

Artigo

Uma Análise do Comportamento Pseudo-primeira Ordem em Reações Químicas Bimoleculares Via Simulação Computacional Estocástica

Souza, D. M.; Matos, M. P. S.; Oliveira-Neto, N. M.; Albuquerque, R. V. T*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 598-607. Data de publicação na Web: 19 de Maio de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

An Analysis of Pseudo-First-Order Behavior in Bimolecular Chemical Reactions Via Stochastic Computational Simulation

Abstract: In this work, a mathematical model was proposed aiming to study a pseudo-first-order reaction from an elementary and bimolecular reaction by using the Monte Carlo method and the Erhenfest Urn Model. It was observed that the proposed model was suitable for reproducing kinetic characteristic profiles of these kinds of reactions, as well as to evaluate the effect of the Mass Action Law on simulated systems. It was also observed that the use of one of the excess reagents may confer kinetic characteristics of a pseudo-first-order model, by considering the experimental error margin accepted by the experimenter, of at least 20 times or considering a higher experimental precision, 90 times. Thus, it was possible to conclude that the Monte Carlo Method is suitable for the simulation of bimolecular systems that can operate under specific conditions in pseudo-first-order.

Keywords: Chemical Kinetics; Pseudo-first-order approach; Monte Carlo Method; Erhenfest Urn model.

Resumo

Neste trabalho, foi proposto um modelo matemático visando ao estudo de uma reação de pseudo-primeira ordem a partir de uma reação bimolecular e elementar usando o método de Monte Carlo e o modelo de urna de Erhenfest. Foi possível observar que o modelo proposto é adequado para reproduzir perfis cinéticos característicos de reações bimoleculares e elementares, bem como avaliar o efeito da Lei de Ação das Massas nos sistemas simulados. Observou-se também que a utilização de um dos reagentes em excesso pode conferir características cinéticas de um modelo de pseudo-primeira ordem, considerando a margem de erro experimental aceita pelo experimentador de pelo menos 20 vezes ou considerando uma precisão experimental mais alta, 90 vezes. Dessa forma, é possível concluir que o Método de Monte Carlo é apropriado para a simulação de sistemas bimoleculares que possam atuar, sob condições específicas, em regime de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: Cinética Química; abordagem de pseudo-primeira ordem; Método de Monte Carlo; Modelo de Urna de Erhenfest.

* Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências e Tecnologias (DCT), Campus Universitário de Jequié, CEP 45208-091, Jequié-BA, Brasil.

 rvtalbuquerque@uesb.edu.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200047](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200047)

Uma Análise do Comportamento Pseudo-primeira Ordem em Reações Químicas Bimoleculares Via Simulação Computacional Estocástica

Danilo Macedo de Souza, Monique Pereira Santana Matos, Nemesio Matos Oliveira-Neto, Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque*

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências e Tecnologias (DCT),
Campus Universitário de Jequié, CEP 45208-091, Jequié-BA, Brasil.

*rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Recebido em 20 de Janeiro de 2020. Aceito para publicação em 24 de Abril de 2020.

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Modelo computacional

3. Resultados e Discussão

3.1. Abordagem cinética clássica para o problema de reações bimoleculares

3.2. Abordagem cinética do sistema considerando o modelo de pseudo-ordem

3.3. Abordagem do sistema pelo método das meias-vidas

4. Conclusões

1. Introdução

O Método de Monte Carlo utiliza a geração de números aleatórios para a exploração dos espaços de configurações de propriedades de interesse em sistemas com alto grau de complexidade.¹⁻⁴ Esse método ganhou popularidade, principalmente na década de 1980 e atualmente possui aplicabilidade em diversas áreas científicas,⁵⁻¹⁰ em que podemos destacar o desenvolvimento de um grande número de trabalhos na área de cinética química.¹¹⁻²⁰

Em 1974, William D. C Moebbs publicou trabalho pioneiro desenvolvendo um algoritmo que pudesse ser aplicado ao Método de Monte Carlo para o estudo de processos cinéticos em reações químicas.¹¹ Alguns anos depois, David Edelson publicou um trabalho destacando o “estado da arte” dos processos de simulação computacional e dos métodos numéricos para modelagem de sistemas complexos na cinética

química.¹² Após esse período inicial, muitos outros trabalhos foram apresentados abordando diversas temáticas acerca da utilização do Método de Monte Carlo aplicado à cinética química. Eduardo Hollauer apresenta um método com grande simplificação e aplicabilidade para integrações numéricas de equações diferenciais amplamente utilizadas em estudos de cinética química e Piersall e Anderson realizam simulações de Monte Carlo aplicadas à sistemas bimoleculares.^{13,14} Alguns outros autores, posteriormente, enfatizaram também a potencialidade do Método de Monte Carlo como ferramenta complementar e tutorial para o estudo da cinética química em cursos de graduação.¹⁵⁻¹⁷ Silva-Dias e López-Castillo¹⁸ aplicaram o Método de Monte Carlo ao estudo da cinética química de reações acopladas e Nascimento et al.,¹⁹ estudaram sistemas mono e bimoleculares, em fase homogênea, destacando diversos tópicos relevantes tais como: presença de processos catalisados e o princípio de Le Chatelier.

