

1 Binarna reakcija



Naši reakciji vrlj diferencialk par gre zraven.

Tol'ko neznank v njem nastopa, kot 'mamo enačb mi na voljo.

Za določitev hitrosti reakcije potrebujemo le koncentraciji $[A] = x_1$ in $[A^*] = x_2$, zato bo to sistem dveh enačb z dvema neznankama.

$$\dot{x}_1 = -px_1^2 + qx_1x_2 \quad (3)$$

$$\dot{x}_2 = px_1^2 - qx_1x_2 - rx_2 \quad (4)$$

1.1 Eksakten sistem

Vemo, da je za to reakcijo $p \gg q$, zato bo $x_2 \ll x_1$. Dejanske koncentracije reagentov ne poznamo, za samo dinamiko reakcije pa niti ni pomembna, lahko postavimo začetni pogoj $x_1(0) = 1$ in $x_2(0) = 0$. Takšen sistem enačb z začetnim pogojem sedaj lahko numerično integriramo. Zaradi velike razlike v absolutnih vrednostih p in q je ta problem tog, kar integratorju povzroča težave, saj mora računati z zelo majhnimi koraki, čeprav nas zanima le rezultat v daljšem časovnem obdobju.

1.2 Približek stacionarnega stanja

Koncentracija vzbujenih molekul x_2 se sicer hitro spreminja, vendar je vseskozi zelo majhna v primerjavi z x_1 . Zato lahko te hitre in majhne spremembe zane-marimo in dodamo pogoj $\dot{x}_2 = 0$. To nam da pogoj

$$\dot{x}_2 = px_1^2 - qx_1x_2 - rx_2 = 0 \quad (5)$$

$$x_2 = \frac{px_1^2}{qx_1 + r} \quad (6)$$

Vstavi sedaj ta izraz v enačbo, tretjo povrsti.

Vse kar ostane je ena diferencialna enačba,

eno ima le neznanko, in to integrator obvlada.

$$\dot{x}_1 = -px_1^2 \left(1 - \frac{qx_1}{qx_1 + r} \right) = -px_1^2 \frac{r}{qx_1 + r} \quad (7)$$

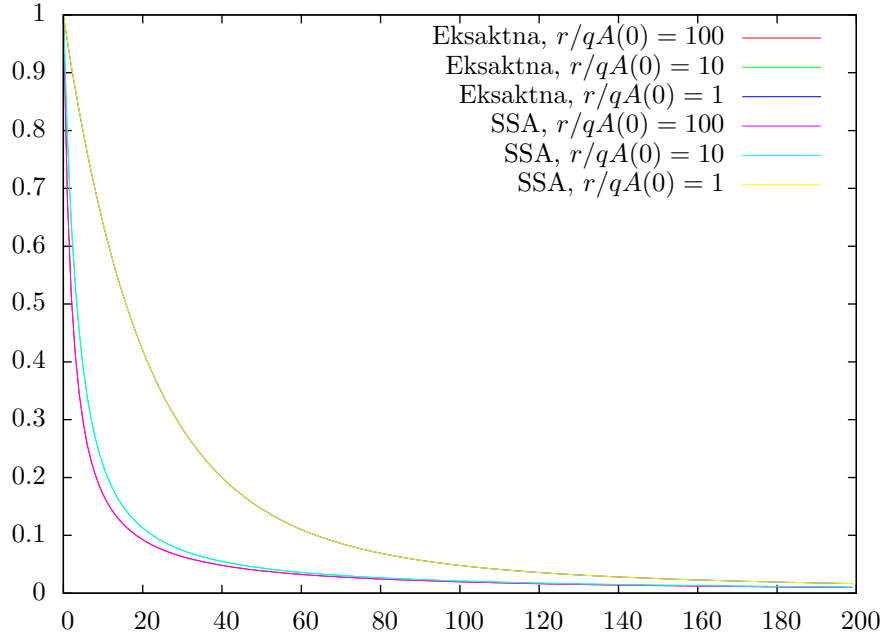
2 Reakcija z več stopnjami

Glej, že nas čaka naloga, kjer treba bo več izračunat'.

Stopnje reakcija tri 'ma, in pet je neznank v njej neznanih.

Pet pa je tudi enačb, rešitev gotovo je možna.

