



Aspectos históricos das equações diferenciais na Área de Química

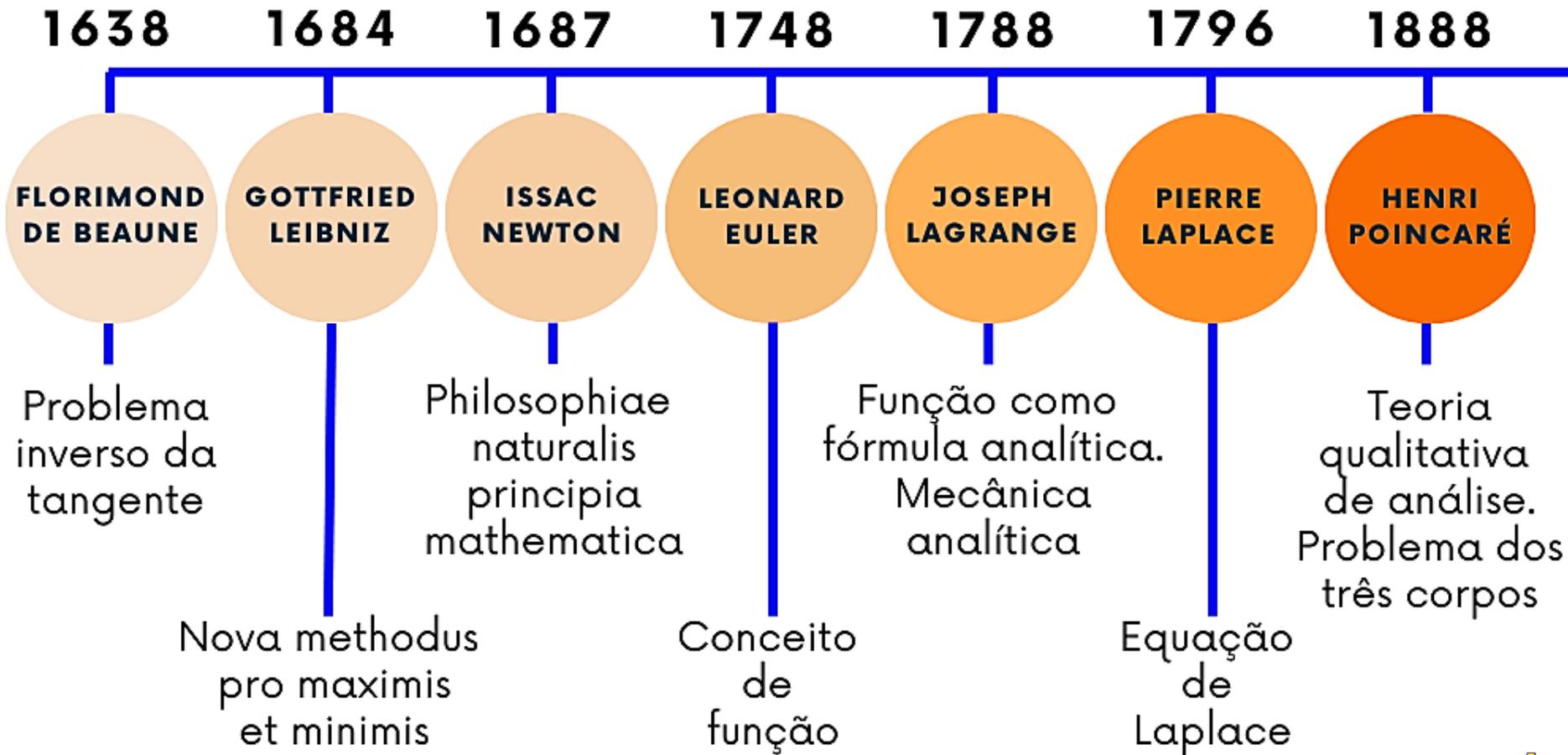
Henrique A. M. Faria

*Jorge M. V. Capela, Marisa V. Capela,
Fábio R. Chavarette*

XI Bienal da Matemática – São Carlos, 2024.

