

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

MODELSKA ANALIZA I
5. naloga: Modeli kemijskih reakcij

Žiga Šinigoj, 28222025

Ljubljana, november 2022

1 Uvod

Potek kemijskih reakcij lahko v približku opišemo s sistemom navadnih diferencialnih enačb. Če se določene koncentracije v reakciji malo spreminjajo, potem lahko sistem še bolj poenostavimo in zanemarimo dinamiko takih koncentracij. Tak približek imenujemo približek stacionarnega stanja.

2 Model binarne reakcije

Obravnavamo binarno reakcijo



Parametri p, q, r predstavljajo hitrost reakcije. Dinamiko reakcije lahko opišem z sistemom diferencialnih enačb. Ker je sistem preprost, lahko hitro pridem do brezdimenzijske oblike z uvedbo spremenljivk $[A] = [\tilde{A}]/[\tilde{A}(0)]$, $[A^*] = [\tilde{A}^*]/[\tilde{A}(0)]$, $[B] = [\tilde{B}]/[\tilde{A}(0)]$, $[C] = [\tilde{C}]/[\tilde{A}(0)]$, $\frac{d}{dt} = [\tilde{A}(0)]p\frac{d}{dt}$, kjer je $[\tilde{A}(0)]$ začetna koncentracija \tilde{A} . Ko vstavim nove spremenljivke v sistem enačb postane 2 parametričen problem, kjer se naravno pojavita 2 parametra $Q = \frac{q}{p}$ in $z = \frac{r}{q[\tilde{A}(0)]}$. Sistem v brezdimenzijski obliki je tako

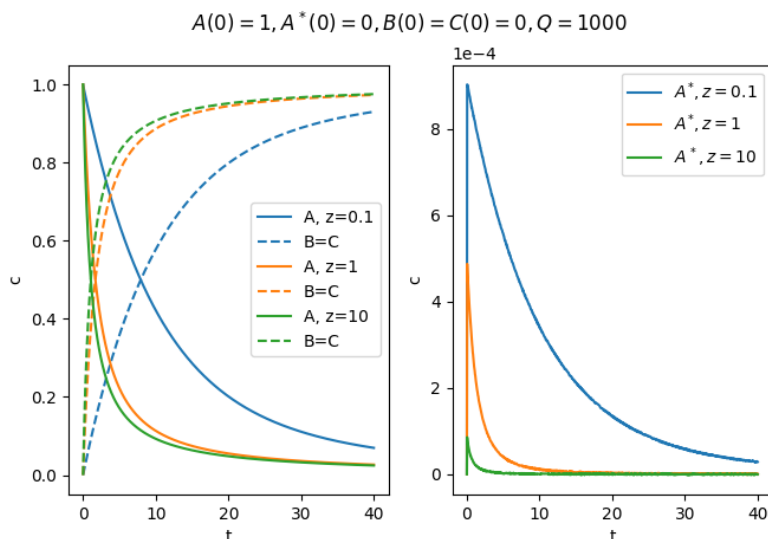
$$[\dot{A}] = -[A]^2 + Q[A][A^*] \quad (3)$$