A kje se v njej skriva hitrost z vodikom reakcije broma?



$$[\dot{\text{Br}}_2] = -k_1[\text{Br}_2] + k_2[\text{Br}]^2 - k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (8)$$

$$[\dot{\text{Br}}] = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}]^2 - k_3[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{HBr}][\text{H}] + k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (9)$$

$$[\dot{\text{H}}_2] = -k_3[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{HBr}][\text{H}] \quad (10)$$

$$[\dot{\text{H}}] = k_3[\text{Br}][\text{H}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (11)$$

$$[\dot{\text{HBr}}] = k_3[\text{Br}][\text{H}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}] + k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (12)$$

*A fizik že ve kaj storiti, kako naj enačb vseh se reši,
vraga številčnega loti se najprej s približkom mirovnim.
Hitro gredo radikali, al' nikdar jih v zmesi ni dosti.
Lažji problem naš postane, ak' njih fluktuacij ne vid'mo.*

$$[\dot{\text{Br}}] = [\dot{\text{H}}] = 0 \quad (13)$$

$$[\dot{\text{Br}}] = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}]^2 - k_3[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{HBr}][\text{H}] + k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (14)$$

$$= k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}]^2 - [\dot{\text{H}}] = 0 \quad (15)$$

*Dva smo pogoja imeli, oba koj v enačbo nesimo.
Broma, vodika atomi, njih vsota se nič ne spreminja.*

$$([\text{Br}] + [\text{H}])' = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}]^2 = 0 \quad (16)$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}[\text{Br}_2]} \quad (17)$$

$$[\dot{\text{H}}] = k_3[\text{Br}][\text{H}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{Br}_2] = 0 \quad (18)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_3[\text{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}[\text{Br}_2]}}{k_4[\text{HBr}] + k_5[\text{Br}_2]} \quad (19)$$

*Zdaj smo sovraga že dva ugonobili, še trije stojijo,
Fizik se hrabri raduje, na boj se poslednji pripravlja.
Vsi se nasprotniki skupaj držijo, ko enega zrušis,
drugi postanejo šibki, še lažje jih fizik premaga.
Z daleč pogleda reakcijo, brom in vodik gresta skupaj,
kol'kor gre enega noter, se drugega tudi porabi,
dvakrat več pride ven skupkov, molekul bromida od vodika.*

$$[\dot{\text{H}}_2] = [\dot{\text{Br}}_2] = -2[\dot{\text{HBr}}] \quad (20)$$

$$[\dot{\text{HBr}}] = k_3[\text{Br}][\text{H}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}] + k_5[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (21)$$

$$= k_3[\text{H}_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}[\text{Br}_2]} \left(1 + \frac{k_5[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]}{k_5[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \right) \quad (22)$$

$$= k_3\sqrt{k_1/k_2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \frac{2k_5/k_4}{k_5/k_4 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (23)$$

$$= \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (24)$$

Dobili smo empirični izraz, kjer je

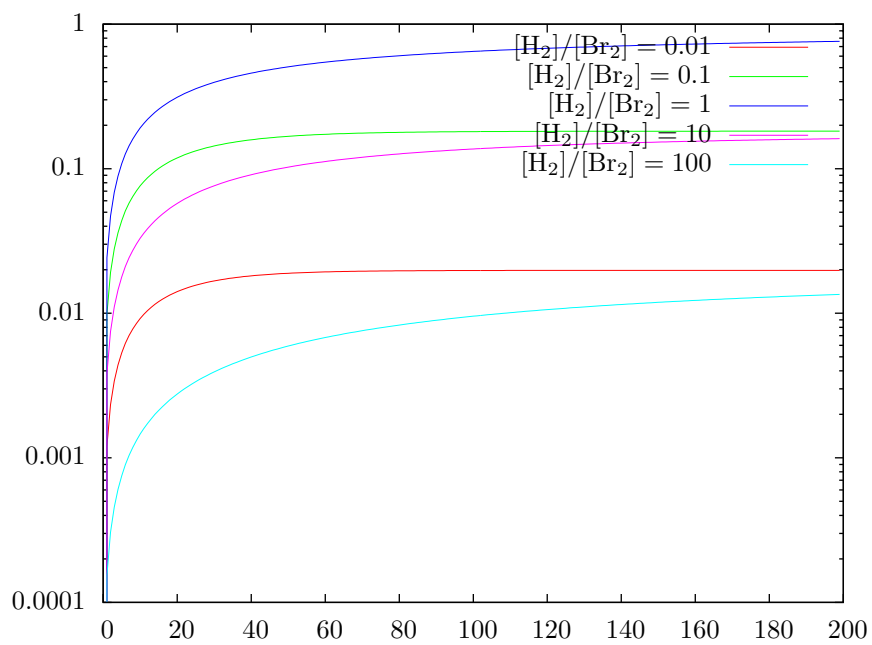
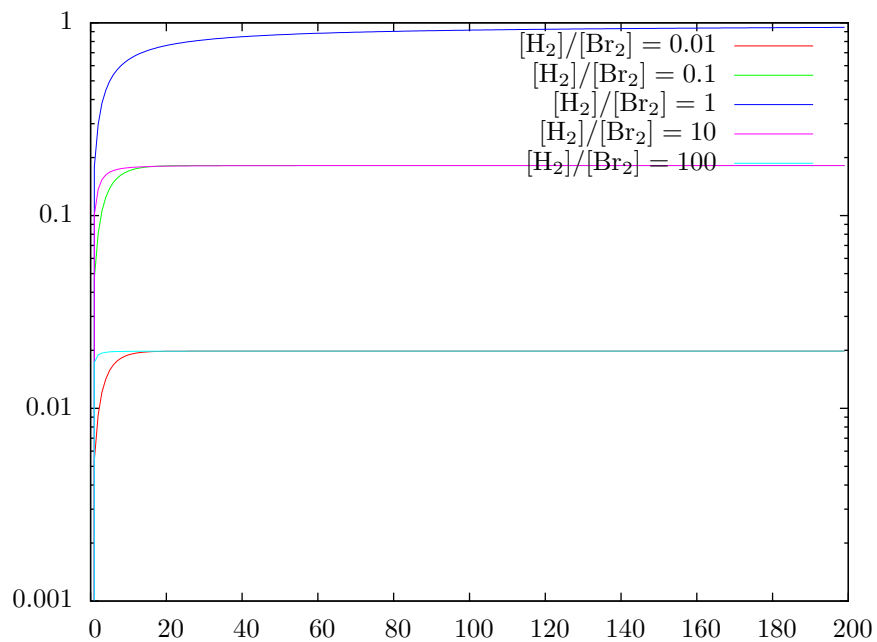
$$k = 2\frac{k_3k_5}{k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \quad (25)$$