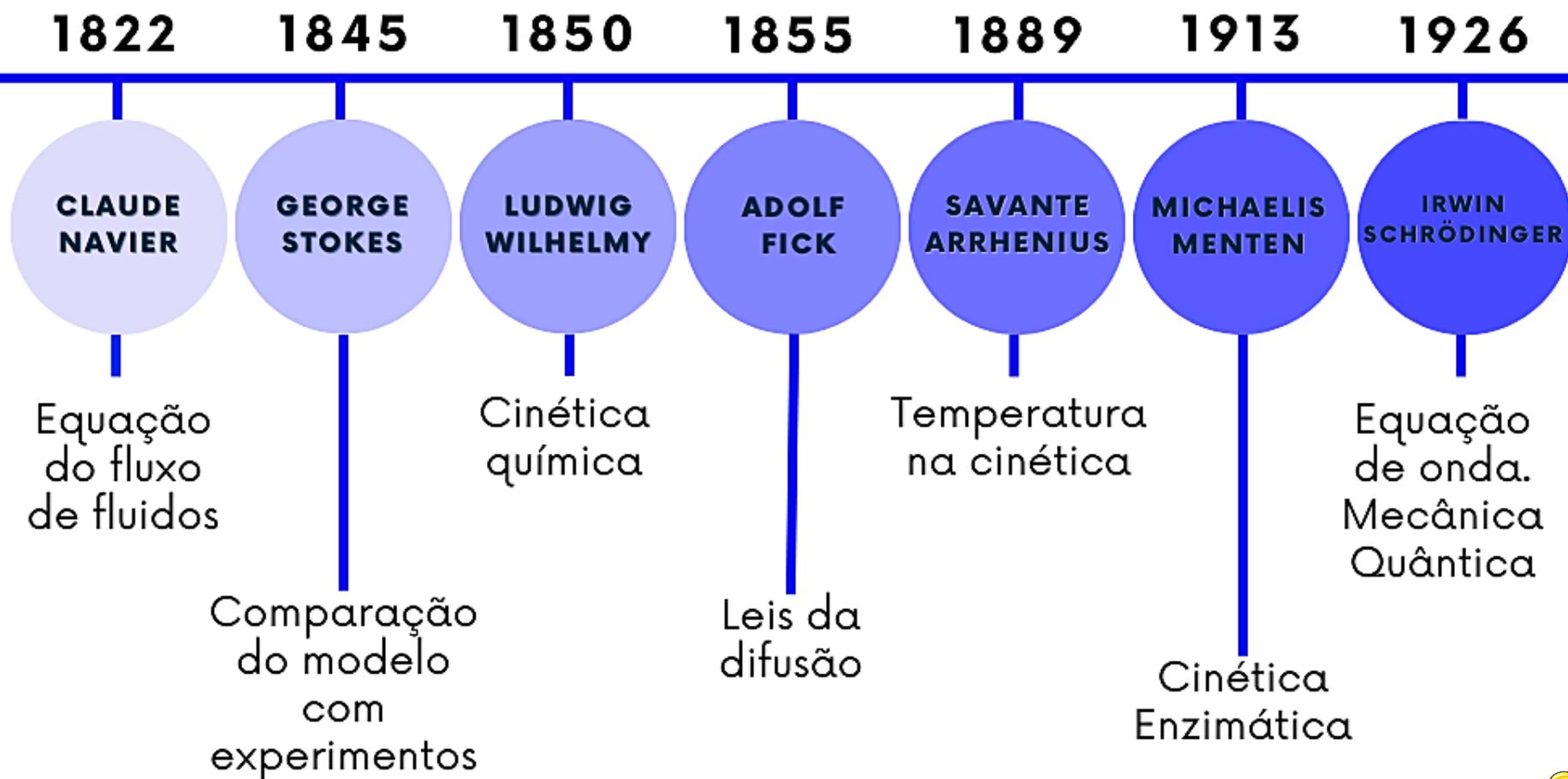


Linha do tempo – Cálculo Diferencial





Linha do tempo – Química





Cinética química

- Primeira aplicação das equações diferenciais na Área de Química.
- Ludwig Wilhelmy (1812–1864), em 1850, investigou a conversão de sacarose catalisada por ácido.

$$\frac{dZ}{dt} = MZS \quad \Rightarrow \quad Z = Ce^{-MSt}$$

Equação
diferencial
ordinária de
1ª ordem.

Z : sacarose. S : ácido. M : constante de velocidade.



Segunda Lei de Fick

- Descreve a difusão de matéria ou de energia em um meio onde não existe equilíbrio químico ou térmico.
- Adolf Fick derivou as equações da difusão em 1855.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

2ª Lei
Equação
diferencial
parcial.

$$\begin{cases} c(x, 0) = c_0 \delta(x) & (\text{cond. inicial}) \\ c(\pm\infty, t) = 0 & (\text{cond. contorno}) \end{cases}$$

c : concentração da espécie. D : coeficiente de difusão.

t : tempo. x : posição em uma dimensão. δ : delta de Dirac.



