

Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



# Modeli kemijskih reakcij

5. naloga pri Modelski Analizi 1

**Avtor:** Marko Urbanč (28232019)  
**Predavatelj:** prof. dr. Simon Širca  
**Asistent:** doc. dr. Miha Mihovilovič

8.11.2023

# Kazalo

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>2</b>
1.1	Binarna reakcija . . . . .	2
1.2	Sinteza vodikovega bromida . . . . .	3
1.3	Kemijska ura . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Naloga</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Opis reševanja</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Rezultati</b>	<b>5</b>
4.1	Binarna reakcija . . . . .	5
4.2	Sinteza vodikovega bromida . . . . .	7
<b>5</b>	<b>Komentarji in izboljšave</b>	<b>12</b>
	<b>Literatura</b>	<b>13</b>

# 1 Uvod

Čeprav smo fiziki in smo na študiju fizike, ne moremo zanikati, da je tudi kemija pomembna veda. A izkaže se, da ni vedno najbolj ugodno narediti prav vsak eksperiment v živo. Zato se je razvil računalniški pristop, ki nam omogoča, da lahko simuliramo različne kemijske reakcije. Pravzaprav je pristop praktično analogen prejšnji nalogi o populacijskih modelih. No vsaj ko naredimo ustrezne približke. V resnici, če bi hoteli brez kompromisa modelirati kemijske procese, bi nas to drago stalo. To mislim dobesedno, ker če bi reševali t.i. **Chemical master equation** bi dobili sistem ODE s toliko komponent, kolikor je možnih stanj sistema. To pa je, če želimo simulirati nek makroskopski proces, zelo veliko. Zato se bomo v tej nalogi omejili na reševanje **Reaction rate** enačb, ki so približek prej omenjenih enačb. V tej nalogi bomo spoznali modeliranje kemijskih procesov na podlagi treh primerov.

## 1.1 Binarna reakcija

Za prvi primer si pogledjmo primer binarne reakcije. Kemijske procese lahko opišemo kot:



Rate enačbe v brezdimenzijski obliki za proces dobimo tako, da vse koncentracije normiramo z začetno koncentracijo snovi  $A$   $[A](0)$ . S tem bomo lahko uvedli še nove parametre. Takole:

$$\dot{a} = \frac{1}{2}kaa^* - a^2 + \frac{1}{2}a^2 , \quad (3)$$

$$\dot{a}^* = \frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{2}kaa^* - ska^* , \quad (4)$$

$$\dot{b} = \frac{1}{2}ska^* , \quad (5)$$

$$\dot{c} = \frac{1}{2}ska^* . \quad (6)$$

kjer je  $k = \frac{p}{q}$  in  $s = \frac{r}{q[A](0)}$ . Odvod pa je zdaj po  $d\tau = p[A](0) dt$ . Lahko predpostavimo, da v ravnovesnem stanju velja  $\dot{a}^* = 0$ , kar nam omogoči, da izrazimo  $a^*$  in s tem dobimo nov set enačb:

$$\dot{a} = \frac{a^3}{4k(s + a/2)} - a^2 , \quad (7)$$

$$\dot{a}^* = 0 , \quad (8)$$

$$\dot{b} = \frac{sa^2}{4(s + a/2)} , \quad (9)$$

$$\dot{c} = \frac{sa^2}{4(s + a/2)} . \quad (10)$$

## 1.2 Sinteza vodikovega bromida

Za drugi primer pogledamo primer sinteze vodikovega bromida. Sinteza je sestavljena iz več stopnj. Te lahko zapišemo kot:



To lahko z sistemom ODE opišemo kot prej takole:

$$\dot{u} = sxy - ruz , \quad (14)$$

$$\dot{v} = qz^2 - pv - \frac{1}{2}tvy , \quad (15)$$

$$\dot{x} = \frac{1}{2}tvy - \frac{1}{2}sxy + \frac{1}{2}ruz , \quad (16)$$

$$\dot{y} = \frac{1}{2}ruz - \frac{1}{2}sxy + \frac{1}{2}tvy , \quad (17)$$

$$\dot{z} = \frac{1}{2}tvy + pv - qz^2 , \quad (18)$$

kjer je  $u = [\text{H}_2]$ ,  $v = [\text{Br}_2]$ ,  $x = [\text{HBr}]$ ,  $y = [\text{H}]$  in  $z = [\text{Br}]$ . Tudi ta sistem lahko zapišemo v približku stacionarnega stanja, kjer velja  $\dot{y} = 0$  in dobimo:

$$\dot{u} = -\frac{1}{2}tvy , \quad (19)$$

$$\dot{v} = qz^2 - pv - \frac{1}{2}tvy , \quad (20)$$

$$\dot{x} = tvy , \quad (21)$$

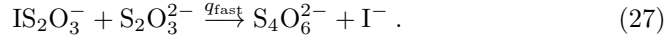
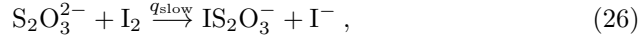
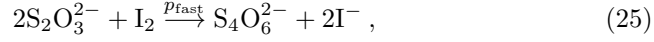
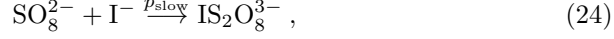
$$\dot{y} = 0 , \quad (22)$$

$$\dot{z} = \frac{1}{2}tvy + pv - qz^2 . \quad (23)$$

Na predavanjih je profesor omenil še možnost stacionarnega stanja za  $\dot{z} = 0$ , ampak meni ni uspelo uspešno pognati reakcije v tem primeru.

## 1.3 Kemijska ura

Za konec pa še bolj zabaven primer, kemijska ura. Princip je, da imamo dve reakciji, ki se odvijata vzporedno. Prva reakcija je hitra, druga pa počasna. Ko se prva reakcija konča, se začne druga in s tem se spremeni barva raztopine. Pravzaprav imamo dve reakciji za vsako od barv, torej dve hitri in dve počasni. To lahko zapišemo kot:



To sem modeliral kar po isti metodi kot prej. Označil sem  $u = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ,  $v = [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]$ ,  $w = [\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $x = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ,  $y = [\text{IS}_2\text{O}_3^-]$ ,  $z = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$  in  $m = [\text{I}^-]$  ter  $n = [\text{I}_2]$ . Dobimo 8D sistem:

$$\dot{m} = -p_{\text{slow}}mu - p_{\text{fast}}mv + q_{\text{slow}}xn + q_{\text{fast}}xy , \quad (28)$$

$$\dot{n} = p_{\text{fast}}mv - q_{\text{slow}}xn , \quad (29)$$

$$\dot{u} = -p_{\text{slow}}mu , \quad (30)$$

$$\dot{v} = p_{\text{slow}}mu - p_{\text{fast}}mv , \quad (31)$$

$$\dot{w} = p_{\text{fast}}mv , \quad (32)$$

$$\dot{x} = -q_{\text{slow}}nx - q_{\text{fast}}xy , \quad (33)$$

$$\dot{y} = q_{\text{slow}}nx - q_{\text{fast}}xy , \quad (34)$$

$$\dot{z} = q_{\text{fast}}xy . \quad (35)$$

## 2 Naloga

Naloga nas prosi, da za binarne reakcije integriramo sistem eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja za različne vrednosti  $s$  pri čemer je  $k = 1000$ . Za sintezo vodikovega bromida pa naj v približku stacionarnega stanja določimo empirični konstanti  $k$  in  $m$  izrazu:

$$[\text{HBr}] = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2^{1/2}]}{m + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (36)$$

Skicirajmo naj poteke za hitrost sinteze vodikovega bromida v odvisnosti od začetne koncentracije  $\text{H}_2$  in  $\text{Br}_2$ . Kaj se zgodi če primešamo mnogo  $\text{HBr}$ ?