$$[\dot{A}^*] = [A]^2 - Q[A][A^*] - Qz[A^*] , \quad (4)$$

$$[\dot{B}] = [\dot{C}] = zQ[A^*] . \quad (5)$$

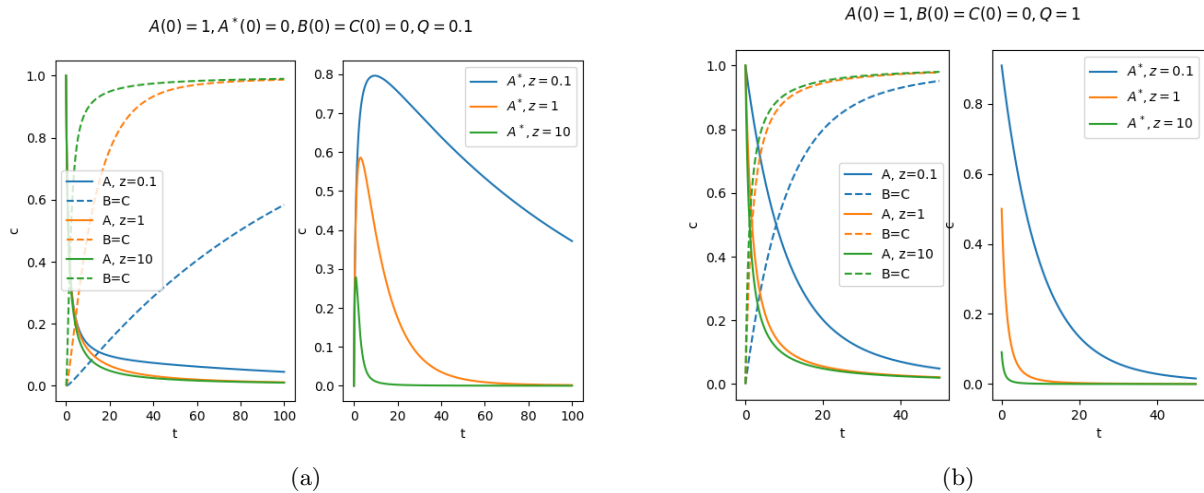
2.1 Eksaktna rešitev

Sistem diferencialnih enačb sem reševal v Pythonu z metodo *solve_ivp()* iz knjižnice SciPy. Iz poteka koncentracij (slika 1) vidim, da se koncentracija A hitreje pada z večanjem parametra z , kar je pričakovano, saj to pomeni večjo hitrost 2. reakcije oziroma manjšo hitrost v smeri A. Koncentracija A^* je majhna, saj je hitrost Q velika in vse kar nastane A^* se v odvisnosti od parametra z spremeni v B oziroma C. Večji kot je z , hitreje pada koncentracija A^* . Zanimal me je še potek reakcij, če razmerje hitrosti Q ni tako veliko



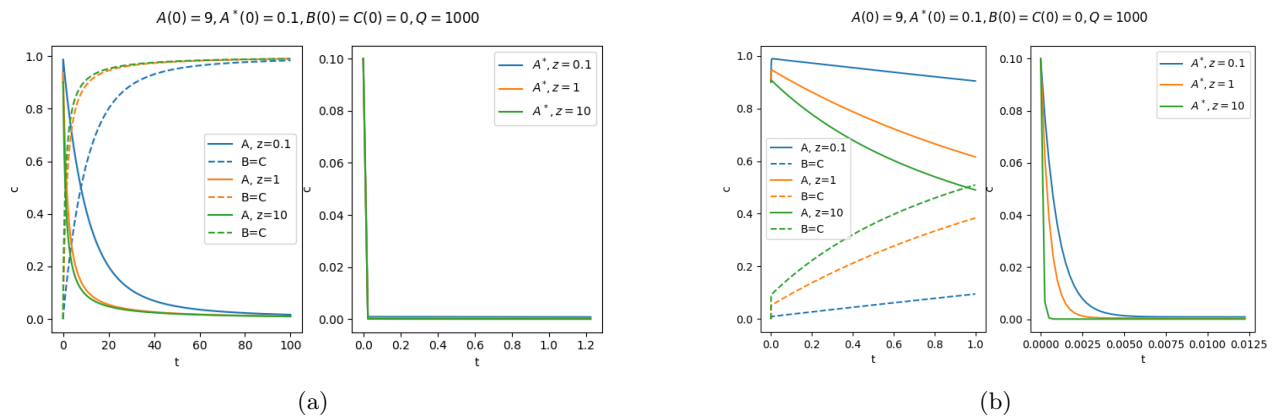
Slika 1: Časovni potek koncentracij reakcije pri danih parametrih in začetnih vrednostih.