Dessa forma, a partir de uma análise da evolução de diversos temas relacionados à Cinética Química, a partir de uma abordagem computacional via Métodos Estocásticos, observou-se que um tópico com grande relevância, principalmente do ponto de vista da química experimental, não foi estudado a partir de uma abordagem puramente computacional que são os processos bimoleculares que podem apresentar, dentro de certas condições, o regime cinético de pseudo-primeira ordem. Nesse contexto, será utilizado o Método de Monte Carlo para o estudo de uma reação bimolecular e elementar, enfatizando quais são as condições que levam sistemas desse tipo a apresentarem cinéticas de pseudo-primeira ordem, tendo como finalidade, colaborar, do ponto de vista da química computacional com a abordagem clássica presente na literatura a qual leva em consideração experimentos de bancada.

2. Experimental

2.1 Modelo computacional

Nesse trabalho, o Método de Monte Carlo (MMC), definido via atualização de Metropolis é aplicado.^{7,19,20} A função de probabilidade de transição é dependente da barreira energética (energia de ativação) e da temperatura. Assim, considerando a reação elementar entre duas espécies A e B, a probabilidade de transição para a reação irreversível $A + B \rightarrow C$ é definida pela Equação 01:

$$P = e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1)$$

Por simplicidade, definimos um parâmetro adimensional theta; $\theta = k_B T/E_a$, o qual relaciona a temperatura (T); com a energia de ativação (E_a); e k_B é a constante de Boltzmann. Tal definição é importante, pois dessa forma, não existe a necessidade de conhecimento explícito de valores para a energia de ativação e temperatura. Dessa forma, a Equação 01 pode ser reescrita como $P = \exp(-1/\theta)$, sendo $\theta = k_B T/E_a$, a variável de entrada para as simulações. Outra abordagem possível é a partir do conhecimento da temperatura e da energia de ativação de uma reação ou processo específico, calcular a probabilidade para que o

sistema mude de um estado inicial a um estado final. A abordagem adotada nesse trabalho considera no início de cada simulação o uso de um determinado valor da constante theta (θ), de forma que a(s) reação(ões) simulada(s) representem não necessariamente uma reação, mas sim um conjunto ou família de reações que tenham, em comum, a mesma relação entre temperatura e a energia de ativação. Tal procedimento que se utiliza da definição de theta (θ) já foi utilizado em outro contexto para o estudo de outros sistemas.^{21,22}

Neste trabalho, a dinâmica computacional para a reação bimolecular elementar é definida usando Modelo de Urna de Ehrenfest (MUE), como descrito a seguir. Considerando um modelo composto de duas urnas, uma para moléculas do tipo A e outra para moléculas do tipo B, que contêm M caixas indexadas $i = 1, 2, \dots, M$. As urnas contêm quantidades N_A e N_B de "moléculas" dos tipos A e B, respectivamente. A relação entre o número total de moléculas definida como $N = N_A + N_B$, e o número total de caixas disponíveis M, é tal que $N \leq M$. Visando completar a dinâmica da reação irreversível de segunda ordem, foram realizados os seguintes passos.

(I) Tenta-se selecionar duas moléculas, uma de cada tipo (A e B). Se pelo menos uma delas for escolhida durante a seleção, a etapa termina. Se as escolhas forem bem-sucedidas, um número aleatório uniforme $z \in [0,1]$ é gerado e comparado com a probabilidade (P) da Equação 01. Se $z \leq P$, a reação ocorre e A reage com B para formar uma molécula tipo C. Caso contrário, se $z > P$, as moléculas A e B permanecem sem reagir. Ao executar essas etapas M vezes, um passo de Monte Carlo (PMC) é definido. Deve-se notar que todas as simulações de Monte Carlo realizadas nesse trabalho são iniciadas com certas frações molares das moléculas do tipo A e do tipo B, X_A e X_B , respectivamente. Para uma escolha arbitrária de theta (onde $\theta = k_B T/E_a$), a cinética da reação pode ser estudada. Um trabalho anterior mostrou que simulações utilizando, pelo menos, $M = 1 \times 10^5$ caixas e 10 amostragens ($N_s = 10$) conduziam a pequenos erros e flutuações experimentais, considerando os valores teóricos calculados para as variáveis de interesse no estudo de reações mono e bimoleculares.¹⁹ Por esse motivo tais valores de M e N_s foram utilizados para as simulações presentes ao longo desse trabalho. Destacamos que o algoritmo foi escrito pelos

autores usando a linguagem FORTRAN 90 e compilado a partir do INTEL® Fortran Compiler. Em breve esperamos desenvolver e divulgar um ambiente computacional (software) com código aberto para ser utilizado ampla e livremente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Abordagem clássica para o problema de reações bimoleculares.

