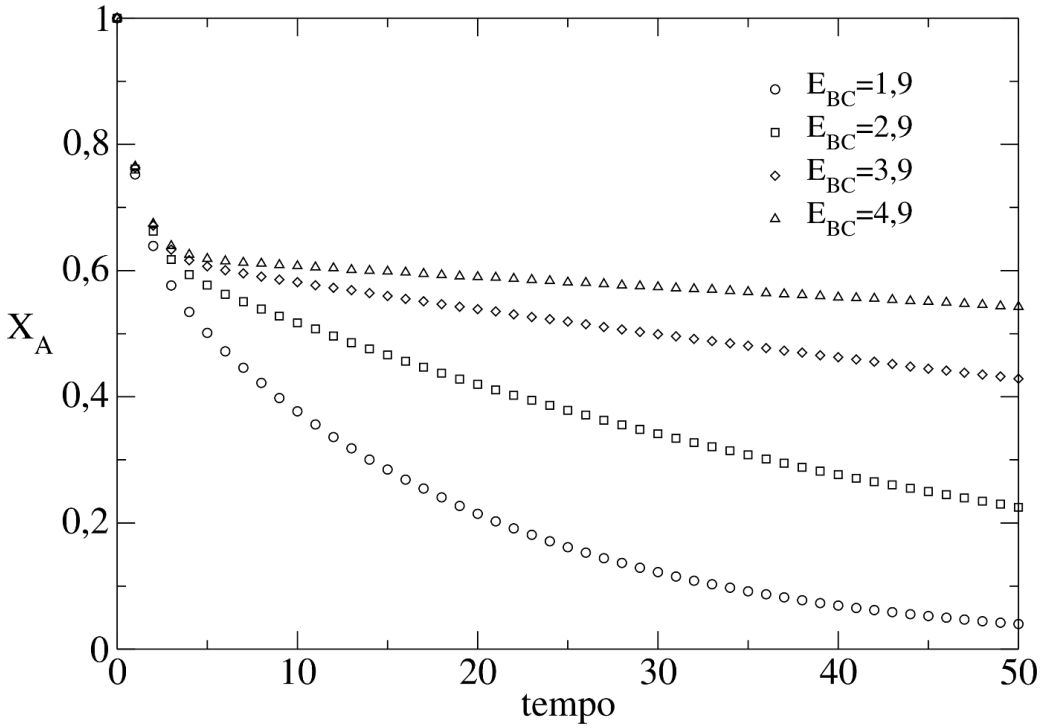

Figura 7. Fração molar de A em função do tempo para N=10^6; E_{BA}=0,5; θ=1,0 e quatro valores distintos de E_{BA}: E_{BC}=1,9 (círculo); E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,9 (losango); E_{BC}=4,9 (triângulo); na cinética da reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow$C. Podemos observar que com o aumento do valor de E_{BC} diminui a velocidade da reação como pode ser observado pela menor reação da X_A ao fim de 50 PMC.

Analisamos a influência de θ na cinética da reação. Os resultados exibidos na Figura 8 foram simulados para X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BA}=0,5; E_{BC}=4,9; N=10^6 e quatro valores distintos de θ: θ=0,25 (triângulo); θ=0,50 (losango); θ=0,75 (quadrado); θ=1,00 (círculo).

Podemos observar que o aumento de θ implica em favorecer o aumento da velocidade da reação. Esse resultado pode ser entendido à luz da teoria cinética dos gases. Com $\theta \equiv k_B \mathrm{T}/E_A$, e, pensando em E_A fixo, o aumento de θ é o aumento da temperatura absoluta; assim as velocidades moleculares aumentam em média implicando em uma maior facilidade para as moléculas superarem a barreira energética e alcançar o equilíbrio termodinâmico

Podemos observar, também, que à medida em que a temperatura absoluta diminui o sistema pode ficar aprisionado na primeira etapa da reação, caracterizando um platô nas frações molares em função do tempo.

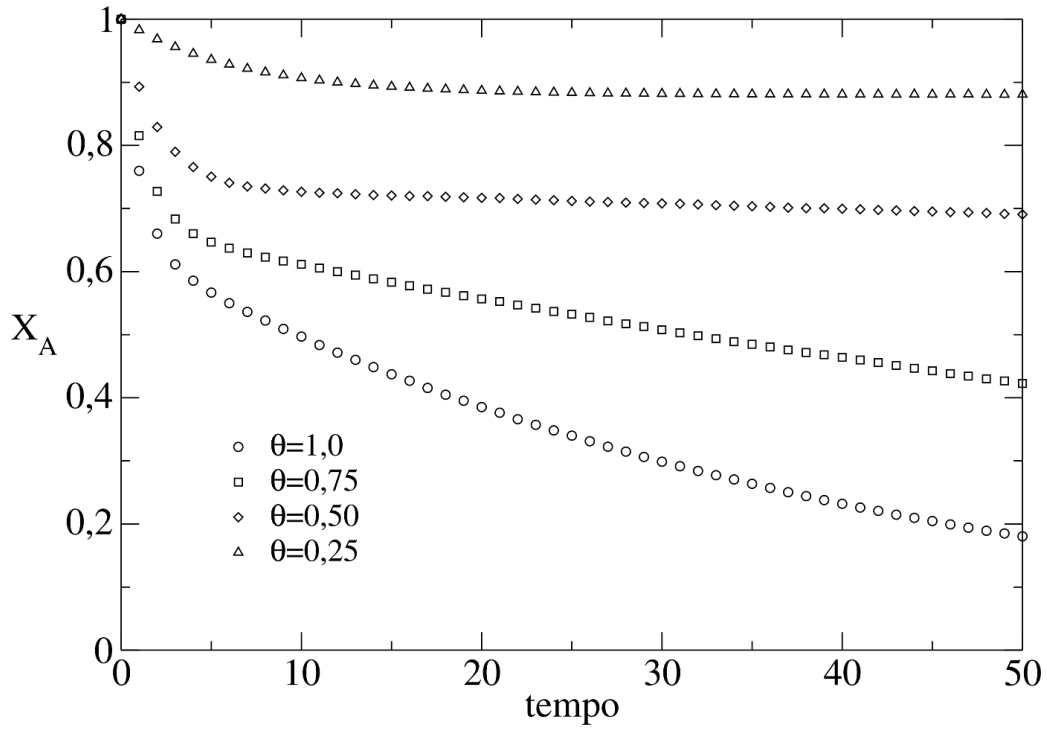

Figura 8. Fração molar de A em função do tempo para $N=10^6$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=2,7$; e quatro valores distintos de θ: θ=1,0 (círculo); θ=0,75 (quadrado); θ=0,50 (losango); θ=0,25 (triângulo). Através destes resultados simulados observamos que com o aumento da temperatura absoluta aumenta a velocidade de reação.

Após a análise das Figuras 5 a 8 é possível observar que os resultados simulados indicam que, dependendo dos parâmetros cinéticos utilizados, i.e. E_{BA}, E_{BC} e θ, o sistema pode ser caracterizado por uma dinâmica lenta antes de alcançar o equilíbrio termodinâmico. Tal comportamento, corrobora com a análise teórico realizada no início desta seção, onde discutimos condições gerais para existência de metaestabilidade em reações químicas do tipo $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$.

A partir de agora, questões não triviais surgem: Para qual região de parâmetros (E_{BA}, E_{BC}, θ) existe/surge estas dinâmicas lentas (ou estados de quase equilíbrio)? Qual o tempo de existência τ dos EQE? τ está relacionado com algum tempo característico da reação em estudo? Qual a dependência de τ com os parâmetros cinéticos E_{BA}, E_{BC}, θ? Durante o EQE, o sistema apresenta envelhecimento?

Estas e outras questões serão discutidas na seção 4.2.

4.2. Investigando o estado de quase equilíbrio (EQE)

Na seção anterior, observamos que o tempo em que o sistema permanece no estado de quase-equilíbrio (EQE) depende dos parâmetros que caracterizam o sistema. De fato, como analisado em seções anteriores, argumentamos que caso exista uma dinâmica lenta no sistema caracterizada por uma fração molar praticamente constante (no tempo), esta deverá ser dependente de valores do E_{BA}, E_{BC} e θ. No entanto, não é direto saber para quais valores dos parâmetros existe o EQE. Neste ponto, focaremos agora na investigação do espaço de parâmetros θ, E_{BA} e E_{BC} para o qual o sistema possua uma dinâmica lenta antes de alcançar o equilíbrio termodinâmico, caracterizados por um platô nas frações molares em função do tempo.

Dos resultados exibidos na seção anterior, observamos que o sistema permanece, inicialmente, num estado caracterizado somente por moléculas A e B, não havendo a produção dos produtos (moléculas C). Sendo assim, comparamos inicialmente nossos resultados simulados com aqueles teóricos da reação $A \rightleftharpoons B$ previstos pela termodinâmica. Tal comparação é mostrada na Figura 9.

