

# Modelska analiza I

---

## Naloga 105


9.11. 2023

---

---

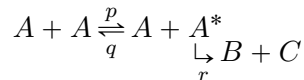
---

---



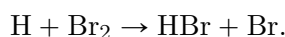
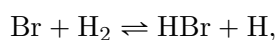
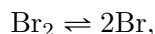
5. naloga – Modeli kemijskih reakcij

1. Za model **binarne reakcije**



kjer je  $q/p = 1000$ , integriraj sistem eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja za  $r/qA(0) = 10, 1, 0.1$ !

2. Model reakcije  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$  vključuje naslednje stopnje:

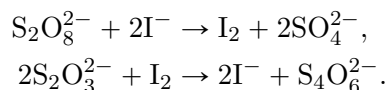


Določi izraz za hitrost reakcije (npr.  $[HBr]$ ) v aproksimaciji stacionarnega stanja in primerjaj z empiričnim izrazom

$$[HBr] = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

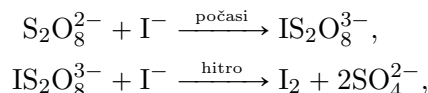
Kako bi najlažje izmeril empirični konstanti  $k$  in  $m$ ? Skiciraj časovne poteke za  $[H_2]/[Br_2] = 100, 1, 0.01$  v začetnem stanju pri  $m = 2.5$ . Ali kaj pomaga, če že v začetno stanje primešamo mnogo  $HBr$ ?

3. **Kemijske ure** so reakcije, ki stečejo s predvidljivim in ponavadi ostrim časovnim zamikom. Primer take reakcije je *jodova ura*, ki v eni izmed izvedb temelji na ravnotežju naslednjih reakcij:

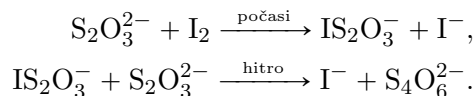


Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve, mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje tiosulfata  $S_2O_3^{2-}$ . Če je persulfat  $S_2O_8^{2-}$  v prebitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamemo le  $[I^-]$ ,  $[I_2]$  in  $[S_2O_3^{2-}]$ .

Obe zgornji reakciji sta v resnici sosledji dveh binarnih reakcij preko kratkoživega prehodnega stanja. Prva reakcija je sestavljena iz stopenj



druga pa iz stopenj



V približku stacionarnega stanja izpelji kinetični zvezi za obe glavni reakciji. Razišči potek celotne reakcije in odvisnost trajanja reakcije od začetne koncentracije tiosulfata. Za razmerje hitrosti glavnih reakcij vzemi  $\lambda = 1, 10, 100$ .

## Naloge 1:

- Odnosnost od zvetnih pogovov ( $A^* \neq 0$ ?)
- Odnosnost od glp
- Vpranjenost stvarnarnega približka?
- Analitična rešitev.

## 5. naloga – Modeli kemijskih reakcij

Martin Horvat, 28232021

9. november 2023

---

### 1 Uvod

Pri tej nalogi obravnavamo potek kemijskih reakcij in sicer s simulacijo le teh preko reševanja diferencialnih enačb. Da preidemo iz sistema kemijskih na diferencialne enačb, uporabimo tako imenovane "rate equations"

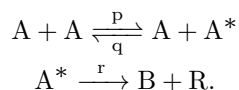
$$\frac{d\vec{X}}{dt} = \sum_{j=1}^M a_j(\vec{X}(t))\vec{\nu}_j, \quad (1)$$

kjer je  $M$  število procesov v reakciji,  $\vec{X}$  vektor koncentracij,  $\vec{\nu}_j$  nosi informacijo o stohiometričnih koeficientih,  $a_j(\vec{X}(t))$  pa je parameter ki določa verjetnost oziroma hitrost procesa, glede na njegov red:

- $a_j = c_j X_m$  za reakcijo prvega reda ( $X_m \longrightarrow \text{nekaj}$ ),
- $a_j = c_j X_m X_n$  za reakcijo drugega reda ( $X_m + X_n \longrightarrow \text{nekaj}$ )

### 2 Binarna reakcija

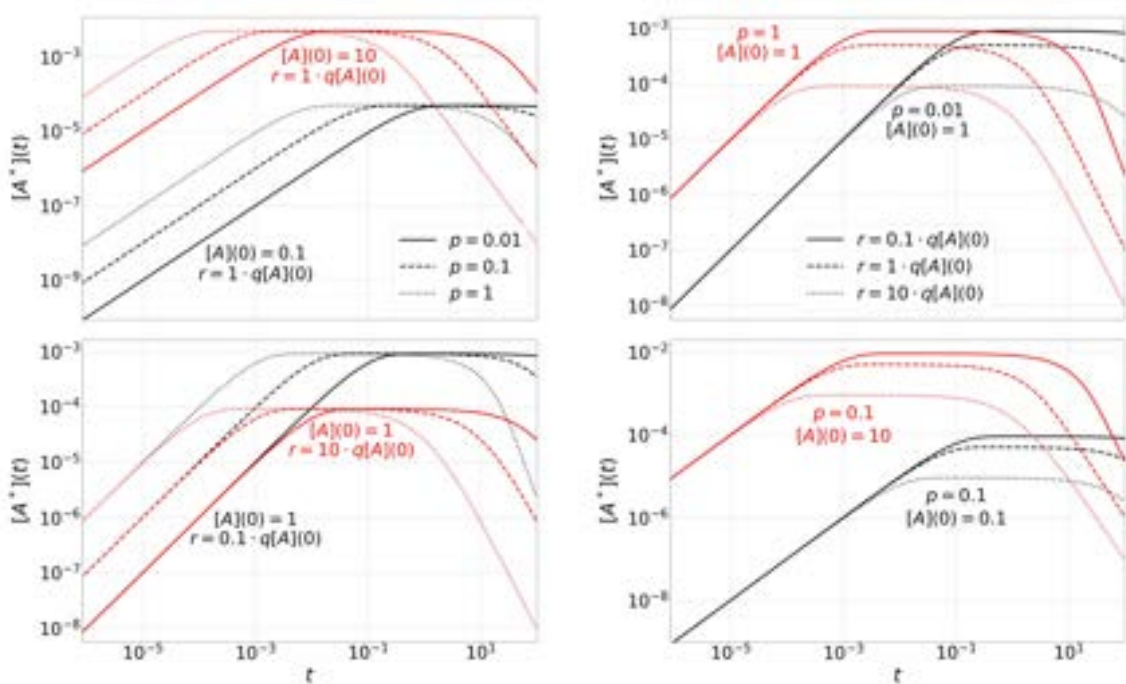
Pri prvem delu naloge obravnavamo binarno kemijsko reakcijo



To lahko zapišemo v obliki diferencialne enačbe kot

$$\begin{aligned} [A]' &= -p[A]^2 + q[A][A^*] \\ [A^*]' &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*] \\ [B]' &= [C]' = r[A^*] \end{aligned} \quad (2)$$

Poleg navedenih kemijskih reakcij, imamo še pogoje da naj bo  $q/p = 1000$  in  $r/q[A](0) = \{0.1, 1, 10\}$ . Dobimo torej dva prosta parametra in sicer  $[A](0)$  in  $p$  ter vezi  $q = 1000p$  in  $r = \{0.1, 1, 10\} \cdot q[A](0)$ . Lahko bi še dodajali  $[A^*]$  v začetno koncentracijo, vendar sem se za začetek omejil na  $[A^*](0) = 0$ . Dodajanje  $[B]$  oziroma  $[C]$  pa na potek reakcije ne vpliva, saj ne sodelujeta v nobeni diferencialni enačbi. Sistem enačb sem integriral za vrednosti  $p = \{0.01, 0.1, 1\}$  in  $[A](0) = \{1, 0.1, 10\}$ . Grafe sem nato izrisal v log-log skali, saj se tako vse zanimivosti lepše opazijo.



(a) Časovna odvisnost koncentracije  $A^*$  za različne vrednosti parametra  $p$ . (b) Časovna odvisnost koncentracije  $A^*$  za različne vrednosti parametra  $r$ .

Slika 1

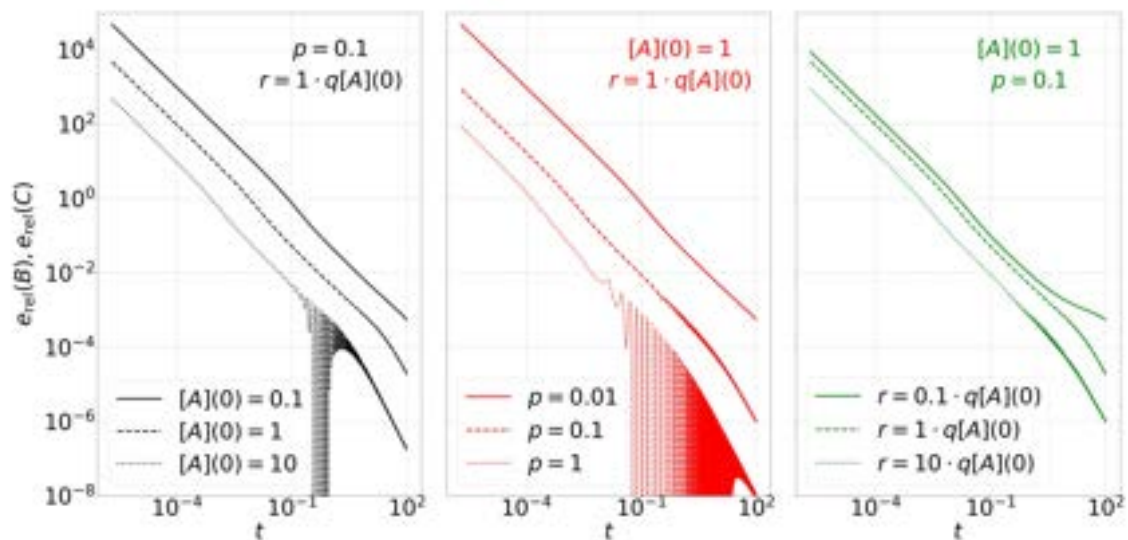
## 2.1 Vpliv parametra $p$

Odvisnost za različne kombinacije parametra  $p$  z  $[A](0)$  in  $r$  je prikazana na sliki 1a. Opazimo da velikost parametra  $p$  ne vpliva na maksimalno vrednost koncentracije  $A^*$ . Se pa pozna na času, ki ga reakcija potrebuje da le to doseže. Višja vrednost parametra  $p$  torej pospeši reakcijo. To drži neodvisno od  $[A](0)$  in  $r$ . Pri prvem opazimo, da je razlika v hitrosti reakcije kot v maksimumu koncentracijo, pri slednjem pa je potek na začetku enak, le da se pri večjem  $r$  krivulja hitreje poleže, kar je za pričakovati, saj nam  $r$  pove kako hitro  $A^*$  razpada v  $B$  in  $C$ .

Ker nas bo v nadaljevanju zanimal stacionarni približek, je pomemben odsek krivulje, kjer je koncentracija  $A^*$  približno konstantna. Na prvi pogled se zdi da je njegova dolžina neodvisna od  $p$ , se pa spreminja pozicija le-tega v času.

## 2.2 Vpliv parametra $r$

Odvisnost za različne kombinacije parametra  $r$  z  $[A](0)$  in  $p$  je prikazana na sliki 1b. Kot že prej omenjeno, nam  $r$  hitreje obrne krivuljo navzdol, kar se posledično pozna tudi kot nižji maksimum koncentracije  $[A^*](0)$ . V primerjavi z grafom na sliki 1a, kjer je efekt zamika krivulje vsaj navidez linearen – 10x večji  $p$  nam krivuljo zamakne 10x manj kot 100x večji, se maksimum koncentracije  $[A^*]$  manjša vedno hitreje z večanjem  $r$ . Limita ko je  $r \leftarrow \infty$ , pomeni da  $A^*$  razpade takoj čim nastane.



Slika 2: Relativna napaka koncentracije  $B$  in  $C$  stacionarne aproksimacije

## 2.3 Vpliv začetne koncentracije $[A](0)$

Odvisnost za različne kombinacije začetne koncentracije  $[A](0)$  s parametroma  $r$  in  $p$  je prikazana na sliki 3. Sprememba začetne koncentracije vpliva tako na maksimalno  $[A^*]$ , kot tudi na hitrost poteka reakcije, tako da se to na log-log skali pozna kot premik krivulje gor in levo z večanjem  $[A](0)$

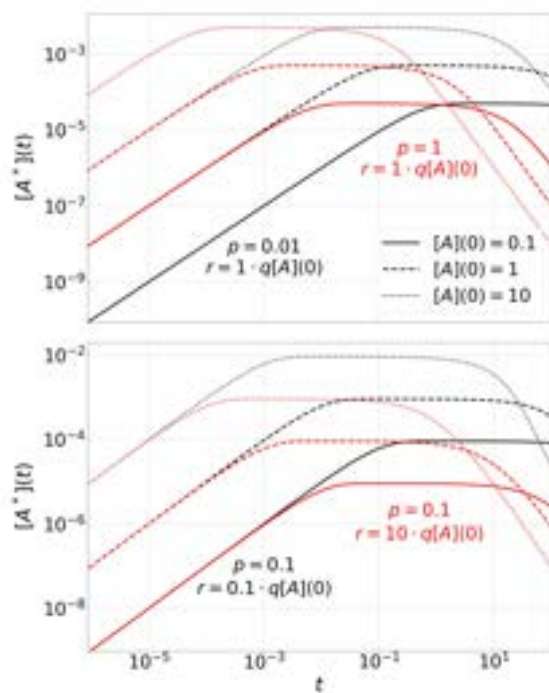
## 2.4 Stacionarni približek

V stacionarnem približku upoštevamo, da je sprememba koncentracije  $[A^*]$  zanemarljiva. Torej se sistem diferencialnih enačb (2) glasi

$$\begin{aligned} [A]^* &= -p[A]^2 + q[A][A^*] \\ [A^*]^* &= p[A] - q[A][A^*] - r[A^*] \approx 0 \\ [B]^* &= [C]^* = r[A^*]. \end{aligned} \quad (3)$$

To nam da enačbo za  $[A^*]$

$$[A^*] = \frac{p[A]^2}{q[A] + r}. \quad (4)$$



Slika 3: Časovna odvisnost koncentracije  $A^*$  za različne vrednosti  $[A](0)$ .

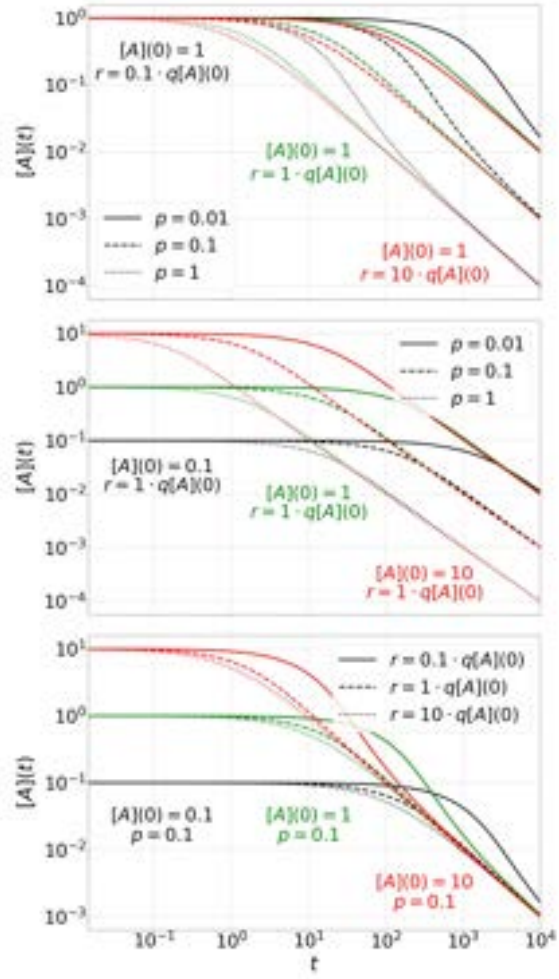
Če to tedaj vstavimo v (6) dobimo

$$\begin{aligned} [A]' &= -\frac{rp[A]^2}{q[a] + r} \\ [B]' &= [C]' = \frac{rp[A]^2}{q[a] + r}. \end{aligned} \quad (5)$$

Ko pogledamo časovne odvisnosti na grafoma 1 in 3 vidimo, da koncentracija  $A^*$  dokaj hitro doseže kvazi stacionarno vrednost ( $t_{\text{stac}} \approx 10^{-4} - 10^0$ ), hkrati pa ostane  $A$  dokaj podoben vrednosti na začetku, saj je koncentracija  $[A^*](t_{\text{stac}})$  dosti manjša od začetne vrednosti  $[A]$ . To nam da upanje v veljavnost stacionarnega približka ob izbiri parametrov iz analiziranega nabora.

Najprej si pogledjmo kako, tako kot v točni integraciji, na potek reakcije vpliva izbira parametrov. Odvisnost koncentracije  $A$  od različnih kombinacij parametrov je prikazana na sliki 4. Iz nje razberemo, da povečanje  $r$  pospeši reakcijo, vendar samo njen začetek, saj se, kot je razvidno iz grafa 1 na sliki 4, krivulji z različnim  $r$  eventuelno združita in nadaljujeta skupaj. Enako ne drži za parameter  $p$ , saj ta pospeši reakcijo skozi celotno časovno domeno. Če pa večamo začetno koncentracijo  $[A]$  pa nam to reakcijo pomakne k višjim koncentracijam, kar je trivialen zaključek, hkrati se le ta na začetku pospeši kot pri parametru  $r$  in prav tako ujame s krivuljo z drugačnim  $[A](0)$ . Še ena zanimivost na grafih je podobnost z Bodejevimi diagrami sistema prve stopnje.

Najpomembnejši del pa je analiza veljavnosti stacionarnega približka. Bistvo reakcije sta končna produkta, zato sem preveril če se rezultati slednjega ujemajo s točno integracijo v koncentraciji  $B$  in  $C$ . Na grafu (slika 2) je prikazana relativna napaka koncentracije  $B$  in  $C$ . Opazimo, da se napaka manjša z višanjem parametrov  $p$ ,  $r$  in  $[A](0)$ . V vsakem primeru je le ta na začetku zelo velika, saj takrat reakcija ne more biti stacionarna. Postane pa približek primeren ko pridemo do  $t \approx 10$ .



Slika 4: Časovna odvisnost koncentracije  $A$  za različne kombinacije  $[A](0)$  in parametrov  $p$  ter  $r$ .

## MODELSKA ANALIZA 1

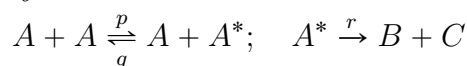
### 5. naloga – Modeli kemijskih reakcij

Lenart Jerala, 28232024

Zimski semester 2023/24

#### Prva naloga - eksaktna rešitev

Za model binarne reakcije:

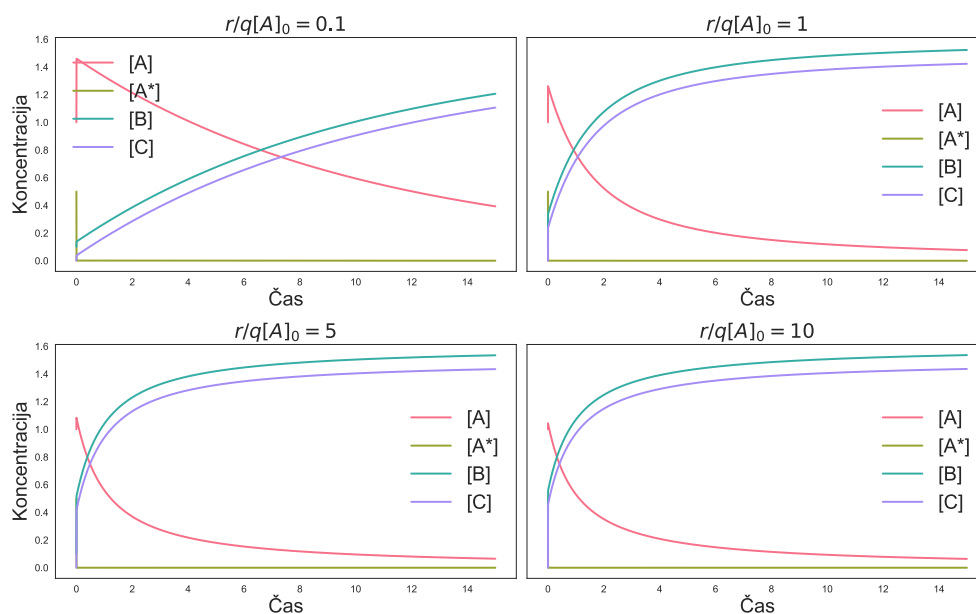


kjer je  $\frac{q}{p} = 1000$ , integriraj sistem eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja za  $r/qA(0) = 10, 1, 0.1$ . Enačbe lahko zapišemo kot

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -p[A]^2 + q[A][A^*]; & \frac{d[A^*]}{dt} &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*]; \\ \frac{d[B]}{dt} &= r[A^*]; & \frac{d[C]}{dt} &= r[A^*]. \end{aligned}$$

Najprej eksaktno - enačbe obdržimo kot so in jih rešimo z odeint. Izberimo neke začetne pogoje za  $[A](0) = 1.0, [A^*](0) = 0.5, [B](0) = 0.1$  in  $[C](0) = 0.0$ .

Koncentracija v odvisnosti od časa za različne vrednosti  $r/qA(0)$

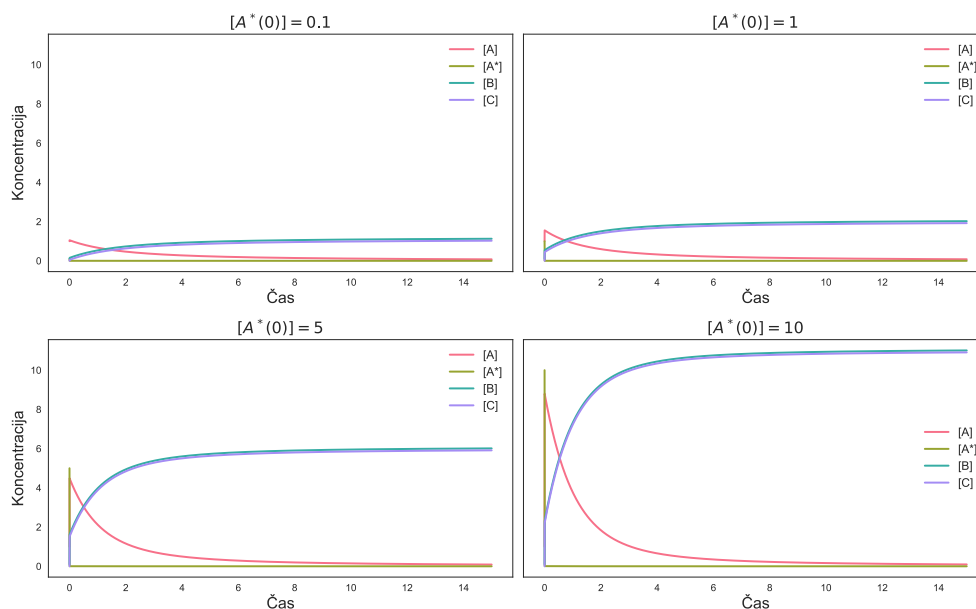


Slika 1: Eksaktna rešitev za različne parametre  $r/qA(0)$ .



