

105: Modeli kemijskih reakcij

Peter Rupnik

14. november 2018

1 Prva naloga

Za binarno reakcijo, navedeno v navodilih, najprej zapišemo diferencialne enačbe za koncentracije posameznih spojin:

$$\dot{A} = -pA^2 + qAA^* \quad (1)$$

$$\dot{A}^* = pA^2 - qAA^* - rA^* \quad (2)$$

$$\dot{B} = \dot{C} = rA^* \quad (3)$$

Eksaktna integracija nam da rezultate, vidni na sliki 2. S sliko 3 sem se prepričal, da je upravičena uporaba *aproksimacije stacionarnega stanja* – *steady state approximation (SSA)*.

1.1 Aproksimacija stacionarnega stanja

V tej aproksimaciji zahtevamo konstantno koncentracijo vmesnih produktov. To storimo tako:

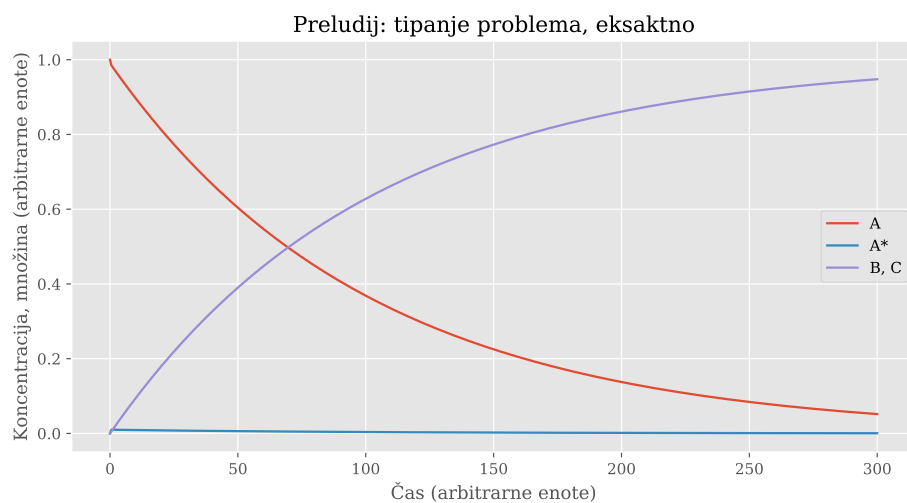
$$\dot{A}^* = pA^2 - qAA^* - rA^* = 0 \quad (4)$$

$$A^* = \frac{pA^2}{qA + r} \quad (5)$$

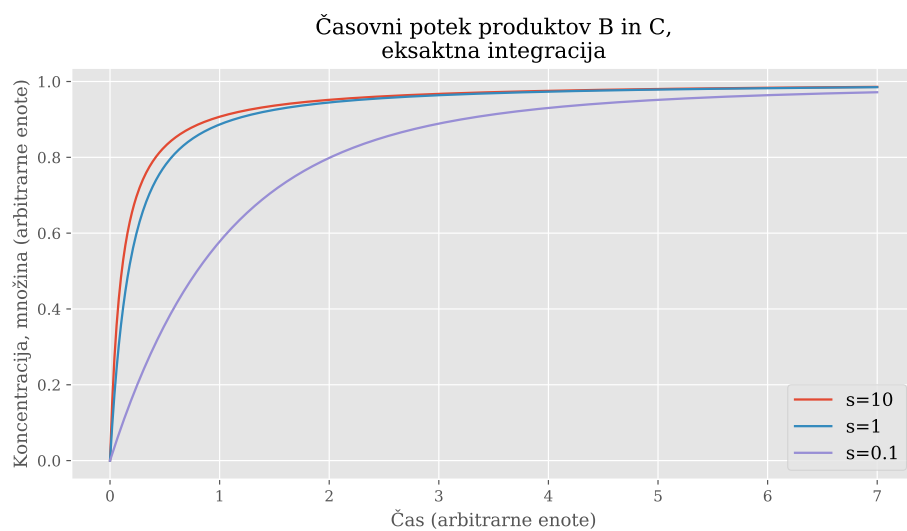
$$\dot{A} + \dot{A}^* = \dot{A} = -rA^* = -\frac{pA^2}{1 + \frac{qA}{r}} \quad (6)$$

$$\dot{B} + \dot{A}^* = \dot{B} = pA^2 - qA \frac{pA^2}{qA + r} = pA^2 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r}{qA}} \right) \quad (7)$$