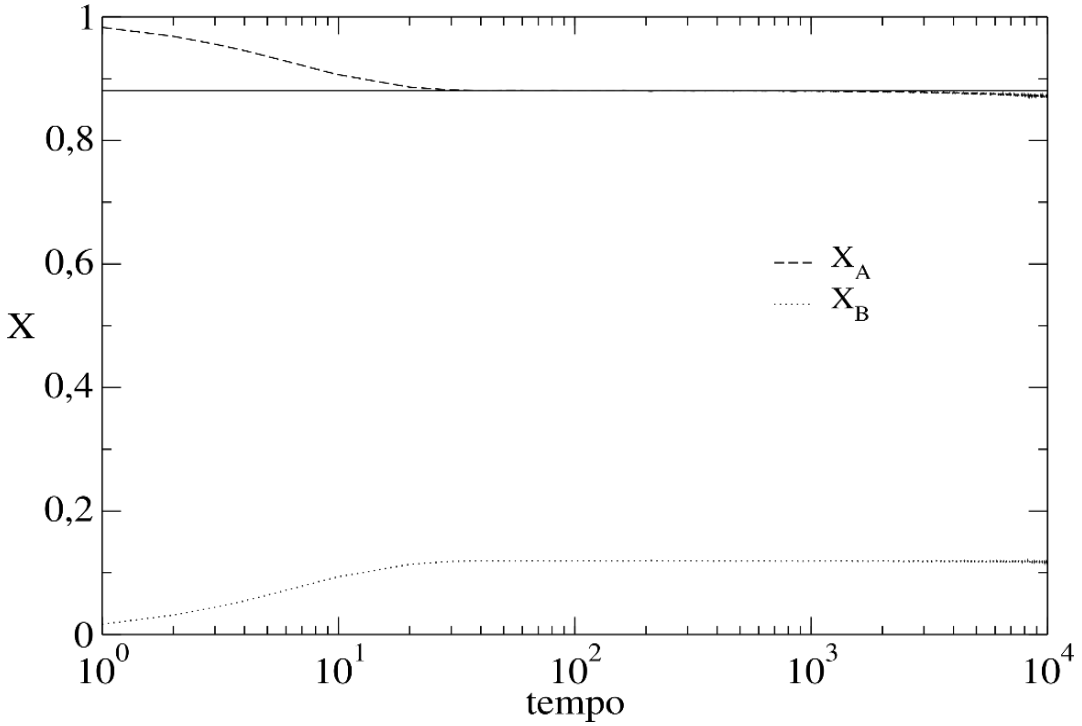

Figura 9. Gráfico X_A e X_B em função do tempo em escala log para a reação $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, sendo X_A (linha tracejada) e X_B (linha pontilhada). Estes resultados foram obtidos da simulação E_{BA}=0,5; E_{BC}=2,9; θ=0,25; N=10^6; X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0. A linha solida horizontal é aquela prevista teoricamente pela termodinâmica do sistema $A \rightleftharpoons B$. Podemos observar a concordância entre o valor simulado com a linha teórica.

Podemos observar a concordância estre os resultados simulados e o previsto pela termodinâmica do sistema $A \rightleftharpoons B$. Esta comparação será importante para avaliarmos os critérios que se seguem, para medir o instante de início e fim do EQE, ou seja a sua existência.

Para determinar a região de parâmetros na qual existe o EQE definimos, para medir o tempo inicial em que o sistema entra no platô, um critério que leva em consideração o fato de que a fração molar tende assintoticamente ao valor médio que caracteriza o platô.

Por esta razão utilizamos a relação:

$$\delta = \frac{x_{(t_0)} - x_{(t\prime)}}{x_{(t_0)}} \qquad (4.2.1)$$

onde t_0 é um instante de tempo arbitrário e t' outro instante tal que $t' > t_0$, para definir quando inicia o EQE . Para um dado t_0, quando encontrarmos pelo menos três valores distintos de $t' > t_0$, i.e. t_1, t_2 e t_3, para os quais a função satisfaça $\delta \leq 0{,}01$, definimos o início do EQE como $t = t_0$. Salientamos que outros critérios não mudam significativamente os tempos inicial no qual o sistema entra no EQE. De fato, na Eq. 4.2.1, em vez de analisarmos a fração X_A no tempo t_0 com o valor X_A no tempo $t' = t_0$, avaliamos com o valor teórico previsto pela termodinâmica da reação $A \rightleftharpoons B$, representados pela linha solida horizontal na Figura 9, os resultados não se alteram significativamente.

Para determinar quando o sistema sai do EQE observamos a formação dos produtos, i.e. moléculas do tipo C. Quando a fração molar dos produtos superasse o valor 0.01, que corresponde a 1% fração molar total, dizemos que o sistema saiu do EQE. Tal exigência nos faz inferir que o tempo de permanência no EQE é o próprio tempo de indução da reação, pois o tempo de indução é definido pela IUPAC [24] como o período de tempo antes do estabelecimento de um estado estacionário. Definidos estes critérios, realizamos diversas simulações para procurar a região de parâmetros em que existe a dinâmica lenta, caracterizada por um platô nas frações molares na função do tempo, na reação química em questão. Na tentativa de minimizarmos os erros devido às flutuações estatísticas nos resultados simulados, consideramos quase equilíbrios com tempo de existência $\tau \geq 10^3$.

Definimos estes critérios, com os quais realizamos uma série de simulações para, determinação dos valores de θ, E_{BA}, E_{BC}, nos quais ocorre o EQE. Na Figura 10,

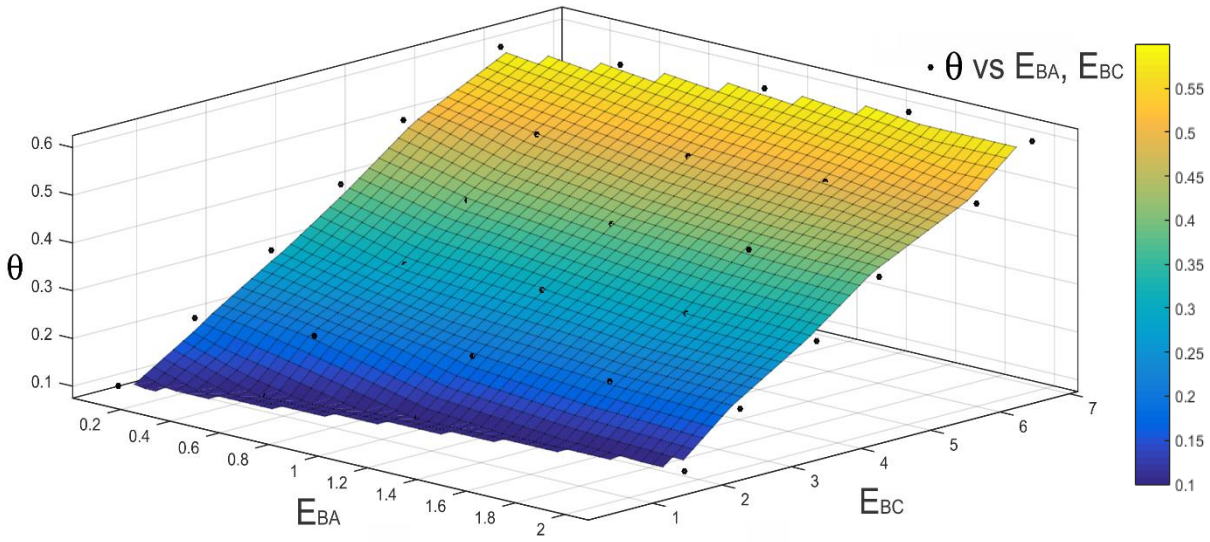

Figura 10. Espaço de fase (θ; E_{BA}; E_{BC}) que determina a existência do EQE. Os pontos foram obtidos somando-se os parâmetros e analisando a existência ou não, do EQE. A superfície, é a melhor curva ajustada aos pontos. Todos os pontos E_{BC} abaixo da superfície definem um grupo de parâmetros com os quais o sistema apresenta uma metaestabilidade.

