



Univerza v Ljubljani
*Fakulteta za **matematiko in fiziko***

Oddelek za fiziko

5. naloga: Modeli kemijskih reakcij

POROČILO PRI PREDMETU MODELSKA ANALIZA 1

2015/2016

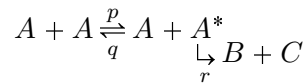
Avtor:

Klemen RAHNE
28152028

5. november 2015

1 Binarne reakcije

Imamo binarno kemijsko reakcijo:



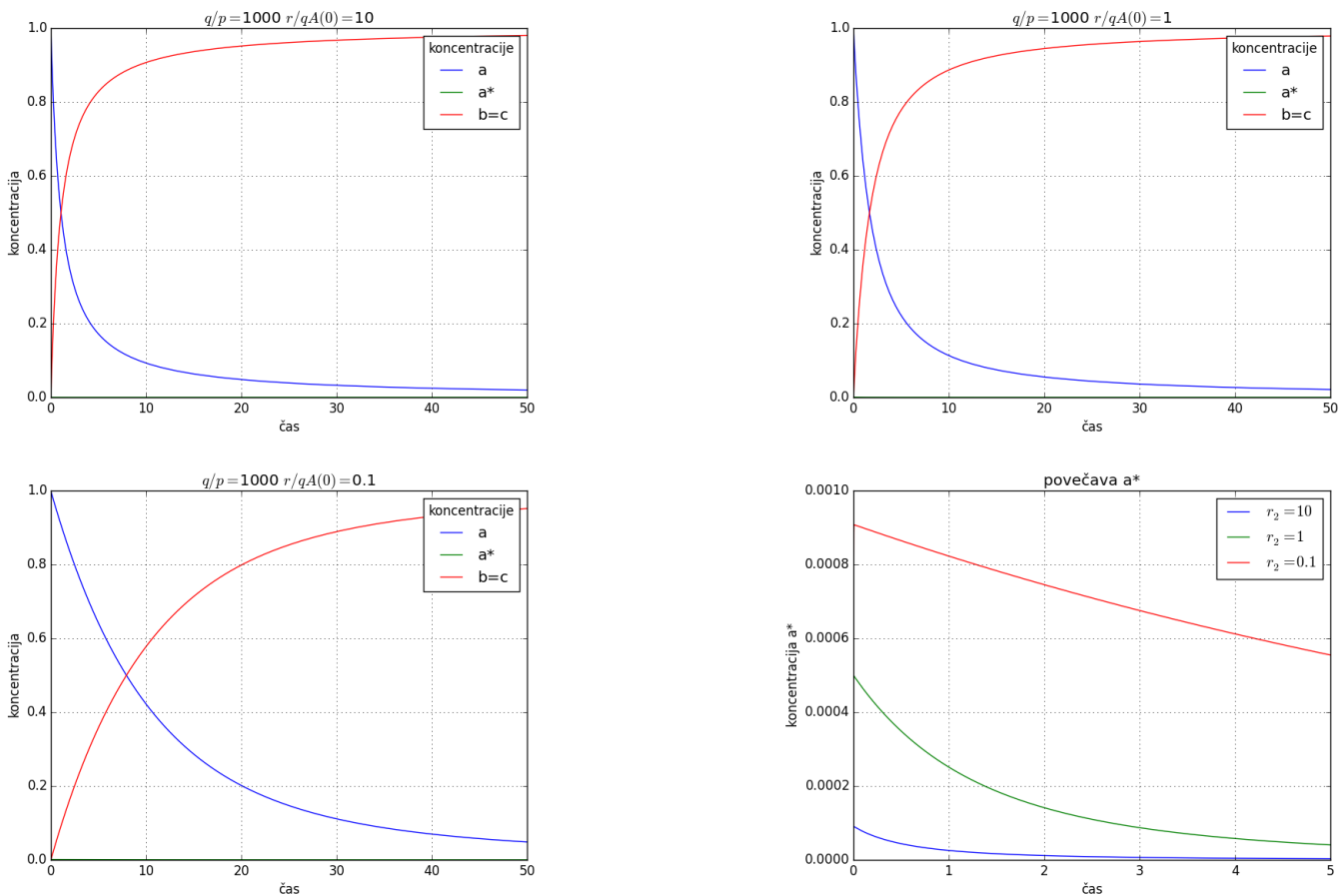
Parametri p , q in r predstavljajo hitrost reakcije v podani smeri. Problem rešimo eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja. Za vrednosti parametrov ter začetnih pogojev smo vzeli $q/p = 1000$ in $r/qA(0) = 10, 1, 0.1$. Koncentracije posameznih snovi se spreminjajo po naslednjem sistemu enačb:

$$\begin{aligned}\dot{A} &= -pA^2 + qAA^* \\ \dot{A}^* &= pA^2 - qAA^* - rA^* \\ \dot{B} &= \dot{C} = rA^*\end{aligned}\quad (1.1)$$

Ob uvedbi brezdimenzijskih koncentracijah in uvedbi brezdimenzijskega časa, in vpeljavi parametra $r_1 = \frac{q}{p}$ in $r_2 = \frac{r}{qA(0)}$, se enačbe 1.1 zapišejo:

$$\begin{aligned}\dot{a} &= -a^2 + r_1aa^* \\ \dot{a}^* &= a^2 - r_1aa^* - r_1r_2a^* \\ \dot{b} &= \dot{c} = r_1r_2a^*\end{aligned}\quad (1.2)$$

Oglejmo si nekaj rešitev.



