

# Modeli kemijskih reakcij

Miha Čančula

9. november 2011

## 1 Uvod

*Fizika težka je veda, lase nam že sive povzroča.  
Kemik se rad mu smeji, a njemu nič bolje ne kaže.  
Raje kot muke prestajat', ki cena so vsake učenosti,  
verze zapišeta epske, ki njune slavijo junake.*

## 2 Binarna reakcija



*Naši reakciji mali diferencjalk par gre zraven.  
Tol'ko neznank v se pojavi, 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.

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

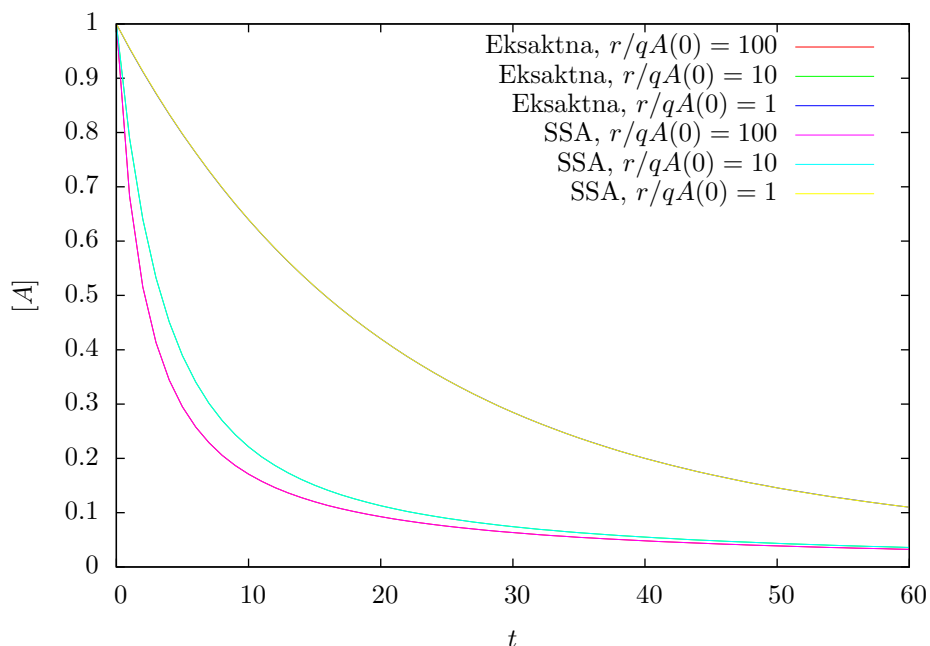
$$\dot{x}_2 = px_1^2 - qx_1x_2 - rx_2 \quad (4)$$

### 2.1 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 vrednosti  $p$  in  $q$  je ta problem tog, kar integratorju povzroča težave, saj mora računati z zelo majhnim korakov, čeprav nas zanima le rezultat v daljšem časovnem obdobju.

### 2.2 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



Slika 1: Koncentracija spojine  $A$  v odvisnosti od časa pri različnih vrednostih  $r$

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

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

Vstavi sedaj ta izraz v enačbo, tretjo povrsti.

Vse kar ostane je ena diferencialna enačba,

eno ima le neznanko, in to integrator obvlada.

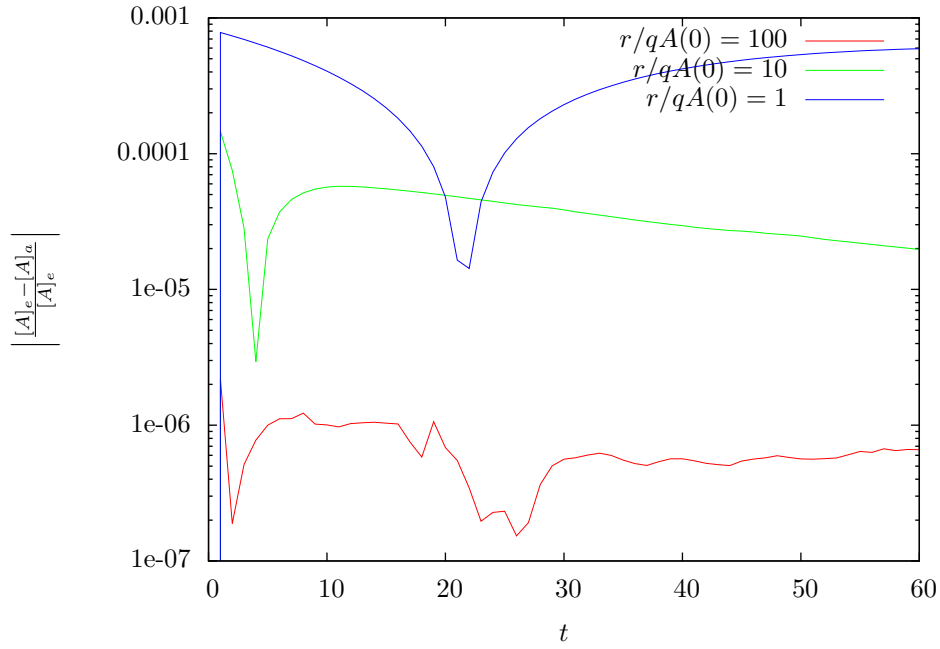
$$\dot{x}_1 = -px_1^2 \left( 1 - \frac{qx_1}{qx_1 + r} \right) = -px_1^2 \frac{r}{qx_1 + r} \quad (7)$$