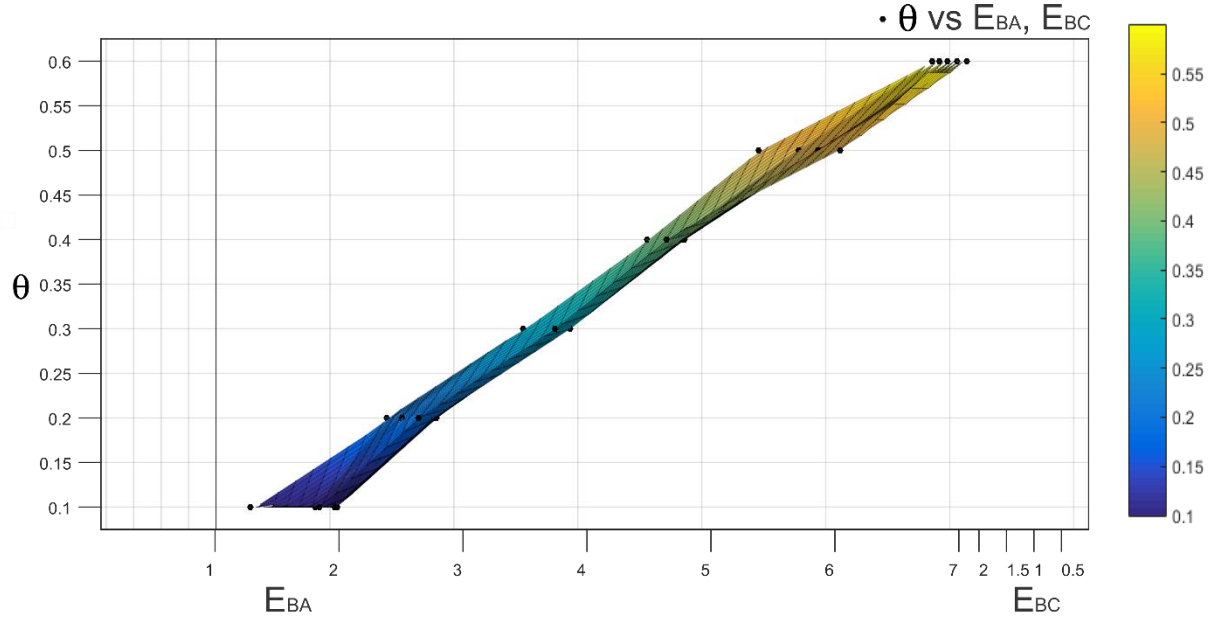

Figura 11. Visão lateral do espaço de fase, exibido na Figura 10.

exibimos os pontos, bem como a melhor superfície que se ajusta aos mesmo, para os quais existe uma metaestabilidade. Qualquer ponto que se encontre na superfície ou abaixo da mesma está num grupo de parâmetros θ, E_{BA} e E_{BC} que define um sistema que apresentará uma dinâmica lenta com duração igual ou superior a 10^3 passos de Monte Carlo. A figura 11, é uma visão em perspectiva da Figura 10.

Uma vez definido a região de parâmetro na qual o EQE, focaremos nossos esforços para determinar o tempo de existência do estado para cada ponto no espaço definido na Figura 10 e de maneira semelhante ao realizado na seção 4.1 realizamos simulações para verificar a influência dos parâmetros E_{BA}, E_{BC} e θ, agora, com o foco

no EQE. Para os resultados exibidos nas Figuras 12 a 14 utilizamos $N=10^6$, $X^0_A=1,0$; $X^0_B=0$; $X^0_C=0$. Inicialmente realizamos simulações com $E_{BA}=0,2$ e $\theta=0,5$ e variamos o

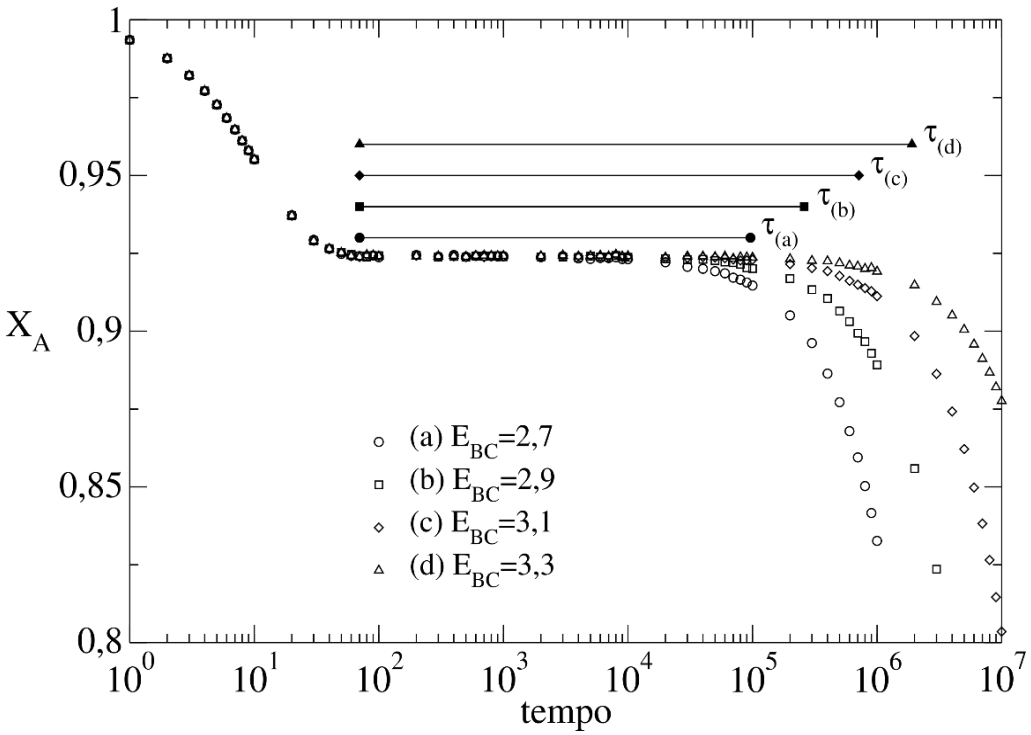

Figura 12. Fração molar de A em função do tempo em escala log, para $N=10^6$; $X^0_A=1,0$; $X^0_B=0$; $X^0_C=0$; $E_{BA}=0,5$; $\theta=0,2$ e quatro valores distintos de E_{BC}: $E_{BC}=2,7$ (círculo); $E_{BC}=2,9$ (quadrado); $E_{BC}=3,1$ (losango); $E_{BC}=3,3$ (triângulo); As linhas cheias, τ, representando o tempo total do EQE referente a cada E_{BC} utilizado: $\tau_{(a)}$ para $E_{BC}=2,7$; $\tau_{(b)}$ para $E_{BC}=2,9$; $\tau_{(c)}$ para $E_{BC}=3,1$; $\tau_{(d)}$ para $E_{BC}=3,3$.

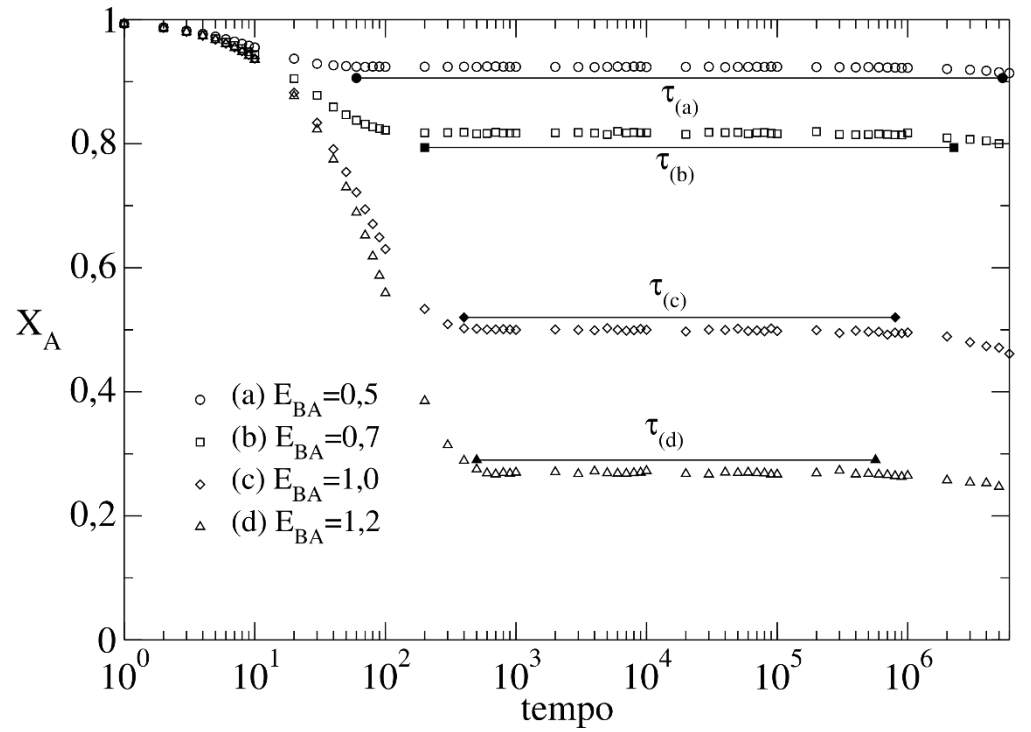

Figura 13. Fração molar de A em função do tempo em escala log, para $N=10^6$; $X^0_A=1,0$; $X^0_B=0$; $X^0_C=0$; $E_{BC}=3,5$; $\theta=0,2$ e quatro valores distintos de E_{BA}: (a) $E_{BA}=0,5$ (círculo); (b) $E_{BA}=0,7$ (quadrado); (c) $E_{BA}=1,0$ (losango); (d) $E_{BA}=1,2$ (triângulo). As linhas cheias, τ, representando o tempo total do EQE referente a cada E_{BA} utilizado: $\tau_{(a)}$ para $E_{BA}=2,7$; $\tau_{(b)}$ para $E_{BA}=2,9$; $\tau_{(c)}$ para $E_{BA}=3,1$; $\tau_{(d)}$ para $E_{BA}=3,3$.

valor de E_{BC} de 2,7 a 3,3. Na Figura 12, exibimos a fração molar de A em função do tempo em escala log. Podemos observar que o tempo de permanência do sistema no EQE aumenta à medida em que E_{BC} aumenta.