$$m = k_5/k_4 \quad (26)$$

Za izračun časovnega poteka moramo seveda poznati tudi izraza za $[\dot{\text{H}}_2]$ in $[\dot{\text{Br}}_2]$.

3 Vezava reagenta na receptorje

Zvezo med koncentracijo reagenta x in njegovim učinkom y lahko lineariziramo



$$y = y_0 \frac{x}{x + a} \quad (27)$$

$$y^{-1} = y_0^{-1} \left(1 + \frac{a}{x} \right) = kx^{-1} + n \quad (28)$$

Vidimo, da z uporabo spremenljivk y^{-1} in x^{-1} in s substitucijama $n = y_0^{-1}$ in $k = a/y_0$ izraz prevedemo na linearno zvezo. Koeficienta k in n zdaj lahko določimo iz podatkov. Ko problem lineariziramo in preračunamo tudi napake, naletimo na težavo, saj je absolutna napaka prvih dveh meritev dosti večja od same izmerjene vrednosti. Ker se pri transformaciji $y \rightarrow y^{-1}$ ohranja relativna napaka, vrednosti y^{-1} pa je zelo velika, bo absolutna napaka, ki raste z y^{-2} tako velika, da prvi dve točki ne bosta prinesli skoraj nobene informacije.

Ko določimo k in n , lahko iz njiju izračunamo tudi prvotna koeficienta a in y_0 .

$$y_0 = 1/n \quad (29)$$

$$a = k/n \quad (30)$$

Koeficienta sem določil z reševanjem uteženega normalnega sistema (weighted linear least squares) in rezultate primerjal z izračunom programa Gnuplot. Dobljene vrednosti so se natanko ujemale na vsaj 8 mest natančno, čeprav Gnuplot uporablja drugačen (iterativni) algoritem. Za razliko od reševanja matričnega sistema s takšnim algoritmom lahko ocenimo tudi napaki koeficientov k in n in koeficient korelacije med njimi r_{kn} . S pomočje teh podatkov lahko izračunamo tudi napaki a in y_0 .

$$\frac{\delta y_0}{y} = \frac{\delta n}{n} \quad (31)$$

$$\frac{\delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\delta k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\delta n}{n}\right)^2 + 2r_{kn} \frac{\delta k}{k} \frac{\delta n}{n}} \quad (32)$$