A Figura 01 apresenta os perfis de consumo dos reagentes e de formação do produto, respectivamente, obtido a partir da simulação de uma reação bimolecular e irreversível, do tipo $A + B \rightarrow C$, partindo de proporções estequiométricas para as frações molares dos reagentes A e B. O cálculo das taxas iniciais de consumo dos reagentes A e B ($-dX_R dt^{-1}$) e de formação do único produto ($dX_C dt^{-1}$), foi de cerca de $0,01896 \pm 0,00039$, visto que a reação é elementar e ambos os reagentes guardam entre si os mesmos coeficientes estequiométricos. De fato, esse comportamento é esperado, visto que o modelo computacional foi construído de forma que a sua dinâmica seja regida pelo processo de escolha entre moléculas do tipo A e B, conforme o Modelo de Urna de Ehrenfest.²³

Visando a analisar o efeito da presença do excesso de um dos reagentes no perfil de consumo do componente minoritário, foram realizadas novas simulações, mantendo-se a fração molar inicial do reagente B fixa ($X_B^0=0,10$) e aumentando, gradualmente, o valor da fração molar inicial do

componente A (X_A^0), em 10 %, desde 0,10 até 0,90. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 02 e mostraram que a velocidade inicial do consumo do reagente B, $|dX_B dt^{-1}|$, aumenta à medida que mais moléculas do reagente A são introduzidas no sistema. Esses resultados estão de acordo com a Equação de Gulberg-Waage ou Lei de ação das massas.^{24,25} Os valores podem ser vistos na Tabela 01:

A integração analítica para as leis de velocidade em processos de segunda ordem considera duas situações, as quais dependem das frações molares iniciais dos reagentes. No primeiro caso, as frações molares iniciais são diferentes entre si ($X_A^0 \neq X_B^0$) e no segundo, as frações molares iniciais seguem a proporção estequiométrica ($X_A^0 = X_B^0$). Dessa forma, a Lei Cinética pode ser integrada, obtendo-se as Equações 02 e 03. Detalhes complementares sobre as técnicas de integração necessárias podem ser obtidos em James R. Barrante.²⁶

$$\frac{1}{X_B^0 - X_A^0} \ln \frac{X_B X_A^0}{X_A X_B^0} = kt \quad (2)$$

$$\frac{1}{X_B} - \frac{1}{X_B^0} = kt \quad (3)$$

A Figura 03 apresenta os perfis dos ajustes dos dados cinéticos obtidos por meio do tratamento dos dados simulados às Equações 02 e 03, respectivamente, para um sistema simulado partindo de $X_A^0 = 0,70$ e $X_B^0 = 0,10$ (Figura 03(b)) e outro com $X_A^0 = X_B^0 = 0,10$ (Figura 03(a)), respectivamente.

Os valores obtidos dos ajustes das inclinações das retas dos dados simulados nas Figuras 03 (a) e (b) são iguais às constantes cinéticas para a reação bimolecular. Dessa forma, os valores obtidos dos

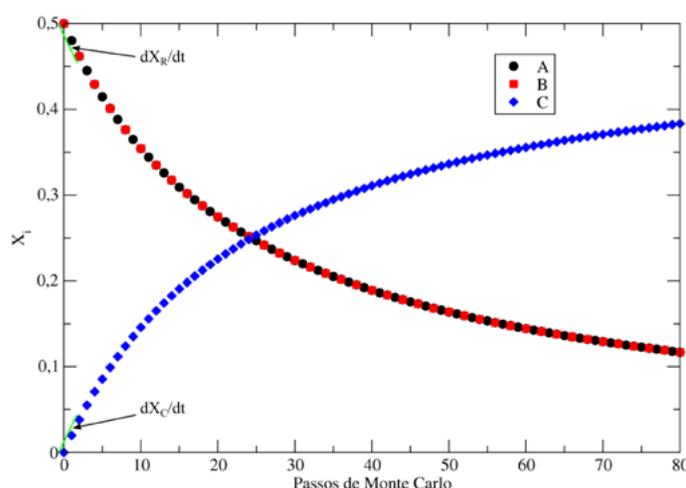


Figura 1. Perfil de variação das frações molares das espécies A (●), B (■) e C (◆) em função do tempo computacional. Parâmetros da simulação $X_A^0 = X_B^0 = 0,50$; $\theta = 0,40$. $M = 1 \times 10^5$ e $N_s = 10$

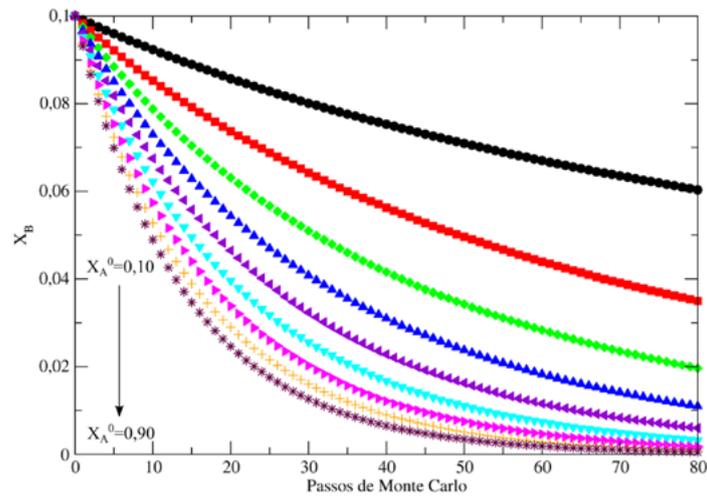


Figura 2. Perfis de variação das frações molares do reagente B, em função do tempo computacional, para diferentes valores iniciais de fração molar do reagente A. Parâmetros de simulação $X_B^0=0,10$; $\theta = 0,40$; $M=1 \times 10^5$ e $N_s = 10$

Tabela 1. Velocidade de consumo do reagente B em função da fração molar inicial do reagente A.