Kaj pa odvisnost od količine reaktantov? Odvisnost od  $A(0)$  smo že pogledali, sedaj pa še  $[A^*](0)$ .

Koncentracija v odvisnosti od časa za različne vrednosti  $[A^*](0)$



Slika 2: Eksaktna rešitev za različne parametre  $A^*(0)$ .

## Prva naloga - neeksaktna rešitev

Očitno je  $[A^*]$  zelo kratkoživa, zato upraviči izbiro za aproksimacijo stacionarnega stanja. Iz enačbe  $\dot{[A^*]} = 0$  dobimo naslednje enačbe

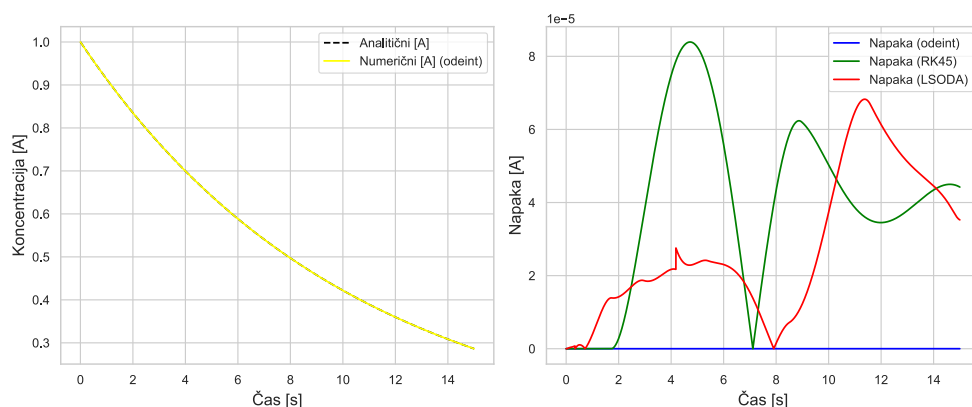
$$\frac{d[A]}{dt} = p[A]^2 \left( \frac{q[A]}{q[A] + r} - 1 \right), \quad \frac{d[B]}{dt} = \frac{rp[A]^2}{q[A] + r} \quad \text{in} \quad \frac{d[C]}{dt} = \frac{rp[A]^2}{q[A] + r}.$$

Postavimo začetne pogoje enake, samo za  $[A^*](0) = 0.0$  in izračunajmo v aproksimaciji na sliki 4. Kaj pa analitična rešitev? Zgornjo enačbo lahko izračunamo s pomočjo matematice ob začetnem pogoju  $[A](0) = 1.0$

$$A(t) = \frac{r}{q W \left( \frac{r}{q} \exp \left( \frac{r+prt}{q} \right) \right)},$$

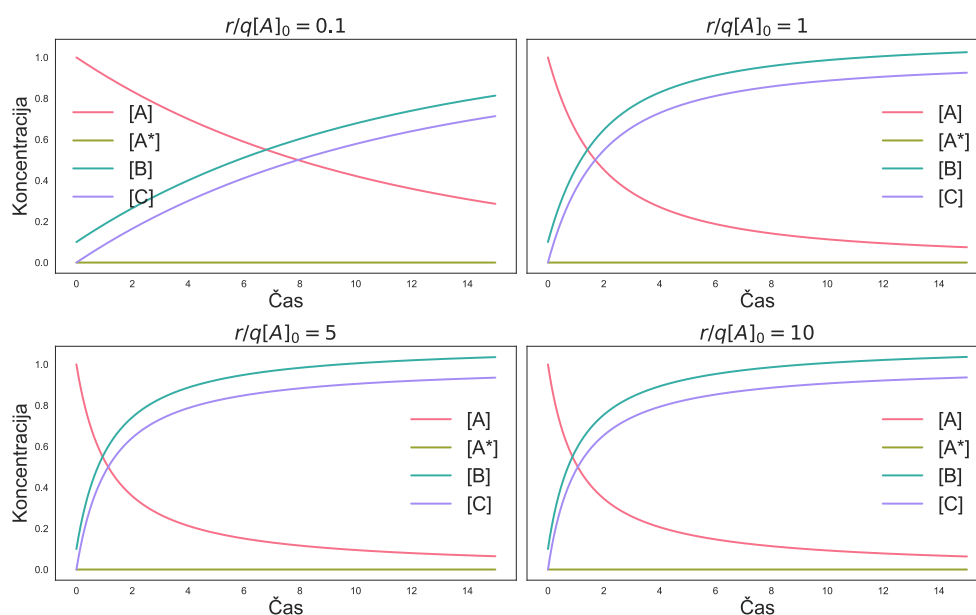
kjer je  $W$  Lambertova funkcija. Če narišemo primerjavo z neanalitično rešitvijo vidimo, da je naša rešitev precej dobra na sliki 10. Ta primerjava je definirana kot razlika med numerično in analitično rešitvijo!

Primerjava analitičnih in numeričnih rešitev [A]



Slika 3: Primerjava analitičnih in numeričnih rešitev in njihovih napak za različne integratorje.

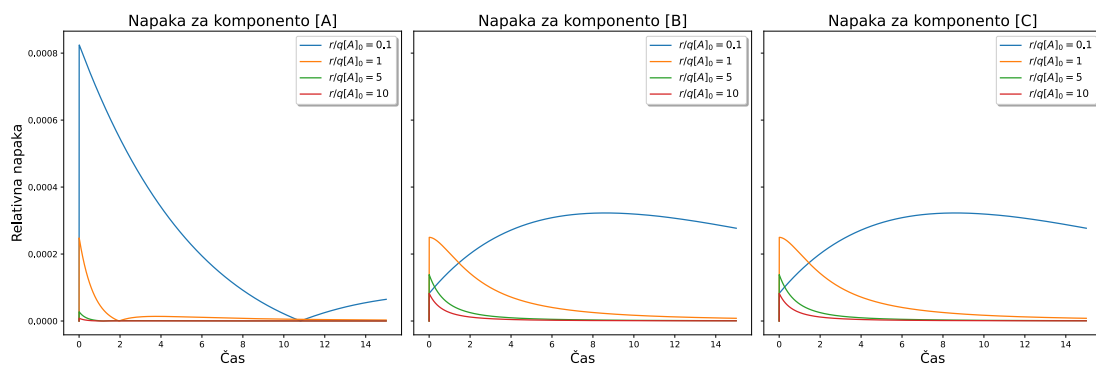
Koncentracija v odvisnosti od časa za različne vrednosti  $r/q[A]_0$



Slika 4: Približna rešitev za različne parametre  $r/qA(0)$ .

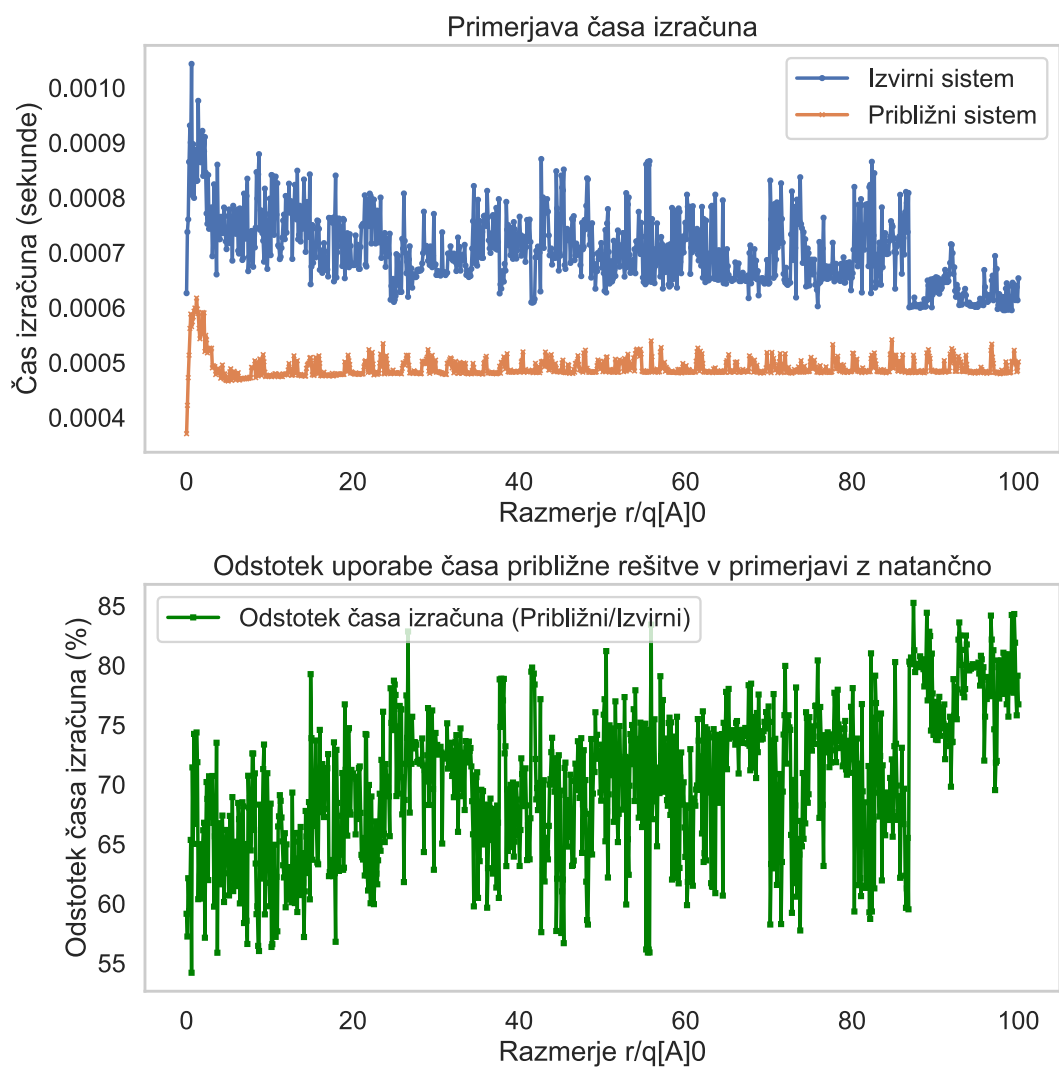
## Prva naloga - napaka in upravičenost aproksimacije

Vprašajmo se, kakšna je napaka! Tu sedaj ne primerjamo z analitično rešitvijo, ampak z eksaktno numerično rešitvijo - z našim celim sistemom diferencialnih enačb iz prvega dela te prve naloge! Še vedno pa rešujemo numerično!



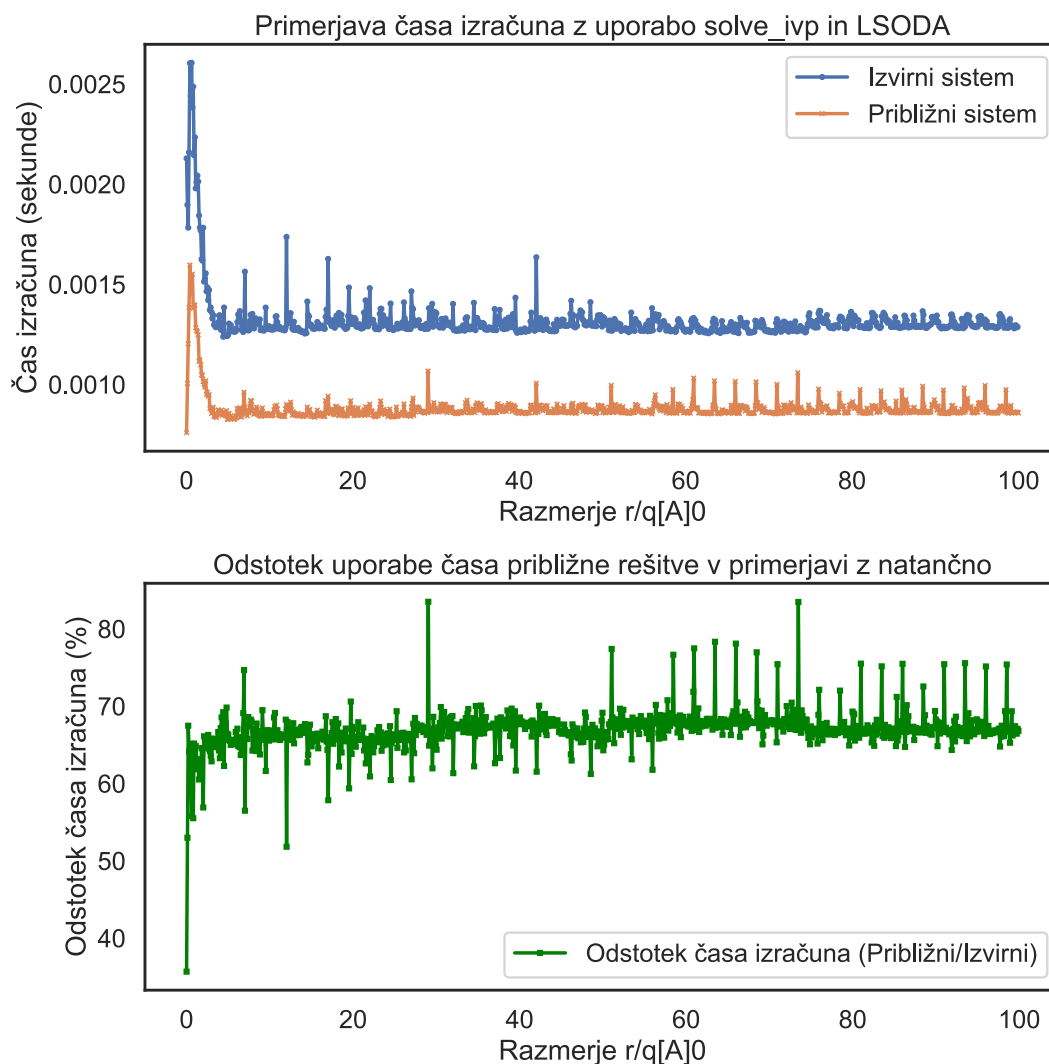
Slika 5: Napake! Vidimo, da se nižajo z večjim razmerjem!

Ali je vredno uporabiti našo aproksimacijo?



Slika 6: Razmerja izračunov.

Vidimo, da se kar splača! Kaj je razlog za to oscilacijo v izračunu izvirnega sistema? Morda če probamo drug integrator, ki prenese stiff enačbe, bo bolje - poskusimo integrator LSODA, ki lahko prežveči stiff enačbe oziroma jih zazna avtomatsko in se nato prilagodi. Sedaj dobimo boljši izračun in boljše razmerja - vidimo, da se približna metoda splača, saj je hitrejša za približno pol!



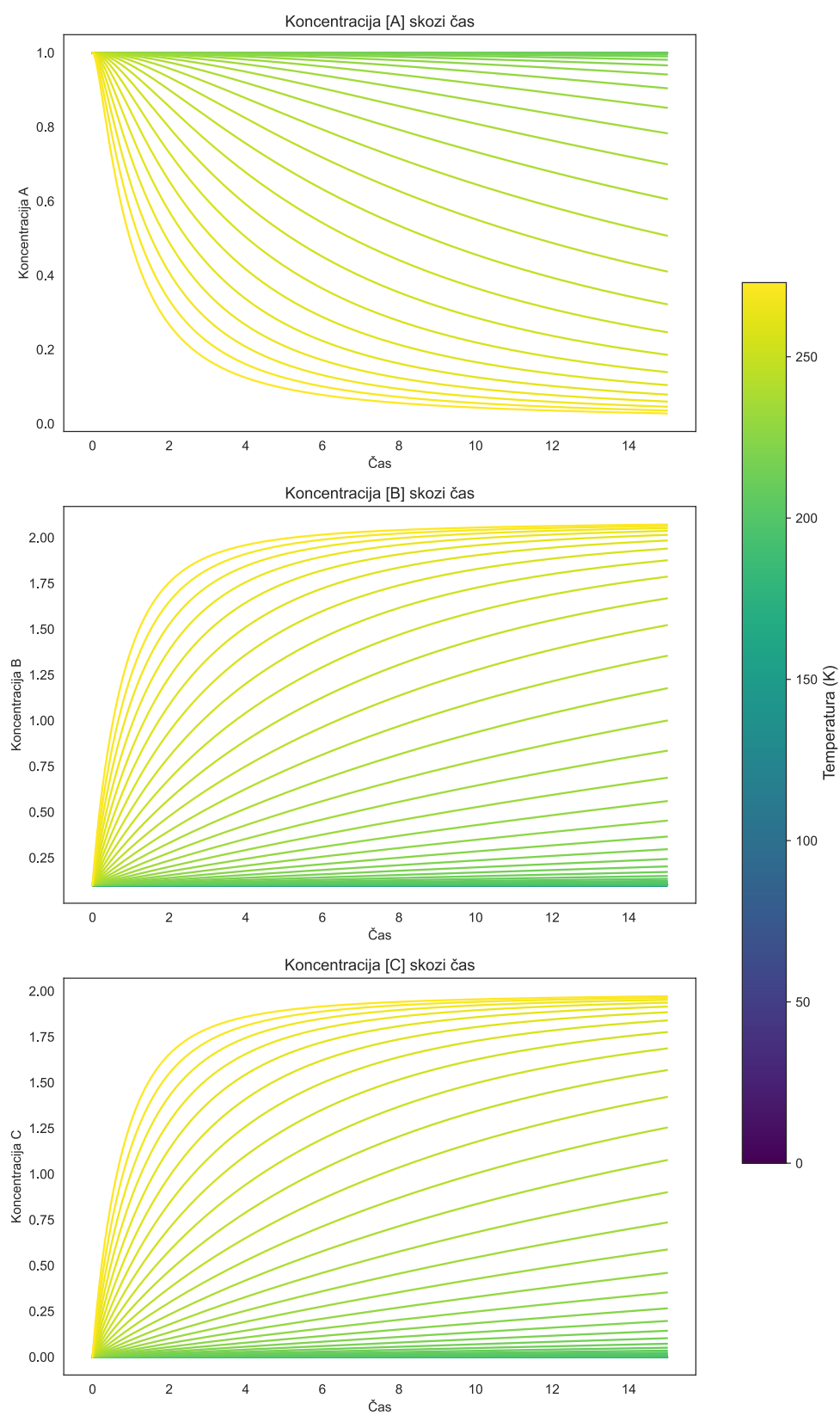
Slika 7: Razmerja izračunov, LSODA.

### Prva naloga - temperaturna odvisnost

S pomočjo temperature lahko tudi pohitimo oziroma upočasnimo reakcijo - uporabimo Arrheniusovo enačbo

$$r = r_0 e^{E/k_B T},$$

kjer je  $E$  neka aktivacijska energija oziroma konstanta. Predpostavimo, da imata  $q$  in  $r$  identično odvisnost!



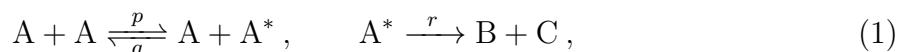
Slika 8: Temperaturna odvisnost!

## 5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Ana Štuhec, 28232022

### 1 Binarna reakcija

Binarna reakcija je oblike



kjer so  $p$ ,  $q$  in  $r$  hitrosti reakcij. Koncentracijo splošnega elementa  $X$  označimo z  $[X]$ . Za reakcije (1) je

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A] &= -p[A]^2 + q[A][A^*], \\ \frac{d}{dt}[A^*] &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*], \\ \frac{d}{dt}[B] &= \frac{d}{dt}[C] = r[A^*]. \end{aligned} \quad (2)$$

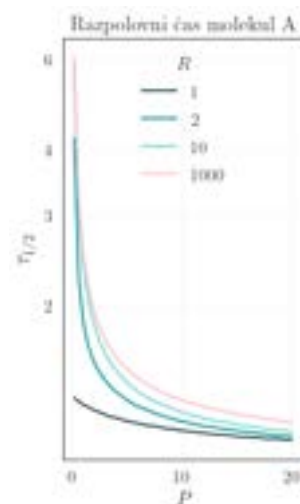
Poznamo začetno koncentracijo  $[A](0)$  ter razmerje  $q/p$ . Časovne poteke koncentracij bomo poiskali za različne  $r/q[A](0)$ . Najprej pa sistem (2) z uvedbo

$$\begin{aligned} \tau &= p[A](0)t, \quad x(\tau) = \frac{[X](\tau)}{[A](0)}, X \in \{A, A^*, B, C\}, \\ P &= \frac{r}{q[A](0)}, \quad R = \frac{q}{p} \end{aligned} \quad (3)$$

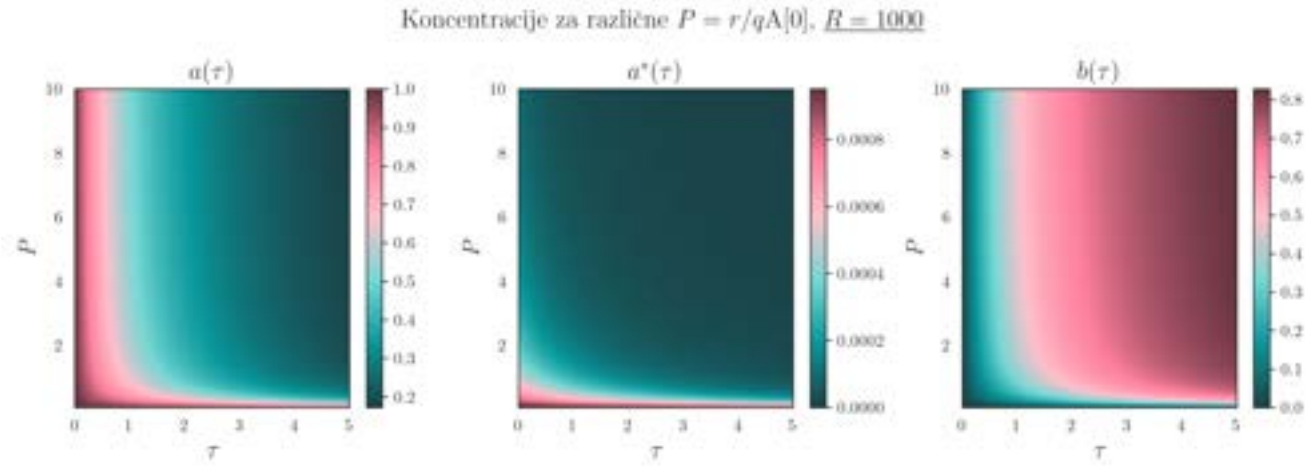
poenostavimo v

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -a^2 + Raa^*, \\ \dot{a}^* &= a^2 - Raa^* - P Ra^*, \\ \dot{b} &= \dot{c} = P Ra^*. \end{aligned} \quad (4)$$

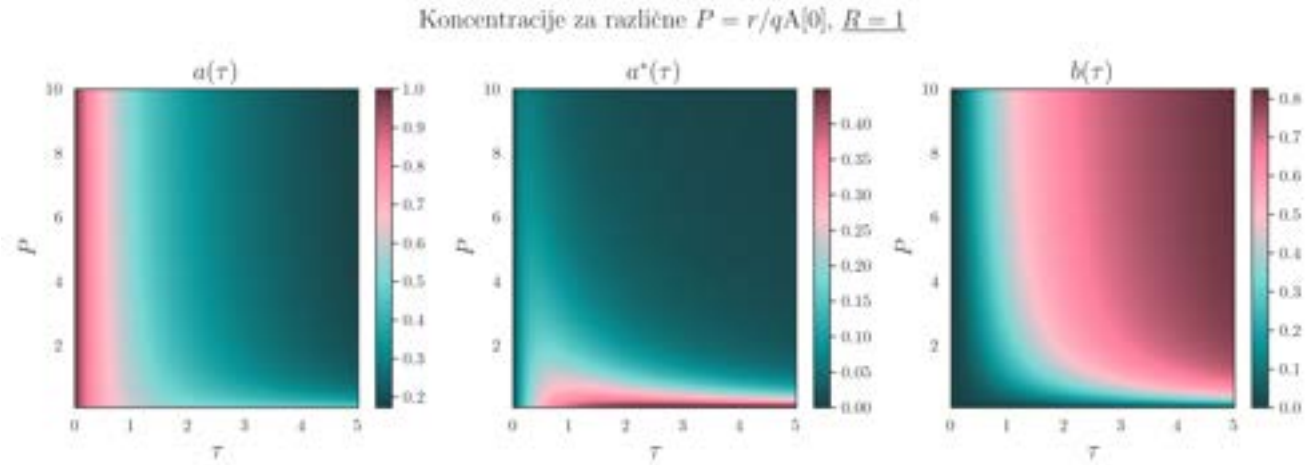
Ker je  $b = c$ , na grafih rišemo samo  $b$ ! Občutek za družino rešitev kot funkcijo  $P$  pri začetnem pogoju  $(a, a^*, b)(0) = (1, 0, 0)$  in  $R = q/p = 1000$  dobimo na sliki (2). Večji kot je  $P$ , hitreje poteče reakcija  $A^* \rightarrow B+C$ . Vidimo še, da je  $a^*$  nekaj redov manjši od  $a$  in  $b$ , tudi pri  $P \rightarrow 0$ . Za primerjavo so na sliki (3) enaki diagrami, toda za  $R = 1$ . Kvalitativno je potek  $b$  podoben kot za  $R = 1000$ , kar je prej bil  $a$ , pa se zdaj primerljivo deli med  $a$  in  $a^*$ . Ključna razlika je, da je pri  $R = 1$  delež  $a^*$  podobnega velikostnega reda kot  $a$ ,  $b$ . V poteku  $a(\tau)$  se odvisnost od  $R$  najbolj vidi pri majhnih  $P$ . To sem ponazorila še na sliki (1) ki kaže razpolovni čas molekul A kot funkcijo  $P$  in  $R$ . Pri  $P \sim 10$  skoraj ni razlike med  $R = 1$  in 1000.