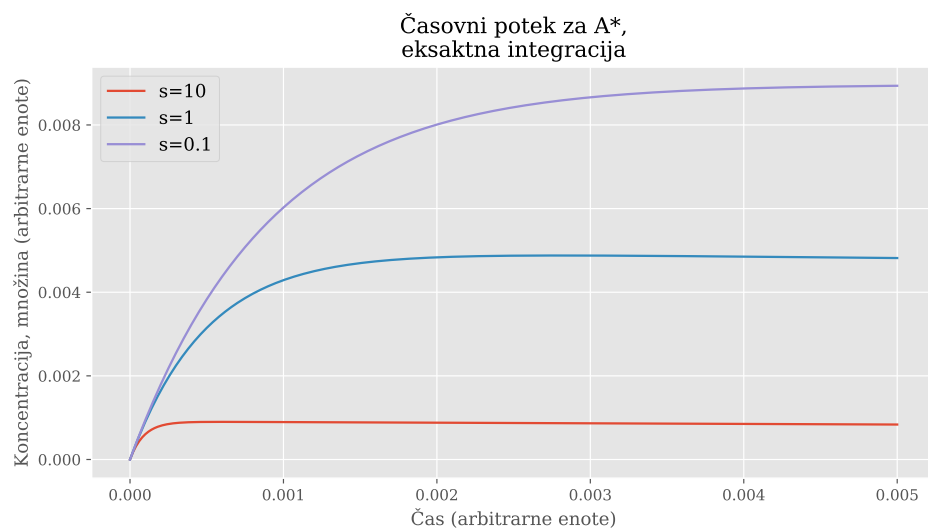
Tako dobljena \dot{A} in \dot{B} nato vstavimo v našo mašino za numerično reševanje diferencialnih enačb. Kar dobimo, vidimo na sliki 4, kako dobro ujemanje pa ta metoda pomeni, pa vidimo na sliki 5.



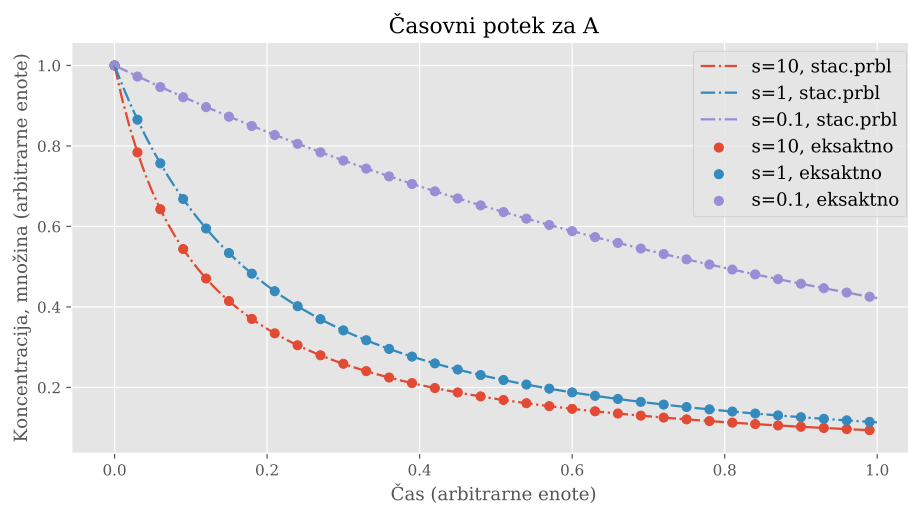
Slika 1: Najprej sem problem pretipal z naključnimi parametri. Viden je skok v koncentracijah na začetku, ko se vzpostavlja stacionarna koncentracija A^* .