Na koncu pa še narišimo potek koncentracij  $m$ ,  $n$  za kemijsko uro, kjer spreminjamo razmerje hitrosti glavnih reakcij.

## 3 Opis reševanja

Za to nalogo se mi zdi, da sem bil nekoliko uninspired. Imel sem velike želje, ampak je žal moja spušča za razmišljanje imela druge načrte ter mi je začela delat probleme. Zato sem ostal še kar pri železni srajci in naredil isto kot pri prejšnji nalogi.

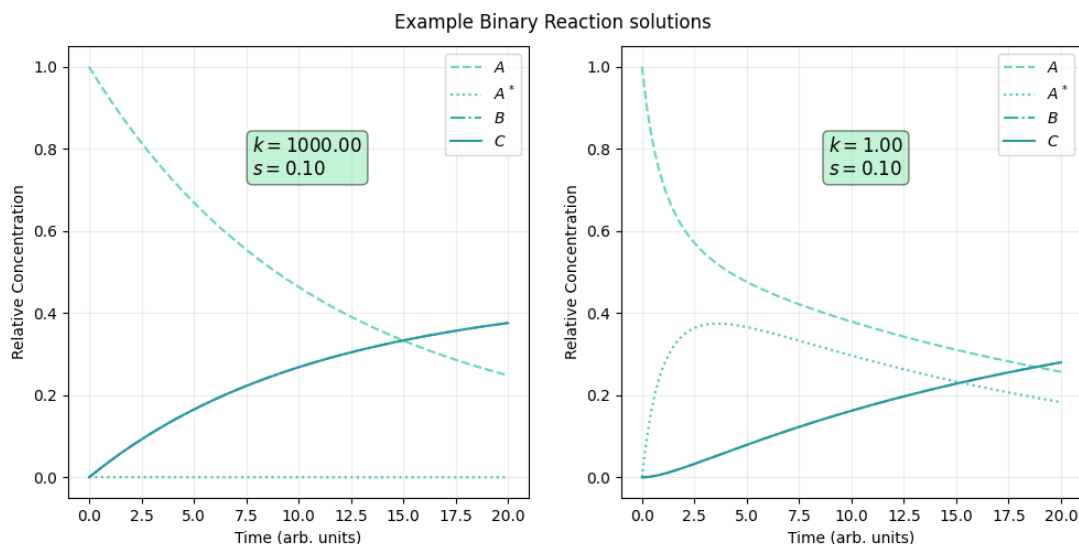
Za vsak primer sem naredil svoj razred, ki ima metode za integracijo in vsebuje enačbe modela. Takole se lahko instancira razred za različne parametre zelo

hitro in z enim klicem dobiš rešitev. V ta namen sem uporabljal standardni nabor knjižnic za numerično računanje v Pythonu, t.j. `numpy` in `scipy` in seveda `matplotlib` za risanje. Za integrator, kar je verjetno še najbolj zanimivo, sem uporabljal `scipy.integrate.solve_ivp` z metodo RK45 in LSODA.