Slika 1



**Slika 2:** Rešitve sistema (2) pri  $R = 1000$  in različnih  $P$ . Začetni pogoj je  $(a, a^*, b, c) = (1, 0, 0, 0)$ ;  $R = q/p$ ,  $P = r/q\Lambda[0]$ .



**Slika 3:** Enaki diagrami kot na sliki 2, vendar  $R = 1$ . Opazimo, da je zdaj  $a^*$  nekaj velikostnih redov večji.

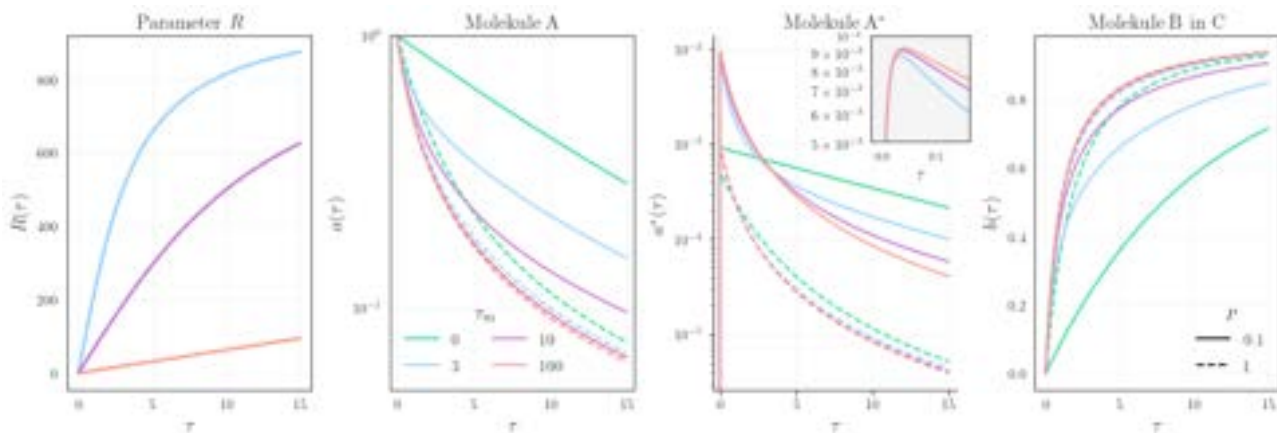
## 1.1 Časovno odvisna hitrost

Model predpostavlja, da je sistem molekul ves čas dobro premešan. Recimo pa, da temu ni tako – da sprožimo reakcijo  $A + A^* \rightarrow A + A$ , moramo mešati. To lahko opišemo z  $q(\tau) = 2q_0/\pi \arctan(\tau/\tau_m)$ , kar se prevede na

$$R(\tau) = \frac{2}{\pi} R_0 \arctan\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right), \quad P(\tau) = P_0 / \left(\frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)\right). \quad (5)$$

Ker v (2)  $P$  nastopa le v produktu  $PR$ , ni singularnosti ob  $\tau = 0$ . Krajši kot je čas  $\tau_m$ , prej se vzpostavi  $R \approx \text{konst.}$  Na sliki 4 so narisani poteki koncentracij za nekaj  $\tau_m$  in  $R_0 = 1000$  ter za primer z  $R = R_0$ , za  $P = 0.1$  in 1. Mnogo večji vpliv na rešitev ima uvedba  $R(\tau)$  v primeru  $P = 0.1$ . Po pričakovanju, večji kot je  $\tau_m$ , manjša sta  $a$  in  $a^*$  ter večji je  $b = c$ . Novo v primerjavi z  $R = \text{konst.}$  je, da se malo po  $\tau = 0$  v koncentraciji molekul  $A^*$  pojavi vrh, ki na daljši časovni skali izgleda kot nezveznost. V vstavljenem

grafu pa vidimo, da je rešitev zvezna. Maksimum se pojavi, ker je v začetku verjetnost za reakcijo  $A^* + A \rightarrow A + A$  enaka nič.

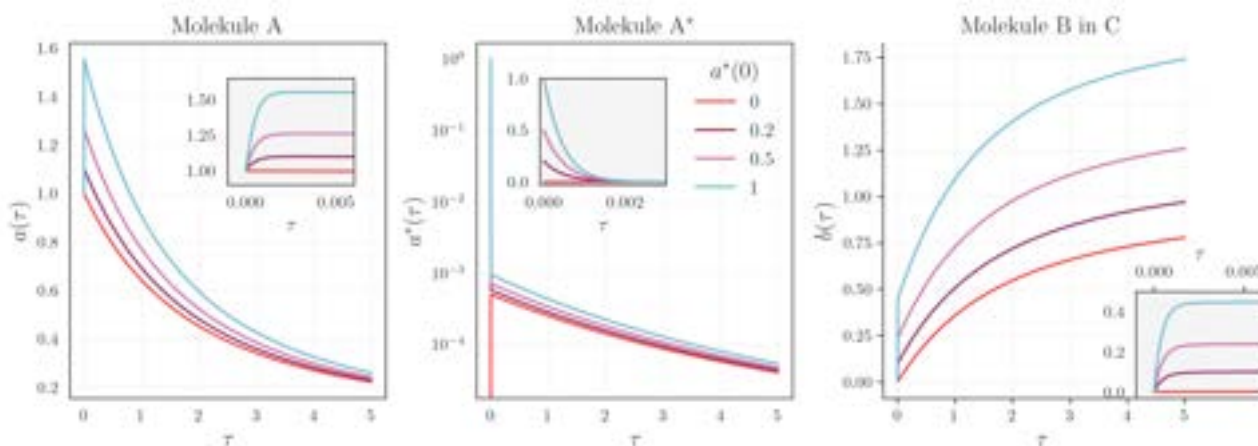


**Slika 4:** Poteki koncentracij, če je hitrost reakcije  $A + A^* \rightarrow A + A$  enaka  $q(\tau) = (2q_0/\pi) \arctan(\tau/\tau_m)$  – reakcijo sprožimo jo s karakterističnim časom mešanja  $\tau_m$ .

## 1.2 Neničelna začetna koncentracija molekul $A^*$

Do zdaj smo gledali primere, kjer v začetku obstajajo le molekule A. Če želimo čim prej sintetizirati produkta B in C, je morda smiselna neničelna koncentracija  $a^*(0)$ . Res, to je vidno na sliki 5 za primer  $R = 1000$  in  $P = 1$ . V limiti  $\tau \rightarrow \infty$  je

$$a(\infty) = a^*(\infty) = 0, \quad b(\infty) = c(\infty) = (a + a^*)(0).$$



**Slika 5:** Poteki koncentracij pri začetnem pogoju  $(a, a^*, b)(0) = (1, a^*(0), 0)$ .

Recimo, da ob času  $\tau_b$ , določenem z

$$b(\tau_b) = 0.9b(\infty),$$



lahko izjavimo, da je reakcija potekla. Slika [6] prikazuje, kako je čas za potek reakcije  $\tau_b$  odvisen od  $P$ ,  $R$  in od  $a^*(0)$ , pri  $a(0) = 1$  in  $b(0) = 0$ . Še enkrat nazorno vidimo, da se  $\tau_b$  manjša, ko večamo  $a^*(0)$ . Produkta B in C bosta nastala čim prej, tem manjši je  $R$  ( $q/p$ ) ter tem večja sta  $P$  ( $r/q$ ) in  $a^*(0)$ .

### 1.3 Stacionarni približek

Na slikah [2] in [3] smo ugotovili, da je  $a^* \ll a, b$  za vsak  $\tau$ , če je  $R$  velik, npr. enak 1000. V tem primeru lahko napravimo t. i. stacionarni približek (ang. steady-state approximation)  $\dot{a}^* = 0$ . Za majhne  $R$  na podlagi slike [3] pa pričakujemo, da približek ne bo dober. Izpeljimo sistem enačb v okviru stacionarnega približka, nato pa bomo raziskali, za katere  $P$  in  $R$  je smiseln.

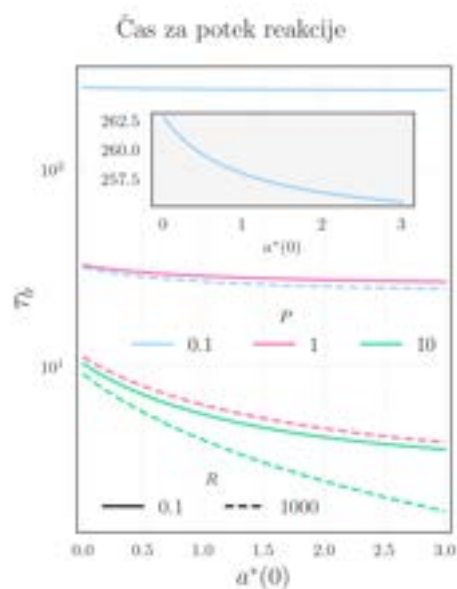
Iz enačbe  $\dot{a}^* = 0$  izrazimo

$$a^* = \frac{a^2}{R(a + P)}, \quad (6)$$

tako da ostane sistem za spremenljivki  $a$  in  $b$ :

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -a^2 + \frac{a^3}{a + P} = -\frac{Pa^2}{a + P}, \\ \dot{b} = \dot{c} &= \frac{Pa^2}{a + P} = -\dot{a}. \end{aligned} \quad (7)$$

Opazimo, da se je parameter  $R$  pokrajšal, nastopa le v  $a^*$ , enačba [6], kar izračunamo po tem, ko smo sistem že rešili. Takoj vidimo, da bo približek veljaven, če bo  $\dot{a}^* \approx 0$ , kar je res za velik  $R$ . Na sliki [7] lahko ovrednotimo stacionarni približek. Narisani so grafi za  $P = 0.1$  in različne  $R$ , eksaktne rešitve ter stacionarni približki. Vidimo, da je za  $R = 1000$  stacionarni približek zelo dober, saj je  $\dot{a}^* \approx 0$ . To pa ne velja za manjši  $R$ , zato je odstopanje približka od eksaktne rešitve znatno.



**Slika 6:** Čas za potek reakcije, določen z  $b(\tau_b) = 0.9b(\infty)$ .

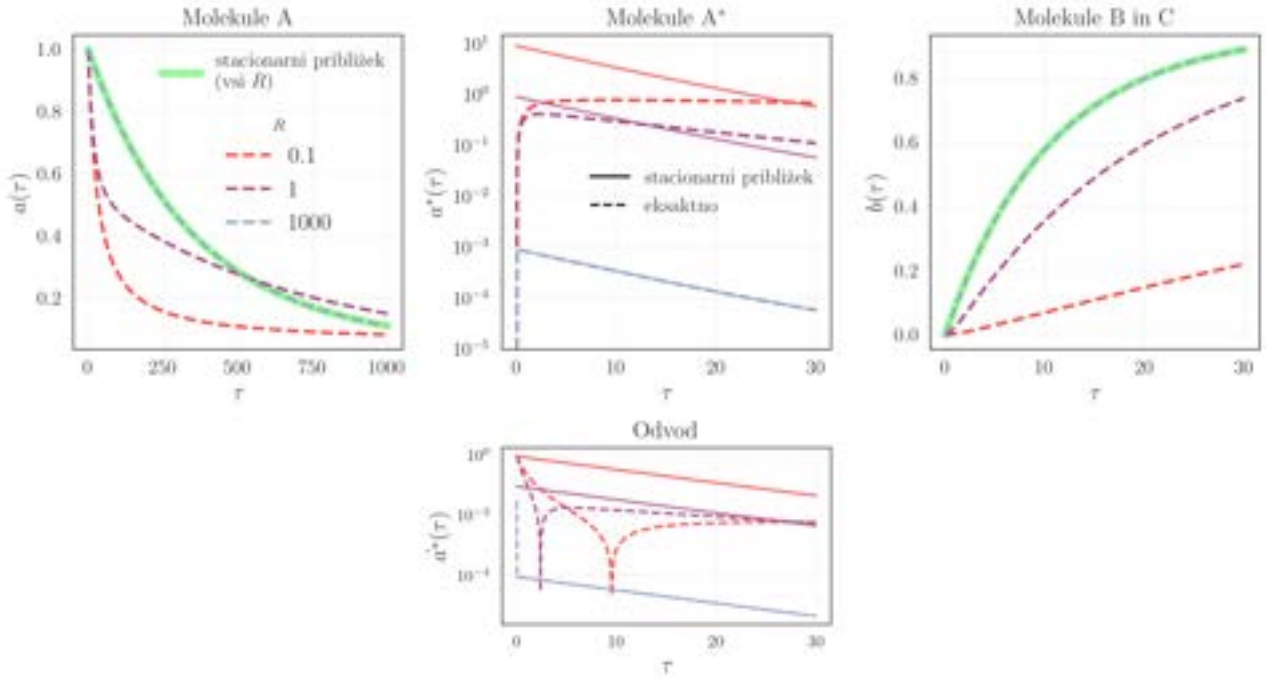
### 1.4 Analitična zveza in preizkus metod

Opazimo, da z integracijo [7] dobimo implicitno enačbo za  $a(\tau)$ :

$$\frac{1}{P} \ln \frac{a(\tau)}{a(0)} + \frac{1}{a(0)} - \frac{1}{a(\tau)} + \tau = 0 \xrightarrow{a(0)=1} F(\tau) \equiv \frac{1}{P} \ln[a(\tau)] - \frac{1}{a(\tau)} + \tau + 1 = 0. \quad (8)$$

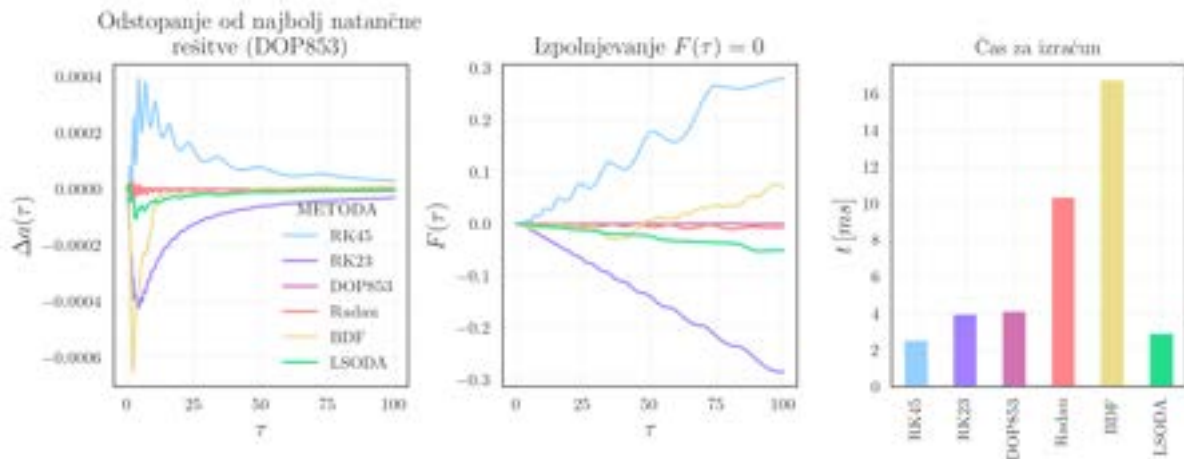
Rešitev  $a(\tau)$  bi lahko eksplicitno izluščili le za  $P \rightarrow \infty$ :  $a(\tau) = 1/(\tau + 1)$ .

Analitično zvezo [8] izkoristimo, da preverimo delovanje numeričnih integratorjev. (Ta hip nas ne zanima, ali je stacionarni približek dober, temveč samo metoda za računanje.)



**Slika 7:** Stacionarni približek in eksaktna rešitev za  $P = 0.1$  in  $R = 0.1, 1, 1000$ . Večji kot je  $R$ , bolj se približek ujema z rešitvijo eksaktnega sistema.

Numerično izračunamo  $a(\tau)$  za  $P = 1$ ,  $R = 1000$  in gledamo, kako dobro je izpolnjen (8) ob različnih časih. Primerjala sem različne metode v Scipyjevi rutini `solve_ivp`, to so RK45, RK23, DOP853, Radau, BDF in LSODA. Vsem sem predpisala le, naj rešitev izračunajo na  $\tau \in [0, 100]$  s korakom  $\Delta\tau = 0.1$ . Merila sem še čas za izračun preko 100 poskusov. Rezultati so na sliki 8 in so kar zanimivi.



**Slika 8:** Primerjava metod rutine `solve_ivp` glede na izpolnjevanje pogoja (8) in čas za izračun približka.

- Najbolje  $F(\tau) = 0$  izpolnjuje metoda DOP853 (eksplicitna metoda Runge-Kutta 8.

## Naloga 2:

- Odnosnost od  $\frac{H_2}{Br_2}$ .
- Odnosnost od parametrov
- Vpliv svetelne koncentracije  $H_2O_2$
- Hitrost patelne reakcije
- Eksperimentalne. skladovanje rezultatov
- Določitev eksperimentalne konstante

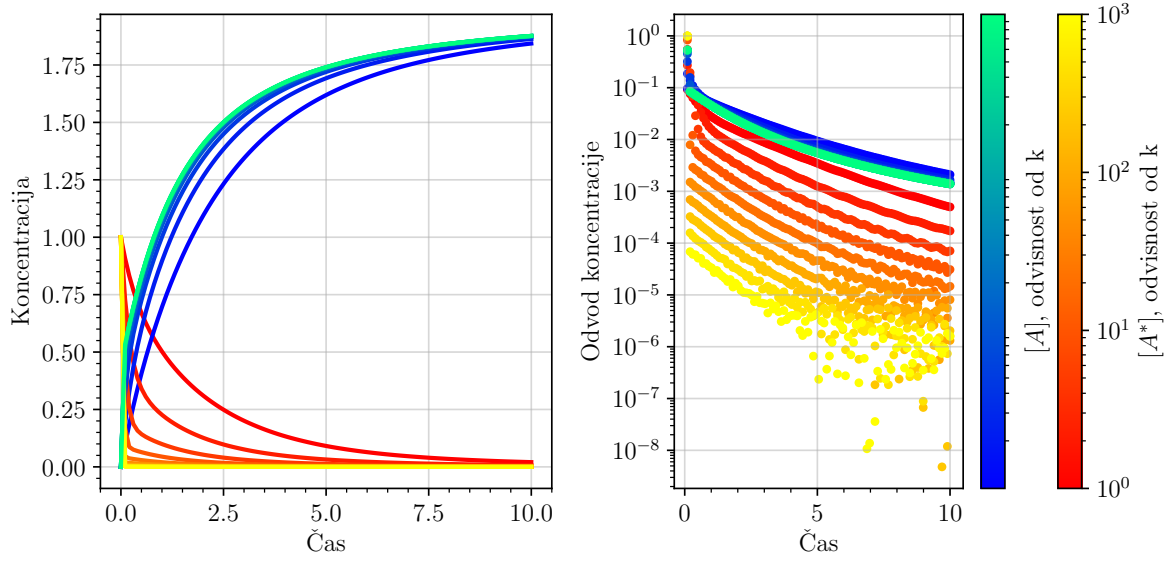
# MODELSKA ANALIZA I

## 5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

**Jaka Mele**

28232028

FMF  
Univerza v Ljubljani  
8.11.2023



Slika 2: Koncentraciji  $[A]$ ,  $[A^*]$  in njuna odvoda v odvisnosti od časa za različne vrednosti  $k = q/p$ . Začetni pogoj  $[A^*] = 1$ .

ki je neodvisen od parametra  $k$ . Slika 1 kaže primere poteka kemijske reakcije za nekaj vrednosti  $s$  pri  $k = 1000$ . Začetni pogoji so  $a(0) = 1$ , vse ostale koncentracije so na začetku enake 0. Na videz sta rešitvi enaki, lahko pa vseeno podrobneje pogledamo, kdaj lahko vzamemo stacionarni približek. Slika 2 prikazuje časovno odvisnost koncentracij  $[A]$ ,  $[A^*]$  pri začetnem pogoju  $[A^*](0) = 1$ , ki je različen od 0. Vidimo, da je odvod  $[A^*]$  nekaj velikostnih redov manjši od odvoda  $[A]$  povsod razen na začetku. Tam vrednost  $[A^*]$  hitro pade na 0. Iz tega lahko sklepamo, da lahko stacionarni približek uporabimo samo za  $[A^*](0) = 0$ . Slika 3 kaže kako se spremeni potek reakcije, če spremenimo začetni pogoj  $[A^*]$ .