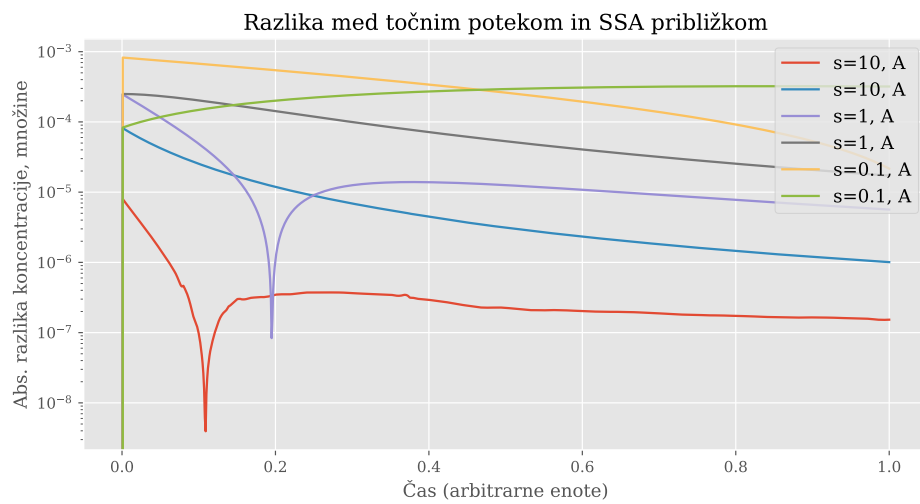
Slika 2: Časovni potek koncentracije produktov reakcije, torej B in C . Graf je pričakovan. Parameter s označuje vrednost $\frac{r}{qA(0)}$.



Slika 3: Koncentracija A^* . Vidimo, da se hitro ustali, zaradi česar je SSA približek upravičen.



Slika 4: Primerjava točkega računa in približka stacionarnega stanja. Ujemanje je presegnetljivo dobro.



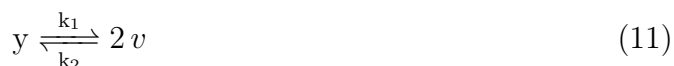
Slika 5: Absolutna razlika med eksaktnim računom in približkom stacionarnega stanja. Daleč največja je spočetka, ko se seveda stacionarne razmere šele vzpostavljajo, nato pa pada. Razlika je navzgor omejena in ne preseže deleža 10^{-3} .

2 Druga naloga

V tej nalogi smo obravnavali model reakcije tvorbe HBr iz elementov. Reakcija vsebuje tri stopnje, od česar sta dve dvosmerni. Po vrsti sem označil reakcijske hitrosti $k_{1...5}$:



Zaradi hitrosti in natančnosti sem poenostavil zapis v:



Zapišem lahko diferencialne enačbe za ta sistem:

$$\dot{x} = -k_3vx + k_4zu \quad (14)$$

$$\dot{y} = -k_1y + k_2v^2 - k_5uy \quad (15)$$

$$\dot{z} = k_3vx - k_4zu + k_5uy \quad (16)$$

$$\dot{v} = 2k_1y - 2k_2v^2 + k_5uy - k_3zu + k_4vx \quad (17)$$

$$\dot{u} = k_3vx - k_4zu \quad (18)$$

Kakor pri prejšnji nalogi zahtevam konstantno koncentracijo vmesnih produktov:

$$\dot{v} = 0 \quad (19)$$

$$\dot{u} = 0, \quad (20)$$

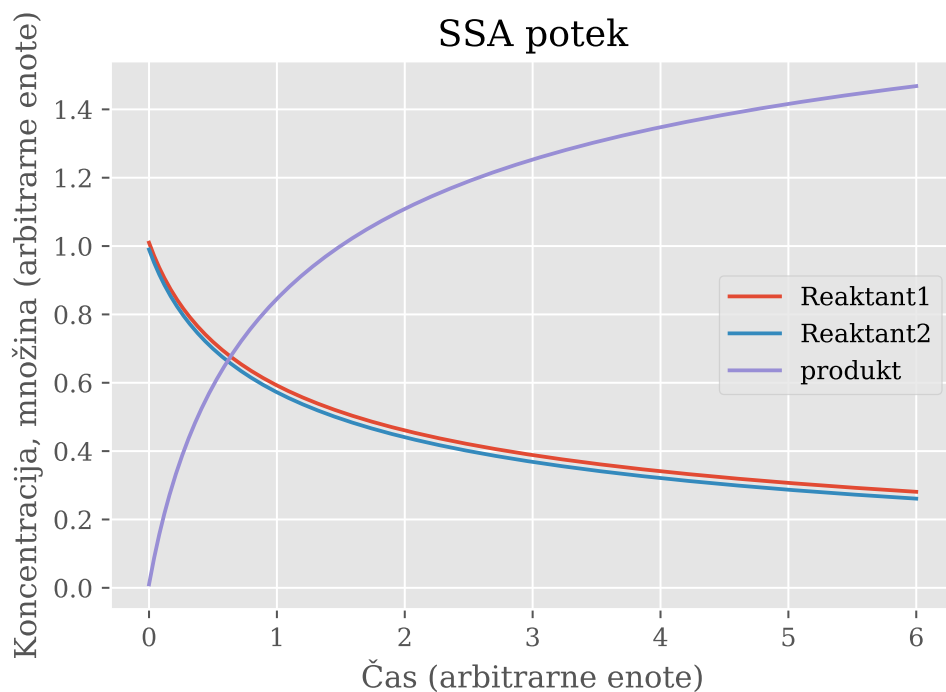
kar pomeni, da lahko k $\dot{z}, \dot{x}, \dot{y}$ vedno prištevam \dot{u} ali \dot{v} . Tako dobim, ko izrazim u in v in ju vstavim nazaj:

$$\dot{z} = \frac{2k_5k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}{k_4} \frac{x\sqrt{y}}{-\frac{k_5}{k_4} + \frac{z}{y}}, \quad (21)$$

kar nas takoj spomni na empirični izraz za časovni odvod koncentracije HBr:

$$[\dot{\text{HBr}}] = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}]}}.$$

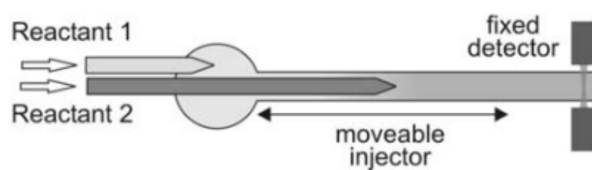
Kako izgleda reakcija, lahko vidimo na sliki 6.



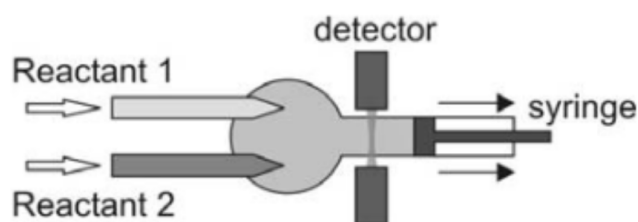
Slika 6: Potek reakcije v približku stacionarnega stanja. Kot pričakovano po enačbi $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{HBr}$ nam koncentracija produkta narašča proti dvakratniku koncentracije reaktantov.