Na sliki 1 ne vidimo nobene razlike med računanjem z eksaktno formulo in približkom stacionarnega stanja. Razlog za to je dovolj dober in hiter integrator (v obeh primerih sem uporabil `lsode`), kljub temu pa za račun z upoštevanjem približka porabimo veliko manj korakov. Za primerjavo sem dodajam graf razlike med obema pristopoma (slika 2). Na njem lahko vidimo, da je odstopanje večje pri manjšem  $r$ , ko reakcija poteka počasneje.

### 3 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.



Slika 2: Relativna razlika med rešitvijo eksaktnega problema in rešitvijo z upoštevanjem SSA

*Pet pa je tudi enačb, rešitev gotovo je možna.  
Kje se v njej skriva hitrost z vodikom reakcije broma?*

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

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

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

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

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

*Fizik že ve kaj storiti, kako naj enačb vseh se reši,  
vruga 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 zruši,  
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.*

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

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

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

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

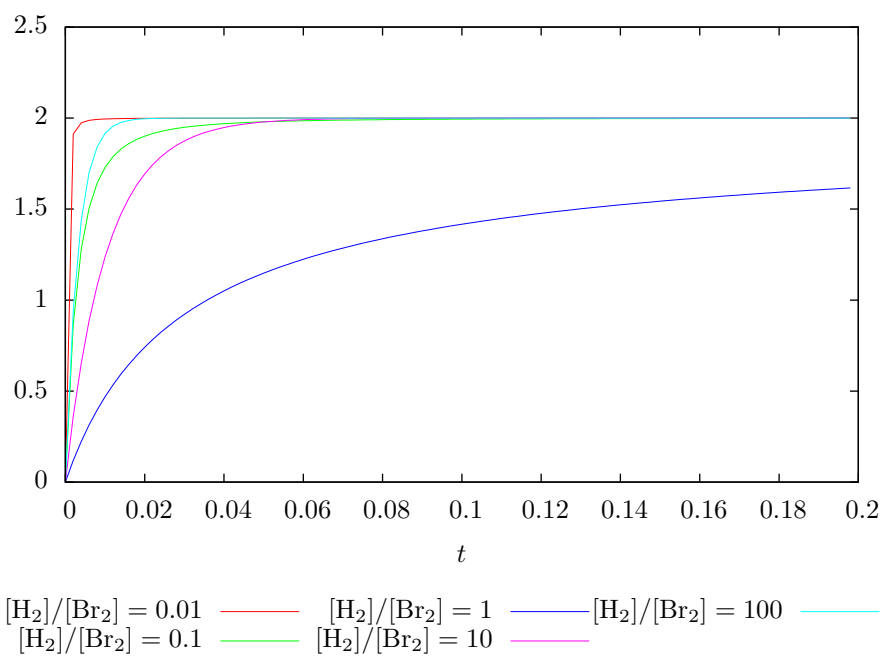
$$= \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (24)$$