(slika 3). V primeru, ko je hitrost sta hitrosti q in p enaki, nastane najprej večja koncentracija A^* , ki se še vedno precej hitro pretvori v B oziroma C. V primeru, ko pa je hitrost p večja od q ($Q = 0.1$) pa nastane A^* , ki se v primeru počasne hitrosti r , počasi pretvarja v B in C.



Slika 2: a) Časovni potek koncentracij pri $Q = 0.1$ b) Časovni potek koncentracij pri $Q = 1$.

V primeru, ko imam tudi začetno koncentracijo elementa A^* (slika 4), $[A^*(0)] = 0.1$, lahko opazim hiter skok koncentracije elementa A^* na 0. V primeru majhnega z se začetna koncentracija $A^*(0)$ večinoma pretvori v $[A]$, v primeru večjega z , pa se večinoma pretvori v B oziroma C .



Slika 3: a) Časovni potek koncentracij v reakciji. b) Časovni potek koncentracij v reakciji na manjši časovni skali.

2.2 Približek stacionarnega stanja

Iz eksaktne analize lahko vidim, da je koncentracija A^* majhna za velike vrednosti Q . V ta namen lahko naredim stacionarni približek. Koncentracijo A^* vzamem za konstantno ($\dot{A}^* = 0$). Iz enačbe 5 sledi

$$[A^*] = \frac{[A^2]}{Q([A] + z)} . \quad (6)$$

Sedaj vstavim A^* v preostali enačbi sistema in dobim

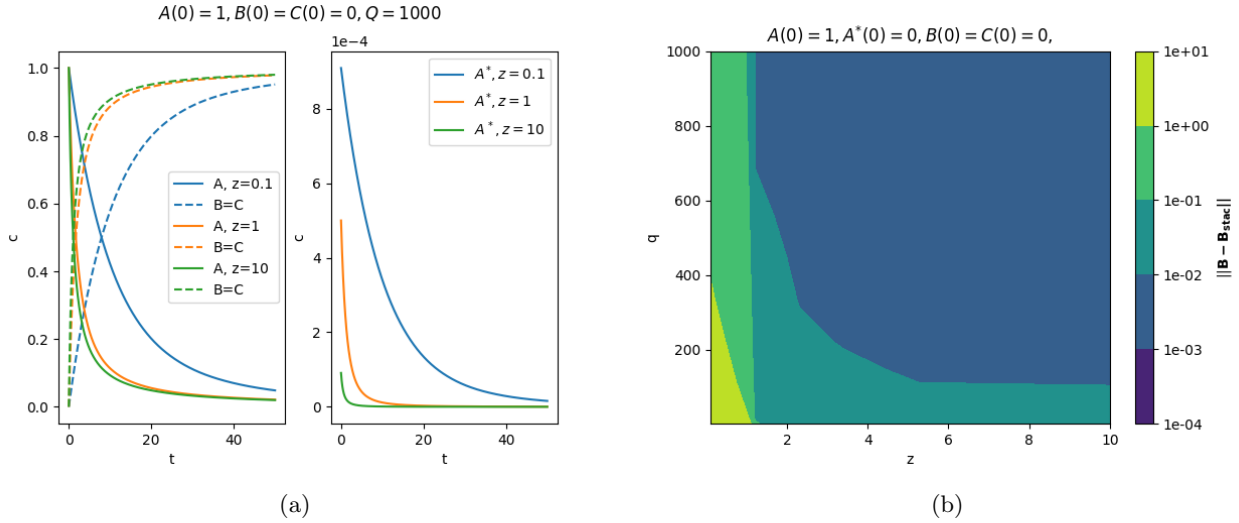
$$[\dot{A}] = -\frac{z[A^2]}{([A] + z)} , \quad (7)$$

$$[\dot{B}] = \frac{z[A^2]}{([A] + z)} , \quad (8)$$

$$(9)$$

Sistem je sedaj odvisen samo od parametra z , ki predstavlja razmerje med hitrostjo r in q . Parameter z pove, kam se bo pretvoril A^* , v element A ali v element B oziroma C . Iz poteka koncentracij za dane