### 3 Vodikov bromid

Obravnavamo model reakcije  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$ , ki vključuje stopnje,



ki jih lahko prepišemo v sistem diferencialnih enačb,

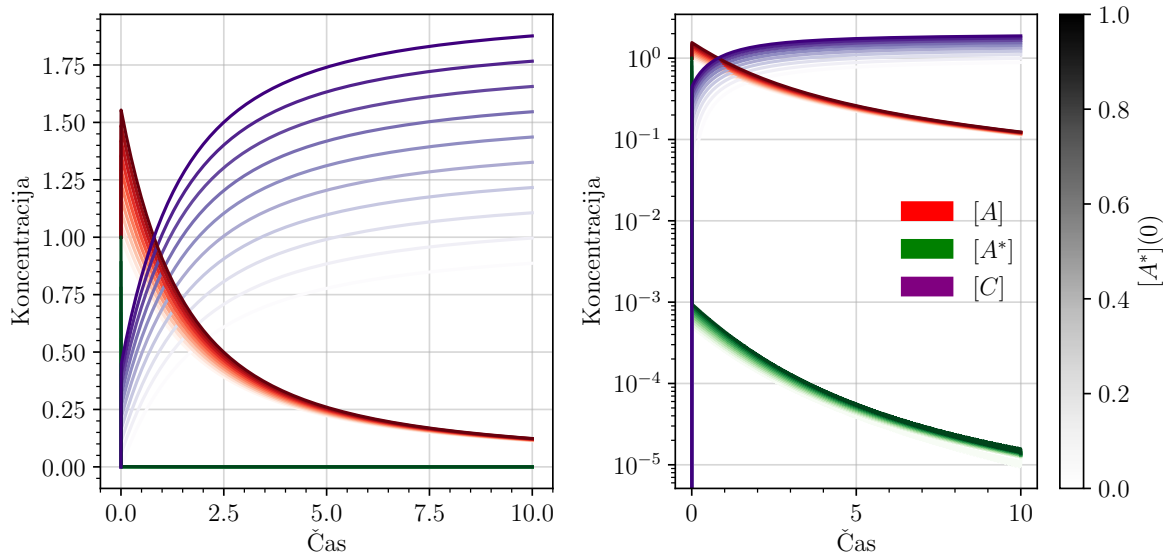
$$\dot{u} = sxy - ru z, \quad (3.4)$$

$$\dot{v} = qz^2 - pv - tyv, \quad (3.5)$$

$$\dot{x} = rzu - sxy + tyv, \quad (3.6)$$

$$\dot{y} = rzu - sxy - tyv, \quad (3.7)$$

$$\dot{z} = 2pv - rzu + tyv - 2qz^2 + sxy, \quad (3.8)$$



Slika 3: Potek reakcije v odvisnosti od začetnega pogoja  $[A^*](0)$ .

kjer smo uvedli oznake

$$u = \text{H}_2, \quad (3.9)$$

$$v = \text{Br}_2, \quad (3.10)$$

$$x = \text{HBr}, \quad (3.11)$$

$$y = \text{H}, \quad (3.12)$$

$$z = \text{Br}. \quad (3.13)$$

V aproksimaciji stacionarnega stanja dobimo enačbi

$$\dot{y} = rzu - sxy - tyv = 0, \quad (3.14)$$

$$\dot{z} = 2pv - 2qz^2 - rzu + sxy + tvy = 0. \quad (3.15)$$

Enačbi seštejemo in dobimo

$$z = \sqrt{\frac{p}{q}} \sqrt{v}. \quad (3.16)$$

To vstavimo v enačbo za  $\dot{x}$  in dobimo

$$\dot{x} = \frac{2rt/s}{t/s + x/v} \sqrt{\frac{p}{q}} u \sqrt{v}. \quad (3.17)$$

Če primerjamo z empirično enačbo,

$$\dot{x} = \frac{k}{m + x/v} u \sqrt{v}, \quad (3.18)$$

dobimo zvezi

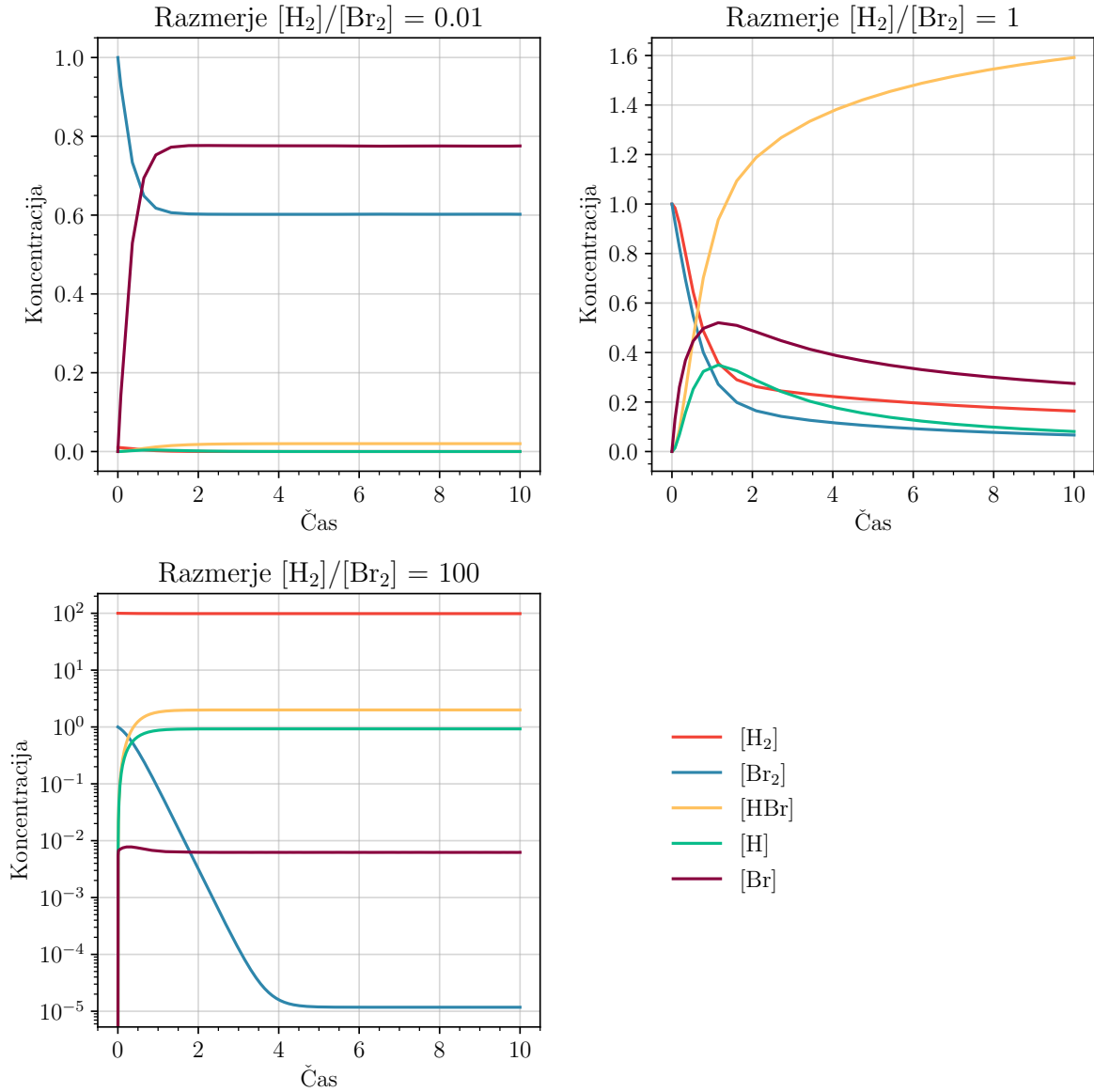
$$m = \frac{t}{s} \quad k = \frac{2rt}{s} \sqrt{\frac{p}{q}}. \quad (3.19)$$

Podobno dobimo še ostali hitrosti in dobimo nov sistem enačb v stacionarnem približku

$$\dot{u} = -\frac{k}{m + x/v}u\sqrt{v}, \quad (3.20)$$

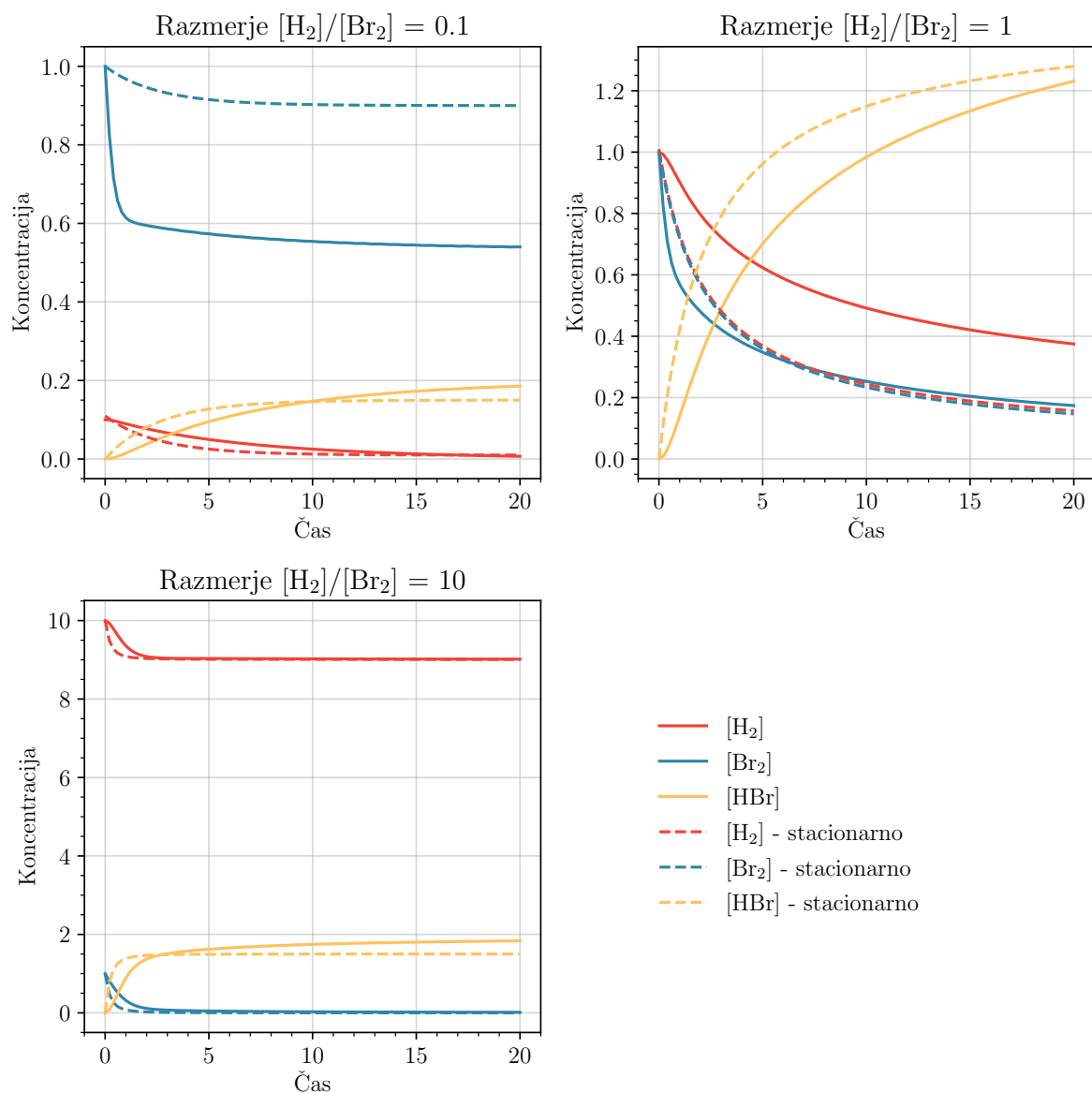
$$\dot{v} = -\frac{k}{m + x/v}u\sqrt{v}, \quad (3.21)$$

$$\dot{x} = \frac{k}{m + x/v}u\sqrt{v}. \quad (3.22)$$



Slika 4: Potek reakcije za različna začetna razmerja  $[H_2]/[Br_2]$  pri  $m = 2$ .

Slika 4 prikazuje potek reakcije za nekaj različnih vrednosti razmerja  $\frac{[H_2]}{[Br_2]}$  v začetnih pogojih.

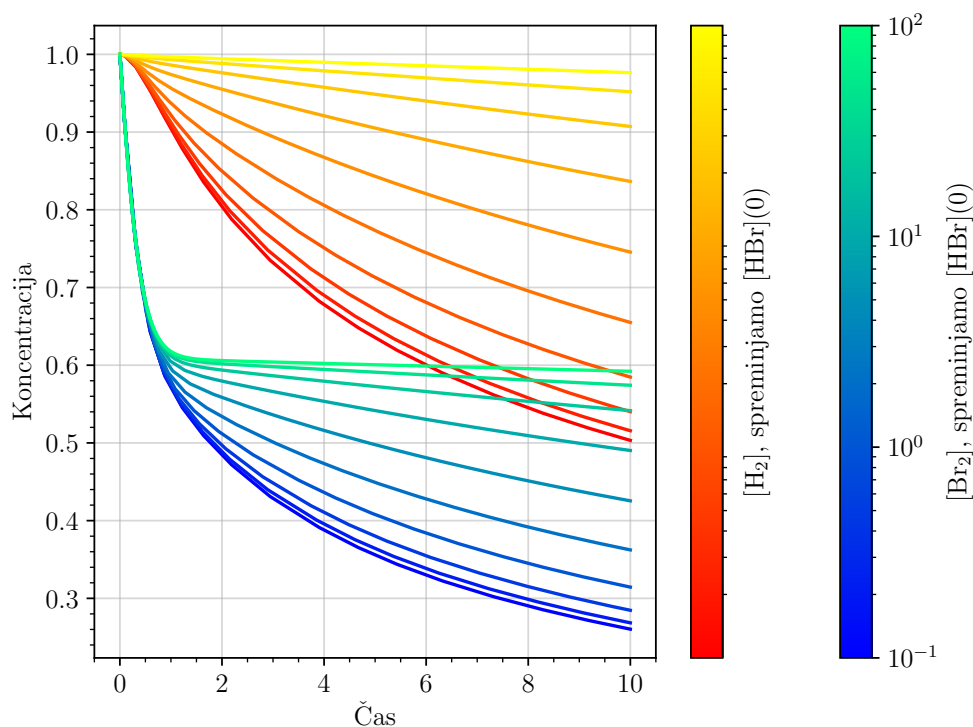


Slika 5: Primerjava stacionarnega približka pri različnih začetnih pogojih.

Slika 5 kaže primerjavo stacionarnega približka z eksaktno rešitvijo pri različnih začetnih razmerjih reaktantov. Vidimo, da približek ni več tako dober kot pri prvi nalogi. Pride do večjega odstopanja od eksaktnih vrednosti.

Poglejmo še, kaj se zgodi, če na začetku dodamo nekaj  $\text{HBr}$ .





Slika 6: Odvisnost poteka reakcije od začetne koncentracije HBr.

Slika 6 kaže odvisnost poteka reakcije od začetne koncentracije HBr. Če jo večamo, se porabljanje  $H_2$  upočasnjuje, na  $Br_2$  pa na začetku ne vplivamo. Razlog je to, da je prva reakcija,



neodvisna od koncentracije HBr. Zanima nas tudi, kako bi določili konstanti  $k$  in  $m$  v enačbi

$$\dot{x} = \frac{ku\sqrt{v}}{m + x/v}. \quad (3.24)$$

Enačbo lahko preoblikujemo,

$$m + \frac{x}{v} = k \frac{u\sqrt{v}}{\dot{x}}, \quad (3.25)$$

$$\frac{x}{v} = k \frac{u\sqrt{v}}{\dot{x}} - m, \quad (3.26)$$

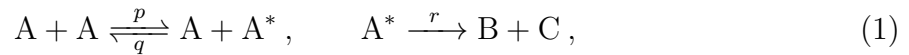
in ji prilagodimo premico.

## 5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Ana Štuhec, 28232022

### 1 Binarna reakcija

Binarna reakcija je oblike



kjer so  $p$ ,  $q$  in  $r$  hitrosti reakcij. Koncentracijo splošnega elementa  $X$  označimo z  $[X]$ . Za reakcije (1) je

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A] &= -p[A]^2 + q[A][A^*], \\ \frac{d}{dt}[A^*] &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*], \\ \frac{d}{dt}[B] &= \frac{d}{dt}[C] = r[A^*]. \end{aligned} \quad (2)$$

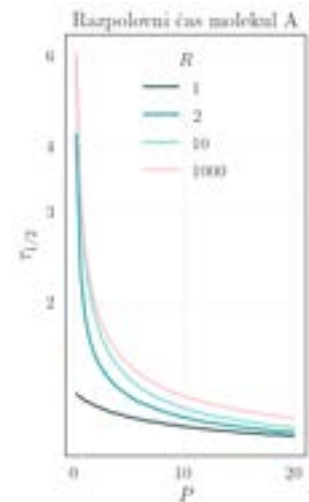
Poznamo začetno koncentracijo  $[A](0)$  ter razmerje  $q/p$ . Časovne poteke koncentracij bomo poiskali za različne  $r/q[A](0)$ . Najprej pa sistem (2) z uvedbo

$$\begin{aligned} \tau &= p[A](0)t, \quad x(\tau) = \frac{[X](\tau)}{[A](0)}, X \in \{A, A^*, B, C\}, \\ P &= \frac{r}{q[A](0)}, \quad R = \frac{q}{p} \end{aligned} \quad (3)$$

poenostavimo v

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -a^2 + Raa^*, \\ \dot{a}^* &= a^2 - Raa^* - P Ra^*, \\ \dot{b} &= \dot{c} = P Ra^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Ker je  $b = c$ , na grafih rišemo samo  $b$ ! Občutek za družino rešitev kot funkcijo  $P$  pri začetnem pogoju  $(a, a^*, b)(0) = (1, 0, 0)$  in  $R = q/p = 1000$  dobimo na sliki 2. Večji kot je  $P$ , hitreje poteče reakcija  $A^* \rightarrow B+C$ . Vidimo še, da je  $a^*$  nekaj redov manjši od  $a$  in  $b$ , tudi pri  $P \rightarrow 0$ . Za primerjavo so na sliki 3 enaki diagrami, toda za  $R = 1$ . Kvalitativno je potek  $b$  podoben kot za  $R = 1000$ , kar je prej bil  $a$ , pa se zdaj primerljivo deli med  $a$  in  $a^*$ . Ključna razlika je, da je pri  $R = 1$  delež  $a^*$  podobnega velikostnega reda kot  $a$ ,  $b$ . V poteku  $a(\tau)$  se odvisnost od  $R$  najbolj vidi pri majhnih  $P$ . To sem ponazorila še na sliki 1 ki kaže razpolovni čas molekul A kot funkcijo  $P$  in  $R$ . Pri  $P \sim 10$  skoraj ni razlike med  $R = 1$  in 1000.



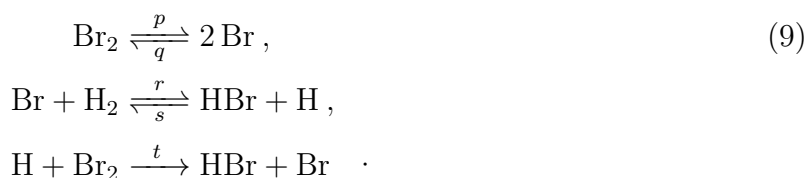
Slika 1

reda), primerljiv je Radau, ki pa ima približno dvakrat daljši čas računanja.

- Za metode RK45, RK23, BDF in LSODA se izpolnjevanje pogoja slabša, ko čas narašča.
- Privzeta metoda rutine `solve_ivp` je RK45. Vidimo, da je sicer najhitrejša, vendar skupaj z RK23 najslabše izpolnjuje  $F(\tau) = 0$ .
- Približke  $a(\tau)$  sem primerjala s približkom, izračunanim z metodo DOP853. Vidimo, da je  $|\Delta a| = |a - a_{\text{DOP853}}| < 10^{-3}$  za vse metode, s časom pa gre proti nič – obnašanje je nasprotno kot pri  $F(\tau)$ .

## 2 Spajanje vodika in broma

Reakcija  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$  poteka preko stopenj



Za koncentracije uvedemo oznake

$$x = [\text{HBr}] , \quad y = [\text{H}] , \quad z = [\text{Br}] , \quad u = [\text{H}_2] , \quad v = [\text{Br}_2] . \quad (10)$$

in zapišemo enačbe za reakcije (9)

$$\begin{aligned} \dot{x} &= tvy + ruz - sxy , \\ \dot{y} &= ruz - sxy - tvy , \\ \dot{z} &= 2pv - 2qz^2 - ruz + sxy + tvy , \\ \dot{u} &= sxy - ruz , \\ \dot{v} &= qz^2 - pv - tvy . \end{aligned} \quad (11)$$

V približku stacionarnega stanja je  $\dot{y} = \dot{z} = 0$  in lahko izrazimo

$$z = \sqrt{\frac{p}{q}}v , \quad y = r\sqrt{\frac{p}{q}}\frac{u\sqrt{v}}{tv + sx} \quad (12)$$

ter vstavimo v (11), da dobimo sistem treh enačb

$$\begin{aligned} \dot{x} &= 2\alpha \frac{t}{s} \frac{u\sqrt{v}}{\frac{t}{s} + \frac{x}{v}} , \\ \dot{u} = \dot{v} &= -\frac{1}{2}\dot{x} , \quad \alpha = r\sqrt{\frac{p}{q}} . \end{aligned} \quad (13)$$

Dinamika koncentracij je torej odvisna le od dveh parametrov. Prav tako ima dva parametra empirična formula

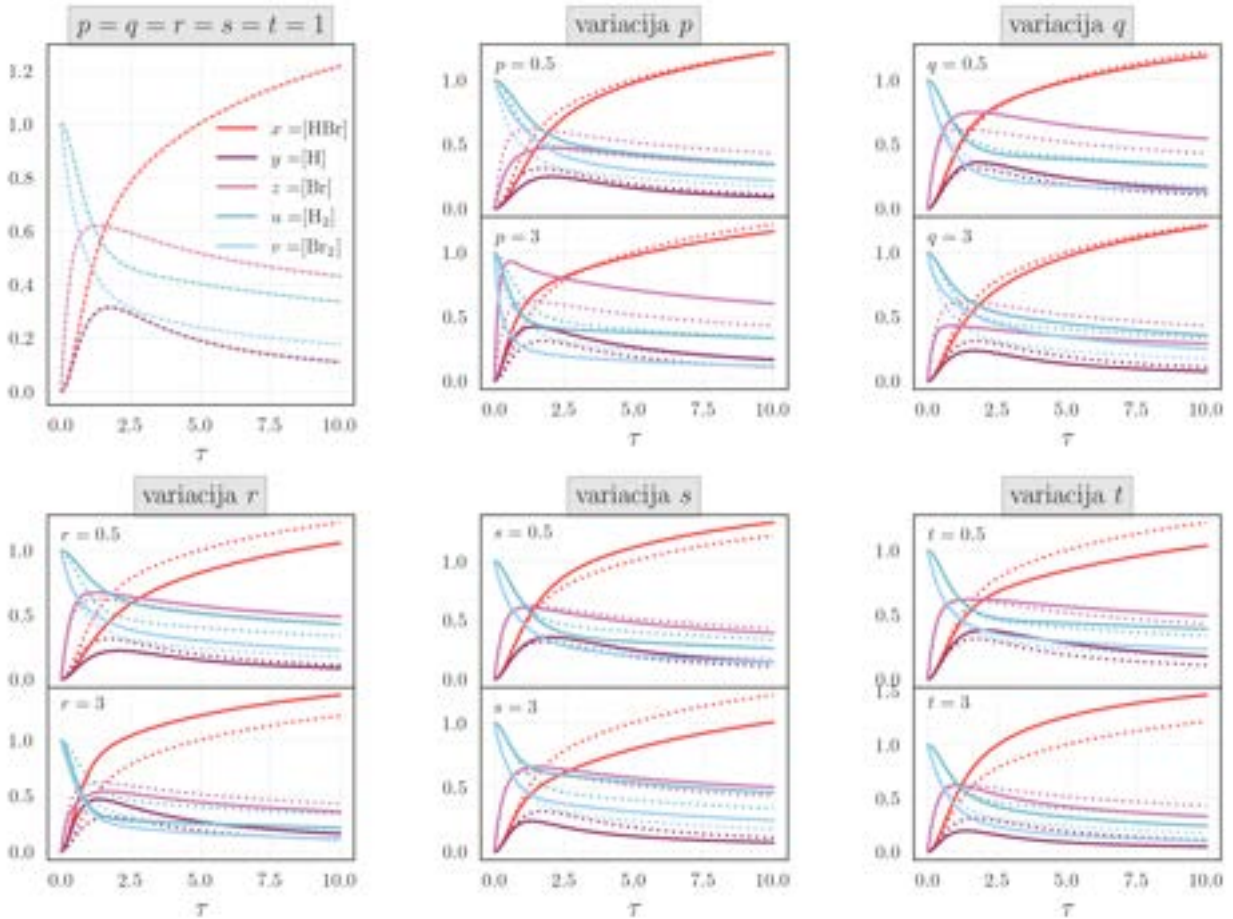
$$\dot{x}_{ex} = \frac{ku\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}} . \quad (14)$$

S primerjavo (13) in (14) ugotovimo

$$m = \frac{t}{s}, \quad k = 2\alpha m = 2\frac{rt}{s}\sqrt{\frac{p}{q}}. \quad (15)$$

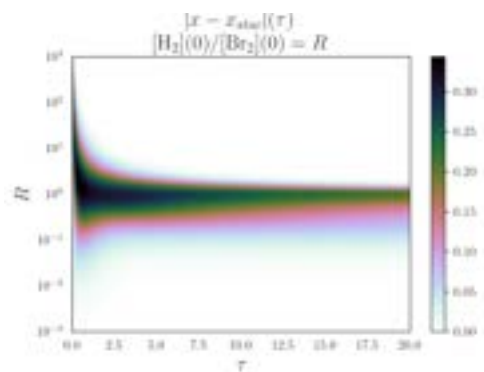
## 2.1 Eksaktne rešitve in stacionarni približek

Eksaktne rešitve sistema (11) težko raziščemo v odvisnosti od kombinacije vseh petih parametrov  $p, q, r, s, t$ . Nekaj občutka za njihov pomen lahko dobimo, če primerjamo rešitev z  $(p, q, r, s, t) = (1, 1, 1, 1, 1)$  z rešitvijo, kjer spremenimo samo vrednost enega od parametrov. Grafi so za  $(x, y, z, u, v)(0) = (0, 0, 0, 1, 1)$  prikazani na sliki 9. Ker črka  $t$  pripada parametru, čas označimo s  $\tau$ .