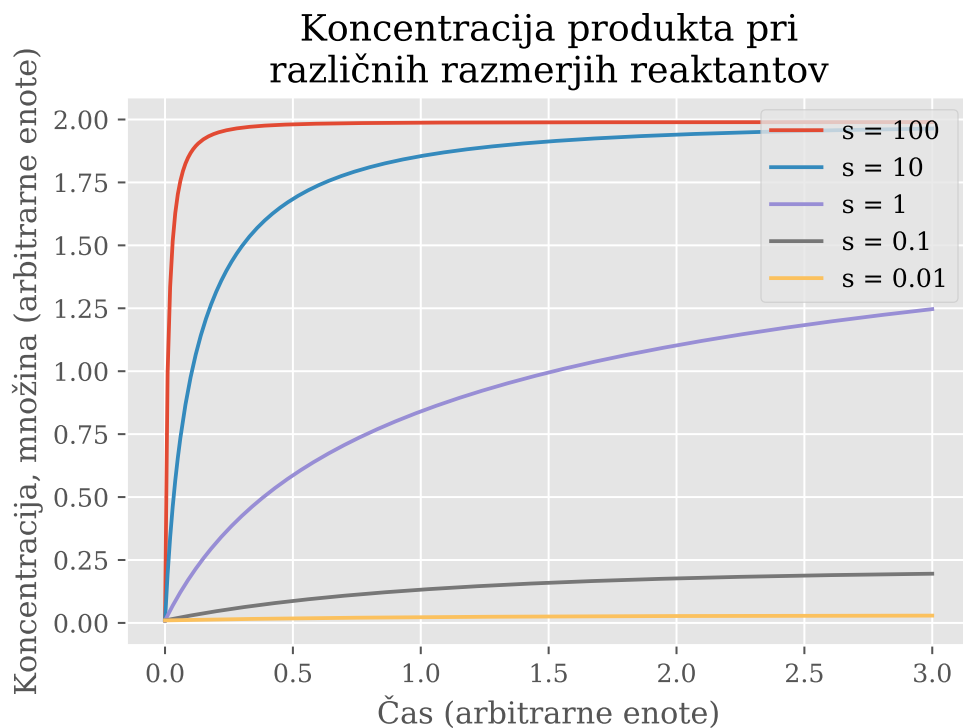
Meritev konstant m in k , če ne poznamo $k_{1...5}$, iz katerih sta le-ti sestavljeni, bi opravił eksperimentalno, pri čemer bi postopal na dva mogoča načina:

1. Metoda premičnega injektorja reagenta pri konstantnem (turbulentnem) pretoku



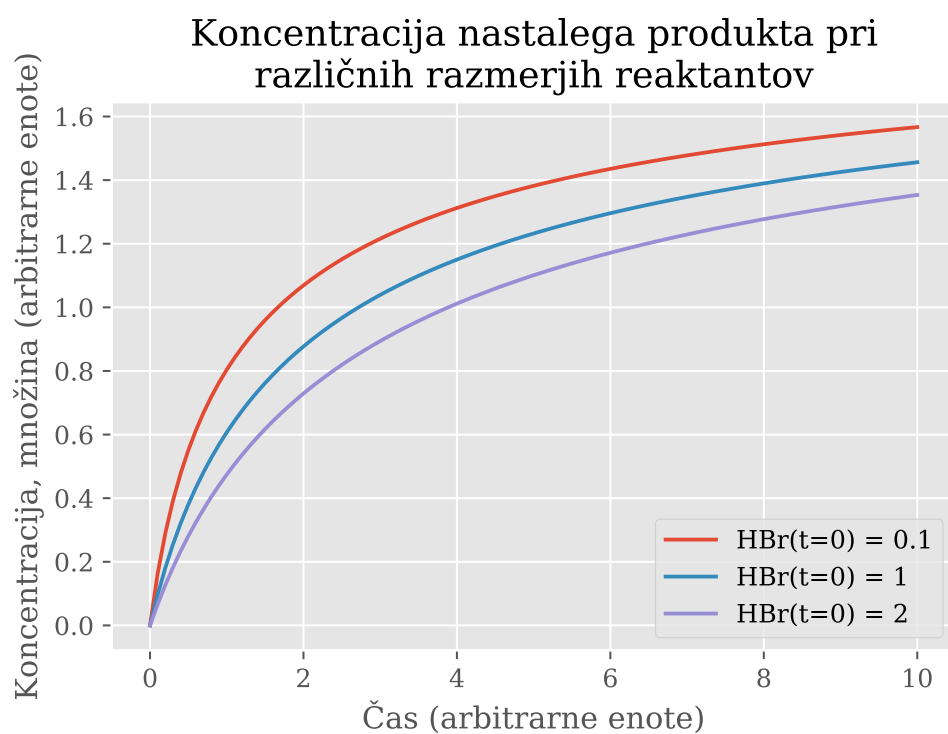
2. Metoda s premikanjem bata.





Slika 7: Časovno spreminjanje koncentracije produkta HBr pri spreminjajočih se razmerjih začetnih reaktantov ($s = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{Br}_2]}$), pri čemer sem upošteval $m = 2.5$ (21).

Poskušal sem tudi spreminjati delež reaktantov in delež začetne koncentracije HBr (sliki 7 in 8).