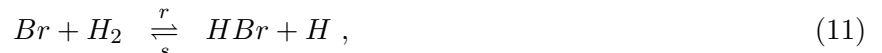
parametre (slika 4(a)) vidim, da v približku stacionarnega stanja, ne dobim skokov koncentracij pri majhnih časih. Rešitve so v ostalih pogledih precej podobne kot eksaktna rešitev (slika 1). V ta namen sem pogledal natančnost stacionarne rešitve (slika 4(b)). Graf prikazuje razliko med eksaktno rešitvijo \mathbf{B} in stacionarno rešitvijo \mathbf{B}_{stac} koncentracije produkta B. Za merilo odstopanja sem vzel normo razlik med rešitvama v odvisnosti od parametrov Q in z . Pri dovolj velikem Q in z pademo v območje, kjer stacionarna rešitev zelo dobro opiše eksaktno.



Slika 4: a) Časovni potek koncentracij v stacionarnem približku. b) Odstopanje med stacionarno in eksaktno rešitvijo produkta B v odvisnosti od parametrov $q = Q$ in z .

3 Model reakcije $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

Pridobivanje HBr lahko opišemo z reakcijami



P, q, r, s, t so hitrosti reakcij. Za lažjo obravnavo lahko uvedem spremenljivke $z = [Br]$, $y = [H]$, $v = [Br_2]$, $x = [HBr]$, $u = [H_2]$. Sistem diferencialnih enačb, ki opisujejo reakcije, lahko zapišem kot

$$\dot{v} = -vp + qz^2 - tvy, \quad (13)$$

$$\dot{z} = -2qz^2 - rzu + 2pv + tyv + sxy, \quad (14)$$

$$\dot{u} = -ruz + sxy, \quad (15)$$

$$\dot{x} = rzu + tyv - sxy, \quad (16)$$

$$\dot{y} = rzu - sxy - tyv. \quad (17)$$

3.1 Stacionarni približek

V stacionarnem približku velja $\dot{y} = \dot{z} = 0$, iz česar sledi

$$z = \frac{\sqrt{pv}}{\sqrt{q}}, \quad (18)$$

$$y = \frac{\sqrt{pvr}u}{\sqrt{q}(tv + sx)} \quad (19)$$

Sedaj lahko vstavim z in y v ostale enačbe iz sistema in dobim

$$\dot{v} = \dot{u} = -\sqrt{\frac{pv}{q}} \frac{tru}{s(\frac{t}{s} + \frac{x}{v})}, \quad (20)$$

$$\dot{x} = \sqrt{\frac{pv}{q}} \frac{2tru}{s(\frac{t}{s} + \frac{x}{v})}. \quad (21)$$