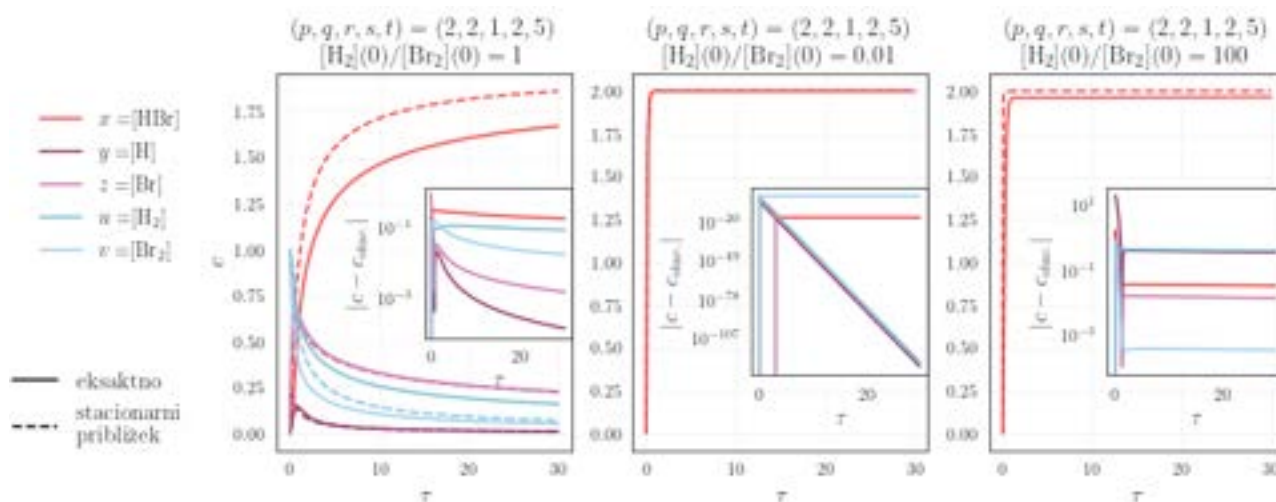


**Slika 9:** Poteki reakcij za  $(x, y, z, u, v)(0) = (0, 0, 0, 1, 1)$  in parametre  $(p, q, r, s, t) = 1$  ter poteki, ko po enega od parametrov spremenimo na 0.5 oz. 3.

Na sliki [11](#) za  $k = 2.5$  opazujemo, kako se obnese stacionarni približek za  $(u/v)(0) = 0.01, 1, 100$ . Za razmerji 0.01 in 100 sem narisala samo potek koncentracije HBr ( $x$ ), za vse tri primere pa so narisane tudi napake  $|c - c_{stac.}|$ ,  $c \in \{x, y, z, u, v\}$ . Na podlagi grafov lahko sklepamo, da je približek za  $x$  slabši, če sta začetni koncentraciji  $H_2$  in  $Br_2$  primerljivi. Da bi raziskala to hipotezo, sem za različne začetne pogoje  $[H_2](0) = 1$ ,  $[Br_2](0) = R \in (10^{-3}, 10^3)$  izračunala  $|x - x_{stac.}|(\tau)$ . Izbrala sem iste parametre kot na sliki [11](#). Kot vidimo na sliki [10](#), hipotezo lahko potrdimo: maksimalna napaka, ki jo naredimo s stacionarnim približkom, se zgodi pri  $R = 1$ .



**Slika 10:** Napaka stacionarnega približka.



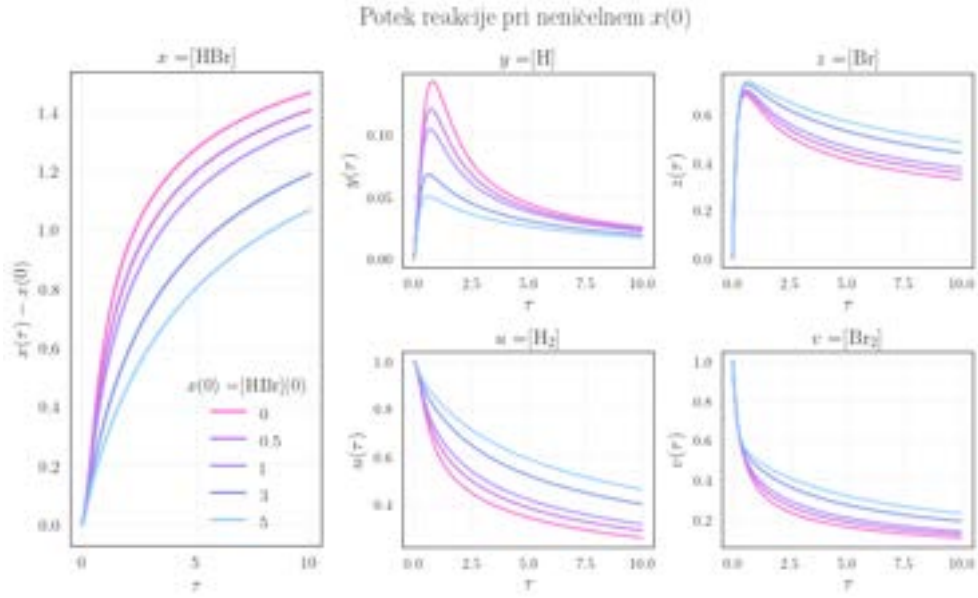
**Slika 11:** Eksaktna rešitev in rešitev s stacionarnim približkom za različne začetne pogoje in  $m = t/s = 2.5$ .

## 2.2 Neničelna začetna koncentracija HBr

Preučimo zdaj potek reakcije, če je poleg  $[H_2](0)$  in  $[Br_2](0)$  neničeln tudi  $[HBr](0) \equiv x_0$ . Zopet naj bodo parametri  $(p, q, r, s, t) = (2, 2, 1, 2, 5)$ , torej  $m = 2.5$ . Omejimo pa se na  $(x, y, z, u, v)(0) = (x_0, 0, 0, 1, 1)$ . Na sliki [12](#) vidimo, da dodatek produkta HBr vsaj pri teh parametrih *zavira* reakcijo, saj nastaja več Br,  $Br_2$  in  $H_2$ .

## 2.3 Empirična določitev $k$ in $m$

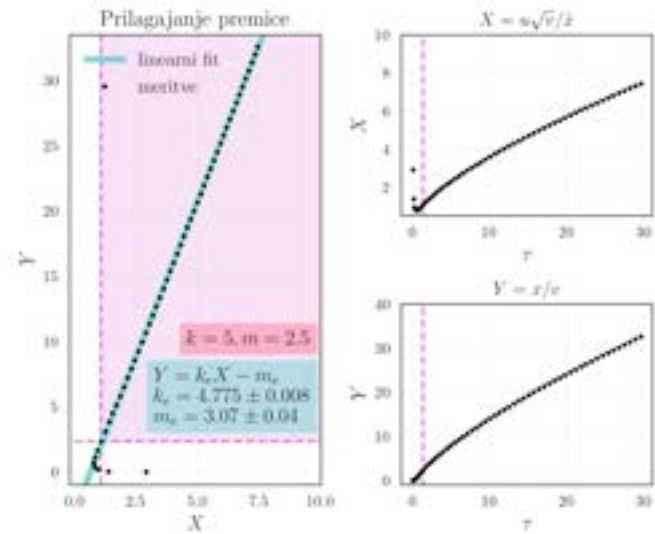
Empirična formula ([14](#)) je izpeljana iz stacionarnega približka, ki ima, kot smo videli, omejeno območje veljavnosti. Kljub temu je formula koristna, saj ponuja preprost način, kako eksperimentalno izmeriti parametra  $k$  in  $m$ . V poskusu lahko merimo koncentracije  $H_2$ ,  $Br_2$  in HBr ( $u, v$  in  $x$ ) kot funkcije časa. Empirično formulo prepisemo v enačbo premice



**Slika 12:** Potek reakcije pri začetnem pogoju  $(x, y, z, u, v)(0) = (x_0, 0, 0, 1, 1)$  in parametrih  $(p, r, q, s, t) = (2, 2, 1, 2, 5)$ .

$$\frac{x}{v} = k \frac{u\sqrt{v}}{\dot{x}} - m. \quad (16)$$

Meritve simuliramo tako, da eksaktnim rešitvam dodamo šum. Preverimo, ali lahko s prilagajanjem premice, kot narekuje (16), uspešno izluščimo parametra  $k$  in  $m$ ! Najprej sem preizkusila za  $(x, y, z, u, v)(0) = (0, 0, 0, 1, 1)$  ter parametre kot prej, za katere je  $k = 5$  in  $m = 2.5$ . Označila sem  $X = u\sqrt{v}/\dot{x}$  in  $Y = x/v$ . Na sliki 13 vidimo, da  $X$  v začetnih trenutkih pada. Te točke zato izključimo. Eksperimentalni  $k_e$  ( $m_e$ ) se od  $k$  ( $m$ ) razlikuje za 4.5 % (23 %). Ker smo uporabili stacionarni približek, je tudi rezultat približen.



**Slika 13:** Prilagajanje premice za empirično določanje  $k$  in  $m$

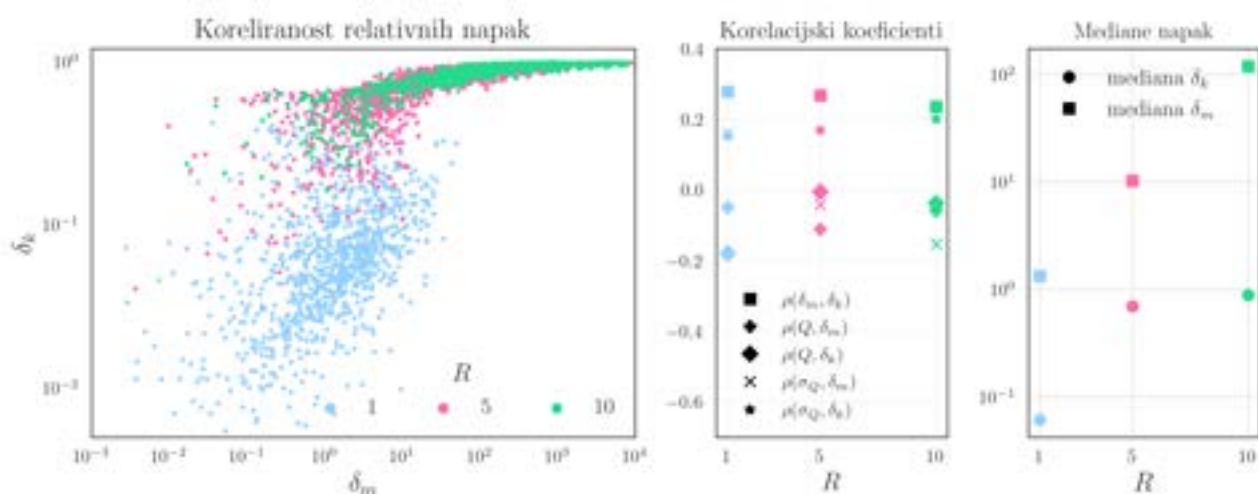
Kakšni pa sta relativni napaki za drugačne parametre? Kaj pa pri začetnih pogojih, kjer koncentraciji  $H_2$  in  $Br_2$  nista enaki? Označimo

$$\delta_k = \frac{|k - k_e|}{k}, \quad \delta_m = \frac{|m - m_e|}{m}, \quad \frac{[H_2](0)}{[Br_2](0)} = \frac{u(0)}{v(0)} = R, \quad \mathbf{Q} = (p, q, r, s, t). \quad (17)$$

Vprašanja, ki sem ju zastavila, sem raziskala za  $[H_2](0) = 1$ ,  $[Br_2](0) = 1/R$  za  $R = 1, 5, 10$ . Za vsak začetni pogoj sem naključno izbrala po 1000 kombinacij parametrov iz enakomerne

porazdelitve med 0.1 in 5. Naredila sem statistiko teh 1000 meritev, kjer so me zanimali porazdelitev  $\delta_k$  in  $\delta_m$ , koreliranost  $\delta_k$  in  $\delta_m$  ter koreliranost  $|\mathbf{Q}|$  in  $\delta_k$  oz.  $\delta_m$ . Da bi izločila očitno slaba prilagajanja premice zaradi česar koli že, sem upoštevala le tiste ‘meritve’ z variancama  $k_e$  in  $k_m$ , manjšima od 0.1.

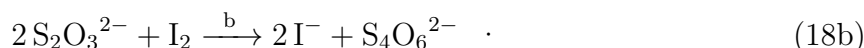
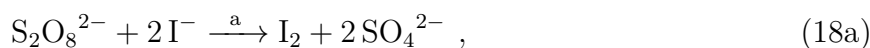
Rezultati ‘meritev’ so predstavljeni na sliki 14. Kako natančno lahko določimo  $k$  in  $m$ , se slabša, ko večamo razmerje začetnih koncentracij  $R$ . Vidimo, da so relativne napake koeficienta  $k$  za nekaj redov manjše kakor napake koeficienta  $m$ . S slike vidimo še, da so napake ter velikost parametrov in njihov raztros (koliko so si neenaki) le rahlo korelirani.



**Slika 14:** Relativne napake parametrov  $k$  in  $m$  pri prilagajanju premice v skladu s stacionarnim približkom ter njihova koreliranost s parametrom  $\mathbf{Q} = (p, q, r, s, t)$ .  $R$  je razmerje začetnih koncentracij  $\text{H}_2$  in  $\text{Br}_2$ .

### 3 Kemijske ure

Kemijske ure so reakcije, ki potečejo s predvidljivim in navadno ostrim časovnim zamikom. Primer je jodova ura, ki temelji na ravnotežju reakcij



Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve ( $b \gg a$ ), mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Označimo

$$\begin{aligned} x &= [\text{I}^-], & y &= [\text{I}_2], & z &= [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \\ u &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}], & v &= [\text{SO}_4^{2-}], & w &= [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]. \end{aligned} \quad (19)$$



# MODELI KEMIJSKIH REAKCIJ

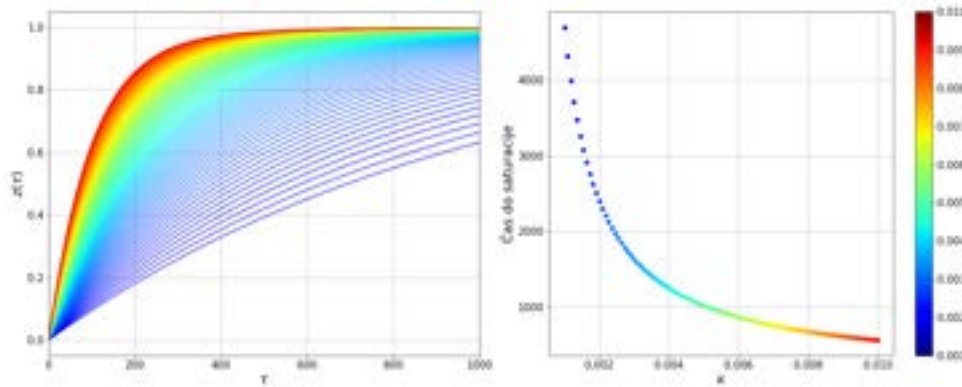
5. domača naloga pri Modelski analizi 1

**Avtor: Urh Trinko**

Vpisna številka: 28232013

Ljubljana, 7. november 2023





Slika 3: Časovni potek koncentracije končnih produktov (levo) ter čas saturacije (desno) za različne vrednosti parametra  $\kappa$ . Barvna lestvica predstavlja vrednost  $\kappa$ .

S slike je razvidno, da se za večji parameter  $\kappa$  čas do saturacije končnih produktov manjša. Z levega grafa je razvidno, da odvisnost ni linearna, saj mora tudi za velike vrednosti  $\kappa$  v nekem končnem času poteči pretvorba iz atomov  $A$  v končne produkte.

## 2 Spajanje H in Br

Sedaj pa obravnavajmo proces, ki je sestavljen iz treh reakcij, to je tvorba HBr.



V procesu nastopa pet različnih delcev, zato lahko časovno spreminjanje njihovih koncentracij opišemo s sistemom petih navadnih diferencialnih enačb. V računih sem vse koncentracije normiral glede na količino  $\text{Br}_2$  na začetku. Za koncentracije  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}$  in  $\text{Br}$  pa sem uporabil oznake  $v$ ,  $u$ ,  $x$ ,  $y$  in  $z$ .

$$\begin{aligned} \dot{v} &= -pv - nyv + qz^2 \\ \dot{u} &= -rzu + sxy \\ \dot{x} &= -sxy + rzu + nyv \\ \dot{y} &= -sxy - nyv + rzu \\ \dot{z} &= -2qz^2 - rzu + 2pv + sxy + nyv \end{aligned} \quad (9)$$

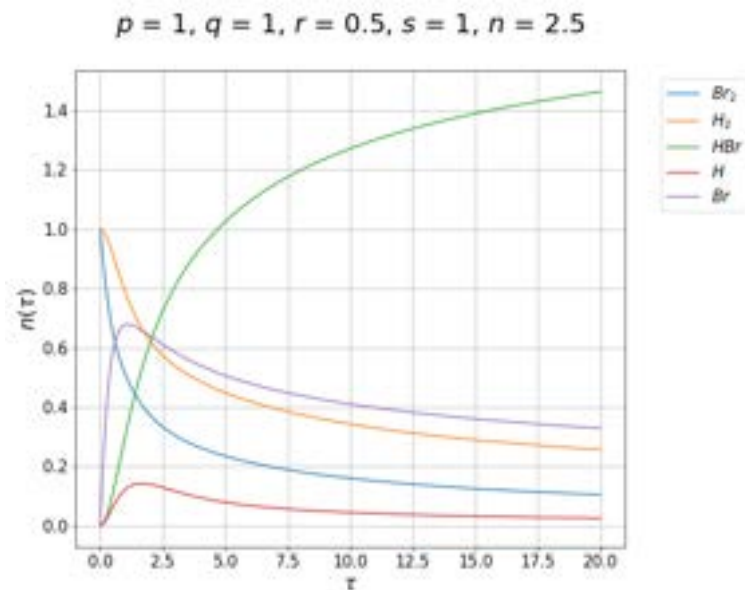
Sistem je zapleten, saj vsebuje pet enačb in pravtako pet prostih parametrov, ki določajo hitrosti posameznih reakcij in so v enačbi odebeljeni. Na sliki 4 je prikazan časovni potek za določeno izbiro parametrov, ko je na začetku neničelna le koncentracija  $\text{Br}_2$  in  $\text{H}_2$  in sta ti dve koncentraciji na začetku enaki.

### 2.1 Aproksimacija stacionarnega stanja

Če se zgledujemo po binarni reakciji iz poglavja 1, bi lahko količino prostih parametrov zmanjšali tako, da bi prevzeli, da se koncentracija atomarnega vodika ter broma s časom ne spreminja. To sicer ni tako dober približek kot je bil pri binarni reakciji, kar lahko vidimo s slike 4. Vsekakor nam približek omogoči, da zadnji dve enačbi sistema 9 izenačimo z nič ter iz nju izrazimo  $y$  in  $z$ .

$$y = \frac{ru}{sx + nv} \sqrt{\frac{p}{q}v} \quad (10)$$

$$z = \sqrt{\frac{p}{q}v} \quad (11)$$



Slika 4: Časovni potek spreminjanja koncentracij pri procesu [8] za določene hitrosti reakcij.

Ti dve vrednosti lahko vstavimo nazaj v preostale tri enačbe sistema. Z nekaj preurejanja ter združevanja parametrov dobimo enačbe, ki so enake empiričnemu izrazu podanemu v navodilih.

$$\begin{aligned}\dot{v} &= -\frac{1}{2} \frac{ku\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}} \\ \dot{u} &= -\frac{1}{2} \frac{ku\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}} \\ \dot{x} &= +\frac{ku\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}}\end{aligned}\tag{12}$$

Povezava empiričnih faktorjev  $k$  in  $m$  se ponuja preko izpeljave. Pet prostih parametrov, ki so nastopali v eksaktnem računu se z aproksimacijo stacionarnega stanja poenostavi na ta dva parametra.