Realizamos, também, simulações com E_{BC}=3,5 e θ=0,5, e variamos o valor de E_{BA} de 0,5 a 1,2. Na Figura 13, exibimos a fração molar de A em função do tempo, em escala log. Podemos observar que o tempo de permanência do sistema no EQE diminui à medida em que E_{BA} aumenta.

Examinamos, também, simulações com E_{BA}=0,5; E_{BC}=3,5 e variamos o valor de θ de 0,2 a 0,35. Na Figura 14, exibimos a fração molar de A em função do tempo, em escala log. Podemos observar que o tempo de permanência do sistema no EQE diminui à medida em que θ aumenta.

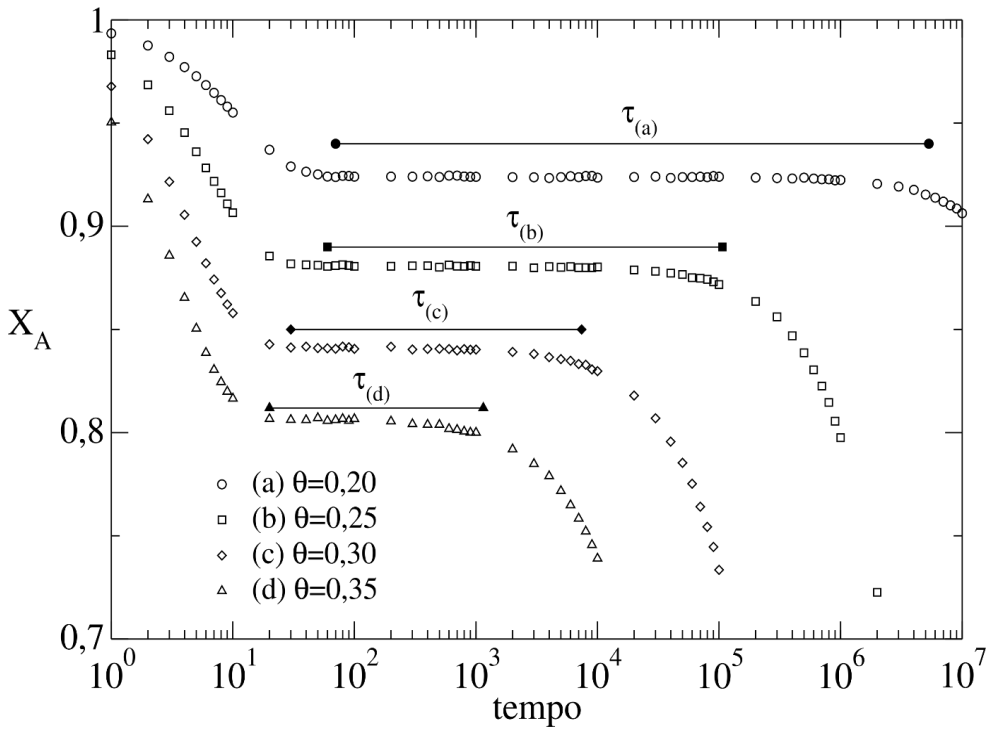

Figura 14. Fração molar de A em função do tempo, em escala log, para $N=10^6$; X^0_A=1,0; X^0_B=0; X^0_C=0; E_{BA}=0,5; E_{BC}=3,5 e quatro valores distintos de θ: (a) θ=0,2 (círculo); (b) θ=0,25 (quadrado); (c) θ=0,3 (losango); (d) θ=0,35 (triângulo). As linhas cheias, τ, representando o tempo total do EQE referente a cada θ utilizado: $\tau_{(a)}$ para θ=0,2; $\tau_{(b)}$ para θ=0,25; $\tau_{(c)}$ para θ=0,3; $\tau_{(d)}$ para θ=0,35.

Como podemos observar nas Figuras 12 a 14 podemos observar que o crescimento do τ depende dos parâmetros cinéticos. Esta dependência será devidamente estudada a partir de agora.

Para estas análises, exibimos na Figura 15 duas plotagens τ , em escala log, em função de (a) θ e (b) $1/\theta$. Em (a) o ajuste exponencial produziu um coeficiente de correlação de R^2=0.9900 enquanto em (b) o coeficiente de correlação foi de R^2=0.9999. Com base na observação do coeficiente de correlação da função ajustada

utilizamos a função τ vs $1/\theta$ para os valores seguintes a serem estudados. Esta observação também nos permite afirmar que $\tau \approx \exp(^{c}/_{\theta})$ onde c é uma constante a ser determinada.

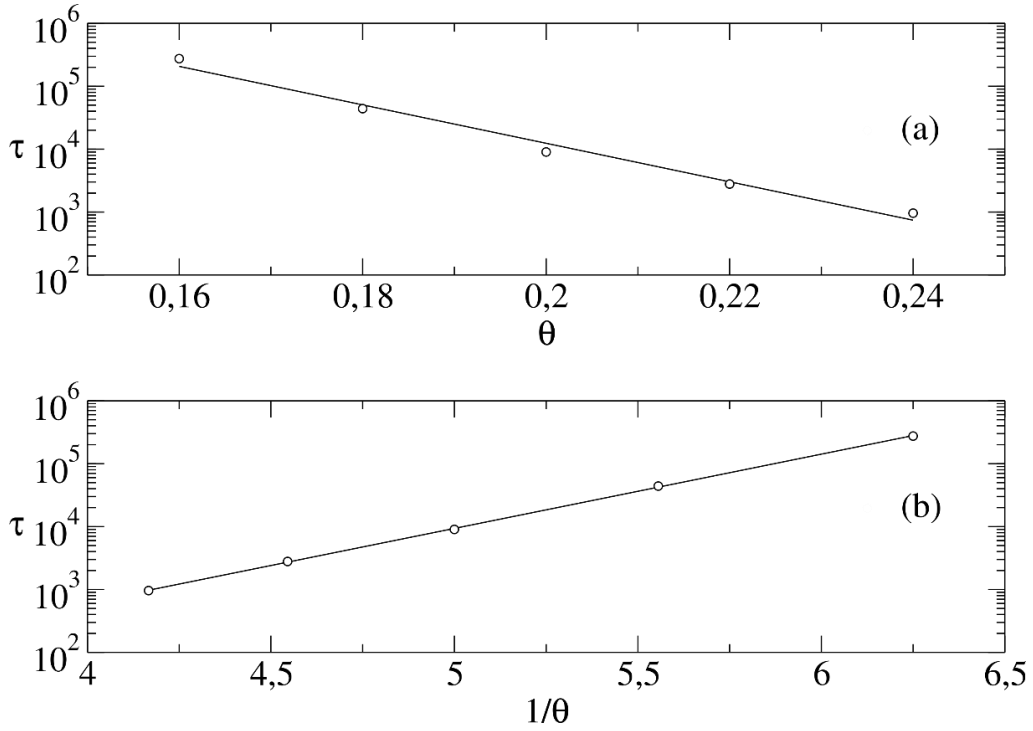

Figura 16. Gráfico comparativo entre τ, em escala log, em função de (a) θ e (b) 1⁄θ. O melhor ajuste foi observado na figura (b), com o qual nos afirmamos que $\tau \approx exp\left(^{c}/_{\theta}\right)$ onde c é uma constante a ser determinada.