Če primerjam enačbo 21 z enačbo iz navodil lahko vpeljem parametra k in m kot

$$k = \sqrt{\frac{p}{q}} \frac{2rt}{s}, \quad (22)$$

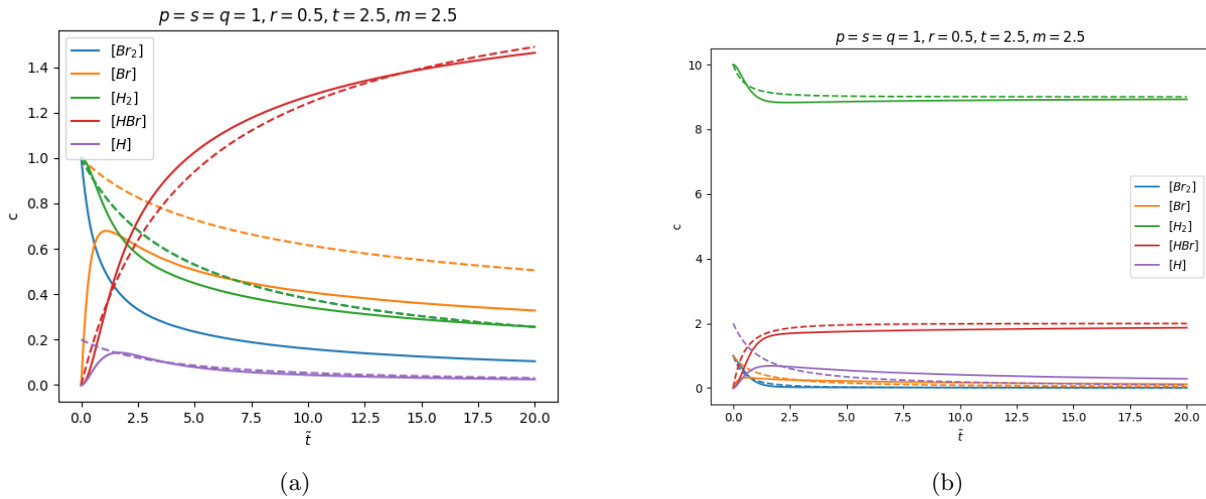
$$m = \frac{t}{s}, \quad (23)$$

sistem lahko še z reskaliranjem časa $\tau = kt$, $d/dt = k d/d\tau$, zapišem kot

$$\dot{v} = \dot{u} = -\frac{\sqrt{vu}}{(m + \frac{x}{v})}, \quad (24)$$

$$\dot{x} = \frac{\sqrt{vu}}{(m + \frac{x}{v})}. \quad (25)$$

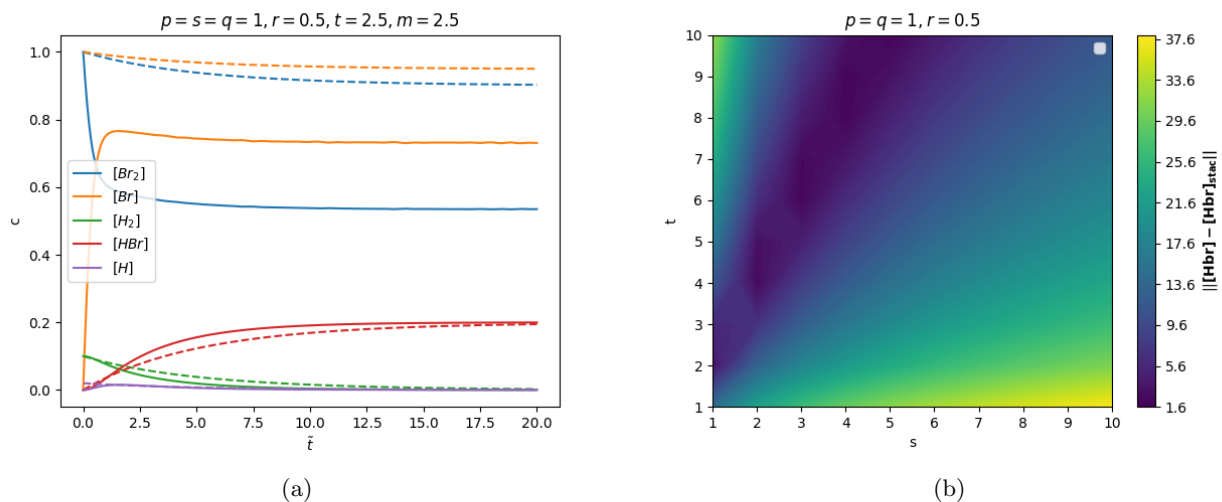
Vidim lahko, da imam opravka z dinamiko treh spremenljivk u, v, x in enim parametrom m . Reskaliranje časa je ekvivalentno temu, da zapišem $k = 1$. Za neničelne koncentracije začetnih elementov sem vzel samo H_2 in Br_2 , saj iz teh dveh pridobivamo ostale. Eksaktne rešitve in rešitve iz stacionarnega približka za različne vrednosti začetnih koncentracij $u(0)/v(0) = 10, 1, 0.1$ so prikazane na sliki 5 in 6(a). Manjša razmerja začetnih koncentracij sem vzel zato, da sem dobil grafe, ki jih lahko lažje primerjam med sabo. V primeru razmerja 100 ali 0.01 je potrebno uporabiti logaritemsko skalo, da je kaj razvidno, kar mogoča težjo primerjavo.



