



Artigo de Iniciação Científica

## Equações Diferenciais com Aplicações na Química

**Ana Júlia Dib Santos Louzada**

Universidade Federal de Uberlândia

[anajuliadib santoslouzada@hotmail.com](mailto:anajuliadib santoslouzada@hotmail.com)

**Luciana Aparecida Alves**

Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Matemática

[luciana.alves@ufu.br](mailto:luciana.alves@ufu.br)

### Resumo

Neste trabalho, analisaremos alguns casos químicos usando as equações diferenciais ordinárias (EDO) juntamente com a modelagem matemática. A modelagem de equações diferenciais possui diversas aplicações, entre elas, dinâmica populacional, processos biológicos e físicos, dentre outros. Nesta pesquisa, o foco será a aplicação desta modelagem em sistemas químicos, a fim de estabelecer uma relação matemática química com a conclusão de algumas propriedades desses sistemas. As aplicações químicas desta análise serão: reações químicas, cinética química e datação radioativa. Nesses casos, investigaremos os resultados de algumas reações químicas, analisaremos o quanto rápido uma determinada reação química ocorrerá e, até mesmo, concluiremos se algumas pinturas foram ou não falsificadas.

**Palavras-chaves:** Equações Diferenciais. Modelagem Matemática. Aplicação Matemática Química

### Abstract

In this work we will analyze some chemical cases using ordinary differential equations (ODE) along with mathematical modeling. The modeling of differential equations has a very wide applications, such as population dynamics, some biological and physical processes, among others. In this research the focus will be the application of this modeling in chemical systems, in order to establish a mathematical chemical relationship and to be able to conclude some properties of these systems. The chemical applications of this analysis will be: chemical reactions, chemical kinetics and radioactive dating. In these cases, we will investigate the results of some chemical reactions, analyze how fast a determined chemical reaction will occur, and even conclude whether some paintings have been falsified or not.

**Keywords:** Differential Equations. Mathematical Modeling. Chemical Mathematics Application

## 1 Introdução

O estudo das equações diferenciais teve início no final do século XVII com os precursores do Cálculo Diferencial e Integral, dentre eles Newton e Leibniz, na tentativa de resolver problemas motivados por considerações físicas e geométricas. No início do século XVIII, alguns pesquisadores começaram a aplicar esses tipos de equações a problemas em astronomia e ciências físicas. Jakob Bernoulli estudou cuidadosamente e escreveu equações diferenciais para o movimento planetário usando os princípios de gravidade e momento desenvolvidos por Newton. O trabalho de Bernoulli incluiu o desenvolvimento da catenária e o uso de coordenadas polares. Halley usou os mesmos princípios para analisar a trajetória de um cometa que hoje leva seu nome. O irmão de Jakob, Johann Bernoulli, foi provavelmente o primeiro matemático a entender o cálculo de Leibniz e os princípios de mecânica, para modelar matematicamente fenômenos físicos usando equações diferenciais e a encontrar suas soluções. No final do século XVIII, as contribuições de Euler, Lagrange, Laplace e outros expandiram o conhecimento na Teoria das Equações Diferenciais Ordinárias, impulsionando o seu conhecimento dentro do Cálculo das Variações, Mecânica Celeste, Teoria das Oscilações, Dinâmica dos Fluidos, Elasticidade, etc. O próximo avanço importante ocorreu no início do século XIX. Enquanto no século anterior, procurava-se uma solução geral para uma dada equação diferencial, passou-se a considerar, inicialmente, em cada problema, a existência e a unicidade de soluções satisfazendo dados iniciais (*problema de Cauchy*). Um marco fundamental na evolução das equações diferenciais foi o

trabalho de Poincaré “Mémoire sur les courbes définies par une équation différentielle” (1881), onde são lançadas as bases da Teoria Qualitativa das Equações Diferenciais. Esta teoria visa a descrição da configuração global das soluções, bem como o seu comportamento assintótico.

Portanto, o estudo dessa ferramenta matemática é de suma importância, visto que, esta pode ser utilizada para resolver e antecipar problemas diversificados. E neste estudo vamos usar este método em alguns sistemas químicos e com isso compreender suas propriedades.

Na Seção 2, faremos uma breve introdução ao estudo das equações diferenciais ordinárias, com alguns resultados e métodos que usaremos na aplicações. Já na Seção 3, desenvolveremos as aplicações propriamente ditas. Especificamente, na Seção 3.1, analisaremos um caso interessante sobre um falsificador de obras de arte do século XX e como o uso das equações diferenciais permitiu afirmar se uma obra foi forjada ou não. Na Seção 3.2, aplicaremos equações diferenciais para analisar vários elementos de uma reação química, como efetuar a previsão da quantidade de reagentes presente em um certo tempo. Na Seção 3.3, o estudo será sobre a velocidade de uma reação química. Este trabalho foi baseado em (BOYCE e DIPRIMA, 2015).

## 2 Equações Diferenciais Ordinárias

Há muitos princípios e leis do mundo físico que são regidos por equações diferenciais como, por exemplo, na Física, a segunda lei de Newton,  $F = ma$ , pode ser expressa por uma equação diferencial, pois a aceleração é uma derivada da velocidade em relação ao tempo.

### Definição 2.1: U

a equação diferencial é uma equação que envolve derivadas de uma ou mais funções desconhecidas e relaciona com uma variável independente.