## 4 Rezultati

### 4.1 Binarna reakcija

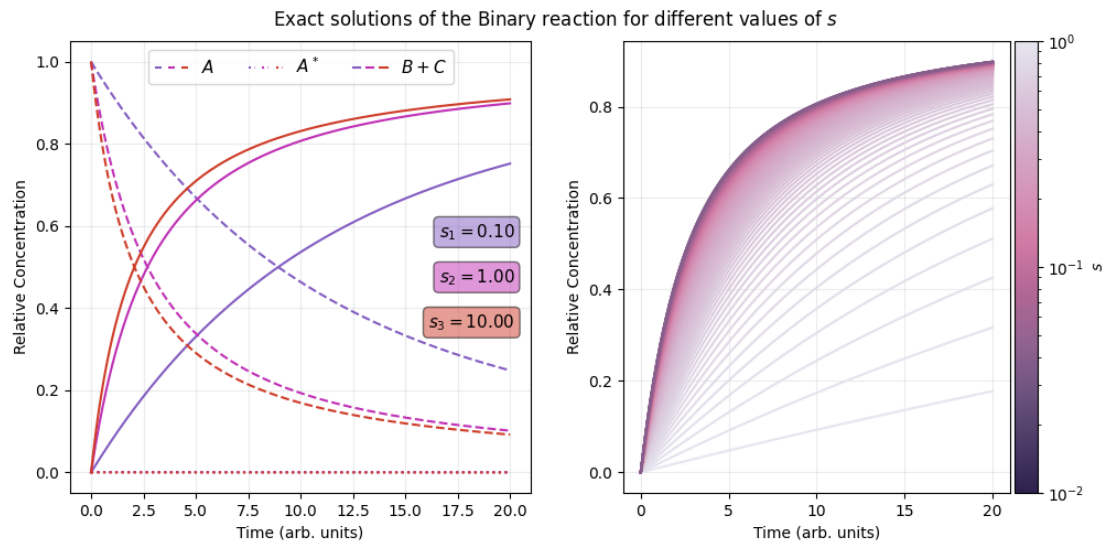
Verjetno je najbolje, da kar začnemo z rezultati. Najprej bi rad samo pokazal, kakšna je rešitev za binarno reakcijo. To je prikazano na sliki 1 za dva primera. Za prvi primer sem že vzel parametre iz naloge, v drugem pa sem jih spremenil, tako da se vidi tudi nekaj dogajanja z  $a^*$ , ki sicer v prvem primeru ostane konstantno na 0.



Slika 1: Rešitev za binarno reakcijo.

Iz te slike je precej jasno, da so parametri na levi bolj primerni za hitro sintezo  $b$  in  $c$ , če je naš cilj seveda. Lahko pa sta to stranska produkta, ki ju ne želimo. V tem primeru je boljši desni primer, kjer se  $a^*$  ne zadržuje na 0, a tam je treba biti previden, ker se  $a^*$  poveča nato pa spet zmanjša, torej bi morali v tem primeru reakcijo zaustaviti, ko je  $a^*$  na vrhuncu.

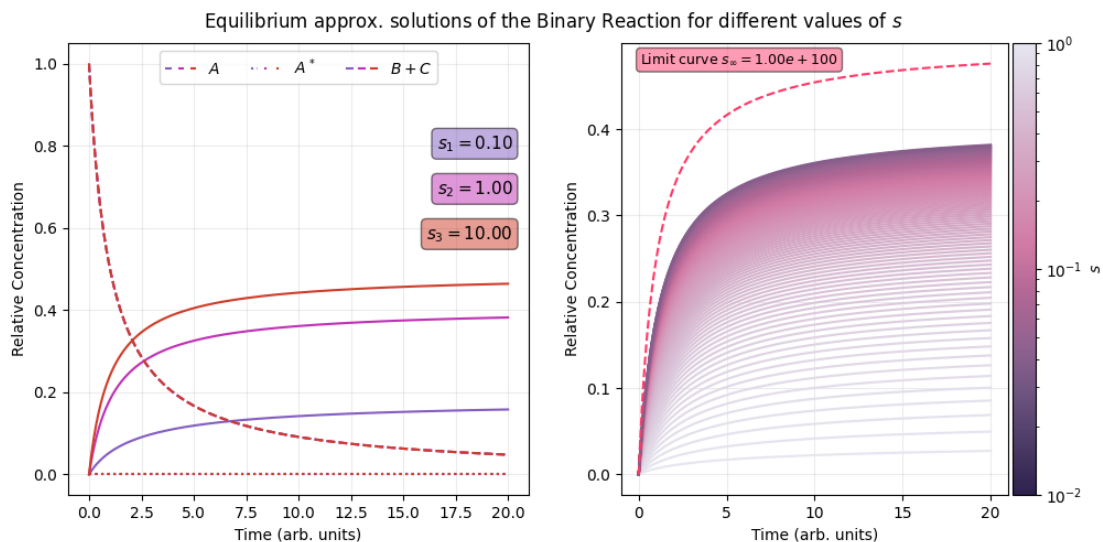
Če si pogledamo zdaj zahtevane rešitve, dobimo sliko 2. Zdelo se mi je zanimivo, da bi za pokazal še kako se bolj zvezno spreminja vsota  $b + c$ , zato sem jo tudi narisal. Tu bi bilo smiselno potem, da sta to produkta, ki ju želimo.