X_A^0	$\left \frac{dX_B}{dt} \right $	X_A^0	$\left \frac{dX_B}{dt} \right $
0,90	0,0070445	0,40	0,0032033
0,80	0,0063245	0,30	0,0024326
0,70	0,0055868	0,20	0,0015897
0,60	0,0047666	0,10	0,0008134
0,50	0,0040203		

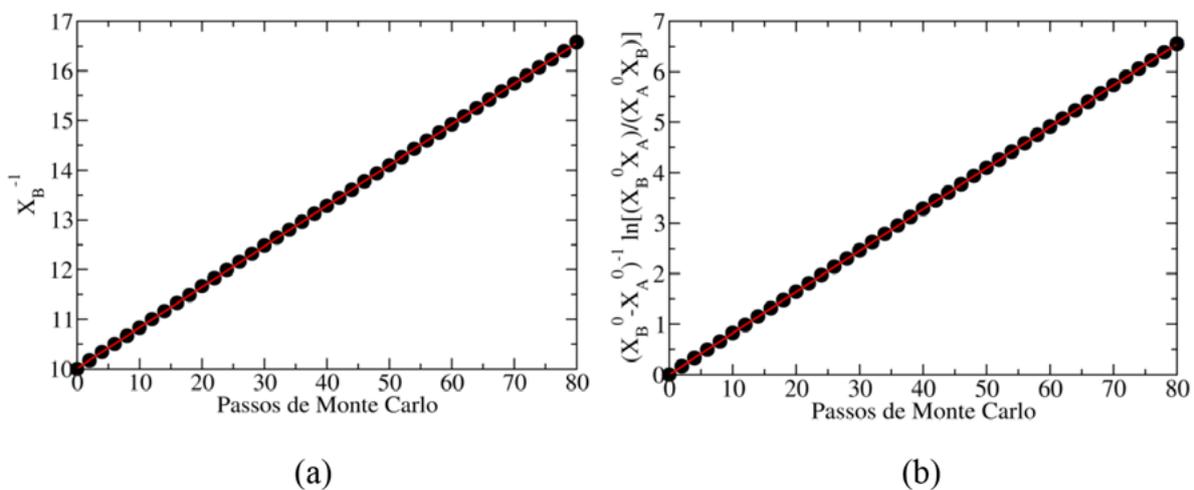


Figura 3. Perfis de variação da fração molar do reagente B (Figura 03(a)), seguindo a proporção estequiométrica e dos reagentes A e B; e (Figura 03(b)), seguindo a proporção não-estequiométrica, em função do tempo computacional. Parâmetros de simulação: (Figura 3(a)) $X_A^0 = X_B^0 = 0,10$; (Figura. 3(b)) $X_A^0 = 0,70$ e $X_B^0 = 0,10$; $\theta = 0,40$; $M = 1 \times 10^5$ e $N_s = 10$

ajustes foram de $k = 0,08176 \pm 0,000016$ e $k = 0,08208 \pm 0,000017$, quando as frações molares iniciais foram de $X_A^0 = 0,70$ e $X_B^0 = 0,10$ e $X_A^0 = 0,10$ e $X_B^0 = 0,90$, respectivamente. O valor teórico para a constante cinética, obtido a partir da Equação de probabilidade de transição pela atualização de Metropolis (Equação 01) foi de $0,082085\dots$, para um valor selecionado de $\theta = 0,40$. Nota-se nas Figuras 03(a) e (b) que os dados simulados apresentaram excelente linearização, indicando que o modelo computacional proposto segue uma dinâmica de segunda ordem. A Tabela 02 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas considerando outras condições não estequiométricas para as frações molares iniciais de A e B.

3.2. Abordagem cinética do sistema considerando o modelo de pseudo-ordem.

O método do isolamento ou Método de Ostwald é uma técnica bastante útil para a determinação da ordem de reações químicas, principalmente em sistemas contendo dois ou mais reagentes.^{27,28} Por definição, o método consiste em ajustar as quantidades iniciais de uma ou mais espécies de tal forma que haja um excesso da(s) mesma(s) em relação à espécie que queremos determinar a dependência da ordem de reação. No entanto, em muitos casos, não fica claro o quão grande deveria ser o excesso de um determinado reagente em relação à espécie que terá o comportamento cinético de pseudo-primeira ordem estudado. Nesse trecho do artigo apresentamos uma abordagem para essas questões.