As equações diferenciais são classificadas em dois tipos: as ordinárias e as parciais. Uma *equação diferencial ordinária* (EDO) é uma equação em que a função desconhecida depende de somente de uma variável independente, já em uma *equação diferencial parcial* (EDP), essa função depende de diversas variáveis independentes. Por exemplo, a lei de resfriamento de Newton dada pela equação

$$\frac{du}{dt} = -k(u - T), \tag{1}$$

onde  $T$  é a temperatura ambiente,  $k$  uma constante positiva e  $u(t)$  é a temperatura de um objeto, ao longo do tempo  $t$ , é um exemplo de uma equação diferencial ordinária. Já a equação do calor, dada por

$$\alpha^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t}, \tag{2}$$

é um caso de uma equação diferencial parcial.

Ainda podemos classificar as equações diferenciais segundo a sua *ordem*. A ordem de uma equação diferencial é a ordem da derivada mais alta que aparece na equação. De uma forma geral, a equação

$$F(t, y, y', \dots, y^{(n)}) = 0 \tag{3}$$

é uma equação diferencial ordinária de ordem  $n$ . Por exemplo, no caso da equação (1), temos uma EDO de ordem 1 e, na equação (2) uma EDP de ordem 2.

Uma EDO, ainda, pode ser classificada de acordo com sua linearidade. A equação diferencial ordinária  $F(t, y, y', \dots, y^{(n)}) = 0$  é dita *linear* se  $F$  é uma função linear das variáveis  $y, y', \dots, y^{(n)}$ . Sendo assim, a EDO linear geral de ordem  $n$  tem a seguinte forma

$$a_0(t)y^{(n)} + a_1(t)y^{(n-1)} + \dots + a_n(t)y = g(t).$$

Caso a equação não seja dessa forma é dita *não linear*.

A *solução* da equação diferencial ordinária (3), em um determinado intervalo, é uma função  $\varphi$  de tal forma que

$\varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(n)}$  existem e satisfazem

$$F(t, \varphi, \varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(n)}) = 0.$$

Resolver uma EDO é determinar se a função solução  $\varphi$  existe, através do teorema de existência e unicidade e, em seguida, desenvolver métodos matemáticos para encontrá-la.

Como as equações diferenciais envolvem derivadas, para obter suas soluções é necessário aplicar integrações. Esse processo de integrar irá gerar uma família de soluções. Para conseguir uma solução específica é preciso de condições iniciais. A quantidade de condições iniciais dependerá da ordem da EDO. Se a ordem for *um* então precisará de uma condição inicial, se for *dois*, duas condições iniciais, e assim por diante. Sendo assim, uma equação diferencial com condições iniciais é chamada de *problema de valor inicial* (PVI). É importante salientar que, neste trabalho, consideraremos apenas equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, ou seja, equações do tipo  $\frac{dy}{dt} = f(t, y)$ . Logo, um PVI para uma EDO desse tipo é dado por

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = f(t, y), \\ y(t_0) = y_0. \end{cases} \quad (4)$$

A seguir, apresentamos o teorema o qual afirma que um problema de valor inicial possui solução única, sob certas circunstâncias. Tal teorema é chamado de *Teorema de Existência e Unicidade*.

### Teorema 2.1: S

ponha que as funções  $f$  e  $\frac{\partial f}{\partial y}$  são contínuas em algum retângulo  $\alpha < t < \beta, \gamma < y < \delta$  contendo o ponto  $(t_0, y_0)$ . Então em algum intervalo  $t_0 - h < t < t_0 + h$  contido em  $\alpha < t < \beta$ , existe uma única solução do problema de valor inicial (4).

A prova deste teorema pode ser encontrada em (BRAUN, 1983). No caso específico de equações lineares de 1ª ordem, ou seja,

$$\begin{cases} y' + p(t)y = g(t), \\ y(t_0) = y_0. \end{cases}$$

a condição para a obtenção da existência e unicidade de solução é equivalente às funções  $p$  e  $g$  serem contínuas em um intervalo aberto  $I$  contendo o ponto  $t = t_0$ . Observe que, nesse caso,  $f(t, y) = -p(t)y + g(t)$  e  $\frac{\partial f}{\partial y}(t, y) = -p(t)$ , de modo que a continuidade de  $f$  e de  $\frac{\partial f}{\partial y}$  é equivalente a continuidade de  $p$  e de  $g$ .

Uma consequência geométrica importante da unicidade da solução é que os gráficos de duas soluções não podem se intersectar. Caso contrário, existiriam duas soluções satisfazendo a condição inicial correspondente no ponto de interseção.

Nas seções seguintes, veremos duas formas de resolver as EDO's de primeira ordem, que serão aplicadas para resolver os problemas da Seção 3. São elas: o método das equações de variáveis separáveis e o método do fator integrante.

### Equações diferenciais de 1ª ordem - equações de variáveis separáveis

A forma da equação geral da primeira ordem é  $\frac{dy}{dt} = f(t, y)$ , a qual pode ser reescrita como:

$$M(t, y) + N(t, y) \frac{dy}{dt} = 0.$$

No caso em que  $M$  só depende de  $t$  e,  $N$  só depende de  $y$ , a equação fica  $M(t) + N(y) \frac{dy}{dt} = 0$ . Esta equação é dita *separável* porque as parcelas envolvendo cada variável pode ser colocada em lados opostos do sinal da igualdade e, assim, pode ser resolvida integrando-se imediatamente as funções  $M$  e  $N$ .