Slika 5: a) Časovni potek koncentracij reakcij. Polna črta prikazuje eksaktno rešitev, črtkana črta prikazuje stacionarni približek. $[H_2](0)/[Br_2](0) = 1$. b) Časovni potek koncentracij reakcij. Polna črta prikazuje eksaktno rešitev, črtkana črta prikazuje stacionarni približek. $[H_2](0)/[Br_2](0) = 10$.

Iz grafov je razvidno, da stacionarni približek precej dobro opiše koncentracijo HBr . Približek je tudi dober za ostale koncentracije, razen za Br , kjer precej odstopa od eksaktne rešitve. Tako kot v prvi nalogi, je tudi v tem primeru razvidno, da približek ne prikaže začetnega skoka koncentracije, ampak iz stacionarnih enačb dobimo neko začetno vrednost elementa, ki ga nismo imeli ob začetnem času. V primeru, ko imamo večjo začetno koncentracijo Br_2 je približek stacionarnega stanja nenatančen.

Zanimala me je natančnost približka v odvisnosti od parametrov t in s oziroma parametra m v stacionarnem modelu (slika 6(b)). Za merilo natančnosti sem vzel normo razlike med eksaktno rešitvijo koncentracije in



Slika 6: a) Časovni potek koncentracij reakcij. Polna črta prikazuje eksaktno rešitev, črtkana črta prikazuje stacionarni približek. $[H_2](0)/[Br_2](0) = 0.1$.

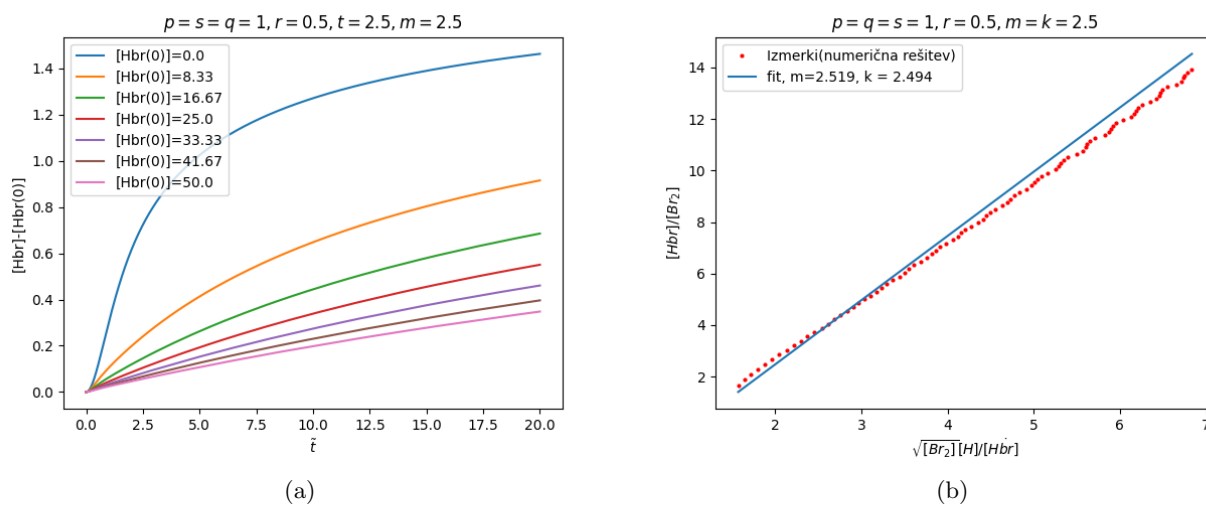
stacionarnim približkom. Iz grafa je razvidno, da mora biti razmerje, da dosežemo največjo natančnost, okrog $\frac{t}{s} \approx 2.5$. Ravno taka vrednost parametra m je bila podana v nalogi.