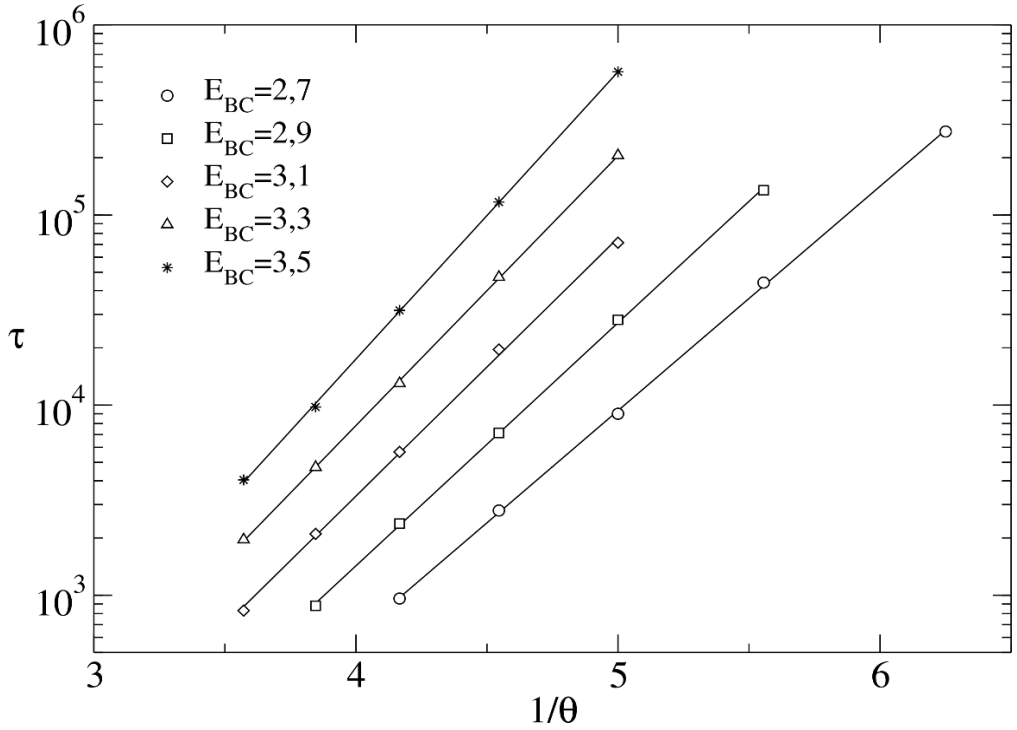

Figura 15. τ, em escala log, em função de 1/θ para E_{BA}=1,2 em diferentes E_{BC}, sendo E_{BC}=2,7 (círculo), E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,1 (losango); E_{BC}=3,3 (triângulo); E_{BC}=3,5 (asterisco). As linhas representam a regressão exponencial dos respectivos valores de E_{BC}.

Com o intuito de observarmos a dependência do parâmetro c com, por exemplo, E_{BC}, realizamos simulações computacionais para outros valores de E_{BC} e comparamos com o resultado exibido na Figura 15. Na Figura 16 plotamos τ, em escala log, em função de 1/θ, para diferentes valores de E_{BC}: E_{BC}=2,7 (circulo); E_{BC}=2,9 (quadrado); E_{BC}=3,1 (losango); E_{BC}=3,3 (triângulo); E_{BC}=3,5 (asterisco). Neste plote, podemos observar que o aumento dos valores de E_{BC} aumenta o coeficiente angular das curvas ajustadas aos dados simulados.

Com a regressão dos dados exibidos na Figura 16 obtemos os valores dos coeficientes angulares (M) e partir desses plotamos um gráfico, exibido na Figura 17, de M em função de E_{BC}, para E_{BA}=1,2. Desta Figura 17 observamos que $c \approx c' E_{BC}$ implicando que $\tau \approx \exp(^{c' E_{BC}}/_{\theta})$ sendo c' a ser determinada a linha solida. Na Figura 18 observamos os valores M em função de E_{BC} para e suas respectivas barrar de erro em cada ponto medido.

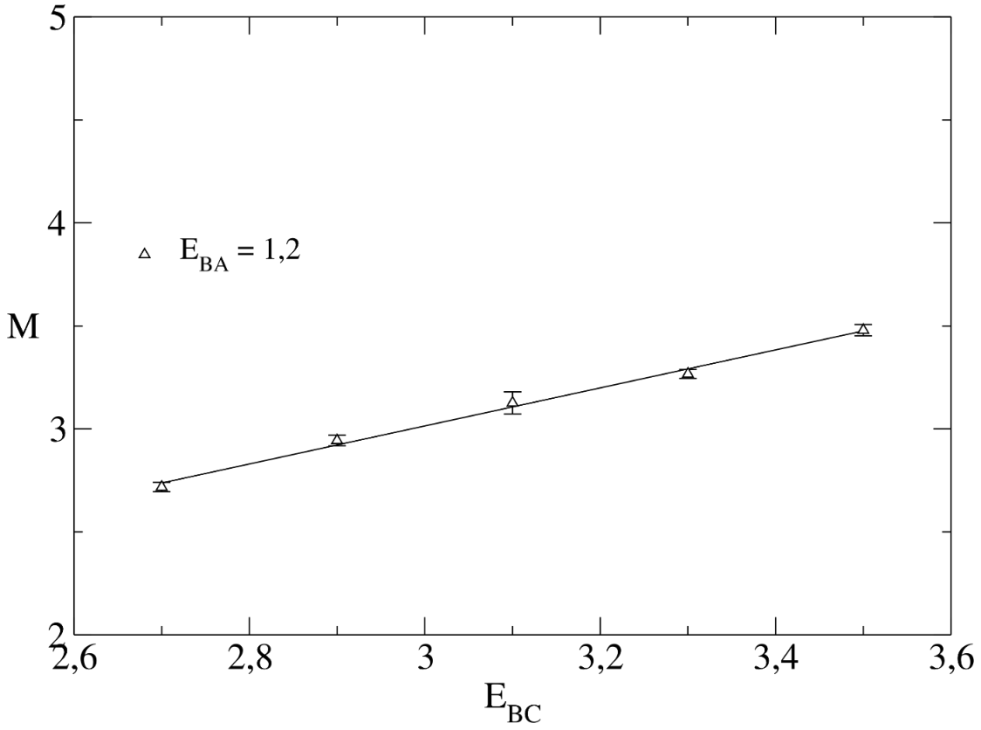

Figura 17. Os pontos no gráfico são M em função do E_{BA} para E_{BA}=1,2 (triângulo). A linha representa a regressão linear dos respectivos valores de E_{BA} e as barras os erros dos respectivos pontos. Podemos observar que $c \approx c' E_{BC}$ implicando que $\tau \approx exp(^{c' E_{BC}}/_{\theta})$ sendo c' constante a ser determinada.

Podemos observar que as inclinações dos valores estudados são paralelas entre si, com exceção de E_{BA}=0,2, e com base nisto podemos concluir que a influência do E_{BA} no EQE é uma constante (B). Os valores dos coeficientes angulares das curvas ajustadas na Figura foram plotados em função de E_{BA} na Figura 19.

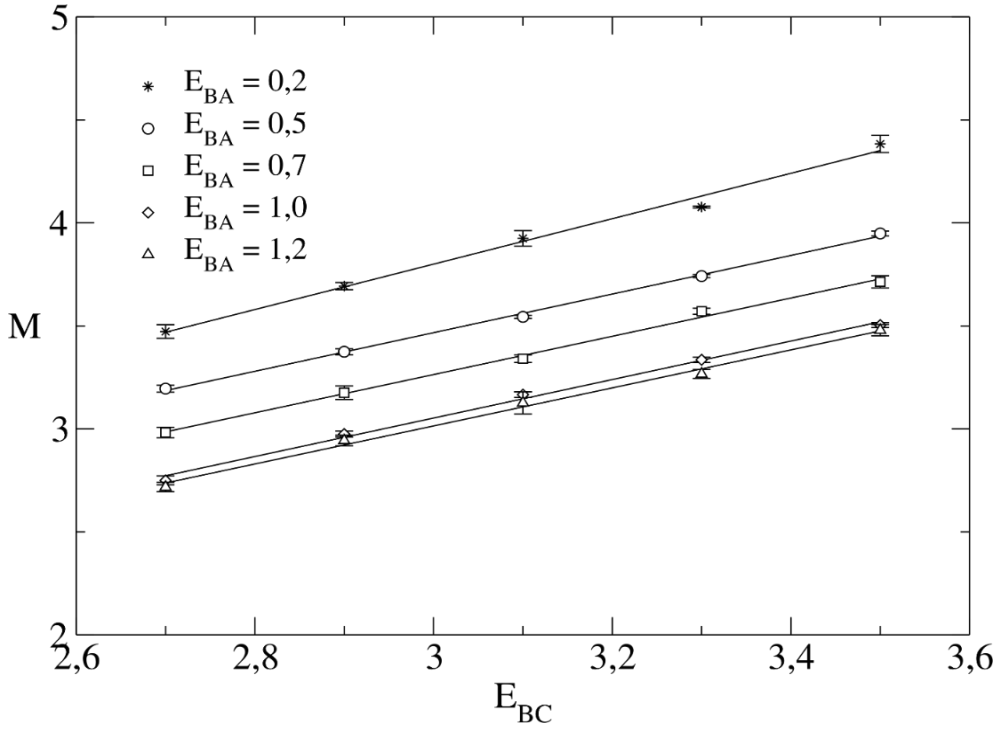

Figura 18. M em função do E_{BC} para diferentes E_{BA}, sendo E_{BA}=0,2 (asteriscos); E_{BA}=0,5 (círculo), E_{BA}=0,7 (quadrado); E_{BA}=1,2 (losango); E_{BA}=1,2 (triângulo). As linhas representam a regressão exponencial dos respectivos valores de E_{BA} e as barras os erros dos respectivos pontos. Podemos observar que os diferentes valores de E_{BA} apresentam inclinações semelhantes com exceção para E_{BA}=0,2.