Dobili smo empirični izraz, kjer je

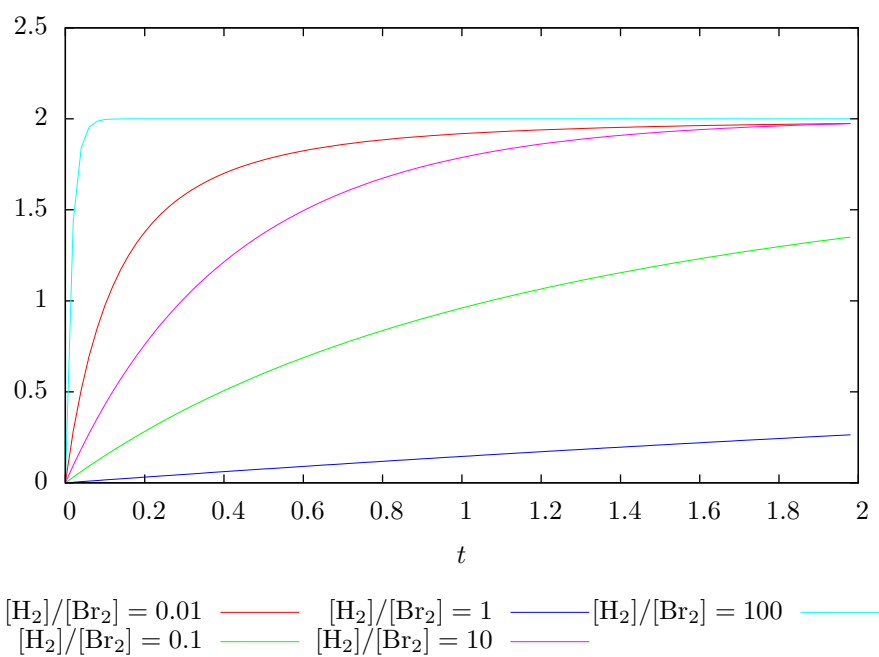
$$k = 2 \frac{k_3 k_5}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \quad (25)$$

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

Za izračun časovnega poteka moramo seveda poznati tudi izraza za  $[\dot{\text{H}}_2]$  in  $[\dot{\text{Br}}_2]$ . Reševati moramo sistem treh diferencialnih enačb prvega reda. Na slikah 3 in 4 je prikazana odvisnost  $[\text{HBr}]$  od časa pri različnih začetnih pogojih. Ker reakcija ni ravnovesna, ne moremo nikoli določiti končne koncentracije  $[\text{HBr}]$ , zato sem graf normiral tako, da je koncentracija enega izmed reagentov  $[\text{H}_2]$  ali  $[\text{Br}_2]$  na začetku vedno 1, koncentracija drugega pa je lahko kvečjemu večja.



Slika 3: Spreminjanje koncentracija HBr s časom, če je začetna koncentracija enaka 0. Zaradi izbire normiranja reakcija hitreje poteka pri neenakih razmerjih  $[\text{H}_2]$  in  $[\text{Br}_2]$ , opazimo pa lahko tudi, da reakcije hitreje poteka ob višji koncentraciji vodika (rdeča in zelena črta) kot broma (roza in svetlo modra črta).



Slika 4: Koncentracija proizvedenega HBr s časom, če je velika koncentracija HBr prisotna že na začetku. V primerjavi s prejšnjim grafom je reakcija vidno počasnejša, poleg tega pa na hitrost bolj vpliva koncentracija broma kot vodika, kar je v nasprotju s prejšjim grafom.

## 4 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  $y_0$ .

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

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

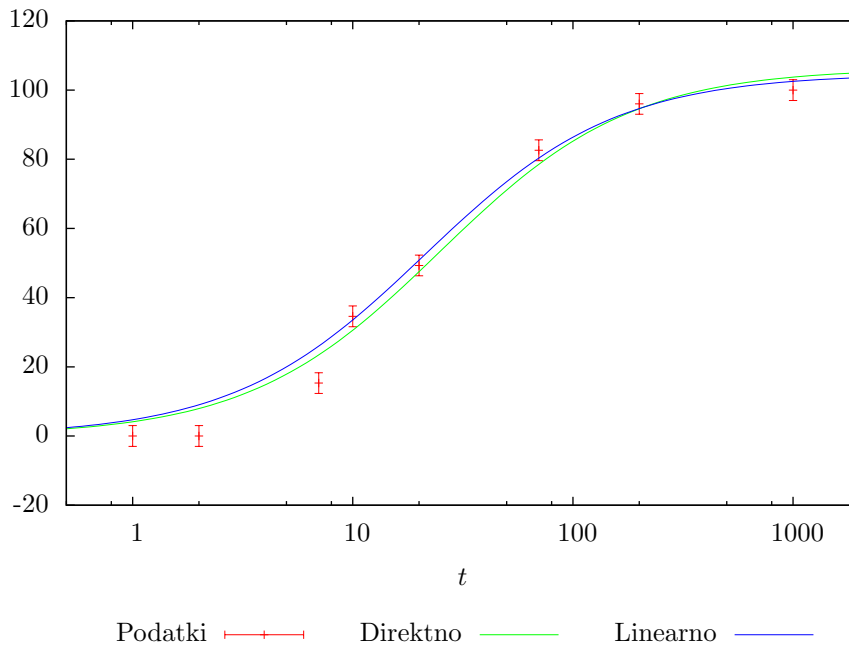
Za primerjavo sem uporabil še **Gnuplot**-ov algoritem za prilagajanje parametrov neposredno na izrazu  $y = \frac{y_0 x}{x + a}$ , brez transformacije spremenljivk, tako da sem ohranil absolutno vrednost napake. V tem primeru algoritem upošteva vse točke.