Zanimivo je pogledati, kako začetna koncentracija HBr vpliva na potek reakcije (7(a)), kjer je prikazan potek novo pridobljenega HBr v odvisnosti od začetnih koncentracij. Iz grafa je razvidno, da večanje koncentracije upočasnjuje reakcij, kar je tudi pričakovano. Začetna koncentracija Hbr povzroči počasnejše približevanje končni koncentraciji.

V zadnjem delu naloge je potrebno razmisliti, kako izmeriti parametra k in m v praksi. Parameter k dodam enačbam dinamike, tako da inverzno reskaliram čas. V praksi bi si želeli meritve, ki ležijo na premici, saj je te najlažje izmeriti. Pri eksperimentu lahko merimo koncentracije H_2 , Br_2 in Hbr . Enačbo 25 lahko prepisem v obliko

$$\frac{x}{v} = \frac{ku\sqrt{v}}{\dot{x}} - m, \quad (26)$$

kjer ima sedaj enačba obliko premice. Parameter k predstavlja naklon premice in m predstavlja premik. Ker imamo meritve x , lahko iz končnih diferenc. V ta namen sem uporabil NumPyjevo funkcijo *diff*, ki izračuna končne difference naših meritev. Meritve u, v, x sem generiral z eksaktnim reševanjem sistema diferencialnih enačb, na katere sem prilagodil premico. Vrednost parametrov iz stacionarnega približka se dobro ujema z eksaktnimi.



Slika 7: a) Časovni potek koncentracije HBr pri različnih začetnih koncentracijah HBr. b) Eksaktne rešitve sistema in prilagojena premica, ki opisuje stacionarni približek.

4 Jodova ura

Reakcijo jodove ure opišejo kemijske enačbe



Če je persulfat $S_2O_8^{2-}$ v pribitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamem samo $[I^-]$, $[I_2]$ in $[S_2O_3^{2-}]$. Sistem diferencialnih enačb, ki opiše reakcije je

$$[\dot{I}^-] = -2p[I^-]^2[S_2O_8^{2-}] + 2r[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] , \quad (29)$$

$$[\dot{I}_2] = p[I^-]^2[S_2O_8^{2-}] - r[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] , \quad (30)$$

$$[S_2\dot{O}_3^{2-}] = -2r[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] . \quad (31)$$

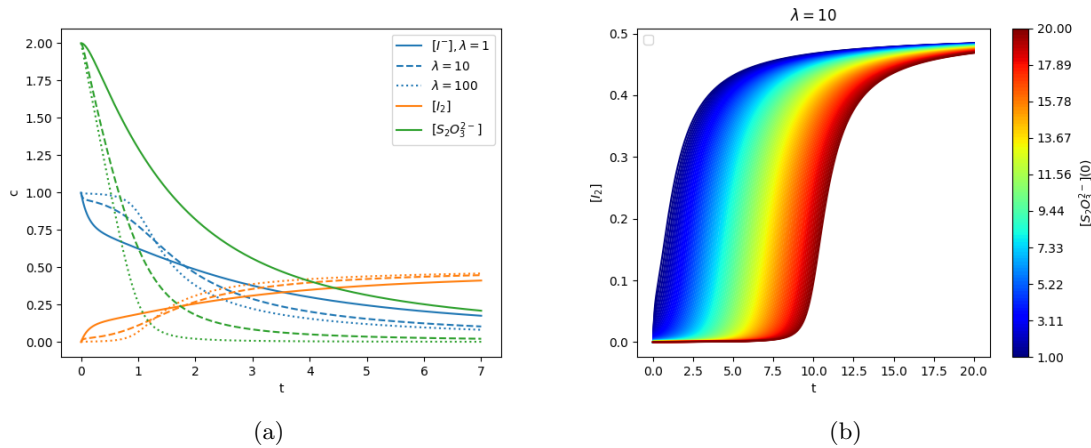
Z uvedbo parametra $\lambda = r/p$ in reskaliranjem časa $\tau = pt$ postane problem enoparametričen.