Slika 8: Časovno spreminjanje koncentracije produkta HBr pri različnih začetnih koncentracijah *produkta*. Narisan je samo *nastal HBr* in ne celokupna koncentracija HBr.

3 Tretja naloga

Naša naloga je bila obdelava *kemijske ure* z enakim formalizmom, kot smo ga uporabili pri predhodnih dveh nalogah. Za dve reakciji, ki pogojujeta delovanje kemijske ure, sem v okrajšani zapisal reakcijski shemi:



in



pri čemer $p_{1,2}$ in $h_{1,2}$ označujejo hitrosti počasnih in hitrih reakcij. Zapišem lahko tudi diferencialne enačbe za posamezne spojine:

$$\dot{A} = -p_1 AB \quad (26)$$

$$\dot{B} = -p_1 AB - h_1 CB + p_2 DG + h_2 HG \quad (27)$$

$$\dot{C} = p_1 AB - h_1 CB \quad (28)$$

$$\dot{D} = h_1 CB - p_2 DG \quad (29)$$

$$\dot{E} = 2h_1 CB \quad (30)$$

$$\dot{G} = -p_2 DG - h_2 HG \quad (31)$$

$$\dot{H} = p_2 DG - h_2 HG \quad (32)$$

$$\dot{K} = h_2 HG \quad (33)$$

Zanimali nas bodo (A, B, D, G) , K in E sta stranska produkta, za našo uro pa je pomemben predvsem D , saj pogojuje, kdaj bo raztopina potemnela. Opazimo, da sta C in H vmesna produkta, zaradi česar bomo po aproksimaciji stacionarnega stanja zahtevali njuno konstantno koncentracijo.

$$\dot{C} = 0 = p_1 AB - h_1 CB \quad (34)$$

$$\dot{H} = 0 = p_2 DG - h_2 HG \quad (35)$$

Izvedem še standardna seštevanja $\dot{B} + \dot{C} = \dot{B}$ na vseh štirih zanimivih spremenljivkah in upoštevam enačbi (34) in (35), nakar pridem do enačb

$$\dot{A} = -p_1 AB \quad (36)$$

$$\dot{B} = -2p_1 AB + 2p_2 DG \quad (37)$$

$$\dot{D} = p_1 AB - p_2 DG \quad (38)$$

$$\dot{G} = -2p_2 DG \quad (39)$$

Opazimo, da kar naenkrat nimamo več členov, ki bi vsebovali hitrost hitrih reakcij h_1 in h_2 . Če nimamo ugovorov, lahko čas skaliramo tako, da se enačbe poenostavijo v