Slika 2: Točna rešitev.

Vidimo, da za majhne parametre  $s$  hitrost limitira proti neki, recimo temu, kritični hitrosti. Tukaj sicer nisem uspel lepo narisati limitne hitrosti. Je pa to storjeno na kasnejšem primeru. Za velike parametre pa hitrost limitira proti 0. To je seveda pričakovano, saj parameter  $s$  otežuje reakcijo iz  $a^*$  v  $b$  in  $c$ .

V približku ravnovesnega stanja pa sem dobil sliko 3. Tu se koncentracija zelo hitro izravna, torej lahko z parametrom  $s$  zelo dobro vplivamo na koncentracijo  $b$  in  $c$  v končnem stanju. To bi bilo koristno, če bi bila ta reakcija precursor za nek daljši proces.



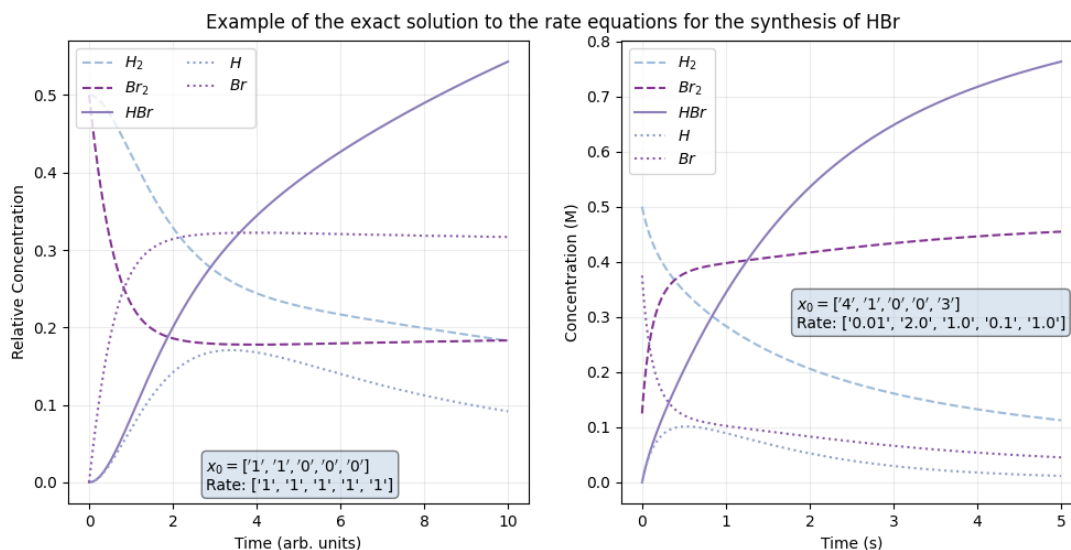
Slika 3: Rešitev v približku ravnovesnega stanja.

Tu pa sem uspel dobiti limitno krivuljo, tako da sem vzel  $s = 10^{100}$  (in še velikostne rede okoli) in ugotovil, da se družina krivulj zbere v krivulji, ki kaže proti vsoti 0.5. Zdaj pri drugi evalvaciji mi sicer da misliti, da sem se mogoče pri normalizaciji rešitve zmotil za faktor 2, ker bi morala vsota koncentracij biti 1. Ampak recimo, da se razume, kaj je mišljeno.