$$[\dot{I}^-] = -2[I^-]^2[S_2O_8^{2-}] + 2\lambda[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] , \quad (32)$$

$$[\dot{I}_2] = [I^-]^2[S_2O_8^{2-}] - \lambda[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] , \quad (33)$$

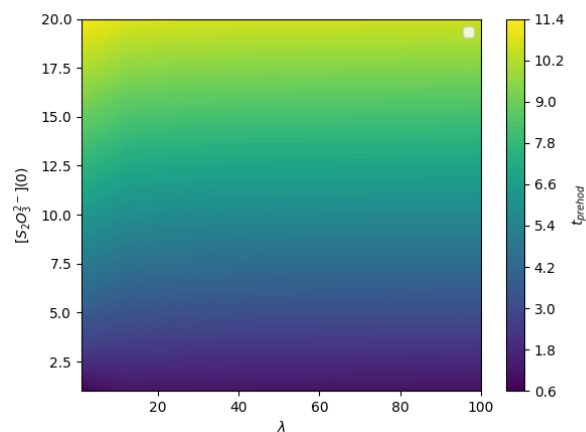
$$[S_2\dot{O}_3^{2-}] = -2\lambda[S_2O_3^{2-}]^2[I_2] . \quad (34)$$

Časovni potek aktivnih spremenljivk v odvisnosti od parametra λ prikazuje slika 8(a). Zanima nas potek celotne reakcije v odvisnosti od začetne vrednosti $S_2O_3^{2-}$ (slika 8(b)). Vidim lahko, da se z večanjem začetne vrednosti tiosulfata reakcija kasneje sproži. Da reakcija poteče se mora ves tiosulfat najprej porabiti. Če imamo na začetku višjo koncentracijo tiosulfata bo preteklo več časa preden se bo porabil in reakcija bo stekla kasneje. Prikazan je samo potek koncentracije $[I_2]$, saj je potek koncentracije $[I^-]$ zrcalna slika preko vodoravne osi, ki je na razpolovišču med krivuljama koncentracij.



Slika 8: a) Časovni potek koncentracij v odvisnosti od parametra λ . b) Časovna odvisnost koncentracije $[I_2]$ v odvisnosti od začetne koncentracije $S_2O_3^{2-}$.

Pogledal sem še kako so časi prehoda (takrat ko se reakcija sproži) odvisni od začetne koncentracije in parametra λ (slika 9). Za čas prehoda sem izbral čas, ko je koncentracija I_2 presegla 10% maksimalne koncentracije. Vidim lahko, da razmerje med hitrostima reakcij ne vpliva veliko na čas prehoda, kar me je malo presenetilo. Intuitivno bi rekel, da različni hitrosti spremenita čas prehoda, ampak v danem režimu λ ima največji vpliv začetna koncentracija tiosulfata.



(a)

Slika 9: a) Čas prehoda v odvisnosti od začetne vrednosti tiosulfata in parametra λ .

5 Zaključek

V nalogi sem študiral modele, ki opisujejo kemijske reakcije. Numerične metode so bile večinoma podobne kot pri prejšnji nalogi, saj je bilo potrebno reševati sisteme navadnih diferencialnih enačb. Zanimala nas je predvsem fizika oziroma obnašanje modela. Spoznal sem približek stacionarnega stanja, ki je lahko uporaben in zelo poenostavi problem.