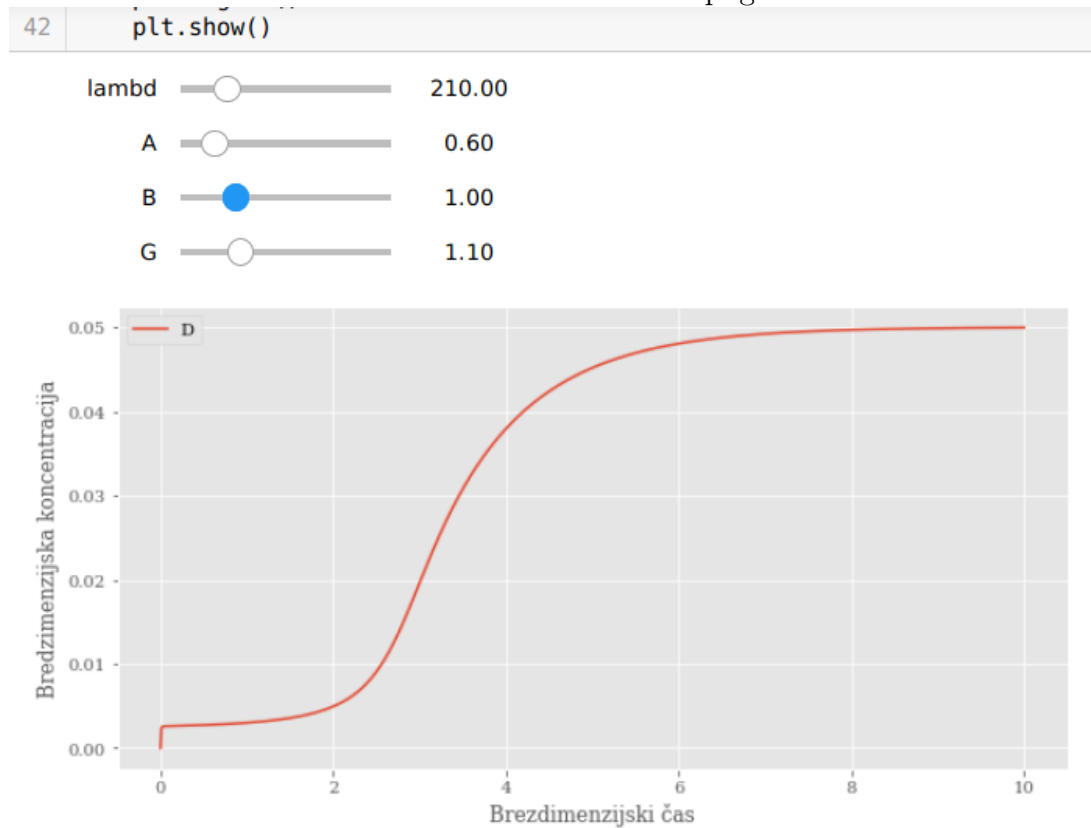
$$\dot{A} = -AB \quad (40)$$

$$\dot{B} = -2AB + 2\lambda DG \quad (41)$$

$$\dot{D} = AB - \lambda DG \quad (42)$$

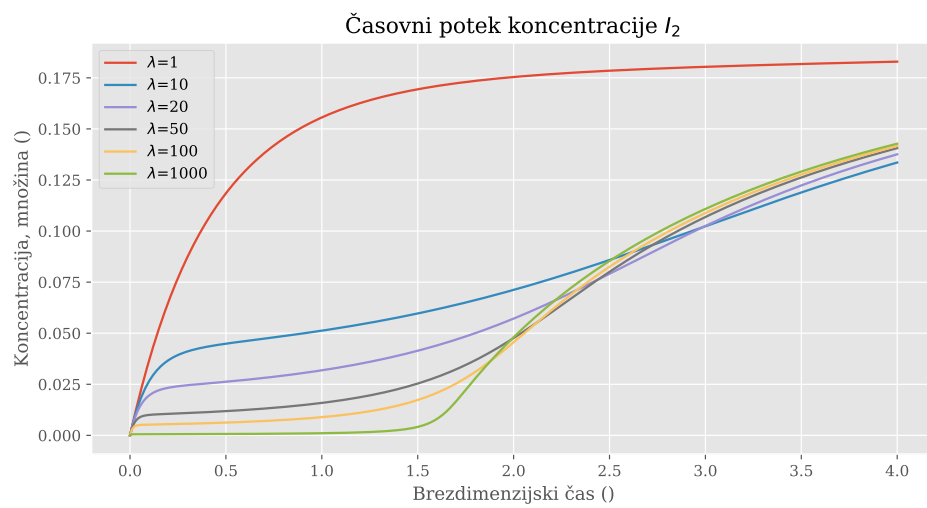
$$\dot{G} = -2\lambda DG, \quad (43)$$

from 2018-11-14 10-18-26.png



Slika 9: Screenshot mini grafičnega vmesnika, s katerim lahko poskušamo fino nastaviti začetne koncentracije in doseči najbolj strm prehod.

kjer nam λ predstavlja razmerje $\frac{p_2}{p_1}$. Pripravil sem si minimalni grafični vmesnik (slika 9), s katerim sem lahko spreminjal parametre in poskušal najti najstrmejšo koleno za koncentracijo D . Sprva zanimive dinamike sploh ni bilo, saj sem pozabil dodati G , nato pa se je *ura* obnašala bolj pričakovano. Nekaj potekov koncentracije D pri različnih λ najdete na sliki 10.



Slika 10: Vpliv razmerja $\lambda = \frac{p_2}{p_1}$ na ostrino kolena.