## 4.2 Sinteza vodikovega bromida

Spet si najprej pogledjmo neko osnovno rešitev, kjer so narisane vse komponente. To je prikazano na sliki 4 za dva različna primera začetnih koncentracij in hitrosti reakcij. Vektor koncentracij je urejen tako, da je  $[u, v, x, y, z]$ . Vektor hitrosti reakcij pa je  $[p, q, r, s, t]$ .

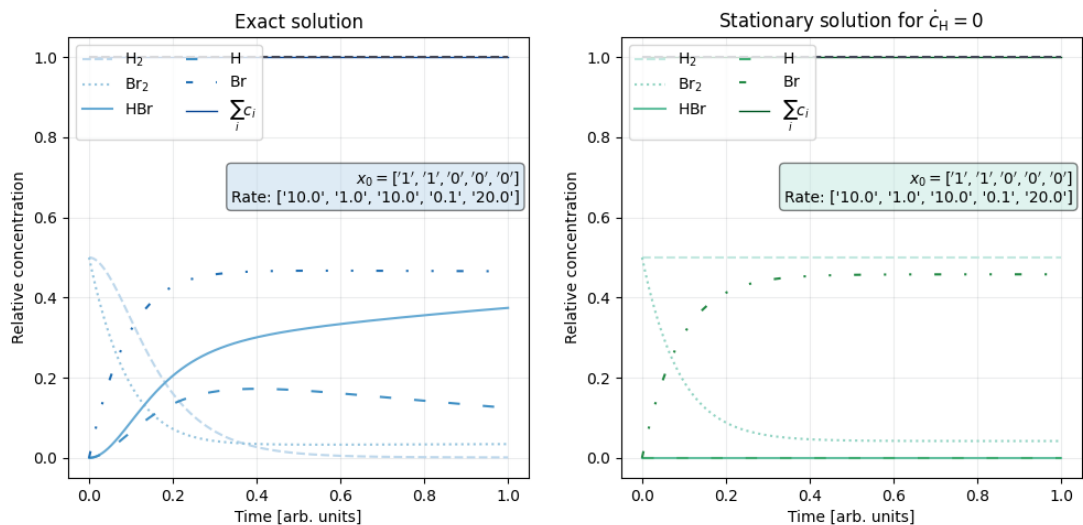




Slika 4: Rešitev za sintezo vodikovega bromida.