Os dados cinéticos simulados para a evolução temporal da fração molar do reagente B foram tratados considerando hipoteticamente que o modelo clássico das leis de velocidade integrada fosse válido para essa espécie, e apresentassem linearidade considerando uma cinética de

primeira ordem. Dessa forma, os dados obtidos foram lançados em um gráfico que relacione o logaritmo natural da fração molar do reagente B em função do avanço da simulação. O perfil dos dados obtidos encontra-se na Figura 04 e os valores para as constantes cinéticas de cada reação simulada, bem como os coeficientes de correlação dos ajustes lineares, podem ser vistos na Tabela 03.

Os valores das novas constantes cinéticas obtidas pelo método do isolamento, ou como normalmente é chamada na literatura, pseudo-constante cinética (k'), é função da fração molar inicial do reagente A, variando de $k' = 0,06660 \pm 0,000081$ até $k' = 0,00063 \pm 0,000047$, quando as frações molares variaram de $0,90$ a $0,10$, respectivamente. Além disso, outro dado importante é o aumento do coeficiente de correlação linear (R) com o aumento da relação X_A^0/X_B^0 . Visando à confirmação da tendência de aumento e convergência do valor da pseudo-constante cinética em direção ao valor teórico, foram realizadas mais duas simulações com valores de frações molares do reagente A igual a $0,95$ e $0,99$, com a modificação dos valores das frações molares iniciais do reagente B para $0,05$ e $0,01$, respectivamente (dados não apresentados na Figura 04). Os resultados obtidos para os novos valores das pseudo-constantes cinéticas, bem como para os coeficientes de correlação foram: $X_A^0 = 0,95$ ($R = 0,99999$ e $k' = 0,07455 \pm 0,000039$) e $X_A^0 = 0,99$ ($R = 0,99995$ e $k' = 0,08173 \pm 0,000014$), confirmando a hipótese acima, de convergência desses valores, em direção ao valor teórico de $k = 0,082085\dots$

Os resultados obtidos a partir do método do isolamento para o sistema simulado mostrou que o modelo computacional proposto pode representar um comportamento de pseudo-primeira ordem. No entanto, um questionamento ainda permanece de qual seria, de fato, a relação mínima entre X_A^0/X_B^0 para que observássemos um

Tabela 2. Constantes cinéticas de reação obtidas a partir das Leis de Cinética Integradas para uma reação de segunda ordem

X_A^0	k	X_A^0	k
0,90	$0,08194 \pm 0,000019$	0,40	$0,08202 \pm 0,000008$
0,80	$0,08226 \pm 0,000025$	0,30	$0,08216 \pm 0,000007$
0,70	$0,08176 \pm 0,000016$	0,20	$0,08199 \pm 0,000013$
0,60	$0,08230 \pm 0,000009$	0,10	$0,08208 \pm 0,000017$
0,50	$0,08197 \pm 0,000016$		

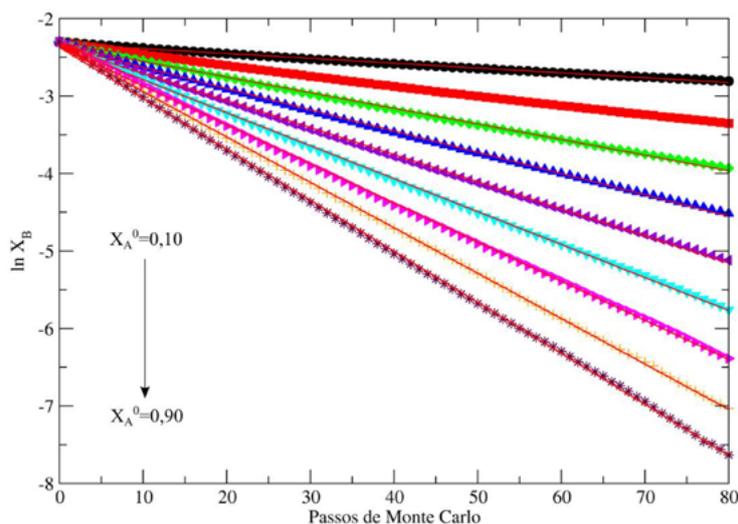


Figura 4. Perfis de variação dos logaritmos naturais da fração molar do reagente B, em função do tempo computacional, para diferentes valores iniciais de fração molar do reagente A. Parâmetros de simulação: $\theta = 0,40$; $M = 1 \times 10^5$ e $N_s = 10$

Tabela 3. Constantes cinéticas aparentes e coeficientes de correlação considerando o sistema simulado como de pseudo-primeira ordem

X_A^0	$k'; R$	X_A^0	$k'; R$
0,90	$0,06660 \pm 0,000081$ 0,99993	0,40	$0,02751 \pm 0,000094$ 0,99953
0,80	$0,05883 \pm 0,000073$ 0,99994	0,30	$0,02014 \pm 0,000087$ 0,99925
0,70	$0,05057 \pm 0,000092$ 0,99986	0,20	$0,01299 \pm 0,000072$ 0,99876
0,60	$0,04304 \pm 0,000088$ 0,99982	0,10	$0,00063 \pm 0,000047$ 0,99777
0,50	$0,03509 \pm 0,000099$ 0,99967	---	-----

comportamento mais próximo possível de uma reação de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, nesse momento será dada atenção especial a uma abordagem considerando a meia-vida de uma reação de primeira ordem, a qual apresenta características interessantes que serão essenciais na elucidação da questão surgida acima.