**Exemplo.** Encontremos a solução da seguinte equação diferencial:

$$y' + y^2 \operatorname{sen} t = 0.$$

O procedimento para a resolução dessa equação é o seguinte:

1. Passamos a expressão “ $y^2 \operatorname{sen} t$ ” para o outro lado da igualdade com o sinal negativo:  $\frac{dy}{dt} = -y^2 \operatorname{sen} t$ .
2. Em seguida, separamos cada variável com sua respectiva forma diferencial:  $\frac{dy}{y^2} = -\operatorname{sen} t dt$ .
3. Com o método da integração, calculamos as integrais de ambos os lados e chegamos no seguinte resultado:  $-\frac{1}{y} = \cos t + c$ , em que  $c$  é uma constante arbitrária.
4. Finalmente, isolamos a variável  $y$  e achamos a solução:  $y = -\frac{1}{\cos t + c}$ .

Observemos no exemplo acima que, para cada valor de  $c$ , temos uma solução, chamada de *solução geral*. Ou seja, quando não é especificado uma condição inicial, temos uma família de soluções da EDO.

### Equações diferenciais de 1ª ordem - método do fator integrante

Em alguns casos, as equações diferenciais lineares de primeira ordem podem ser resolvidas integrando-as imediatamente, todavia isso não acontece na maioria dos casos. O *método do fator integrante* consiste em transformar uma equação diferencial que não pode ser integrada diretamente em uma equação que é imediatamente integrável. Para que isso ocorra é necessário multiplicar a equação por uma função desconhecida  $\mu(t)$  e usar a regra da derivada do produto.

De modo geral, vamos considerar a equação linear geral de primeira ordem

$$\frac{dy}{dt} + p(t)y = g(t),$$

em que  $p$  e  $g$  são funções dadas. Para determinarmos um fator integrante apropriado, multiplicamos essa equação por uma função desconhecida  $\mu(t)$ , ou seja,

$$\mu(t) \frac{dy}{dt} + p(t)\mu(t)y = \mu(t)g(t). \quad (5)$$

Para que o lado esquerdo da igualdade da equação seja a derivada do produto  $\mu(t)y$ , é necessário que  $\mu(t)$  satisfaça a equação

$$\mu'(t) = p(t)\mu(t).$$

Supondo que  $\mu(t)$  é positiva, temos

$$\frac{\mu'(t)}{\mu(t)} = p(t),$$

e, portanto,

$$\ln \mu(t) = \int p(t) dt + k.$$

Escolhendo a constante arbitrária  $k$  como zero, obtemos a seguinte função

$$\mu(t) = \exp \int p(t) dt. \quad (6)$$

Voltando para a equação (5):

$$\frac{d}{dt} [\mu(t)y] = \mu(t)g(t).$$

Por isso,

$$\mu(t)y = \int \mu(t)g(t) + c, \quad (7)$$

em que  $c$  é uma constante arbitrária. Logo, a solução geral é dada por

$$y = \frac{1}{\mu(t)} \left( \int \mu(t)g(t) + c \right).$$

**Exemplo.** Considere a seguinte EDO linear de 1ª ordem

$$\frac{dy}{dt} + 3y = t + e^{-2t}. \quad (8)$$

Observe que, neste exemplo,  $p(t) = 3$  e  $g(t) = t + e^{-2t}$ . Para encontrar sua solução geral, encontremos o fator integrante dado pela equação (6), ou seja,

$$\mu(t) = e^{3t}.$$

Multiplicando a equação (8) pelo fator integrante, temos

$$e^{3t} \frac{dy}{dt} + 3e^{3t}y = (t + e^{-2t})(e^{3t}).$$

Usando a regra da derivada do produto, a equação acima é transformada em

$$\frac{d}{dt}(e^{3t}y) = (t + e^{-2t})(e^{3t}).$$

Integrando essa equação e isolando  $y$ , obtemos a solução geral

$$y = ce^{-3t} + e^{-2t} + \frac{t}{3} - \frac{1}{9}.$$

### 3 Aplicações

Nesta seção, vamos aplicar o estudo das equações diferenciais em alguns fenômenos químicos.

#### Uso de EDO's para a verificação de obras de arte

Han van Meegeren foi um artista holandês que ficou conhecido por falsificar pinturas no século 20. Para constatar que as artes foram falsificadas, pesquisadores conduziram alguns estudos e uma destas pesquisas levaram para a ideia de *datação radioativa*.

A *radioatividade* de uma substância é uma propriedade química que alguns elementos possuem, no qual estes se desintegram com o tempo. Considerando  $N(t)$  como o número de átomos, em um determinado tempo  $t$ , e  $dN/dt$  como o número de átomos que se desintegram por unidade de tempo, temos

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N, \quad (9)$$

em que  $\gamma > 0$ , conhecida como *constante de decaimento* de uma substância. Tal unidade depende do tempo (assim, se o tempo for dado em anos, tal a constante também será dada em anos) e quanto maior for em módulo mais rápido essa substância decai.

Sendo assim, usaremos a equação (9) para analisar algumas obras de arte e, finalmente, verificar se foram adulteradas ou não, através dos usos das equações diferenciais juntamente com o decaimento radioativo de chumbo-210 e do rádio-226.