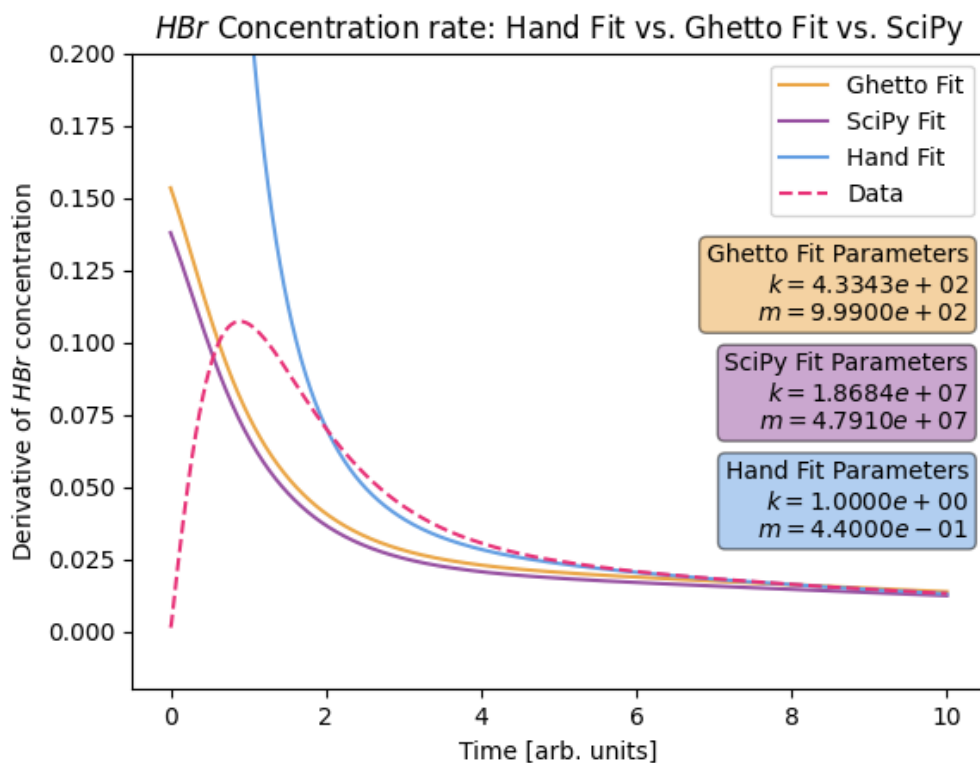
Vidimo, da je dogajanje tu precej bolj zanimivo kot pri binarni reakciji. Zanimivo je, kako se na levem primeru koncentracija  $Br_2$  ustali na neki vrednosti, medtem ko na desni najprej skoči in se nato počasi povečuje. Res je težko reči, kaj je boljše, ker je odvisno od tega, kaj želimo. Še sploh pa, nisem kemik in ne vem, kaj je sploh koristen produkt. Če je cilj sinteza HBr, potem je boljši desni primer, ker se HBr hitreje sintetizira.

Model sem poskusil rešiti še v stacionarnem stanju, ampak sem dobil porazno slabe rezultate v tem smislu, da se reakcija, kljub zadostni količini reaktantov, nikoli ni začela. Zato sem se odločil, da bom raje določil konstanti  $k$  in  $m$  za eksakten model. Vseeno je na sliki 5 na desni prikazana rešitev v približku stacionarnega stanja. Za primerjavo je na levi točna rešitev za iste parametre.



Slika 5: Porazna rešitev v približku ravnovesnega stanja, ki ne začne.

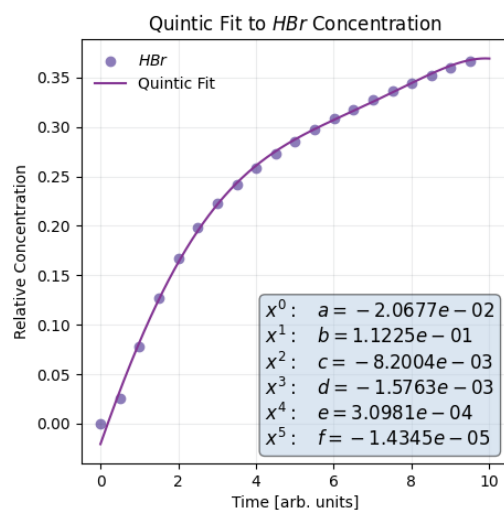
Torej potem, kako najlažje določiti konstanti  $k$  in  $m$ ? Trudil sem se, da bi problem nekako lineariziral. Že imena parametrov spominjata na kakšno premico, ampak tega nisem uspel narediti. Zato sem se na koncu odločil za hitro primerjavo preliminary fit metod, po katerih lahko posežemo, ko je treba za silo prilagoditi neko krivuljo. Rezultati so prikazani na sliki 6.



Slika 6: Primerjava fit metod.