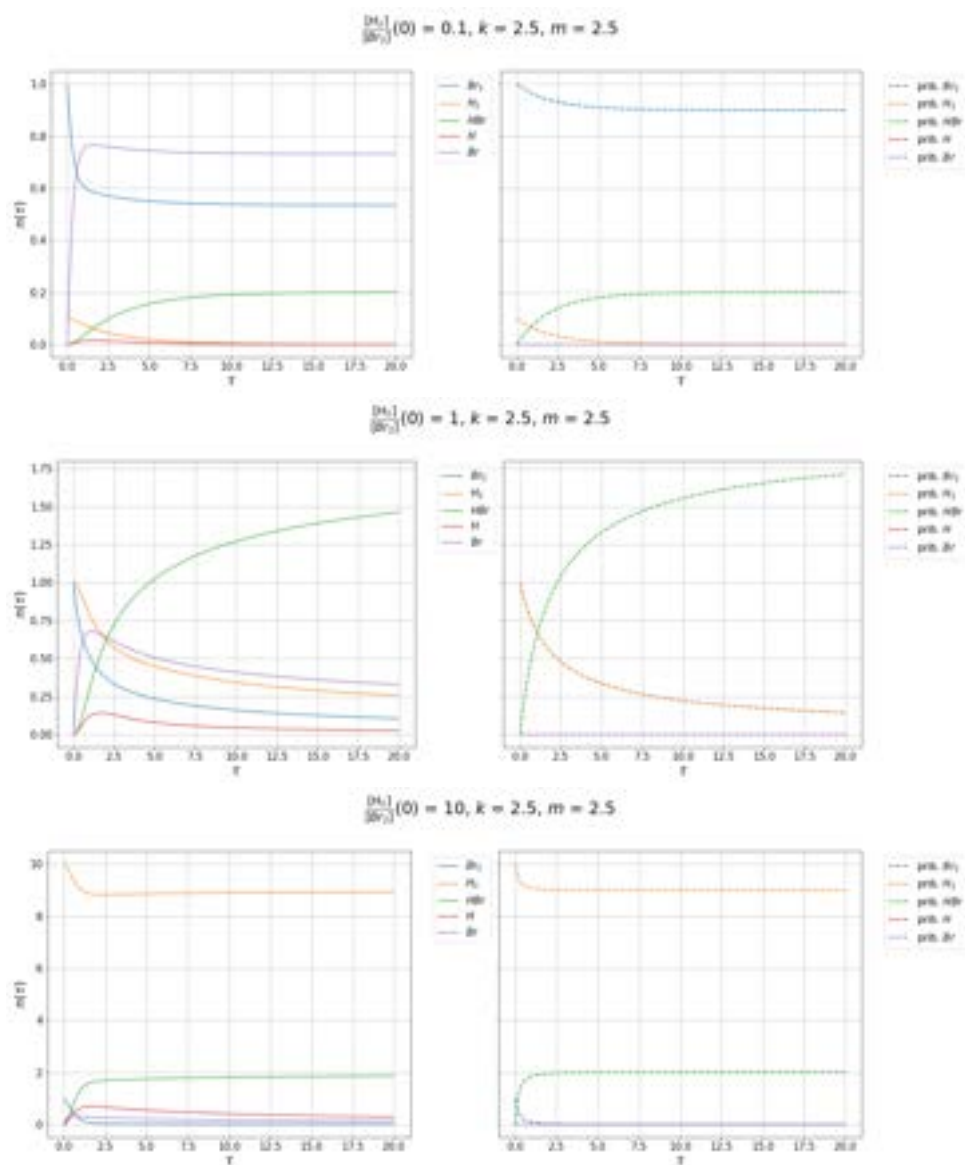
$$k = \frac{2rn}{s} \sqrt{\frac{p}{q}}\tag{13}$$

$$m = \frac{n}{s}\tag{14}$$

Aproksimacija stacionarnega stanja ni tako naravna kot v 1. poglavju, kar se vidi iz slike [4]. Zato je zanimiva primerjava eksaktnega ter približnega računa za različne začetne koncentracije  $\text{Br}_2$  in  $\text{H}_2$ .

Iz grafov na sliki [5] je razvidno, da je oblika časovnih funkcij koncentracij v približku podobna eksatni, ne ujemata pa se popolno. Vprašanje je kako natanko začetna koncentracija vpliva na ustreznost stacionarne aproksimacije. V ta namen sem za količine, ki se spreminjajo v stacionarni aproksimaciji skiciral časovno odvisnost absolutne vrednosti razlike med eksaktno ter aproksimirano koncentracijo. Na sliki [6] je prikazan rezultat tega, z barvno lestvico pa je upoštevana odvisnost od začetnih koncentracij.

Prva opazka iz grafov je, da se postanejo krivulje po dolgem času ravne, ko gre čas proti velikim vrednostim namreč dosežejo snovi ravnovesne končne vrednosti in se s časom ne spreminjajo več. Zanimivo je opazovati pri kakšnih vrednostih se krivulja ustali. Za koncentracijo  $\text{Br}_2$  in  $\text{HBr}$  je ta vrednost za velika začetna razmerja  $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Br}_2]}$  precej blizu 0. Z koncentracijo  $\text{H}_2$  pa to ne velja, kar bi pomenilo, da aproksimacija za to snov ni najboljša. Pravtako je zanimivo blizu začetka. Vsi grafi imajo v tem območju nekakšen nenuden skok, ki pa nato pada. Iz tega je razvidno, da je odstopanje od eksaktne vrednosti največje pri majhnih časih, nato pa se manjša (kar vidimo že iz [5]). Za  $\text{Br}_2$  in  $\text{HBr}$  večja začetna razmerja pomenijo, da je bližanje aproksimacije eksaktni vrednosti hitreje. Graf  $\text{H}_2$  ponovno iztopa, saj po začetnem padcu proti 0 ponovno naraste do ravnovesne vrednosti. Tega obnašanja ne znam razložiti, lahko pa sklepam,



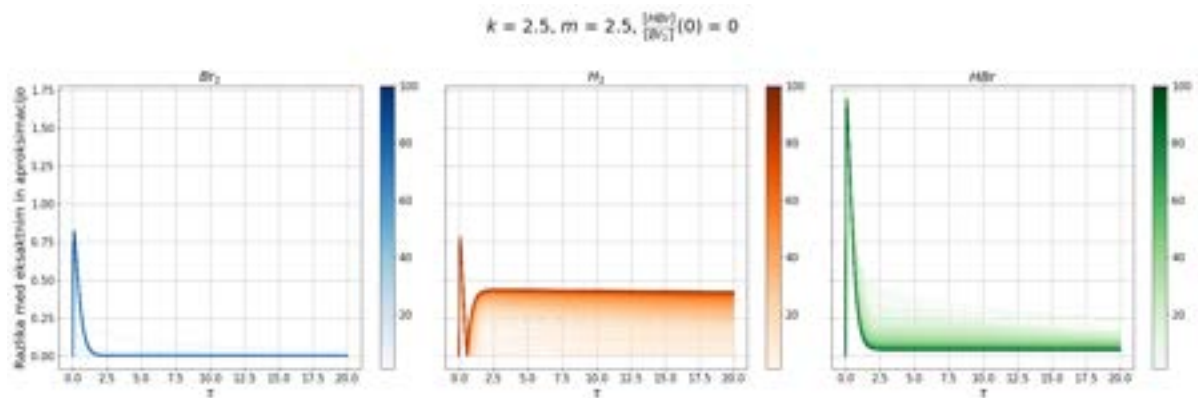
Slika 5: Primerjava časovnega poteka koncentracij delcev računanih eksaktno (levo) ter z aproksimacijo (desno) za različna začetna razmerja  $Br_2$  in  $H_2$ .

da bo aproksimacija stacionarnega stanja dobra, kadar želimo napovedati ravnovesno vrednost  $HBr$ , še posebej če je začetno razmerje  $\frac{H_2}{Br_2}$  veliko.

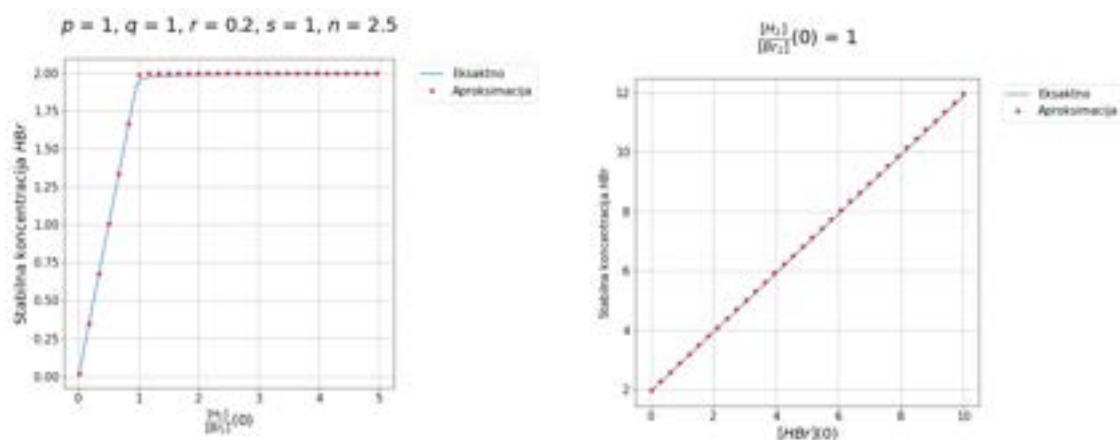
## 2.2 Vplivi na končno koncentracijo $HBr$

Pravtako je iz grafov na sliki 5 razvidno, da začetna koncentracija  $Br_2$  in  $H_2$  vpliva na končno ravnovesno vrednost  $HBr$ . Zato sem analiziral še to odvisnost ter kako nanjo vpliva, če na začetku dodamo znantno količino  $HBr$ . Rezultat je na sliki 7.

Z levega grafa je razvidno, da končna koncentracija pri razmerjih ki so manjši od ena, torej ko imamo na začetku več  $Br_2$ , hitro narašča, potem pa se pri vrednosti 1 upočasni. Če potem močno večamo začetno koncentracijo  $H_2$  končne koncentracij  $HBr$  ne spreminjamo več bistveno. Z desnega grafa pa vidimo, da je končna koncentracija  $HBr$  linearno večja tem več ga na začetku dodamo v vzorec.



Slika 6: Absolutna vrednost razlike med ekaktno in aproksimirano koncentracijo v odvisnosti od časa. Vsak graf predstavlja posamezno snov. Barvna lestvica predstavlja razmerje  $Br_2$  in  $H_2$  ob času 0.



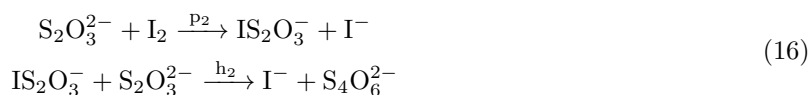
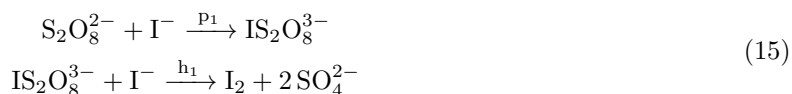
(a) Vpliv razmerja  $\frac{[H_2]}{[Br_2]}(0)$ .

(b) Vpliv začetne koncentracije HBr.

Slika 7: Vpliv na končno koncentracijo HBr.

### 3 Jodova ura

Kemijske reakcije, ki stečejo s predvidljivim in ostrim časovnim zamikom lahko uporabimo kot kemijske ure. Tak primer je reakcija, kjer je mehanizem za merjenje časa porabljanje tiosulfata  $S_2O_3^{2-}$ . Reakcijo lahko opišemo s pomočjo dveh soslednjih binarnih reakcij.



Parametra  $p$  in  $h$  označujeta počasno oziroma hitro reakcijo v posameznem paru. Na tej točki lahko naredimo nekaj predpostavk s pomočjo katerih bomo lahko napisali sistem NDE za opis časovnega spreminjanja koncentracij v jodovi uri. Sprva predpostavimo, da so hitre reakcije v obeh parih mnogo hitrejše od počasnih, zato te potečejo nenudoma. Pravtako lahko ob zahtevki, da je persulfat,  $S_2O_8^{2-}$ , v prebitku ponovno upoštevamo aproksimacijo stacionarnega stanja v kateri sledimo le koncentracijam  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $S_2O_3^{2-}$  in  $S_2O_8^{2-}$ . Sistem prevedemo še v brezdimenzijsko obliko (zaporedno označimo z  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$  ter  $v$ ) podobno kot pri modelu binarne reakcije. Koncentracije normiramo glede na začetno koncentracijo persulfata ter uvedemo reskaliran čas  $\tau = [S_2O_8^{2-}](0)p_1 t$ .

### Naloga 3 :

- Od česa je odvisen čas preloda?
- kdaj se zgodi prehod (nastopljanje časa)
- kako hitro je prehod?

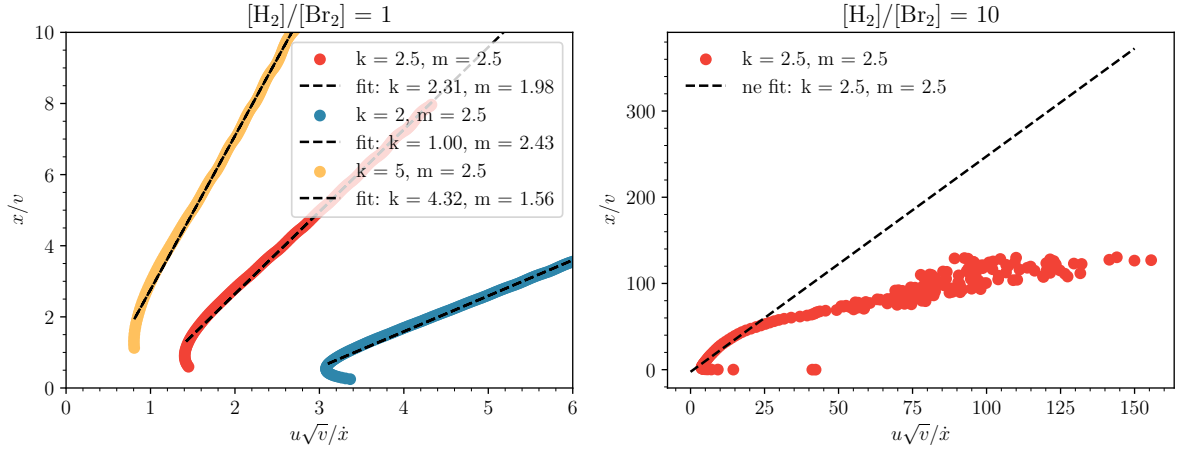
# MODELSKA ANALIZA I

## 5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

**Jaka Mele**

28232028

FMF  
Univerza v Ljubljani  
8.11.2023



Slika 7: Določanje konstant  $k$  in  $m$  s prilagajanjem premice podatkom iz eksaktne rešitve pri različnih parametrih in začetnih pogojih.

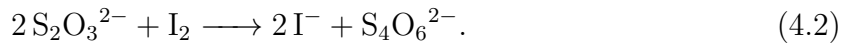
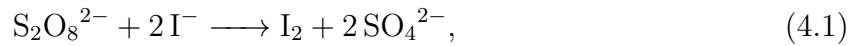
Slika 7 kaže  $k$  in  $m$  določena s prilagajanjem premice na nekaj različnih primerih. Vidimo, da se vrednosti dobro ujemajo samo pri določenih vrednosti parametrov. Pri razmerju  $[H_2]/[Br_2] = 10$  pa ta način sploh ne deluje več, saj odvisnost ni več linearna. To je najbrž povezano s tem, da stacionarni približek ni ustrezen za vse kombinacije parametrov in začetnih pogojev, lahko pa je tudi prišlo do napake pri računanju.

## 4 Kemijske ure

Kemijske ure so reakcije, ki potečejo s predvidljivim časovnim zamikom.

### 4.1 Glavni reakciji

Primer take reakcije je jodova ura,



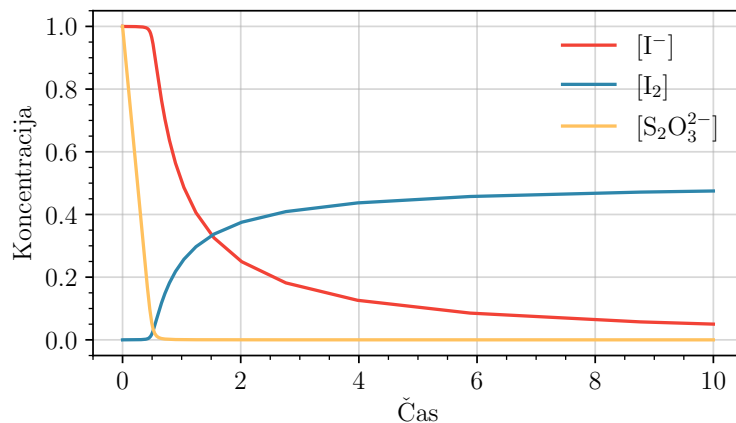
Če je  $[S_2O_8^{2-}]$  v prebitku, lahko obravnavamo samo tri spremenljivke,  $u = [I^-], v = [I_2], x = [SO_4^{2-}]$ . Zapišemo sistem diferencialnih enačb,

$$\dot{u} = 2\lambda x^2 v - 2u^2, \quad (4.3)$$

$$\dot{v} = u^2 - \lambda v x^2, \quad (4.4)$$

$$\dot{x} = -2\lambda x^2 v, \quad (4.5)$$

kjer je  $\lambda$  razmerje med hitrostjo druge in prve reakcije.



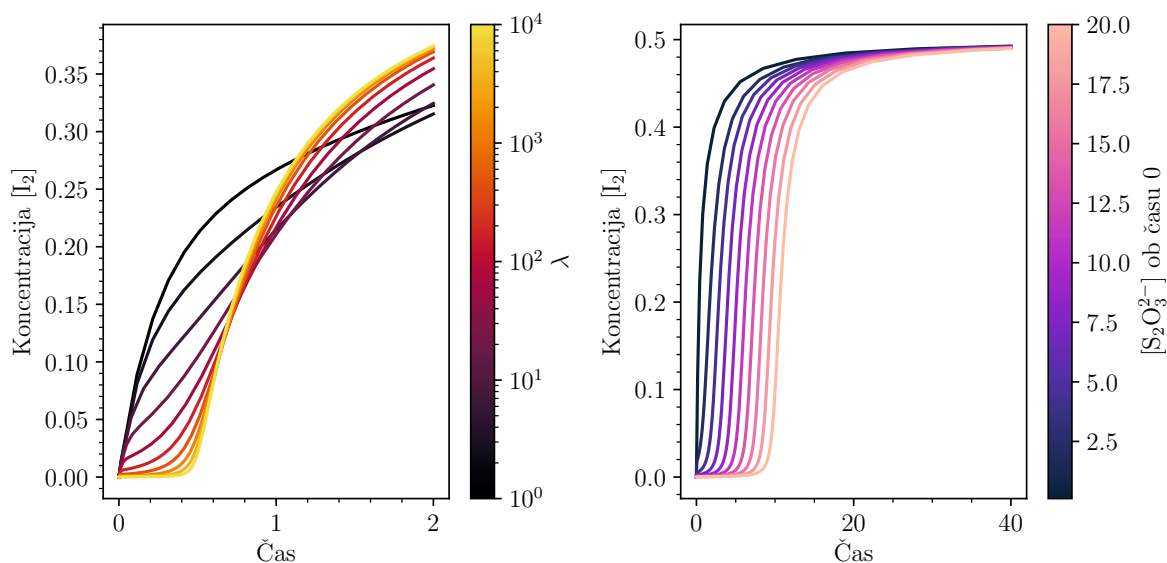
Slika 8: Primer poteka reakcije jodova ura pri  $\lambda = 10000$ .

Slika 8 kaže potek take reakcije pri  $\lambda = 10000$ . Vidimo, da je koncentracija  $I_2$  zelo nizka do nekega časa, potem pa hitro naraste na višjo vrednost. Za čas prehoda vzamemo  $t_0$ , ki je čas, ko  $I_2$  doseže polovico končne vrednosti. Dolžino prehoda sem računal kot razliko

$$\tau = t_2 - t_1 \quad (4.6)$$

$$[I_2](t_1) = 0.1[I_2]_{koncna}, \quad [I_2](t_2) = 0.9[I_2]_{koncna} \quad (4.7)$$

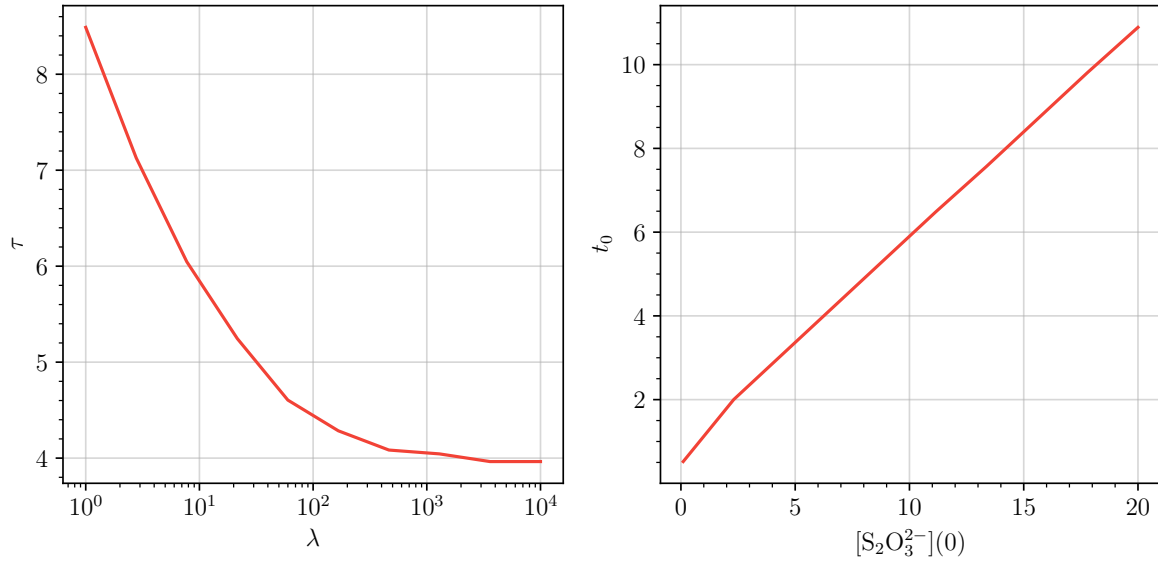
Zanima nas, od česa je odvisen čas prehoda  $t_0$  in kako dolgo traja,  $\tau$ .



Slika 9: Odvisnost časa prehoda in trajanja prehoda v koncentraciji  $I_2$  v odvisnosti od parametra in začetnega pogoja.

Slika 9 kaže, da je  $t_0$  odvisen od začetnega pogoja  $S_2O_3^{2-}(0)$ ,  $\tau$  pa od velikosti  $\lambda$ . To odvisnost bolj kvantitativno prikazuje slika 10. Vidimo, da lahko poljubno izberemo, kdaj pride do prehoda, ne moremo pa narediti poljubno ostrega. To je lahko tudi posledica omejitev algoritma za reševanje diferencialnih enačb, saj je  $\lambda$  takrat že zelo velika.

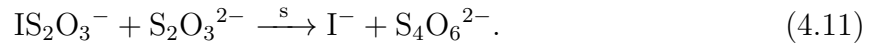
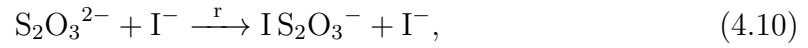
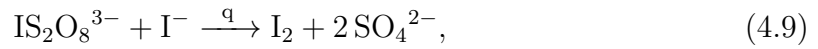




Slika 10: Odvisnost lastnosti prehoda od parametra  $\lambda$  in začetnega pogoja.