Em química, existe um conceito chamado *meia vida*, o qual refere-se ao tempo necessário para que metade dos átomos presentes em uma amostra radioativa desintegre-se. Para calcular a meia vida nos termos de  $\gamma$ , precisa-se assumir um tempo inicial  $t_0$  e a quantidade de átomos neste tempo  $N(t_0) = N_0$ . Assim, temos o seguinte PVI:

$$\begin{cases} dN/dt = -\gamma N, \\ N(t_0) = N_0. \end{cases}$$

Observe que temos uma equação diferencial linear de 1ª ordem (e, neste exemplo, uma equação separável também), onde  $p(t) = \gamma$  e  $g(t) = 0$ . Assim, usando o método do fator integrante concluímos que

$$\mu(t) = e^{\gamma t}.$$

Pela equação (7),  $\mu(t)N(t) = c$ , onde  $c$  é a constante de integração. Logo,  $N(t) = ce^{-\gamma t}$ . Aplicando a condição inicial do PVI,  $N(t_0) = N_0$ , temos que  $c = N_0e^{\gamma t_0}$ . Portanto,

$$N(t) = N_0e^{-\gamma(t-t_0)}.$$

Ou ainda,

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\gamma(t-t_0)}.$$

Aplicando logaritmo dos dois lados, obtemos

$$-\gamma(t - t_0) = \ln \frac{N}{N_0}.$$

Como estamos calculando o tempo de meia vida,  $N/N_0$  será igual a  $1/2$ , portanto

$$t - t_0 = \frac{\ln 2}{\gamma} = \frac{0,6931}{\gamma}.$$

Logo, a meia vida de uma substância é  $\ln 2$  dividido pela taxa de decaimento  $\gamma$ .

Todas as pinturas possuem uma pequena amostra de elementos radioativos, dentre eles o chumbo -210 ( $Pb^{210}$ ) e o rádio-226 ( $Ra^{226}$ ). As obras em investigação possuem pelo menos 300 anos de idade e, considerando este tempo, os elementos chumbo e rádio estarão em equilíbrio químico secular (veja (SANTOS et al., 2011) para maiores informações) e suas atividades radioativas serão as mesmas, ou seja, a amostra de chumbo e de rádio de uma pintura do século XVII serão equivalentes.

Dessa forma, considere:

- $y(t)$  a amostra de chumbo-210 por grama no tempo  $t$ ;
- $y_0$  a amostra de chumbo-210 por grama presente no momento de fabricação  $t_0$ ;
- $r(t)$  o número de desintegrações de rádio-226 por minuto por grama, no tempo  $t$ ;
- $\gamma$  a constante de decaimento do chumbo-210.

Então, temos a seguinte equação diferencial

$$\frac{dy}{dt} = -\gamma y + r(t), y(t_0) = y_0.$$

Como estamos interessados em um período de 300 anos, podemos considerar  $r(t)$  constante, porque seu tempo de meia vida é de 1600 anos.

Observe que, mais uma vez, temos uma equação diferencial linear de 1ª ordem, entretanto neste caso temos que  $g(t) = r(t)$ . Como  $p(t) = \gamma$ , o fator integrante continua sendo o mesmo da equação anterior  $\mu(t) = e^{\gamma t}$ . Logo,

$$\mu(t)y = \int \mu(t)r(t)dt,$$

ou seja,

$$y = \frac{r}{\gamma} + \frac{c}{e^{\gamma t}}.$$

Usando a condição inicial  $y(t_0) = y_0$ , temos que  $c = \left(y_0 - \frac{r}{\gamma}\right)e^{\gamma t_0}$ . Portanto,

$$y(t) = \frac{r}{\gamma}(1 - e^{-\gamma(t-t_0)}) + y_0e^{-\gamma(t-t_0)}. \tag{10}$$

De acordo com análises químicas, o número de desintegração do rádio-226, no momento da fabricação, variará de 0,18 a 140. Isso também se aplica para o chumbo-210. Tendo em vista que o número de desintegração é proporcional à quantidade de átomos,  $y_0$  também irá variar em longos período de tempo, portanto a equação (10) não pode ser utilizada para obter uma estimativa precisa ou mesmo bruta da idade da pintura.

Todavia, podemos utilizar a equação (10) para diferenciar uma pintura do século XVIII de uma falsificação. Isto é, se a diferença entre uma amostra de chumbo e de rádio for grande, então a pintura é uma réplica, visto que pelo equilíbrio secular, as amostras de chumbo e rádio de uma pintura original serão semelhantes.

Fazendo  $(t - t_0)$  igual a 300 anos na equação (10), temos

$$\gamma y_0 = \gamma y(t)e^{300\gamma} - r(e^{300\gamma} - 1). \tag{11}$$

Se a pintura for uma falsificação moderna, então  $\gamma y_0$  será absurdamente grande. Através de estudos sobre concentração destes elementos radioativos em rochas, chegamos a conclusão que se  $\gamma y_0$  for maior que 30000, então a obra foi adulterada.