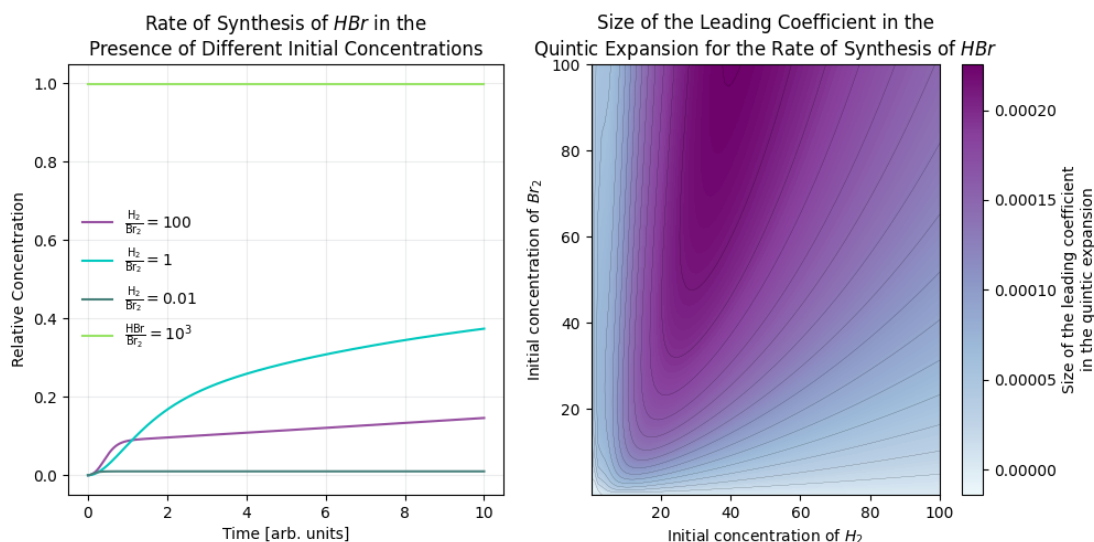
Podatki narisani na sliki so odvod koncentracije HBr po času. Potem pa sem primerjal 4 metode za fit, s stopnjevanjem resnosti. Najbolj resna je metoda `curve_fit` iz knjižnice `scipy.optimize`, ki v temu primeru da najbolj brezvezne rezultate. Naslednja je domača metoda ljubkovalno poimenovana `ghetto_fit`, ki je v bistvu samo linearna regresija, ki je utežena tako, da imajo točke bližje izhodišču večjo utež. Ta že sproducira za odtenek boljše rezultate. Na koncu pa pride najbolj premium metoda **Hand fit**, kjer sem na uč potegnil neke parametre in s tem dobil še najboljše rezultate. Jasno je, da je izraz za hitrost reakcije ni mišljen, da bi znal opisati začetni tranzient, torej lahko rečem, da mora veljati samo dovolj kasne čase. V primeru **Hand fit** metode je to od nekje  $t > 4$ .

Ker je prejšnji pristop sila amaterski sem potem za kompenzacijo naredil še drugi pristop, kjer sem prilegal polinom 5. stopnje. To je prikazano na sliki 7.



Slika 7: Fit polinoma 5. stopnje.

Vidimo da je ujemanje precej dobro. Imel sem željo, da bi določil odvisnost parametrov od začetnih koncentracij, ampak mi je za to zmanjkalo časa. Imam pripravljen HDF datoteko, kjer so shranjeni vsi podatki, tako da mogoče nekoč v prihodnosti, ali pa če bo kdo drug imel čas, da se loti tega. Zanimivo se mi je zdelo, da bi kemikom potem podal graf hitrosti reakcij v odvisnosti od začetnih koncentracij v vodilnem redu. To pa sem naredil in je prikazano na sliki 8, poleg še zahtevanih potekov za različne začetne koncentracije. Narisan je tudi primer, ko dodamo ogromno  $HBr$ , kjer se vidi, da je reakcija popolnoma nasičena z  $HBr$  in se tako nikamor ne premakne.



Slika 8: Hitrost sinteze vodikovega bromida.

## 5 Komentari in izboljšave

## Literatura