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 4, odvisnosti pa sta tudi prikazani na grafu 5. V tabeli pa se vidi ena izmed prednosti lineariziranega računa: postopek je eksakten, napaka koeficientov pride le iz napak meritev in dejstva, da točke ne

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

Tabela 1: Vrednosti in napake koeficientov, kot jih izpiše **Gnuplot**



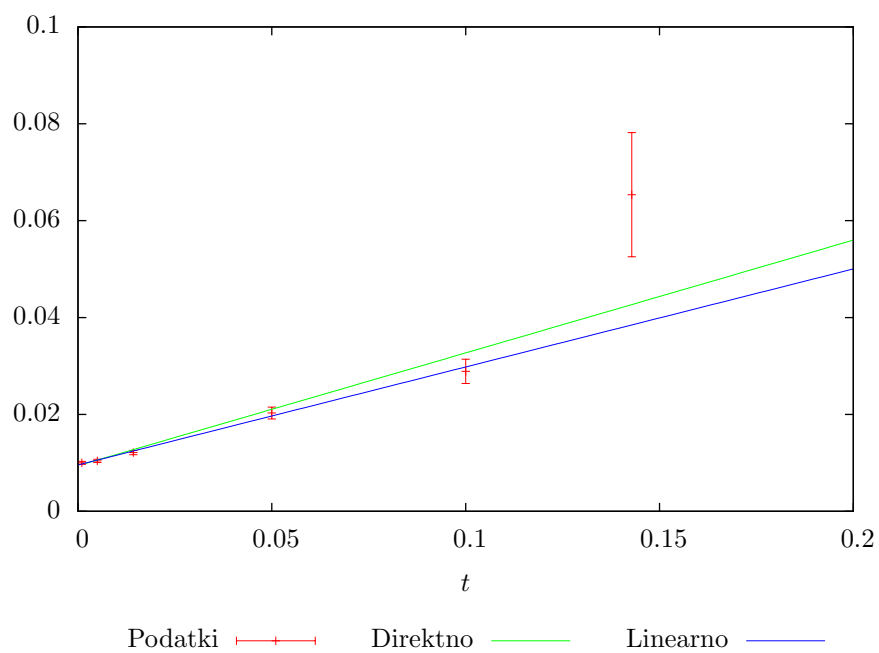
Slika 5: Odvisnost odziva od koncentracije reagenta, logaritemski graf

ležijo čisto na premici. Po drugi strani moramo pri direktnem pristopu uporabiti numerične metode za minimizacijo (v tem primeru iterativne), za katere smo že povedali, da so bolj natančne pri iskanju vrednosti minimuma kot njegovega položaja.

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.

Graf linearizirane odvisnosti je bolj neroden, saj so v tem primeru merske točke manj enakomerno razporejene. Še najboljše se vidi, če prikažem le točke z velikim  $y$  oz. majhnim  $y^{-1}$ . Te točke so tudi najbolj pomembne pri izračunu koeficientov, saj imajo v prostoru transformiranih spremenljivk manjšo napako.





Slika 6: Odvisnost odziva od koncentracije reagenta, lineariziran graf

*Vrli je fizik prebrodil težave, rešil enačbe,  
 čast si prislužil in slavo, za sé in svoj hram učenosti.  
 Ženska bi 'mela ga vsaka, a njemu je mar le za eno,  
 ljubljeno Lizo in Ano, katera prišla je 'z Modele.*