Com a análise dos valores plotados na Figura 19 podemos observar que a influência do fator E_{BA} para a lei de crescimento de τ, parece seguir uma função

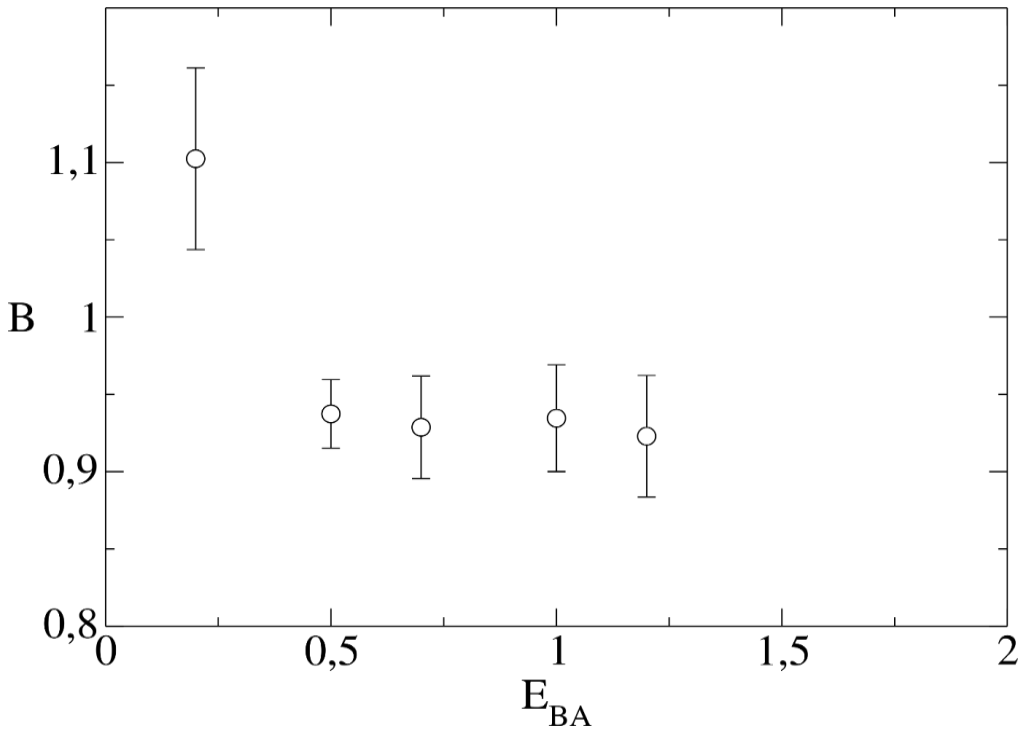

Figura 19. Os pontos no gráfico são B em função de E_{BA}, obtidos através da regressão linear dos valores da Figura 18.

constante, dentro dos parâmetros E_{BA} 0,5 a 1,2, com um valor médio de $0{,}93 \pm 0{,}03$; assim sendo a equação que determina o tempo de permanência EQE fica $\tau \approx \exp(^{0{,}93E_{BC}}/_{\theta})$, como $E_{BC} = {}^{E_C}/_{E_A}$ e $\theta \equiv {}^{k_B\mathrm{T}}/_{E_A}$ então $\tau \approx \mathrm{e}^{(^{0{,}93E_C}/_{k_BT})}$. Porém esta mesma figura evidencia o caráter anômalo do valor E_{BA}=0,2, quando comparado aos demais. Para tanto será necessária uma investigação exclusiva a fim de determinar este comportamento.

Com o objetivo de observar o fenômeno de envelhecimento, que é característico de sistemas que não se encontram em equilíbrio dinâmico, realizamos a medida da função de autocorrelação como utilizada na literatura [27]. O cálculo para esta função de autocorrelação temporal de dois pontos $C(x(t+t_w), x(t_w))$ é definida:

$$C(t+t_w, t_w) = \frac{<x(t+t_W)x(t_W)> - <x(t+t_W)><x(t_W)>}{\sigma_{t+t_W}\sigma_{t_W}} \qquad (4.2.2)$$

onde t_w é o tempo de espera, <...> é a média sobre as amostras e

$$\sigma_t^2 = < x(t)^2 > - < x(t) >^2 \qquad (4.2.3)$$

é a variância de uma grandeza x que caracteriza o sistema em análise, no instante t. Para isto foram realizadas simulações utilizando $3\text{x}10^3$ amostras; $N=10^4$; E_{BA}=0,5; E_{BC}=3,5 e diferentes t_w. Caso o sistema estudado não apresente o fenômeno de envelhecimento, os dados obtidos pelas simulações serão sobreposições de linhas, independentemente do valor t_w utilizado para medir a autocorrelação.

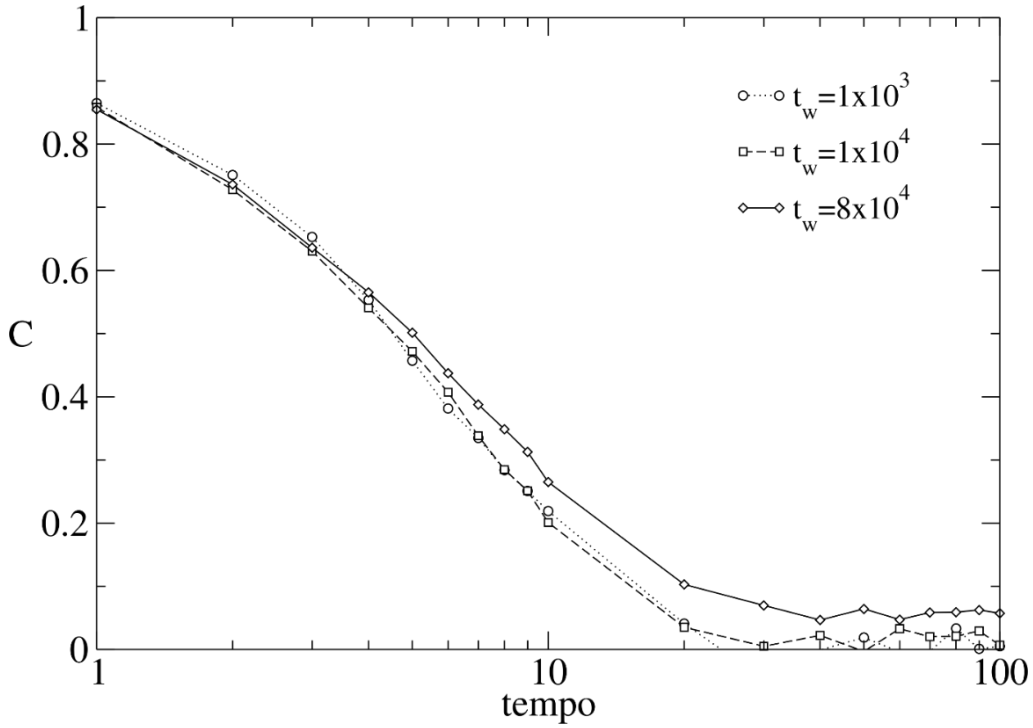

Figura 20. Função de autocorrelação C em função do tempo para valores $t_w=1\text{x}10^3$ círculos e linha pontilhada, $t_w=1\text{x}10^4$ quadrados e linha tracejada e $t_w=8\text{x}10^4$ losango e linha cheia. Utilizando $3\text{x}10^3$ amostras; $N=10^4$; E_{BA}=0,5; E_{BC}=3,5.

Na Figura 20 podemos observar que os valores de $t_w=10^3$ e $t_w=10^4$ apresentam resultados muito semelhantes, porém $t_w=8x10^4$ já não é mais observado tal semelhança caracterizando um estado de envelhecimento como descrito em literatura [27]. Se mostra necessário a realização de simulações com valores de t_w superiores a $8x10^4$, pois tais valores podem fortalecer a confirmação do fenômeno de envelhecimento fornecendo mais dados para nossa análise.

Analisamos, a influência da fração inicial X^0 das moléculas nos resultados simulados. Para isto foram realizadas simulações onde as frações iniciais de A e B foram alteradas, mantendo o valor inicial $X_A + X_B = 1$, de modo a se verificar se o valor de equilíbrio da reação seria o mesmo comparado ao valor de referência $X_A=1,0$.

Após a plotagem de X_A em função do tempo, Figura 21 para $N=10^6$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=2,7$; $\theta=0,5$ é possível observar que independentemente da concentração inicial, das moléculas A e B, a reação sempre retorna ao EQE, implicando que tal estado não é influenciado por estas condições iniciais.