Equação de Arrhenius

- As taxas de reação apresentavam dependência apreciável da temperatura.
- **Em 1889**, Svante Arrhenius (1859-1927), mostrou que a temperatura e a constante de velocidade estão correlacionadas por uma única equação.

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Equação
diferencial
ordinária de
1ª ordem.

k : constante de velocidade. E : energia de ativação.

R : constante dos gases. T : temperatura absoluta.



Cinética enzimática

- Em 1913, Leonor Michaelis (1875-1949) e Maud Menten (1879-1960) apresentaram a equação da cinética enzimática de Michaelis-Menten.
- A taxa de inversão das enzimas livres deve ser proporcional à concentração complexo sacarose-enzima.

$$v = \frac{dF}{dt} = \frac{dS}{dt} = cES$$

Equação
diferencial
ordinária de
1ª ordem.

v : velocidade da reação. S : sacarose. F : frutose
 E : enzima. c : constante.



Mecânica Quântica Ondulatória

- Erwin Schrödinger(1875-1949) descreveu, em 1926, como o estado quântico de um sistema físico muda com o tempo.
- A equação de Schrödinger descreve a evolução da função de onda Ψ (estado) de um sistema.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t)$$

Ψ : função de onda. t : tempo. x : posição em uma dimensão.
 \hbar : constante de Planck/ 2π . V : potencial. m : massa.



Sistemas dinâmicos em reações

1940 – 1950: Ilya Prigogine (Nobel - 1977): teorias termodinâmicas do não equilíbrio.

1950 – 1960: Belousov-Zhabotinsky: identificam exemplos concretos de oscilações em sistemas químicos.

1970 – 1980: início da aplicação da teoria do caos em cinética química, identificação de não linearidades nas reações.

1990 em diante: sistemas computacionais permitem desenvolvimento de métodos numéricos e simulação de sistemas químicos complexos.



Equação de Navier-Stokes

- É uma equação diferencial parcial não linear que governa o movimento de fluidos viscosos reais.
- **Em 1822** Claude Navier estabelece o marco inicial da equação. **Em 1845**, George Stokes contribui para consolidação.

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u}$$

força
força

de pressão
viscosa

Aceleração de
força

partículas
gravitacional

ρ : densidade. μ : viscosidade. \mathbf{u} : vetor velocidade. p : pressão.
 \mathbf{g} : vetor aceleração. ∇ : operador gradiente. ∇^2 : laplaciano.



Equação de Navier-Stokes

- Aplicações da equação de Navier-Stokes na Química:
 - **Reatores químicos:** fluxo dos componentes, transporte de calor e massa.
 - **Físico-química:** taxa de reação e difusão.
 - **Eletroquímica:** influência do fluxo na taxa de reação em eletrodos; fluxo convectivo de espécies.
 - **Bioquímica:** microfluídica em análises químicas.
 - **Química ambiental:** dispersão de poluentes, interação de espécies na atmosfera.



Referências

BISTAFA, Sylvio R. 200 Years of the Navier-Stokes Equation. arXiv e-prints, p. arXiv: 2401.13669, 2023.

BRUSH, Stephen G. History of the Kinetic Theory of Gases. Istituto della Enciclopedia Italiana, v. 1, 2004.

LOGAN, S. R. The origin and status of the Arrhenius equation. Journal of Chemical Education, v. 59, n. 4, p. 279, 1982.

NAVIER-STOKES. Millennium Prize Problems: Navier–Stokes Equation, claymath.org, Clay, March 27, 2017. Disponível em: <https://www.claymath.org/millennium/navier-stokes-equation/>. Acesso em: 27/03/2024.

JOHNSON, Kenneth A.; GOODY, Roger S. The original Michaelis constant: translation of the 1913 Michaelis–Menten paper. Biochemistry, v. 50, n. 39, p. 8264–8269, 2011.

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F. A Brief Introduction to the History of Chemical Kinetics. InTech; 2018. doi.org/10.5772/intechopen.78704.

ROQUE, Tatiana. História da matemática: uma visão crítica, desfazendo mitos e lendas. Rio de Janeiro: Zahar, 2012. 512p.

VIDAL, C., PACAULT, A., Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics Proceedings of an International Conference, Bordeaux, France, September 7–11, 1981.

Contatos

henrique.faria@unesp.br