3.3. Abordagem pelo método das meias-vidas

Os processos cinéticos de primeira ordem apresentam uma característica importante que é o fato de que o seu tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) não ser dependente da concentração inicial do reagente, como mostra a Equação 04. Um

trabalho pioneiro, desenvolvido por Souza Filho e López-Castillo,²³ estudou reações de primeira e segunda ordens visando a extrair diversos parâmetros tais como: tempo de meia-vida e de relaxação, bem como propriedades do sistema no equilíbrio. Destaca-se que mesmo sendo um trabalho de certa forma embrionário à época, apresentou conclusões importantes acerca da aplicação do Método de Monte Carlo na Cinética e no Equilíbrio Químico. Posteriormente, Farias et al.,^{20,29} estudando reações de primeira ordem reversíveis do tipo $A \rightleftharpoons B$, pelo Método de Monte Carlo, mostraram que o tempo de meia-vida não é função do número de moléculas (fração molar inicial) durante a reação simulada.

Nesse contexto, propomos uma nova possibilidade de abordagem, considerando que os valores das pseudo-constantes cinéticas possam servir de parâmetros para as estimativas dos respectivos tempos de meia-vida considerando que a reação simulada siga uma cinética de pseudo-primeira ordem, quando o reagente A esteja sendo considerado em excesso. Os resultados são mostrados na Tabela 04, juntamente com o erro percentual considerado entre o tempo de meia-vida (simulado) e o tempo de meia-vida teórico, obtido pela substituição do valor teórico da constante cinética ($k = 0,082085$) na Equação 04, sendo obtido o valor de $t'_{1/2} = 8,444$.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Os resultados mostram que um erro menor do que 1 %, em relação ao valor teórico, é obtido somente quando a fração molar do reagente em excesso alcança 99 % do sistema composto pelas reagentes A e B. Observa-se que quando o sistema é composto por 95 % do reagente A, a diferença entre o tempo teórico e o obtido a partir da simulação aumenta para cerca de 10 %, seguindo tendências de aumento mais significativas quando a quantidade inicial do reagente A vai diminuindo. A Figura 05 apresenta o comportamento do consumo do reagente B para os menores valores de fração molar desse componente que foram simuladas nesse trabalho, ou seja, $X_B^0 = 0,10; 0,05$ e $0,01$. A curva de consumo, considerando os dados teóricos que são mostrados na figura destacado em preto, como um guia para o leitor. Ao lado, pode-se notar a convergência dos perfis de conversão à superposição com a previsão teórica à medida que a fração molar do reagente A aumenta de 0,90 a 0,99. Como esperado, o sistema comporta-se como em um regime de pseudo-primeira ordem, sendo o tempo de meia-vida praticamente independente da fração molar inicial do reagente B.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram como é possível a partir de métodos e modelos computacionais realizar estudos, do ponto de vista teórico, de sistemas com diferentes níveis de complexidade. Nesse contexto, é muito difícil imaginar, nos dias atuais o desenvolvimento da ciência sem a ajuda dos computadores e dos experimentos computacionais. Destaca-se que podemos utilizar os experimentos computacionais do ponto de vista puramente teórico e também aplicá-los como ferramentas poderosas no que se diz respeito à complementação de resultados obtidos pelos métodos experimentais tradicionais.³⁰ Nesse contexto, diversos sistemas químicos reais têm sido estudados do ponto de vista teórico pelo nosso grupo de pesquisa onde destacamos: (i) o estudo teórico da reação de esterificação catalisada do ácido acrílico com 1-butanol;^{31,32} (ii) o desenvolvimento de um modelo computacional em fase homogênea de uma reação catalisada, com formação de intermediário reacional, que possa ser aplicado no estudo de diversas reações de oxidação como a reação de Fenton e (iii) um modelo computacional que possa ser aplicado no estudo de reações catalíticas heterogêneas que sejam regidas pelos modelos de adsorção de Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood.^{33,34} Outra abordagem interessante no que se refere à utilização de métodos estocásticos para o estudo da cinética de reações químicas é o desenvolvimento de técnicas e modelos computacionais que possam relacionar de forma apropriada o tempo real de uma reação com o tempo computacional em processos simulados. É possível observar algumas tentativas de correlacionar essas duas propriedades na literatura.^{21,35-36} Oliveira-Neto et al.,²¹ realizaram um estudo abordando a ionização do átomo de hidrogênio à baixas temperaturas e idealizaram um gás de átomos, sendo que o processo de ionização poderia ser abordado considerando a teoria das colisões

Tabela 4. Tempos de meia-vida para as reações em regime cinético de pseudo-primeira ordem