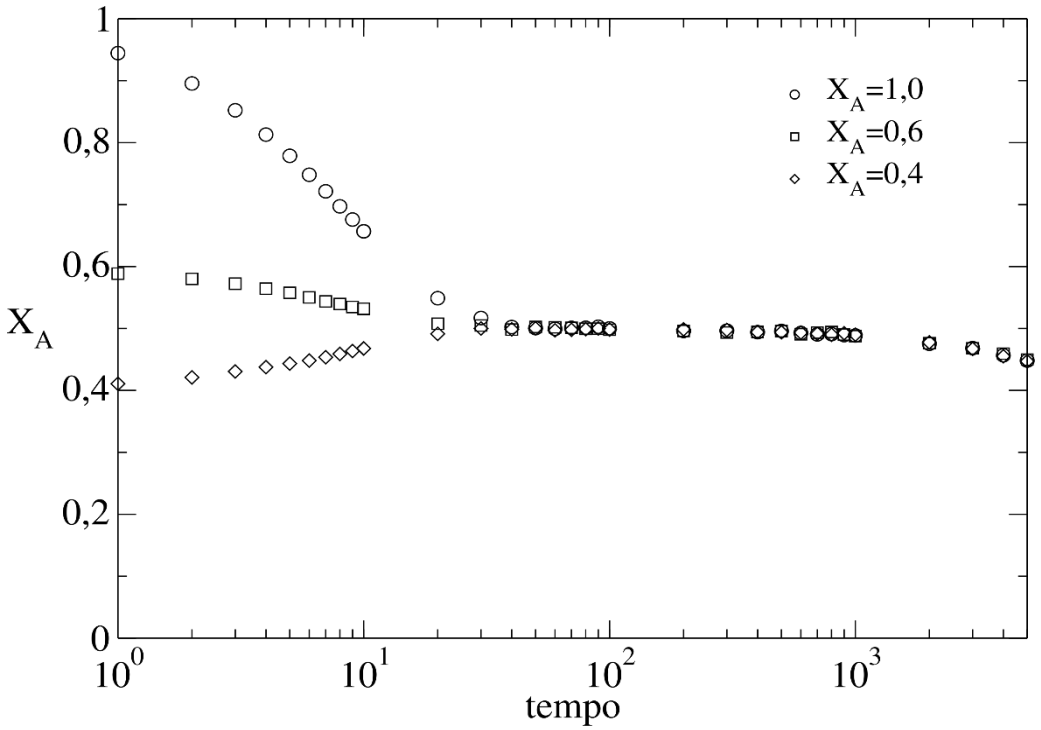

Figura 21. X_A em função do tempo, em escala log, para $N=10^6$; $E_{BA}=0,5$; $E_{BC}=2,7$; $\theta=0,5$ e onde três valores de X_A foram utilizados: $X_A=1,0$ (círculo); $X_A=0,6$ (quadrado); $X_A=0,4$ (losango). Observamos que o valor da fação inicial de A não influencia no EQE.

Analisamos, também, se o princípio de Lê Chatelier se observa no EQE. Na Figura 22 analisamos este princípio com duas simulações, (a) $A \rightleftharpoons B$ e a outra (b) $A \rightleftharpoons B \rightarrow$C. Estas simulações foram realizadas com os mesmos parâmetros e no tempo 10^3 foram adicionados ΔX_A=0,2 moléculas. Na Figura 22(a) não a qualquer alteração dos valores com o passar do tempo, após o equilíbrio estabelecido, já na Figura 22(b) ao fim do tempo em ambas reações, símbolos preenchidos ou não, há uma leve diminuição nos valores X das moléculas A e B ao fim do tempo de observação da simulação.

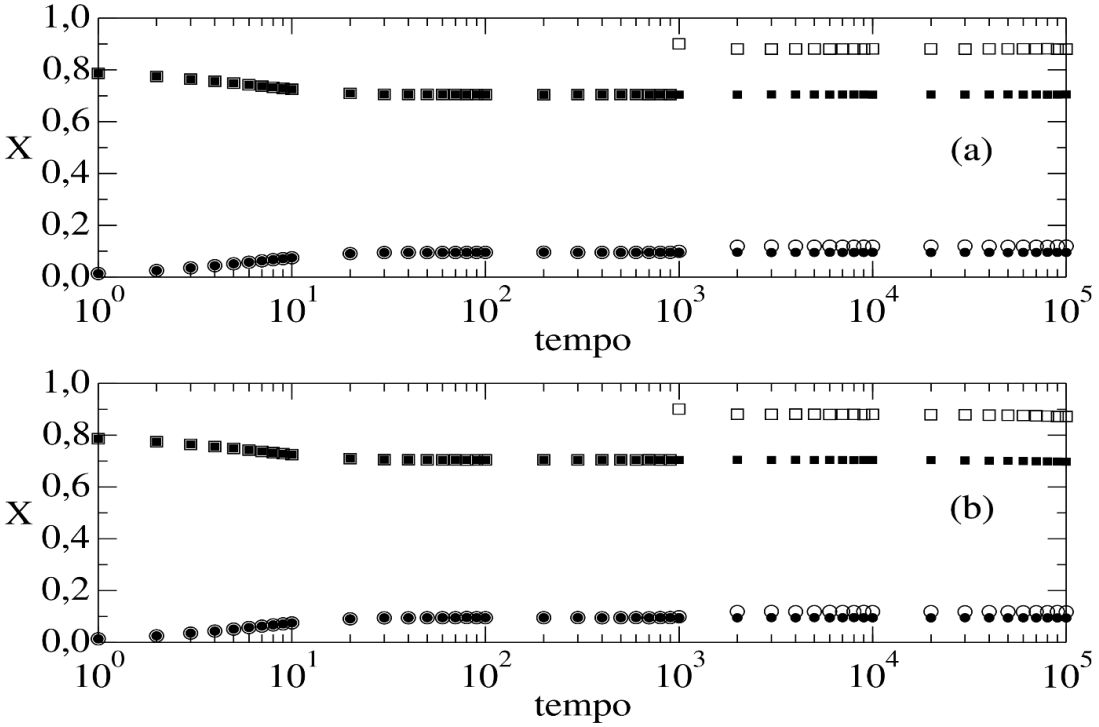

Figura 22. Comparação entre dois sistemas: (a) A⇌B e (b) $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, onde os símbolos preenchidos representam a não adição de moléculas ao sistema estudado e os símbolos não preenchidos relativos a adição de moléculas ao sistema no tempo de 10^3. Sendo, também, os quadrados relativos as frações molares das moléculas A e os círculos das moléculas B em ambos os gráficos.

Na Figura 23, comparamos as dinâmicas das reações $A \rightleftharpoons B$ e $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, ao acrescentar uma quantidade de moléculas ΔX_A=0,2 de moléculas do tipo A, no instante t=10^3. É possível observar que ao se adicionar mais moléculas de A ao sistema eles tendem a buscar um novo equilíbrio formando mais moléculas de B. Porém com o passar do tempo de reação é possível observar que o sistema $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ começa a desviar do valor X de $A \rightleftharpoons B$. Com isso é observado que mesmo por um determinado tempo os sistemas respondam de maneira igual à adição de moléculas. Ressaltamos que este comportamento, do sistema $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, foi analisado dentro do

EQE, implicando que o princípio de Lê Chatelier ainda se verifica neste estado apesar do sistema não se encontrar no equilíbrio termodinâmico.