Para avaliarmos o fator  $\gamma y_0$ , deve-se colocar a taxa de desintegração do chumbo-210 atual ( $\gamma y(t)$ ), a do rádio-226 ( $r$ ) e acharmos  $e^{300\gamma}$  na equação (11). Para calcularmos  $e^{300\gamma}$  é só lembrar que o tempo de meia vida do chumbo-210 é de 22 anos, conseqüentemente,  $\gamma = \ln 2 / 22$ . Portanto,

$$e^{300\gamma} = e^{(300/22)\ln 2} = 2^{(150/11)}.$$

Abaixo temos uma tabela que avalia a taxa de desintegração do chumbo-210 e rádio-226 em relação com as pinturas encontradas em (BRAUN, 1983).

Descrição	$Pb^{210}$ desintegração	$Ra^{226}$ desintegração
“Ceia em Emaús”	8,5	0,8
“Lavagem dos Pés”	12,6	0,26
“Mulher Lendo Música”	10,3	0,3
“Mulher Tocando Bandolin”	8,2	0,17
“Fabricadora de Renda”	1,5	1,4
“Menina Rindo”	5,2	6,0

**Tabela 1:** Desintegração do chumbo e do rádio nas obras.

Usando como exemplo o quadro *Ceia em Emaús*:

$$\gamma y_0 = (8,5)2^{150/11} - (0,8)(2^{150/11} - 1) = 98050.$$

Portanto, como  $\gamma y_0$  é muito grande, esta obra foi forjada.

Já o quadro *Lavagem dos Pés*, temos

$$\gamma y_0 = (12,6)2^{150/11} - (0,26)(2^{150/11} - 1) = 157134,1.$$

Ou seja, esta obra também é uma falsificação moderna.

Segue abaixo fotos das obras falsificadas dos dois exemplos acima encontradas em (CABRAL, 2018).

A tabela abaixo contém os cálculos de  $\gamma y_0$  das outras obras contidas na tabela anterior.

Quadro	$\gamma y_0$	Resultado
“Ceia em Emaús”	98050,26	Falsificada
“Lavagem dos Pés”	157134,1	Falsificada
“Mulher Lendo Música”	127337,26	Falsificada
“Mulher Tocando Bandolin”	102251,7	Falsificada
“Lace Maker”	1274,75	Original
“Menina Rindo”	-10180,96	Original

**Tabela 2:** Resultados dos Cálculos de  $\gamma y_0$ .

O julgamento de Han van Meegeren teve início em 29 de outubro de 1947 e o declarou culpado por falsificação e fraude. Abaixo temos uma imagem dele sendo julgado em Amsterdã.



Figura 1: “Ceia em Emaús”

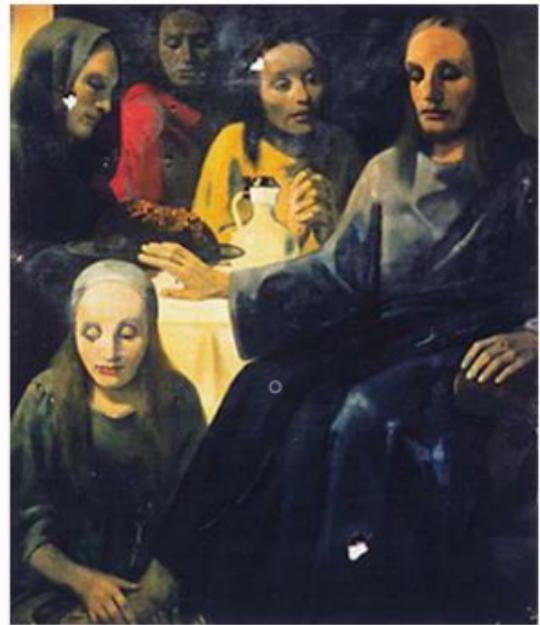


Figura 2: “Lavagem dos Pés”



Figura 3: Imagem do julgamento de Meegeren. Fonte: [http://www.essentialvermeer.com/misc/van\\_meegeren.html](http://www.essentialvermeer.com/misc/van_meegeren.html).

Essa seção foi trabalhada através do livro *Differential Equations and Their Applications* (BRAUN, 1983).

### O uso de EDO's em reações químicas

#### Definição 3.1: U

a reação química é definida como a interação dos reagentes (colisão dos átomos ou moléculas) produzindo uma nova substância (produto).

Uma reação química de segunda ordem envolve a interação (colisão) de uma molécula de uma substância  $P$  com uma molécula de uma substância  $Q$  para produzir uma molécula de uma nova substância  $X$ , ou seja,



Supondo que  $p$  e  $q$ , onde  $p \neq q$ , são as concentrações iniciais de  $P$  e de  $Q$ , respectivamente, considere  $x(t)$  a concentração de  $X$  no instante  $t$ . Assim,  $p - x(t)$  e  $q - x(t)$  são as concentrações de  $P$  e  $Q$  no instante  $t$  e, a taxa segundo a qual a reação ocorre é dada pela seguinte equação

$$\frac{dx}{dt} = \alpha(p - x)(q - x), \tag{12}$$

em que  $\alpha$  é uma constante positiva.