## 4.2 Prehodna stanja

Zgornji reakciji potekata preko več vmesnih stanj,



Če vpeljemo nove oznake,

$$v = \text{I}^-, \quad (4.12)$$

$$x = \text{IS}_2\text{O}_8^{2-}, \quad (4.13)$$

$$y = \text{I}_2, \quad (4.14)$$

$$a = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \quad (4.15)$$

$$b = \text{IS}_2\text{O}_3^-, \quad (4.16)$$

lahko zapišemo sistem enačb,

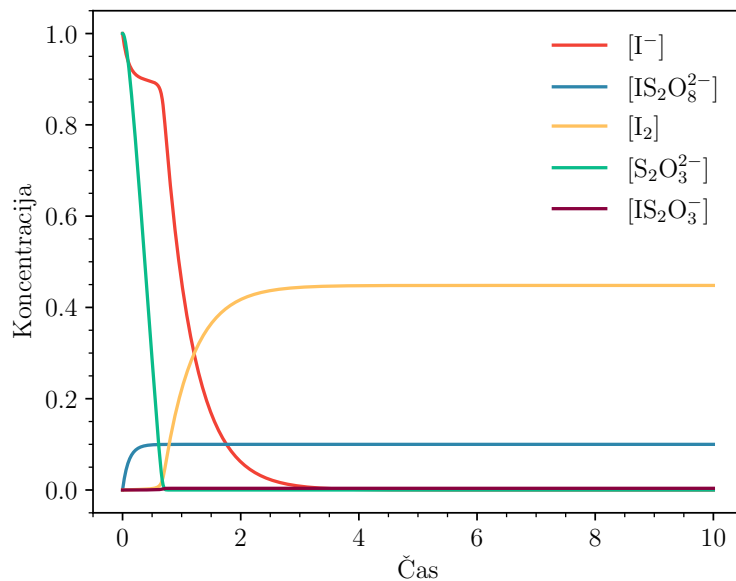
$$\dot{v} = -pv - q xv + ray + sba \quad (4.17)$$

$$\dot{x} = -q xv + pv \quad (4.18)$$

$$\dot{y} = q xv - ray \quad (4.19)$$

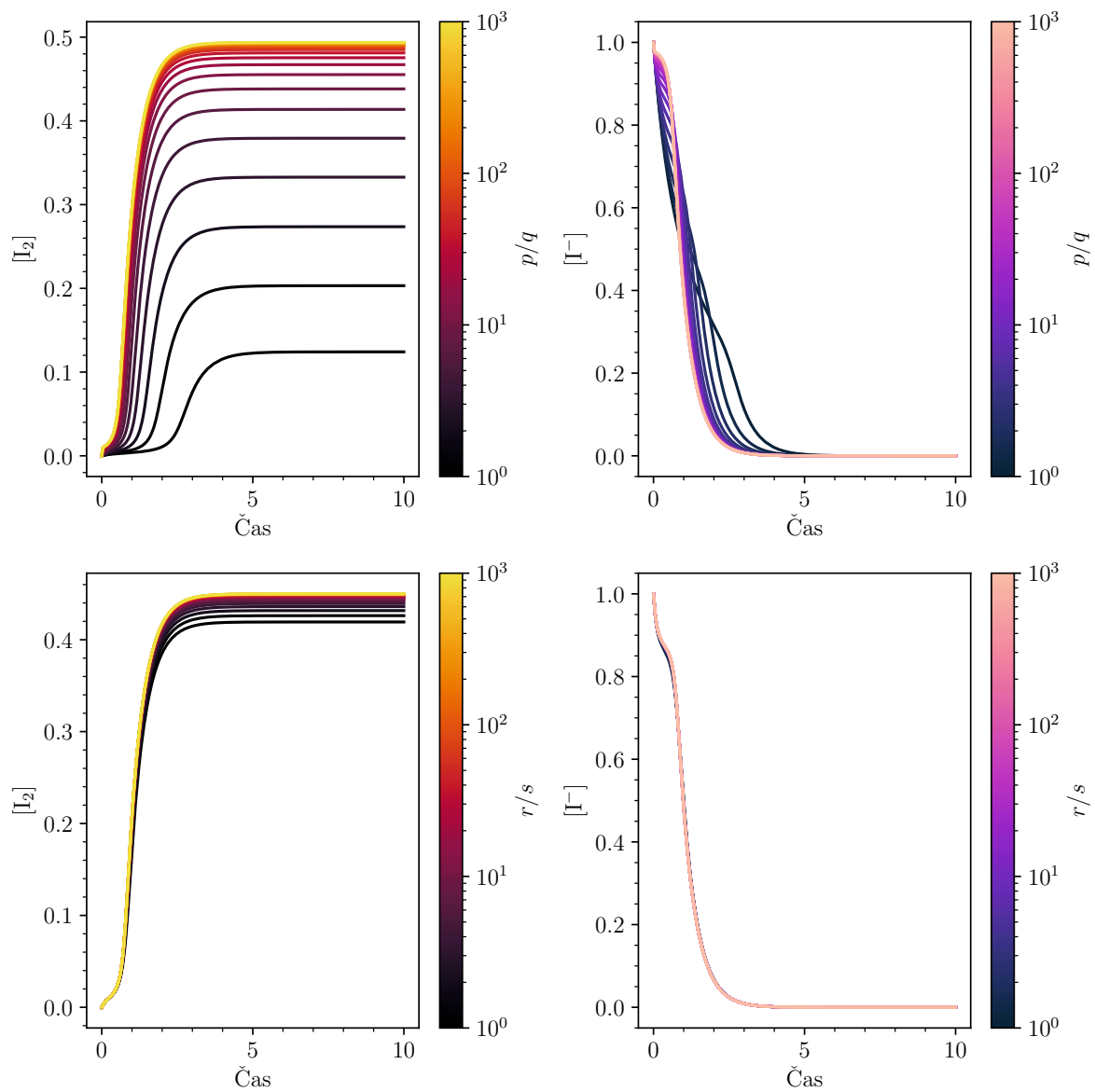
$$\dot{a} = -ray - sba \quad (4.20)$$

$$\dot{b} = -sba + ray \quad (4.21)$$



Slika 11: Primer poteka jodove ure s prehodnimi stanji za  $p = 1, q = 10, r = 1000, s = 10000$ .

Slika 11 prikazuje potek reakcije za  $p = 1, q = 10, r = 1000, s = 10000$ . Vidimo, da je rešitev podobna, kot če upoštevamo samo glavni reakciji. Zanima nas, če se za velike vrednosti razmerja med hitrostimi  $q/p$  in  $s/r$  rešitev ujema s prejšnjo. Slika 12 prikazuje odvisnost poteka reakcije od razmerja  $q/p$  in  $s/r$ . Vidimo, da je prvo razmerje bolj pomembno. Če ga povečujemo, dobimo bolj ostre prehode, a ne dosežemo enake rešitve, kot če upoštevamo samo glavni reakciji.



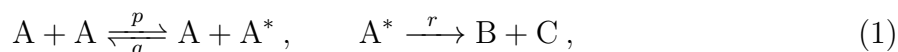
Slika 12: Odvisnost oblike rešitve od razmerji med vmesnima reakcijama v paru.

## 5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Ana Štuhec, 28232022

### 1 Binarna reakcija

Binarna reakcija je oblike



kjer so  $p$ ,  $q$  in  $r$  hitrosti reakcij. Koncentracijo splošnega elementa  $X$  označimo z  $[X]$ . Za reakcije (1) je

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A] &= -p[A]^2 + q[A][A^*], \\ \frac{d}{dt}[A^*] &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*], \\ \frac{d}{dt}[B] &= \frac{d}{dt}[C] = r[A^*]. \end{aligned} \quad (2)$$

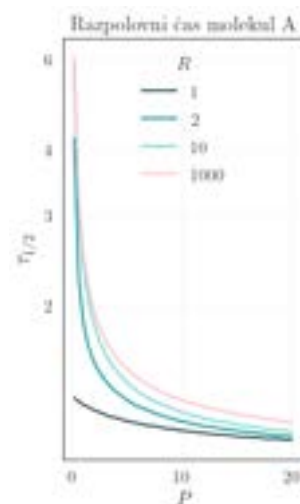
Poznamo začetno koncentracijo  $[A](0)$  ter razmerje  $q/p$ . Časovne poteke koncentracij bomo poiskali za različne  $r/q[A](0)$ . Najprej pa sistem (2) z uvedbo

$$\begin{aligned} \tau &= p[A](0)t, \quad x(\tau) = \frac{[X](\tau)}{[A](0)}, X \in \{A, A^*, B, C\}, \\ P &= \frac{r}{q[A](0)}, \quad R = \frac{q}{p} \end{aligned} \quad (3)$$

poenostavimo v

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -a^2 + Raa^*, \\ \dot{a}^* &= a^2 - Raa^* - P Ra^*, \\ \dot{b} &= \dot{c} = P Ra^*. \end{aligned} \quad (4)$$

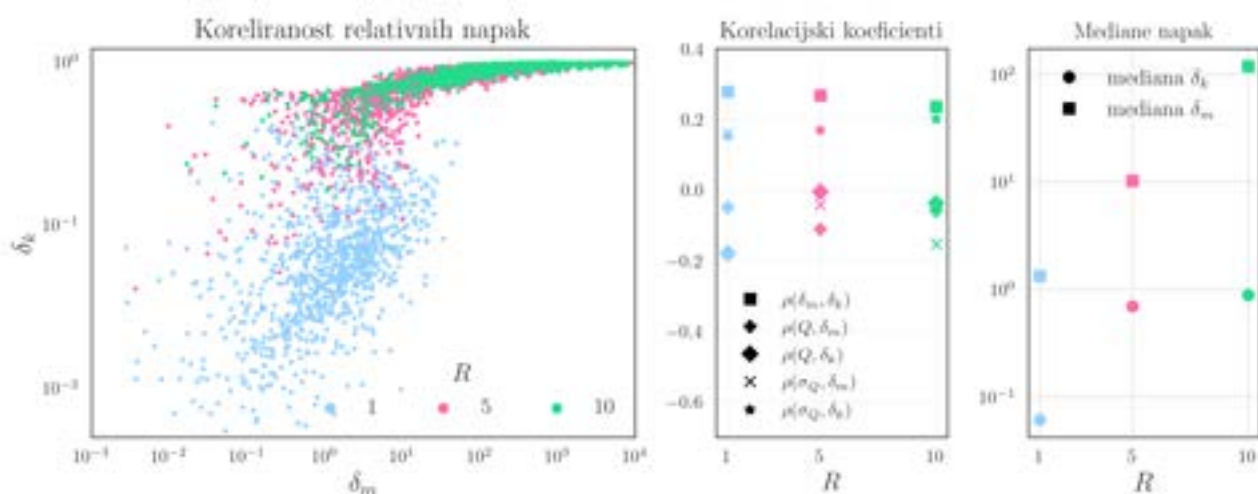
Ker je  $b = c$ , na grafih rišemo samo  $b$ ! Občutek za družino rešitev kot funkcijo  $P$  pri začetnem pogoju  $(a, a^*, b)(0) = (1, 0, 0)$  in  $R = q/p = 1000$  dobimo na sliki (2). Večji kot je  $P$ , hitreje poteče reakcija  $A^* \rightarrow B+C$ . Vidimo še, da je  $a^*$  nekaj redov manjši od  $a$  in  $b$ , tudi pri  $P \rightarrow 0$ . Za primerjavo so na sliki (3) enaki diagrami, toda za  $R = 1$ . Kvalitativno je potek  $b$  podoben kot za  $R = 1000$ , kar je prej bil  $a$ , pa se zdaj primerljivo deli med  $a$  in  $a^*$ . Ključna razlika je, da je pri  $R = 1$  delež  $a^*$  podobnega velikostnega reda kot  $a$ ,  $b$ . V poteku  $a(\tau)$  se odvisnost od  $R$  najbolj vidi pri majhnih  $P$ . To sem ponazorila še na sliki (1) ki kaže razpolovni čas molekul A kot funkcijo  $P$  in  $R$ . Pri  $P \sim 10$  skoraj ni razlike med  $R = 1$  in 1000.



Slika 1

porazdelitve med 0.1 in 5. Naredila sem statistiko teh 1000 meritev, kjer so me zanimali porazdelitev  $\delta_k$  in  $\delta_m$ , koreliranost  $\delta_k$  in  $\delta_m$  ter koreliranost  $|Q|$  in  $\delta_k$  oz.  $\delta_m$ . Da bi izločila očitno slaba prilagajanja premice zaradi česar koli že, sem upoštevala le tiste ‘meritve’ z variancama  $k_e$  in  $k_m$ , manjšima od 0.1.

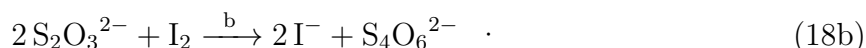
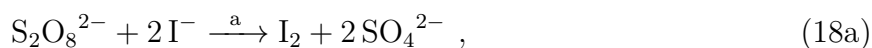
Rezultati ‘meritev’ so predstavljeni na sliki 14. Kako natančno lahko določimo  $k$  in  $m$ , se slabša, ko večamo razmerje začetnih koncentracij  $R$ . Vidimo, da so relativne napake koeficienta  $k$  za nekaj redov manjše kakor napake koeficienta  $m$ . S slike vidimo še, da so napake ter velikost parametrov in njihov raztros (koliko so si neenaki) le rahlo korelirani.



**Slika 14:** Relativne napake parametrov  $k$  in  $m$  pri prilagajanju premice v skladu s stacionarnim približkom ter njihova koreliranost s parametrom  $Q = (p, q, r, s, t)$ .  $R$  je razmerje začetnih koncentracij  $H_2$  in  $Br_2$ .

### 3 Kemijske ure

Kemijske ure so reakcije, ki potečejo s predvidljivim in navadno ostrim časovnim zamikom. Primer je jodova ura, ki temelji na ravnotežju reakcij



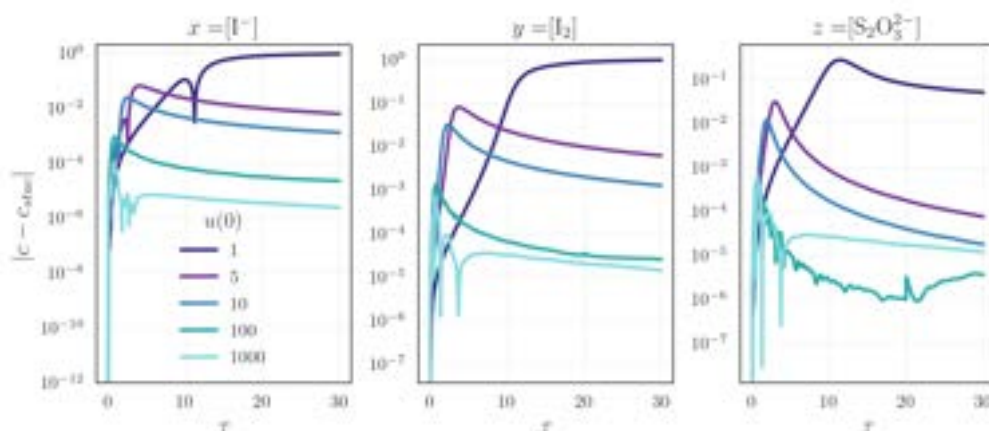
Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve ( $b \gg a$ ), mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje  $S_2O_3^{2-}$ . Označimo

$$\begin{aligned} x &= [I^-], & y &= [I_2], & z &= [S_2O_3^{2-}], \\ u &= [S_2O_8^{2-}], & v &= [SO_4^{2-}], & w &= [S_4O_6^{2-}]. \end{aligned} \quad (19)$$

S temi oznakami velja sistem enačb

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -ax^2u + 2byz^2, \\ \dot{y} &= ax^2u - byz^2, \\ \dot{z} &= -byz^2, \\ \dot{u} &= -ax^2u, \\ \dot{v} &= 2ax^2u, \\ \dot{w} &= byz^2.\end{aligned}\tag{20}$$

Slika 15 kaže napako stacionarnega približka  $\dot{u} = \dot{v} = \dot{w} = 0$ , kjer v enačbah postavimo  $u = u(0)$ . Vidimo, da je približek dober, če je persulfat  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  v prebitku, kar pomeni velik  $u(0)$ .



**Slika 15:** Napaka stacionarnega približka pri kemijski uri za različne začetne koncentracije persulfata.

Naprej rešujemo v okviru stacionarnega približka z  $u(0) = 10^3$ :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= -u(0)x^2 + 2\lambda yz^2, \\ \frac{dy}{d\tau} &= u(0)x^2 - \lambda yz^2, \\ \frac{dz}{d\tau} &= -\lambda yz^2,\end{aligned}\tag{21}$$

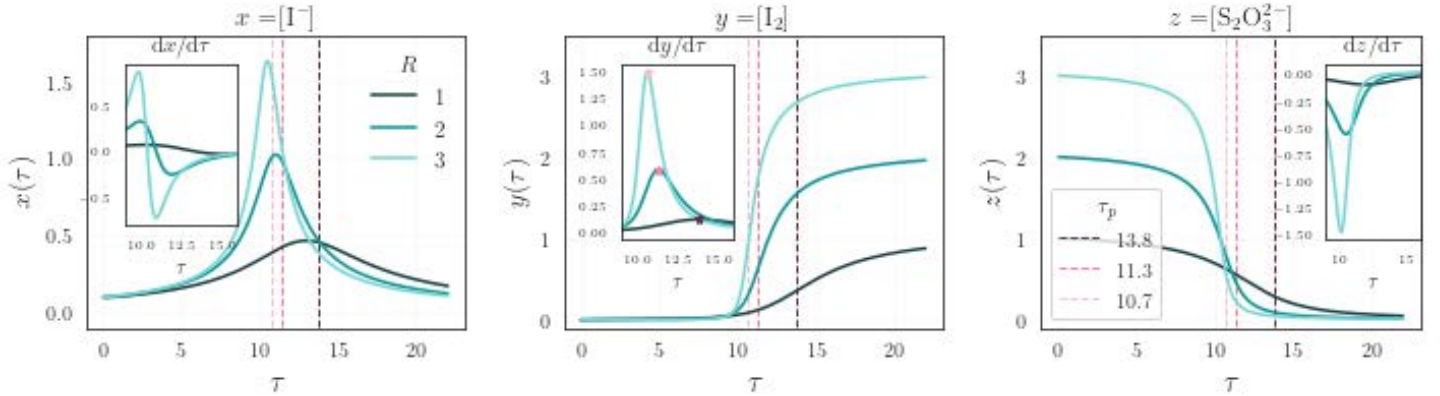
kjer smo uvedli

$$\lambda = \frac{b}{a} \quad \text{in} \quad \tau = at.$$

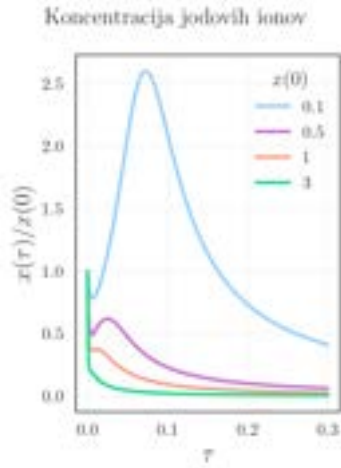
### 3.1 Čas in ostrina prehoda

Nastavimo  $(x, y, z)(0) = (0.1, 0, R)$  in  $\lambda = 5$ . Slika 16 kaže časovno odvisnost koncentracij in njihovih časovnih odvodov za  $R = 5, 10, 15$ . Vidimo, da se  $y$  naglo poveča ob času prehoda  $\tau_p$ , ki smo ga definirali z

$$\frac{dy}{d\tau}(\tau_p) = \max.\tag{22}$$



**Slika 16:** Potek kemijske ure pri  $\lambda = 5$ ,  $(x, y, z)(0) = (0.1, 0, R)$ .



Približno sočasno naraste tudi  $z$ , v koncentraciji  $I^-$  pa se pojavi vrh, ki je tem višji in ožji, čim večji kot je  $R$ . Pri fiksnem  $\lambda$ , večji kot je  $R$  (začetna koncentracija tiosulfata), ostrejši je prehod in prej nastopi. Kot prikazuje slika 17 vrh v koncentraciji jodovih ionov nastane le, če je njihova začetna koncentracija majhna.

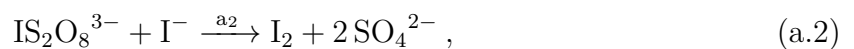
Mero za čas, ko nastopi prehod, že imamo – to je  $\tau_p$ . **Ostrino prehoda** pa definirajmo s časom  $\tau_o$ , ki je neke vrste FWHM krivulje  $dy/d\tau$ :

**Slika 17:**  $\lambda = 10$ ,  $z(0) = 3$ . 
$$\tau_o = \begin{cases} \tau_2 - \tau_1 ; & \frac{dy}{d\tau}(\tau_2) = \frac{dy}{d\tau}(\tau_1) = \frac{1}{2} \frac{dy}{d\tau}(\tau_p), \quad \tau_2 > \tau_1 ; \quad \tau_p \neq 0 \\ 2\tau_2 ; & \frac{dy}{d\tau}(\tau_2) = \frac{1}{2} \frac{dy}{d\tau} ; \quad \tau_p = 0 . \end{cases} \quad (23)$$

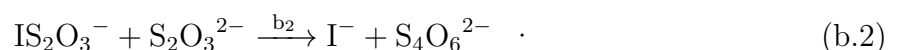
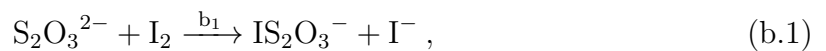
Slika 18 za primer  $\lambda = 10$ ,  $R = 8$  prikazuje definicijo časov  $\tau_o$  in  $\tau_p$ . Narisana je tudi njuna odvisnost od  $\lambda$  in  $R$ , kjer je  $(x, y, z)(0) = (0.1, 0, R)$ . Vidimo, da večja kot sta parametra, ostrejši je prehod in prej poteče.