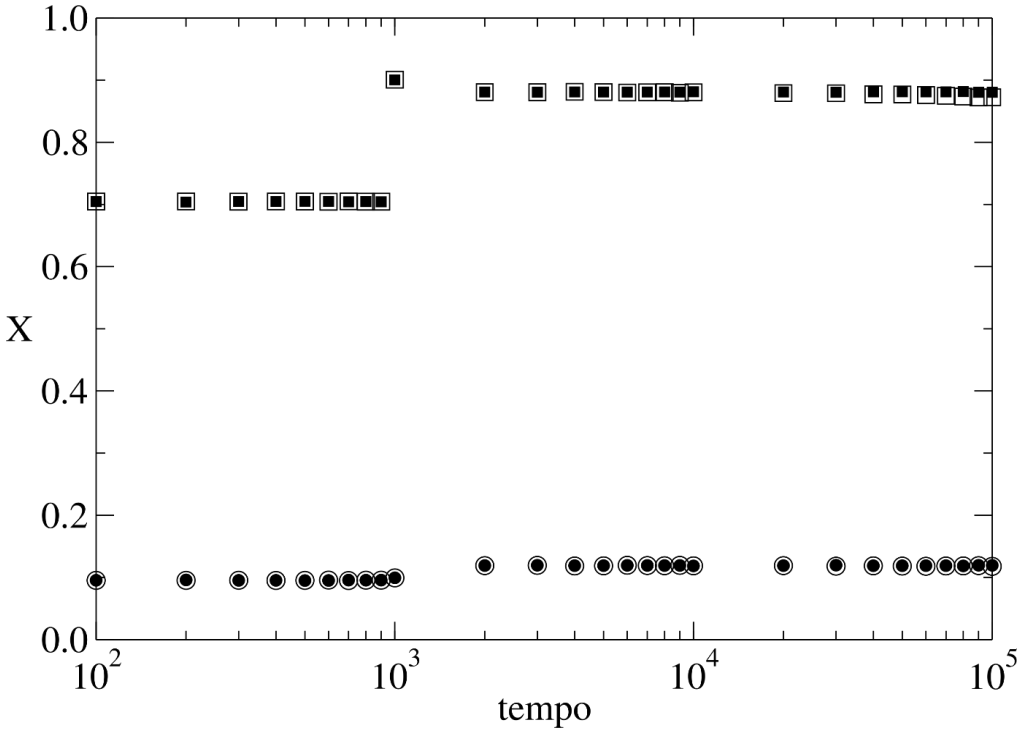

Figura 23. Comparação entre dois sistemas: A⇌B (símbolos preenchidos) e $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ (símbolos não preenchidos). Sendo os quadrados relativos as moléculas A e os círculos a molécula B.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Utilizamos neste trabalho o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Ehrenfest para realizar simulações computacionais de reações do tipo $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$. Os resultados simulados indicam que o sistema pode permanecer num estado de quase equilíbrio (EQE) cujo tempo de permanência segue uma lei do tipo Arrhenius com a última barreira de energia de ativação, i.e. E_C, e a temperatura T, dado por $\tau \approx e^{(0{,}93E_C/k_BT)}$. A lei de crescimento de τ não depende explicitamente das outras barreiras energéticas, i.e. E_A e E_B, apesar dos mesmos influenciarem no valor de τ, observados para $E_{BA} \in [0{,}5\ a\ 1{,}2]$.

Definimos, também, a região de parâmetros, na qual o sistema pode apresentar este EQE (metaestabilidade). Observamos, também, que dentro do EQE, o sistema apresenta o fenômeno de envelhecimento, caracterizado pela dependência explicita da função de autocorrelação com o tempo de espera t_w. Também, analisamos se o princípio de Lê Chatelier, o qual vale no equilíbrio, pode ser observado neste EQE. De fato, apesar do sistema não está num equilíbrio termodinâmico efetivo, ainda tal princípio pode ser observado.

Também obtivemos êxito em definir uma área para ocorrência do EQE onde, dentro dos parâmetros estudados, podemos prever a existência do quase equilíbrio com um tempo igual ou superior a 1000 PMC.

Mostra-se necessário aumentar o alcance das reações estudadas, com o aumento dos valores de θ, E_{BA} e E_{BC} bem como realizar um maior número de simulações afim de refinar os dados obtidos e gerar resultados mais precisos. Outra possibilidade de estudo futuro seria a comparação dos dados obtidos com a metodologia aplicada para o átomo de hidrogênio [27], utilizando a equação que relaciona o passo de Monte Carlo com tempo real.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Warshel, A.; Levitt, M.; Karplus, M.; Development of multiscale models for complex chemical systems. **The Royal Swedish Academy Of Sciences** 2013

[2] Nobel Media AB 2014, The Nobel Prize in Chemistry 2013. **Nobelprize.org** <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/> Acessado em: 3 out. de 2016

[3] Namba, A. M.; da Silva, V. B.; da Silva, C. H. T. P.; Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Ecl. Quím.**, São Paulo, vol. 33, n. 4, p. 13-24, 2008

[4] Carvalho, I.; Pupo, M. T.; Borges, Á. D. L.; Bernardes, L. S. C.; Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. **Quim. Nova**, vol. 26, n. 3, p. 428-438, 2003 Quim. Nova, vol. 34, n. 9, p. 1595-1603, 2011

[5] Duvoisin Jr, S.; Lima, I. C. V.; Kuhnen, C. A.; Estudo das ligações de hidrogênio para dímeros formados pelas moléculas de H2O, NH3, HF, HCl e HBr através de cálculos baseados em primeiros princípios.

[6] Rubinstein, R. Y.;Kroese, D P.; Simulation and the monte carlo method, second edition. Ed. 2, New Jersey: **John Wiley & Sons, Inc.** 2008, p. 366

[7] Angelotti, W.F.D.; Fonseca, A.L.; Torres, G.B.; Custodio, R**.;** Uma abordagem simplificada do método Monte Carlo quântico. **Quim Nova** vol.31, N.2, p.433-444, 2008,

[8] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E.; Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics** N.21, p.1087-1092, 1953

[9] Zapata, J.C.A.; Ochoa C.M.; Valoración de Credit Default Swaps (CDS): una aproximación con el método Monte Carlo. **Cuadernos de Administración**, vol.21 N.36 p.87 -111, 2008

[10] Tapia, R.R.V.; **Análisis de la influencia de la variabilidad de los parámetros geotécnicos en el diseño geotécnico de muros de contención, utilizando el método Monte Carlo,** 2013. 93f. Tese (Graduação em Engenharia civil) Pontificia Universidad Católica del Perú, Peru, 2013.

[11] Oliveira, A.; Influência das características mamárias na cintilografia miocárdica pelo método Monte Carlo, **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, vol.96, n.1, p.08-12, 2011

[12] Oliveira-Neto, N.M.; Curado, E.M.F.; Nobre, F.D.; Approach to equilibrium of the hydrogen atom at low temperatures, **Physical A**, vol. 374, p. 251-262, 2007

[13] Winnischofer, H.; de Araújo, M. P.; Dias Júnior, L. C.; Novo, J. B. M.; Simulação Monte Carlo no ensino de luminescência e cinética de decaimento de estados excitados, **Quim. Nova***,* Vol. 33, N. 1, 225-228, 2010

[14] López-Castillo, A.; de Souza Filho, J. C.; Simulação do equilíbrio: o método de Monte Carlo, **Quim. Nova***,* vol. 30, No. 7, 1759-1762, 2007

[15] Tellinghuisen, J.; First-order or second-order kinetics? A Monte Carlo answer. **Journal of Chemical Education,** vol. 82, n.11, p. 1709-1714, 2005

[16] Nilmeiera, J.P.; Crooksb, G.E.; Minhc, D.D.L.; Choderad, J.D.; Nonequilibrium candidate Monte Carlo is an efficient tool for equilibrium simulation. **PNAS**, n. 45, p.E1009-E1018, 2008

[16] Nilmeiera, J.P.; Crooksb, G.E.; Minhc, D.D.L.; Choderad, J.D.; Nonequilibrium candidate Monte Carlo is an efficient tool for equilibrium simulation. **PNAS**, n. 45, p.E1009-E1018, 2008

[17] Tseng, C.; Kao, Y.; Cheng, C.; Ehrenfest urn model with interaction. **Phys. Rev.** E 96, 032125, 2017

[18] Dias, L. S.; López-Castillo, A.; Practical stochastic model for chemical kinetics, **Quim. Nova***,* vol. 38, No. 9, 1232-1236, 2015

[19] Hollauer, E.; Aplicação do método de Monte Carlo à cinética química. **Quim. Nova,** vol. 11, n.2, p.186-191, 1988

[20] McKane, A. J.; Newman, T. J.; Stochastic models in population biology and their deterministic analogs. **Phys. Rev.** E 70, 041902 (2004)

[21] Garibaldi, U.; Penco, M. A.; Ehrenfest's urn model generalized: An exact approach for market participation models. **Statistica Applicata**, vol. 12, n. 2, 2000

[22] Gatti, F. G.; **Filosofia da mecânica estatística e ensino de física: redução versus emergência e a importância dos modelos**, 2016, 120f. Tese (Doutorado em ensino de ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016

[23] Cugliandolo, L. F.; Dynamics of Glassy Systems**.** In: **Slow Relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter: Les Houches Session LXXVII.** I ed. Berlim: Springer Berlin Heidelberg 2003, p. 367-521

[24] International Union of Pure and Applied Chemistry, **Compendium of Chemical Terminology Gold Book** vol. 2.3.3, p. 1662, 2014

[25] Ionita, F.; Meyer-Ortmanns, H.; Physical Aging of Classical Oscillators. **Physical review letters**, vol.112, n.9, p. 094101-(1-5), 2014

[26] Farias, R. R.; Cardoso, L. A. M.; Oliveira-Neto, N. M.; Nascimento Junior, B. B.; Estudo de reações químicas homogêneas via método de Monte Carlo. **Quim. Nova**, vol. 36, n. 5, p. 729-733, 2013

[27] Oliveira-Neto, N. M.; **Álgebras de Heisenberg generalizadas: Particulas compostas e estados de quase-equilíbrio.** 2006, Tese (Tese de doutorado em física) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro 2006