Suponha que a concentração inicial de  $X$  seja nula no instante  $t = 0$ , isto é,  $x(0) = 0$ . Dessa forma, a equação (12) juntamente com essa condição inicial formam um problema de valor inicial. Note que tal equação é uma

equação diferencial de primeira ordem e para resolvê-la usa-se o método das equações de variáveis separáveis. Logo,

$$\frac{dx}{(p-x)(q-x)} = \alpha dt. \tag{13}$$

Então, integra-se em ambos os lados da equação. Na parte direita da igualdade, o cálculo da integral é simples e tem como resultado  $\alpha t + c$ , em que  $c$  é uma constante arbitrária. Para o lado esquerdo da igualdade, a integral é resolvida pelo método das frações parciais, ou seja,

$$\int \frac{dx}{(p-x)(q-x)} = \int \frac{A}{p-x} dx + \int \frac{B}{q-x} dx, \tag{14}$$

em que  $A = -\frac{1}{p-q}$  e  $B = \frac{1}{p-q}$ . Sendo assim,

$$\frac{1}{q-p} \int \frac{dx}{p-x} + \frac{1}{p-q} \int \frac{dx}{q-x}.$$

As integrais acima podem ser resolvidas usando o método da substituição, fazendo  $p-x = u$  e  $q-x = v$ . Assim, obtemos

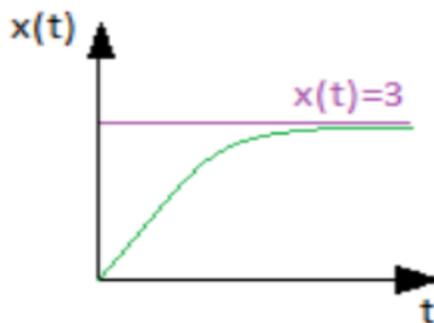
$$-\frac{1}{q-p} \int \frac{du}{u} - \frac{1}{p-q} \int \frac{dv}{v} = \frac{1}{p-q} (\ln(p-x) - \ln(q-x)).$$

Então, a equação (14) fica

$$\frac{1}{p-q} (\ln(p-x) - \ln(q-x)) = \alpha t + c. \tag{15}$$

Isolando o  $x$  e usando a condição inicial  $x(0) = 0$  na equação acima, temos que

$$x(t) = \frac{qp e^{(p-q)\alpha t} - pq}{pe^{(p-q)\alpha t} - q}. \tag{16}$$



**Figura 4:** Gráfico de  $x(t)$ , com  $\alpha = 0,2$ ,  $p = 5$  e  $q = 3$ . Fonte: Autores.

Observe que, para  $t$  suficientemente grande,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = \min(p, q).$$

Por exemplo, numa situação em que  $p > q$ , a concentração de  $X$  e  $Q$  são as mesmas, para  $t \rightarrow \infty$ .

Observe ainda que a informação do limite obtido anteriormente pode ser obtida sem resolver a equação diferencial. Para isto, note que se igualarmos  $dx/dt$  a zero na equação (12), então  $x$  será  $p$  e/ou  $q$ . Sendo assim,  $p$  e  $q$  serão assíntotas horizontais na função  $x(t)$ . Portanto,  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = \min(p, q)$ .

Consideraremos a seguir um exemplo prático ( ZILL, 2012)):

**Exemplo.** Dois produtos químicos A e B são combinados para formar um produto químico C. A taxa, ou velocidade, da reação é proporcional ao produto das quantidades instantâneas de A e B não convertidas no produto químico C. Inicialmente, existem 40 gramas de A e 50 gramas de B, e para cada grama de B, 2 gramas de A são usados.

Observa-se que 10 gramas de C são formados em 5 minutos. Quanto se forma em 20 minutos? Qual é a quantidade limite de C depois de muito tempo? Quanto dos produtos químicos A e B permanece depois de muito tempo?

**Solução:** Vamos considerar novamente a equação

$$\frac{dx}{dt} = \alpha(p - x)(q - x),$$

onde  $\alpha$  é uma constante positiva,  $p$  e  $q$  são as concentrações dos reagentes A e B, respectivamente. Já a função  $x(t)$  representa o produto C.

Portanto, com as condições estabelecidas pelo enunciado, no qual em  $t = 0$  temos  $p = 40$ ,  $q = 50$  e a cada 1 grama de C temos  $2/3$  de A e  $1/3$  de B, podemos escrever o seguinte PVI:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} \approx \left(40 - \frac{2}{3}x\right) \left(50 - \frac{x}{3}\right), \\ x(0) = 0, \\ x(5) = 10. \end{cases} \quad (17)$$

Note que, neste PVI, temos uma aproximação da taxa de concentração do produto C, visto que não sabemos quem é a constante  $\alpha$ .

Neste caso, o exemplo é mais numérico do que genérico, podendo calcular quanto de produto irá se formar e quanto de reagente irá restar. Fatorando o PVI (17) e, aplicando uma constante positiva  $\alpha$ , temos que  $p = 150$  e  $q = 60$ , ou seja:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \alpha(150 - x)(60 - x), \\ x(0) = 0, \\ x(5) = 10. \end{cases}$$

Aplicando esses valores em (16), obtemos

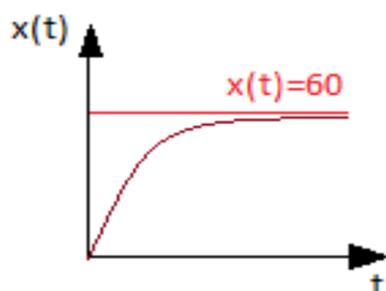
$$x(t) = \frac{150e^{90\alpha t} - 150}{2,5e^{90\alpha t} - 1}.$$

Agora, para encontrarmos a constante  $\alpha$ , usaremos a segunda condição inicial  $x(5) = 10$  e temos que  $\alpha = 0,000252$ , então

$$x(t) = \frac{150e^{0,0227t} - 150}{2,5e^{0,0227t} - 1}. \quad (18)$$

Aplicando  $t = 20$ , tem-se que a quantidade de produto formado C será de 29,3 gramas. Para saber quanto de produto será formado e quanto de reagente não será consumido fazemos o cálculo do limite. Portanto, para o produto C, obtendo o limite da função  $x(t)$ , quando  $t$  tende ao infinito, temos como resultado 60, ou seja, o produto resultará com 60 gramas. Para o reagente A e para o reagente B, substituímos  $x(t)$  como 60, na primeira e na segunda parcela do PVI (17), respectivamente. Fazendo isso, concluímos que será consumido todas as gramas do reagente A e consumirá 30 gramas do reagente B.