X_A^0 / X_B^0	k'	$t'_{1,2}$	Erro/%
99 (0,99:0,01)	$0,08173 \pm 0,000011$	8,48094	0,434
19 (0,95:0,05)	$0,07455 \pm 0,000039$	9,29775	10,13
9 (0,90:0,10)	$0,06660 \pm 0,000081$	10,4076	23,25
4 (0,80:0,20)	$0,05883 \pm 0,000073$	11,7822	39,53

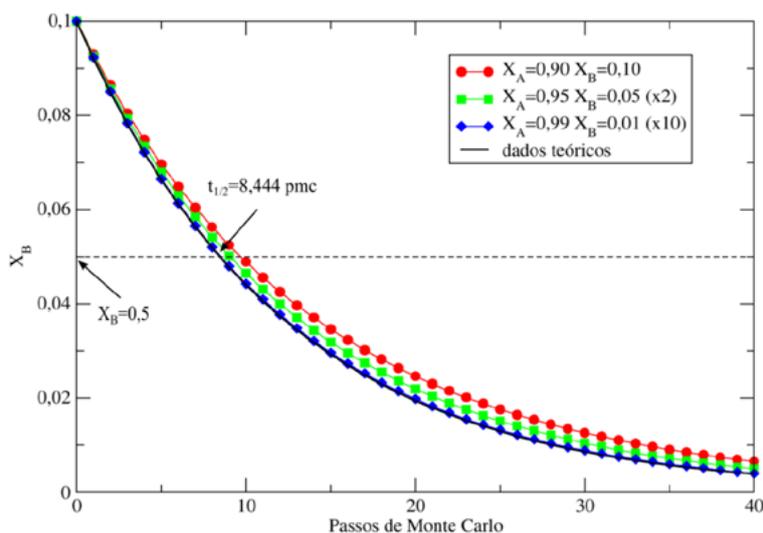


Figura 5. Perfis de variação das frações molares do reagente B, em função do tempo computacional, para diferentes valores de fração molar inicial do reagente B. Parâmetros de simulação¹¹: $\theta=0,40$; $M=1 \times 10^5$ e $N_s=10$

moleculares. Em outros trabalhos, Bordère e Bernard³⁵ e Maazi³⁶ estudaram a velocidade de sinterização de fases amorfas e o crescimento de grãos pelo Método de Monte Carlo e apresentaram uma possibilidade de correlação com o tempo físico, respectivamente. Nesse contexto, o desenvolvimento de novos estudos que possam abordar uma correlação do tempo computacional com o tempo real em reações químicas, usando, por exemplo, a teoria das colisões moleculares pode se apresentar como uma abordagem interessante e promissora, principalmente para processos químicos bimoleculares, como foi o enfoque principal desse estudo. Dessa forma, a nossa experiência tem mostrado que o Método de Monte Carlo é uma ferramenta computacional importante, tanto para o estudo de sistemas do ponto de vista puramente teórico, bem como na complementação e entendimento de propriedades de diversos sistemas bem estabelecidos na literatura química.

4. Conclusões

O algoritmo desenvolvido foi apropriado para a simulação de reações bimoleculares usando o Método de Monte Carlo e o Modelo de Urna de Ehrenfest. Os resultados mostraram que independente da simulação ser conduzida com proporções estequiométricas ou não dos reagentes,

o regime cinético de segunda ordem da reação não é modificado. Além disso, observou-se que a aplicação do método de isolamento de Ostwald aos dados obtidos por simulações quando uma das espécies reagentes encontra-se em excesso leva a um deslocamento progressivo do comportamento do sistema de um modelo bimolecular a um modelo de pseudo-primeira ordem, sendo possível somente observar uma tendência real de comportamento quando a relação entre as frações molares dos reagentes foi cerca de 99 vezes. Dessa forma, conclui-se que o Método de Monte Carlo é apropriado para a simulação de sistemas bimoleculares que possam atuar, sob condições específicas, em regime de pseudo-primeira ordem.

Referências Bibliográficas

- 1 Liu, J. S.; Monte Carlo Strategies in Scientific Computing, Springer: New York, 2008.
- 2 Metropolis, N.; Ulam, S. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association* **1949**, 44, 335. [[Link](#)]
- 3 Robert, C. P.; Casella, G.; Monte Carlo Statistical Methods, Springer: New York, 2004.
- 4 Berg, B. A.; Markov Chain Monte Carlo Simulations and their statistical analysis, World Scientific Publishing: New Jersey, 2006.
- 5 Chang, M.; *Monte Carlo Simulation for the Pharmaceutical Industry: Concepts, Algorithms and Case Studies*, 1st. ed., Chapman & Hall: New York, 2010.