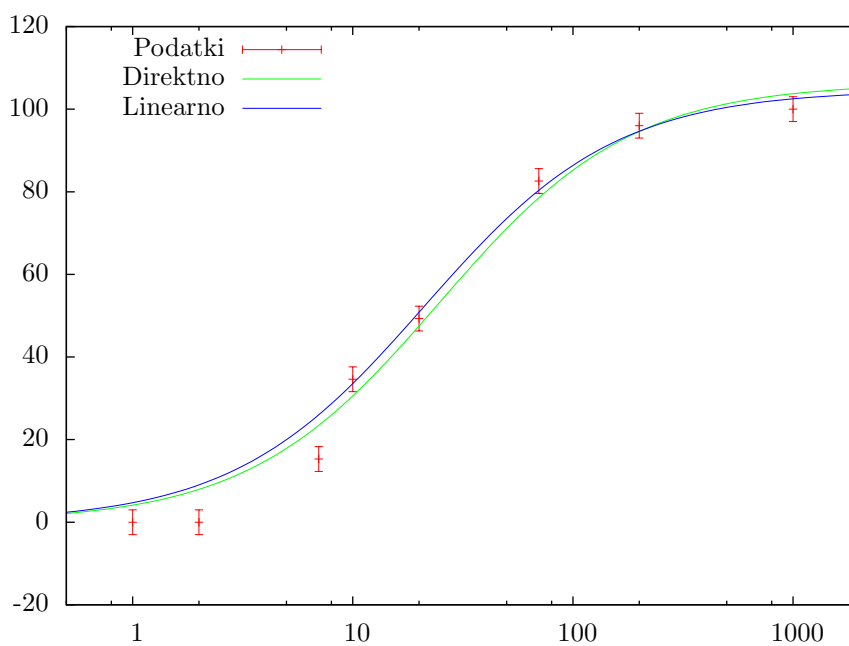
Za primerjavo sem uporabil še Gnuplot-ov algoritem za prilagajanje parametrov neposredno na izrazu $y = \frac{y_0 x}{x + a}$, brez transformacije spremenljivk, tako da sem ohranil absolutno vrednost napake. V tem primeru algoritem upošteva vse točke.

Še ena težava je, ker moramo iz tako dobljenih vrednosti izračunati a in y_0 , kjer moramo biti spet pozorni na računanje z napakami. Na srečo Gnuplot poleg napak posameznih spremenljivk izpiše tudi korelacijo med njimi r_{kn} , tako da nam ni treba predpostavljati neodvisnosti spremenljivk (seveda nista neodvisni, korelacija med naklonom in začetno točko je negativna) in je račun z napakami lahko točnejši.

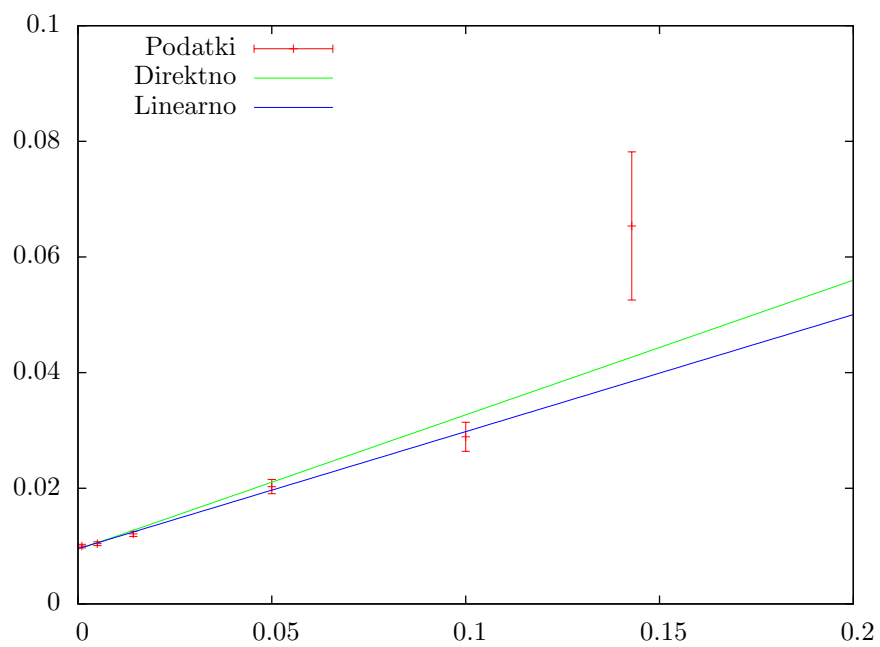
Dobljene vrednosti so navedene v tabeli 3, odvisnosti pa sta tudi prikazani na grafu 1.

	Linearizirano	Direktno
a	$21,2 \pm 1,6$	$24,7 \pm 4,2$
y_0	$104,7 \pm 2,5$	$106,3 \pm 4,8$

Vrednosti se vidno razlikujejo, kar lahko pripišemo predvsem drugačnim utežem. Razlika se pojavi predvsem pri majhnih y , ko je napaka meritve večja od izmerjene vrednosti. Kljub temu pa je odstopanje obeh koeficientov znotraj meja napak.



Slika 1: Odvisnost odziva od koncentracije reagenta, logaritemski graf



Slika 2: Odvisnost odziva od koncentracije reagenta, lineariziran graf