Abaixo temos uma tabela representando o decorrer do tempo em minutos e a formação do produto C e um gráfico do comportamento da formação do produto  $x(t)$  em relação ao tempo  $t$ .



$t$	$x(t)$
0	0
10	17,9
20	29,3
30	37,1
60	49,7
80	53,7
100	56,1
120	57,6

**Figura 5:** Gráfico do Comportamento. Fonte: Autores.

**Tabela 3:** Tabela de Valores. Fonte: Autores.

□

Agora, se no mesmo problema as substâncias  $P$  e  $Q$  são as mesmas, então  $p = q$  e a equação (12) pode ser reescrita como

$$dx/dt = \alpha(p - x)^2. \quad (19)$$

A equação (19) também é uma EDO de primeira ordem, podendo ser resolvida pelo método das equações de variáveis separáveis. Separando as variáveis e aplicando integral em ambos os lados, obtemos

$$\int \frac{dx}{(p-x)^2} = \int \alpha dt. \quad (20)$$

O resultado da integral do lado direito da igualdade é  $\alpha t + c$ . Para calcular a integral do lado esquerdo da igualdade aplicaremos uma substituição ( $p - x = u$ ):

$$-\int \frac{du}{u^2} = \frac{1}{p-x}.$$

Assim sendo, o resultado da equação (20) é

$$\frac{1}{p-x} = \alpha t + c.$$

Isolando a variável  $x$  e supondo que  $x(0) = 0$ , temos

$$x(t) = \frac{p^2 \alpha t}{p \alpha t + 1}.$$

Agora, fazendo  $\lim x(t)$ , com  $t$  tendendo ao infinito, na equação anterior, temos

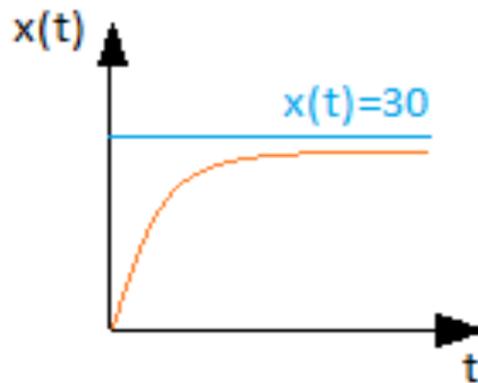
$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{p^2 \alpha t}{p \alpha t + 1} = p.$$

Ou seja, para  $t$  suficientemente grande, as concentrações de  $X$  e  $P$  são iguais. Analogamente ao primeiro caso, podemos obter tal informação sem resolver a EDO. De fato, igualando a equação (19) a zero, encontramos  $x = p$ , em que  $p$  será uma assíntota horizontal na função  $x(t)$  e, portanto, segue o resultado.

A seguir, temos um gráfico que representa a função  $x(t)$ .

### Velocidade da Reação Química

O estudo físico-químico que analisa a velocidade das reações químicas é denominado de *cinética química*. A rapidez de uma reação química indica a variabilidade da concentração de reagentes e dos produtos com o passar do tempo. Este estudo também serve para prever o quão rápido será esta reação. Esta seção foi baseado em (GUIMARÃES, 2016) e (MACHADO, 2016).



**Figura 6:** Neste exemplo, supomos  $\alpha = 0,7$  e  $p = 30$ . Fonte: Autores.

Considerando uma reação química genérica



sendo  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  coeficientes estequiométricos da reação e  $A$  e  $B$  os reagentes, e  $C$  e  $D$  os produtos. Podemos afirmar que esta se encontra em equilíbrio químico, o que é representado pelas duas setas. Antes de atingir o equilíbrio químico, a rapidez de formação do reagente e dos produtos serão diferentes.

Considerando que todos os coeficientes sejam iguais a 1 e que a reação química ainda não atingiu seu equilíbrio químico, pode-se escrever as derivadas da equação (21) como

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt},$$

onde  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  e  $[D]$  são as concentrações dos reagentes e produtos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , respectivamente. Tal equação representa a variação de cada concentração no decorrer do tempo (velocidade). O sinal negativo representa os reagentes, pois, fisicamente falando, não existe velocidade negativa, e como a concentração final dos reagentes será menor do que a inicial o sinal negativo serve para deixar a velocidade positiva.

Agora, supondo que  $\alpha = 2$  e os restantes dos componentes estequiométricos sejam iguais a 1, tem-se que

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}.$$

Portanto, o reagente  $A$  é consumido em uma velocidade duas vezes maior do que  $B$  e duas vezes maior do que  $C$  e  $D$  são formados. No caso geral, a velocidade de uma reação química mais genérica será

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}.$$

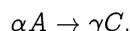
Está implícito na equação que a unidade da velocidade será a concentração pelo tempo.