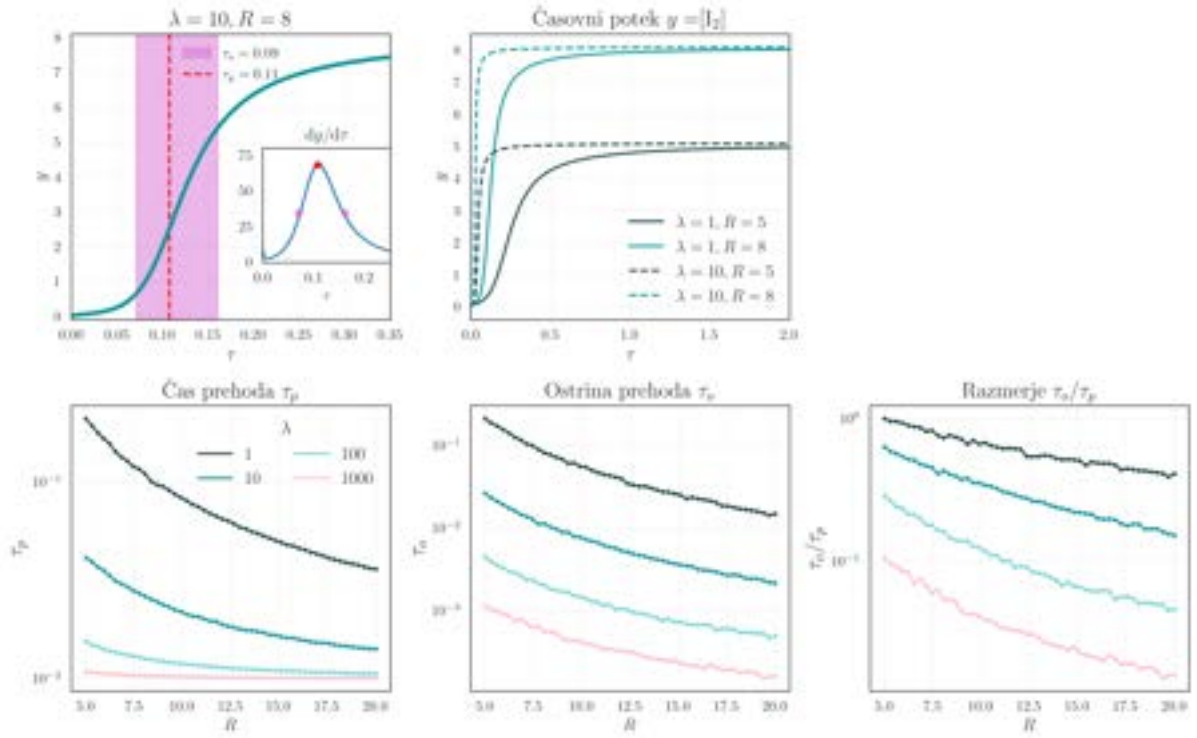
### 3.2 Upoštevanje vmesnih stanj

Do zdaj smo jodovo kemijsko uro obravnavali v približku, da potekata le reakciji (18a) in (18b). V resnici je vsaka sestavljena iz dveh stopenj. Stopnji reakcije (18a) sta



stopnji reakcije (18b) pa





**Slika 18:** Definicija časa prehoda  $\tau_p$  in njegove ostrine  $\tau_o$  ter njuna odvisnost od  $\lambda$  in  $R$ , kjer je  $(x, y, z)(0) = (0.1, 0, R)$ .

Velja  $a_1 \ll a_2$  in  $b_1 \ll b_2$ . Poleg oznak (19) moramo dodatno uvesti

$$q = [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] , \quad r = [\text{IS}_2\text{O}_3^-] .$$

Če spet vzamemo velik  $u(0)$ , velja  $u \approx u(0)$ , sistem pa v stacionarnem približku  $\dot{u} = \dot{v} = \dot{w}$  prepišemo v

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -(a_1 u(0) + a_2 q)x + (b_1 y + b_2 r)z , \\ \dot{y} &= a_2 q x - b_1 y z , \\ \dot{z} &= -(b_1 y + b_2 r)z , \\ \dot{q} &= (a_1 u(0) - a_2 q)x , \\ \dot{r} &= (b_1 y - b_2 r)z . \end{aligned} \tag{26}$$

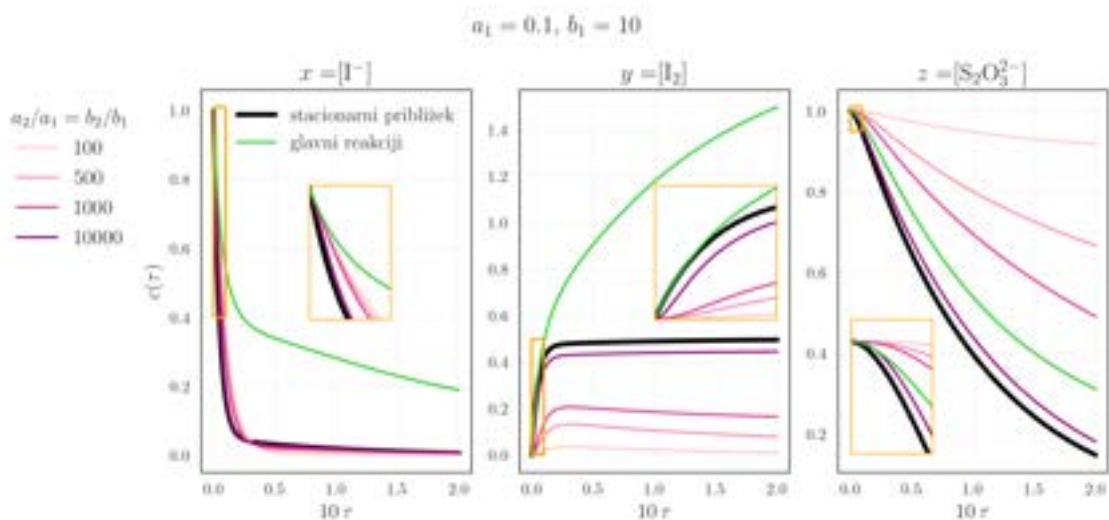
Ker sta reakciji, v katerih razpadata  $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$  in  $\text{IS}_2\text{O}_3^-$ , počasni, v limiti  $a_1/a_2, b_1/b_2 \rightarrow 0$  postavimo tudi  $\dot{q} = \dot{r} = 0$ . To vodi do sistema

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -2a_1 u(0)x + 2b_1 y z , \\ \dot{y} &= a_1 u(0)x - b_1 y z , \\ \dot{z} &= -2b_1 y z . \end{aligned} \tag{27}$$

Opazimo, da v enačbah nastopata le še hitrosti počasnih reakcij.



Pričakovala sem, da bodo rešitve sistema (26) v limiti  $a_1/a_2, b_1/b_2 \rightarrow 0$  enake kot rešitve sistema (21), kjer postavimo  $a_1 = a$  in  $b_1 = b$ . Že iz oblike enačb pa vidimo, da to ne more biti res – v prvem sistemu nastopajo linearni in kvadratični členi koncentracij, v drugem sistemu pa kvadratični in tretje stopnje. V jeziku kemijskih reakcij: v prvem primeru reagirajo po trije ioni, v drugem primeru pa le po dva. Poglejmo sliko 19. Vidimo, da rešitve (26) konvergirajo k rešitvam (27), ko gre  $R = a_2/a_1 = b_2/b_1 \rightarrow \infty$ . Narisana pa je tudi rešitev sistema (21), kjer smo upoštevali le glavni reakciji. Opazimo, da se odvisnosti približno ujemajo le za majhne čase, nekje do časa prehoda (lepo vidimo na krivulji  $y(\tau)$ ), kasneje pa je odstopanje znatno.

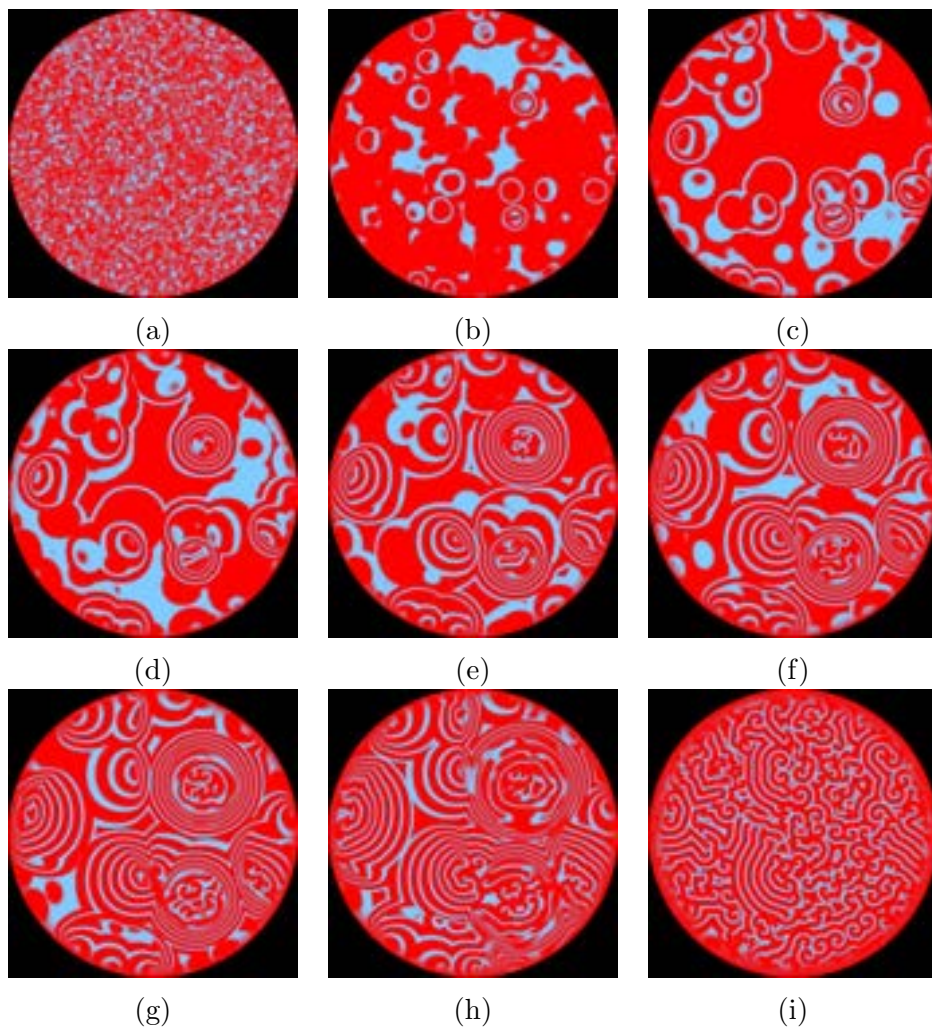


**Slika 19:** Zelena kaže rešitev sistema z dvema glavnima reakcijama ( $a = a_1, b = b_1$ ), ostalo so rešitve z upoštevanjem kratkoživih stopenj. Roza krivulje so eksaktne rešitve, ki za  $a_2/a_1, b_2/b_1 \rightarrow \infty$  konvergirajo k črnim krivuljam, izračunanem s stacionarnim približkom.

## 4 Zaključek

V tej nalogi smo potek kemijskih reakcij modelirali s sistemi diferencialnih enačb. Posluževali smo se stacionarnega približka, pri čemer smo morali preveriti njegovo veljavnost glede na parametre sistema. Nekoliko me moti moj rezultat pri kemijskih urah, kjer z upoštevanjem podstopenj reakcij nisem reproducirala rešitve iz zaporedja dveh reakcij. Večkrat sem preverila enačbe, a nisem našla napake. Ker so diferencialne enačbe za vsak primer drugačne, ne morem pričakovati istih rešitev.

Dodatek:



## 5 Reakcija Belousov-Zhabotinsky

Na internetu sem našel poenostavljeno različico reakcije BZ[1]. Gre za sistem enačb,

$$a_{t+1} = a_t + a_t(\alpha b_t - \gamma c_t) \quad (5.1)$$

$$b_{t+1} = b_t + b_t(\beta c_t - \alpha a_t) \quad (5.2)$$

$$c_{t+1} = c_t + c_t(\gamma a_t - \beta b_t) \quad (5.3)$$

Rešujemo jih tako, da vsako količino zapišemo v mrežo z elementi  $a_{ij}$ , ki imajo vrednost med 0 in 1. Na vsakem časovnem koraku gremo čez vse točke, in izračunamo  $a_{ij,t}$ , ki je vsota vrednosti  $a_{ij}$  in njegovih najbližjih sosedov na mreži.

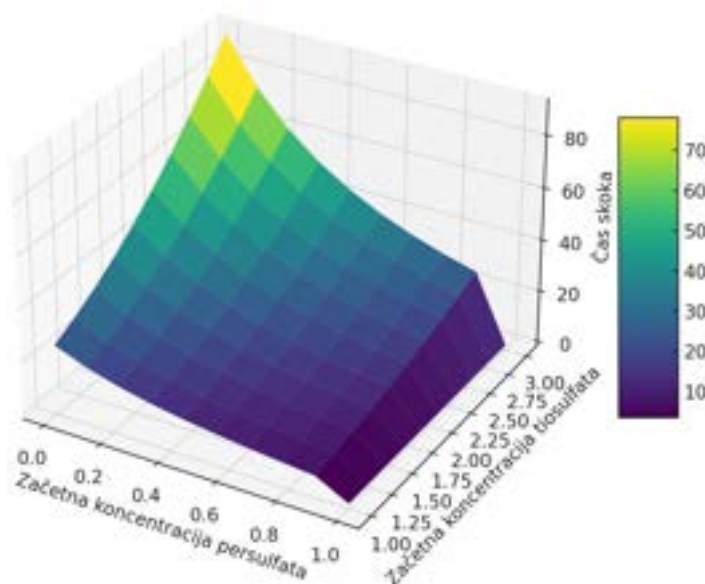
Na sliki vidimo potek reakcije na okroglem območju.

## Literatura

- [1] A. Turner. *A simple model of the Belousov-Zhabotinsky reaction from first principles*. 2009.

Kaj pa odvisnost koncentracije tiosulfata/persulfata do časa skoka?

Odvisnost časa skoka od začetnih koncentracij persulfata in tiosulfata



Barvni gradient predstavlja čas skoka, kot ga predstavlja os  $z$  - je samo dodaten indikator, da je graf bolj predstavljen!

## Dodatna naloga - Belousov-Zhabotinsky

Reakcija Belousov-Zhabotinsky<sup>1</sup> je klasičen primer nenavadne dinamike v kemijskih sistemih, kjer se kažejo oscilacije koncentracije in barve reaktantov. Pri reakciji pride do oksidacije organskega substrata s strani kislega bromata v prisotnosti katalizatorja, kot je cerij ali železo. Značilnost te reakcije so periodične ali kvaziperiodične spremembe, ki jih lahko opazujemo v laboratorijskih pogojih. Uporabimo poenostavljen Oregonator model, katerega enačbe so dostopne. Ball (1994) predstavlja poenostavljen opis BZ reakcije kot serijo kemičnih enačb oblike:



V tej enačbi, pod pogojem da je prisotna neka količina  $B$ , je tvorba  $A$  avtokatalizirana dokler se zaloge  $B$  ne porabijo. Skupina konkurenčnih reakcij se lahko oblikuje z dodajanjem dveh podobnih kemičnih enačb:



<sup>1</sup><https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/17241/1/17241.pdf>, <https://scipython.com/blog/simulating-the-belousov-zhabotinsky-reaction/> je glavni navdih za to nalogo!



Z dodajanjem teh enačb lahko ustvarimo  $B$ , vendar samo, če je prisotna količina  $C$ , in končno,  $C$  se lahko ustvari, vendar samo, če je prisotna količina  $A$ , kar reakcijo pripelje v polni krog.

Te tri enačbe bodo uporabljene kot osnova za model tukaj. Z opisanimi reakcijami lahko zapišemo enačbe za količino  $A$ ,  $B$  ali  $C$  skozi čas. Simbol  $a_t$  bo pomenil količino  $A$  ob času  $t$ , podobno  $b_t$  pomeni količino  $B$  ob času  $t$  in  $c_t$  količino  $C$ . V teh simbolih se količine  $A$ ,  $B$  in  $C$  ob času  $t + 1$  lahko zapišejo kot:

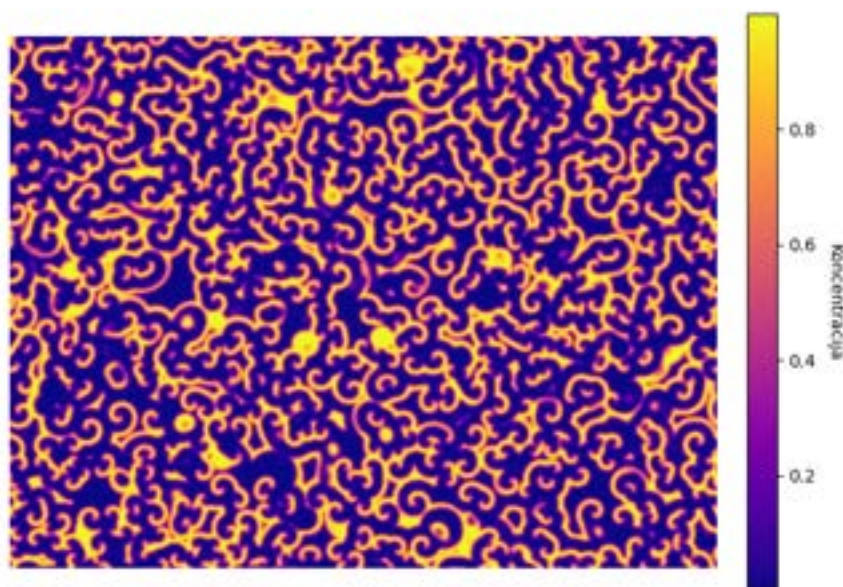
$$a_{t+1} = a_t + a_t(b_t - c_t) \quad (24)$$

$$b_{t+1} = b_t + b_t(c_t - a_t) \quad (25)$$

$$c_{t+1} = c_t + c_t(a_t - b_t) \quad (26)$$

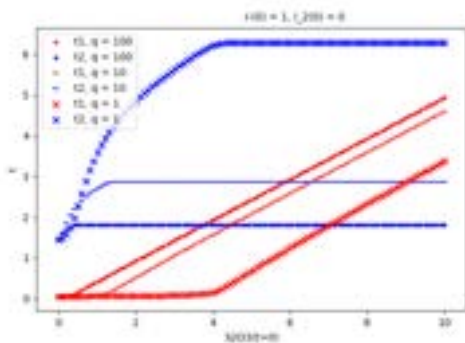
Kjer so  $\alpha$ ,  $\beta$  in  $\gamma$  parametri, ki določajo hitrost reakcij med komponentami. Kako pa računamo?

- Konvolucija s SciPy: funkcija `convolve2d` iz modula `scipy.signal` se uporablja za izračun povprečne koncentracije vsake kemikalije v soseski vsake celice na mreži.
- Zanka za časovni razvoj.
- Reakcijske enačbe, izpeljane iz reakcije Belousov-Zhabotinsky, se uporabijo za posodobitev koncentracije vsake kemikalije.



BZ sistem.

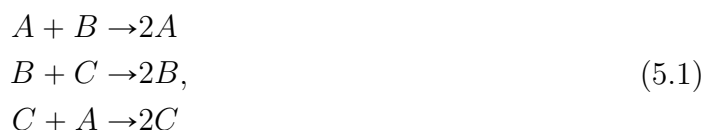




Slika 4.5: Na grafu sta prikazana karakteristina časa  $t_1$  in  $t_2$  v odvisnosti od začetne koncentracije  $[S_2O_3]$ .

## 5 Belusov-Zhabotinsky

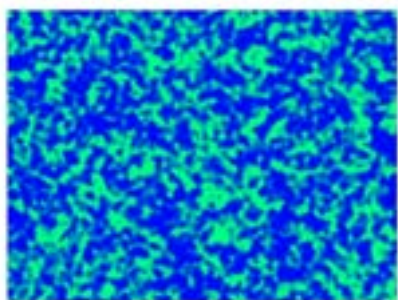
Na spletni strani <https://scipython.com/blog/simulating-the-belousov-zhabotinsky-reaction/> sem našla poenostavljen model Belousov-Zhabotinsky:



s hitrostmi  $\alpha$ ,  $\beta$  in  $\gamma$ . BZ je klasičen primer neravnovesnega kemijskega oscilatorja, v katerem komponente periodično spreminjajo koncentracijo. Dobimo enačbe:

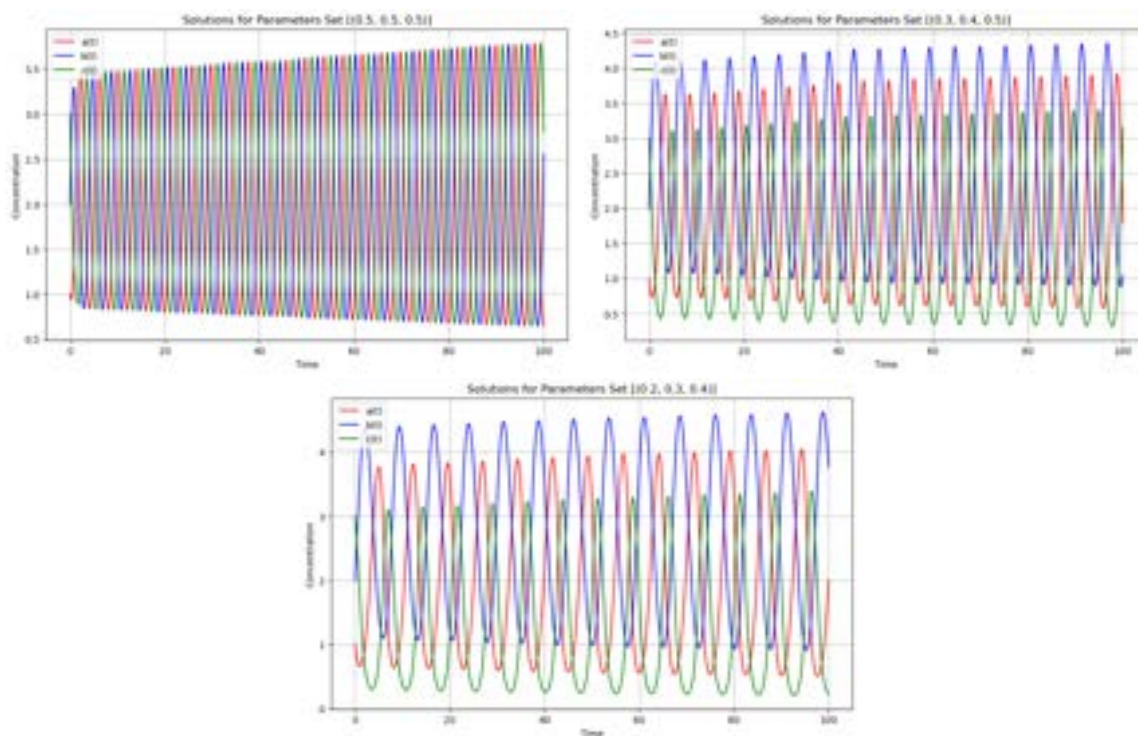
$$\begin{aligned} \dot{a} &= a(\alpha b - \gamma c) \\ \dot{b} &= b(\beta c - \alpha a). \\ \dot{c} &= c(\gamma a - \beta b) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Nekatere od rešitev so na sliki 5.1.



Slika 5.1: Slika iz animacije ZB problema za  $\alpha=\beta=\gamma=1$ .

Če pogledamo prvi graf na sliki 5.1 na manjši časovni skali, koncentracije s časom oscilirajo ampak brez zviševanja amplitude s časom. Na večji časovni skali amplituda se viša, na še večji skali vse izgleda kot "beli šum".



Slika 5.2: Rešitve za različne množice parametrov.

## 6 Zaključek

V tej nalogi sem obravnavala kinematiko kemijskih reakcij. Za model binarne reakcije sem sistem integrirala eksaktno in v približku stacionarnega stanja, ter ju med sabo primerjala. Pri modelu reakcije  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  sem določila eksaktne rešitve, ter stacionarne približke in njih med seboj primerjala. Oblike rešitev sem si ogledala za več različnih parametrov. Pokazala sem tudi, kako bi parametra  $k$  in  $m$  dobila iz eksperimentalne meritve. Pri modelu jodove ure sem ponovno opazovala rešitve, srednji čas in natančnost ure v odvisnosti od raznih parametrov. Za konec sem si ogledala 2D prikaz reakcije Belousov-Zhabotinsky,