- ⁶ Pang, T. An Introduction to Quantum Monte Carlo Methods, Morgan & Claypool Publishers: San Raphael, 2016.
- ⁷ Binder, K.; Heermann, D. W.; Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, 2nd ed., Springer: New York, 1992.
- ⁸ Herzog, T. N.; Lord, G.; Applications of Monte Carlo Methods to Finance and Insurance, ACTEX Publications: Massachusetts, 2002.
- ⁹ Rubinstein, R. Y.; Kroese, D. P.; Simulation and the Monte Carlo Method, 3rd ed., Wiley & Sons: New Jersey, 2016.
- ¹⁰ Jansen, A. P. J.; *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions*, Springer: New York, 2012.
- ¹¹ Moebs, W. D. C. A Monte Carlo simulation of chemical reactions. *Mathematical Biosciences* **1974**, *22*, 113. [[CrossRef](#)]
- ¹² Edelson, D. Computer Simulation in Chemical Kinetics. *Science* **1981**, *214*, 981. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Hollauer, E. Aplicação do Método de Monte Carlo à Cinética Química. *Química Nova* **1988**, *11*, 186. [[Link](#)]
- ¹⁴ Piersall, S. D.; Anderson, J. B. Direct Monte Carlo simulation of chemical reaction systems: simple bimolecular reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 971. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Urbansky, E. T. Don't Be Tricked by Your Integrated Rate Plot. *Journal of Chemical Education* **2001**, *78*, 921. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Lee, J. Reaction Order Ambiguity in Integrated Rate Plots. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 141. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Tellinghuisen, J. First or Second-Order Kinetics? A Monte Carlo Answer. *Journal of Chemical Education* **2005**, *82*, 1709. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Silva-Dias, L.; López-Castillo, A. Practical Stochastic Model for Chemical Kinetics. *Química Nova* **2015**, *38*, 1232. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Nascimento, F. P.; Nascimento Junior, B. B.; Cardoso, L. A. M.; Albuquerque, R. V. T.; Oliveira-Neto, N. M. An Approach to the Kinetics and Thermodynamics of Elementary Chemical Reactions using a Stochastic Model. *Química Nova* **2018**, *41*, 1083. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ 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. *Química Nova* **2013**, *36*, 729. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Oliveira-Neto, N. M.; Curado, E. M. F.; Nobre, F. D.; Rego-Monteiro, M. A. Approach to equilibrium of hydrogen atom at low temperatures, *Physica A* **2007**, *374*, 251. [[CrossRef](#)]
- ²² Oliveira-Neto, N. M.; Curado, E. M. F.; Nobre, F. D.; Rego-Monteiro, M. A. A simple model to describe the low-temperature behaviour of some atoms and molecules: an application to the hydrogen atom. *Journal of Physics* **2007**, *40*, 1975. [[CrossRef](#)]
- ²³ López-Castillo, A.; Souza Filho, J. C. Simulação do Equilíbrio: O Método de Monte Carlo, *Química Nova* **2007**, *30*, 1759. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Berline, S.; Bricker, C. The Law of Mass Action. *Journal of Chemical Education* **1969**, *46*, 499. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Lund, E. W. Guldberg and Waage and the Law of Mass Action. *Journal of Chemical Education* **1965**, *42*, 548. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Barrante, J. R.; *Applied Mathematics for Physical Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall: New Jersey, 1998.
- ²⁷ Upadhyay, S. K.; *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, Springer: New York, 2006.
- ²⁸ Brigham, E. C.; Meyer, G. J. Ostwald Isolation to Determine the Reaction Order for $\text{TiO}_2(e^-)\text{IS}^+ \rightarrow \text{TiO}_2\text{IS}$ Charge Recombination at Sensitized TiO_2 Interfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *118*, 7886. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Farias, R. R.; Cardoso, L. A. M.; Oliveira-Neto, N. M. A Simple Model to Access Equilibrium Constants of Reactions Type $A \rightleftharpoons B$ Using Monte Carlo Simulation, *Exatas Online* **2011**, *2*, 7. [[Link](#)]
- ³⁰ Rino, J. P.; Costa, B. V.; *ABC da Simulação Computacional*, 1a ed., Livraria da Física: São Paulo, 2013.
- ³¹ Farias, R. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil, 2014. [[Link](#)]
- ³² Almeida, E. R. V.; Farias, R. R.; Cardoso, L. A. M.; Oliveira Neto, N. M.; Albuquerque, R. V. T.; *Anais do 2º Encontro Nacional de Física Estatística*, Ilhéus, Brasil, 2017.
- ³³ Souza, D. M.; Oliveira-Neto, N. M.; Albuquerque, R. V. T.; *Anais do XX Congresso Brasileiro de Catálise*, São Paulo, Brasil, 2019.
- ³⁴ Souza, D. M.; Oliveira, C. M.; Matos, M. P. S.; Oliveira-Neto, N. M.; Albuquerque, R. V. T.; *Anais do XX Congresso Brasileiro de Catálise*, São Paulo, Brasil, 2019.
- ³⁵ Bordère, S.; Bernard, D. Full resolution of the Monte Carlo time scale demonstrated through the modelling of two-amorphous-particles sintering, *Computational Materials Science* **2008**, *43*, 1074. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Maazi, N. Conversion of Monte Carlo Steps to Real Time for Grain Growth Simulation, *Advances in Mathematical Physics* **2017**, *2017*, 1. [[CrossRef](#)]