Estudos químicos apontam que vários fatores influenciam na velocidade em que a reação química ocorre e, um desses fatores é a concentração dos reagentes. Quando aumentamos a concentração de reagentes, aumentamos as colisões destes e mais rápido a reação acontece. Por conseguinte, a concentração dos reagentes é proporcional a velocidade. Portanto, através de pesquisas, foi estabelecido uma equação matemática que descreve a lei da velocidade de uma reação química

$$v = k[A]^m \cdot [B]^n,$$

onde  $m$  e  $n$  são coeficientes que indicam como a concentração dos reagentes afetará a velocidade da reação e  $k$  é denominado *constante cinética* ou *constante da velocidade*.

A seguir vamos demonstrar a velocidade através de sua integração. Considere a reação química abaixo



A velocidade pode ser escrita como

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A],$$

ou seja, temos a seguinte equação diferencial de 1ª ordem:

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

a qual é uma equação de variável separável. Assim, chamando  $k\alpha$  de  $k_a$ , temos

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

Aplicando integrais tendo como limites 0 e  $t$  na integral do lado direito e,  $[A_0]$  (concentração de  $A$  no tempo 0) e  $[A]$  no lado esquerdo, segue que

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k_a dt.$$

Esta integração tem como resultado

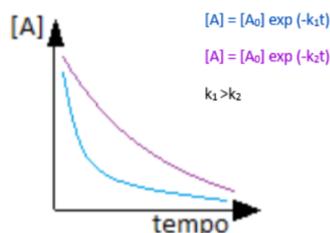
$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k_a t.$$

Aplicando exponencial, obtemos

$$[A] = [A_0]e^{-k_a t}.$$

Esta equação representa o decaimento do reagente em uma função exponencial e é chamada de *lei da velocidade integrada*. A constante  $k$  modifica a velocidade da reação, já que quanto maior a constante maior será a velocidade.

O gráfico abaixo apresenta a concentração do reagente em decorrer do tempo e sua variabilidade de acordo com  $k$ .

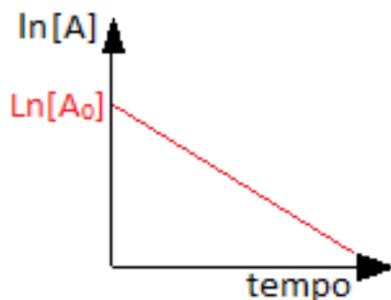


**Figura 7:** Gráfico da função da concentração em função do tempo comparando com o parâmetro  $k$ . Fonte: Autores.

A equação da velocidade na função logarítmica pode ser da seguinte forma:

$$\ln[A] = -k_a t + \ln[A_0].$$

Note que esta equação representa uma reta decrescente, onde  $-k_a$  é o coeficiente angular e  $\ln[A_0]$  é o coeficiente linear. O gráfico a seguir também representa a velocidade, porém a concentração do reagente está em função da função logarítmica  $\ln$ :



**Figura 8:** Gráfico da velocidade em função logarítmica. Fonte: Autores.

## 4 Conclusão

Na Seção 3.1 os conceitos químicos sobre radioatividade e meia vida foram muito bem aplicados na modelagem matemática apresentada. O método do fator integrante executado garantiu a resolução do PVI de forma clara e objetiva. Além disso, os resultados foram satisfatórios e, portanto, é uma das formas de apurar quadros de arte e sua originalidade.

Por outro lado, na Seção 3.2 sobre reações químicas, apresentamos três exemplos nos quais dois são teóricos e outro numérico. Todavia, seria interessante e faz-se necessário verificar o sistema matemático químico discutido em um laboratório, fazendo testes empíricos.

Finalmente, na seção sobre cinética química foi exposto conceitos bastante discutidos na literatura. O uso de EDO mostra-se presente no estudo sobre velocidade química. As aplicações das EDOs em sistemas químicos foram, no geral, convincentes, e trouxeram resultados e discussões notáveis.

## Referências

- BOYCE, W. E. e DIPRIMA, R. C. (2015). **Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno**. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
- BRAUN, M. (1983). **Differential Equations and Their Applications**. Ed. por SPRINGER-VERLAG.
- CABRAL, B. A. (2018). **Falsificação como arte: uma abordagem de Han Van Meegeren até os dias atuais**. Rel. técn. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- GUIMARÃES, A. S. (2016). **Um algoritmo para simplificar sistemas de equações diferenciais que descrevem a cinética de reações químicas**. Tese de dout. Universidade de São Paulo.
- MACHADO, I. M. F. (2016). **MATEMÁTICA APLICADA: O USO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMAS FÍSICOS E BIO-QUÍMICOS**. Rel. técn. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.
- SANTOS, R. N., MARQUES, L. S. e BRENHA-RIBEIRO, F. (2011). **Estudo do Equilíbrio Radioativo das Séries do  $U^{238}$  e  $Th^{232}$  em Rochas Vulcânicas das Ilhas Trindade e Martin Vaz**. Em: *Geochimica Brasiliensis* 14, n.1.
- ZILL, D. (2012). **Um Primeiro Curso em Equações Diferenciais com Aplicação de Modelagem**. Ed. por BROOKS/COLE. Brooks/Cole.