Proceeding Series of the Brazilian Society of Applied and Computational Mathematics, Vol. 3, N. 2, 2015.
Trabalho apresentado no III CMAC - SE, Vitória-ES, 2015.

Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics

Oscilações em Reações Autocatalíticas Cúbicas

Cláudia Pires Ferreira[1]
Sônia Pinto de Carvalho[2]
Sylvie Oliffson Kamphorst[3]
Departamento de Matemática, UFMG, Belo Horizonte, MG

Resumo. Ciclos limites são procurados em um modelo matemático de uma reação química hipotética que envolve essencialmente duas espécies reagentes. Fisicamente, estes ciclos limites correspondem às oscilações de tempo periódico nas concentrações dos dois produtos químicos. Um modelo que exibe oscilações periódicas é o autocatalisador cúbico, proposto por Gray and Scott [1]. Métodos numéricos revelaram, na década de 90, que o comportamento de ciclo limite nesse modelo somente é possível em uma região restrita do espaço de parâmetros. Evidência numérica foi apresentada para afirmar que o ciclo limite é único e estável à perturbações infinitesimais. Em 2005, Hwang e Tsai [2] provaram a unicidade dos ciclos limites estáveis usando equações de Lienard generalizadas.

Palavras-chave. Reações autocatalíticas cúbicas, Ciclos limites, Equação de Lienard, Oscilação

1 Introdução

O modelo consiste na conversão irreversível de um reagente P, com concentração p, a um produto final C por meio de etapas intermediárias A e B, com concentrações a e b, respectivamente. O esquema cinético (à esquerda) e as equações de taxa da reação (à direita) são escritas como

$$P \overset{k_0 p}{\rightarrow} A \qquad \frac{dp}{dt} = -k_0 p \tag{1}$$

$$A \overset{k_u a}{\rightarrow} B \qquad \frac{da}{dt} = k_0 p - k_1 a b^2 - k_u a \tag{2}$$

$$A + 2B \overset{k_1 a b^2}{\rightarrow} 3B \qquad \frac{db}{dt} = k_1 a b^2 + k_u a - k_2 b \tag{3}$$

$$B \overset{k_2 b}{\rightarrow} C$$

onde k_0 é a constante de taxa da primeira etapa da reação e $\overset{k_0 p}{\rightarrow}$ denota a taxa com que P foi convertido em A. Análogo para as outras etapas.

[1]claudiapf@ufmg.br
[2]sonia@mat.ufmg.br
[3]syok@mat.ufmg.br

Na terceira etapa ocorre uma autocatálise cúbica, isto é, um dos próprios produtos atua como catalisador.

2 Existência de um único ciclo limite

A equação (1) é integrável, restando a análise das equações (2) e (3). Estas duas equações transformam-se, por um processo adimensional, em

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \alpha\beta^2 - k_\mu\alpha \\ \frac{d\beta}{d\tau} = \alpha\beta^2 + k_\mu\alpha - \beta \end{cases} \tag{4}$$

e fazendo a mudança de variável $v = \alpha + \beta$ obtemos o sistema

$$\begin{cases} \beta'(t) = (\beta^2 + k_\mu)\left[v - \left(\beta + \frac{\beta}{\beta^2+k_\mu}\right)\right] \\ v'(t) = \mu - \beta. \end{cases} \tag{5}$$

Para os valores dos parâmetros para os quais temos um equilíbrio instável, a existência de ciclos limites decorre do Teorema de Poincaré-Bendixon. Os resultados obtidos por Hwang e Tsai em [2] garantem a unicidade deste ciclo e logo que a reação apresenta osciliações.

Estes resultados também garantem a não-existência de ciclos nos valores dos parâmetros para os quais o sistema tem um equilíbrio estável.

Agradecimentos

Agradeço a Edviges, Irene, Sylvie e Sônia, companheiras no estudo de reações autocatalíticas e aos CNPq e UFMG, pelo apoio financeiro.

Referências

[1] P. Gray, S. K. Scott, Chemical Oscillations and Instabilities: Non-linear Chemical Kinetics, Clarendon Press Oxford, (1990).

[2] T. Hwang, H. Tsai, Uniqueness of limit cycles in theoretical models of certain oscillating chemical reactions, J. Phys. A: Math. Gen., vol. 38, 211–8223, (2005), DOI:10.1088/0305-4470/38/38/003

[3] S. K. Scott, Chemical Chaos, Clarendon Press Oxford, (1991).

[4] J. M. Sotomayor, Equações Diferenciais Ordinárias, Livraria da Física, (2012).