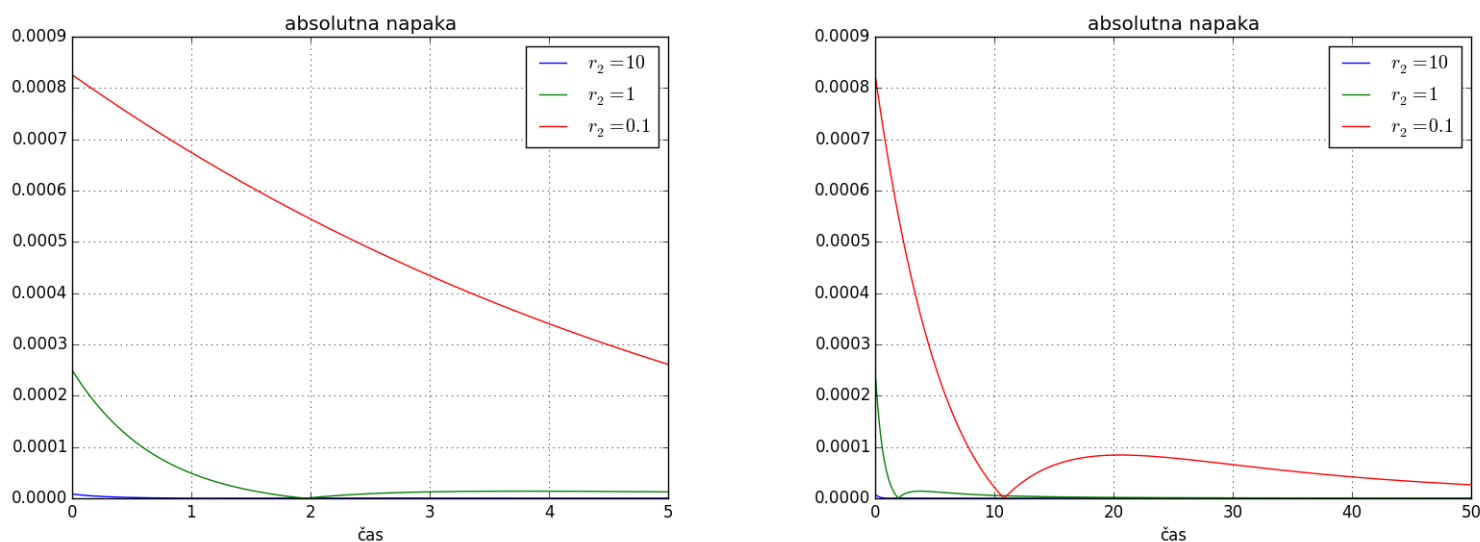
Slika 1.1: Primeri rešitev za nekaj različnih parametrov r_2 .

1.1 Aproximacija stacionarnega stanja

V zgornjih treh primerih opazimo, da je koncentracija vzbujenega stanja a^* tri velikostne razrede manjša, kot koncentracija a , b , ter c snovi. To je posledica, saj smo določili parametru veliko vrednost $r_1 = 1000$, oz. snov rajši razpade v osnovno stanje. S približno isto hitrostjo, kot nastaja stanje a^* , iz tega stanja razpada v končno stanje b , c . Koncentracija tega s časom narašča, saj se ta produkt nabira v sistemu. Večji je r_2 , hitreje se približuje proti končni vrednosti. To je posledica, ker se v parametru r_2 skriva razmerje med r in q . Kot omenjeno, je koncentracija a^* nekaj velikostnih razredov manjša, ter se tudi počasi spreminja s časom. Sedaj predpostavimo, da je $\dot{a}^* = 0$. Enačbe 1.2 se sedaj zapišejo:

$$\begin{aligned}\dot{a} &= -\frac{r_2 a^2}{r_2 + a} \\ a^* &= \frac{a^2}{r_1(a + r_2)}\end{aligned}\tag{1.3}$$

Primerjajmo aproksimacijo stacionarnega stanja z analitično rešitvijo. Ker nas zanima, kako dober je približek si oglejmo absolutno vrednost razlike med analitično rešitvijo in približkov stacionarnega stanja.

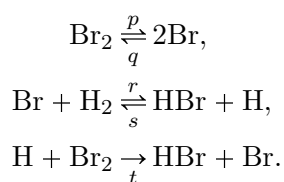


Slika 1.2: Absolutna vrednost razlike med analitično rešitvijo in aproksimacijo stacionarnega stanja.

Opazimo, da približek dobro deluje za večje čase, saj se napaka opazi čele na tretjem decimalnem mestu.

2 Reakcija vodikovega bromida

Imamo kemijsko reakcijo $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$, ki jo po stopnjah zapišemo:



Sistem opišemo s naslednjimi diferencialnimi enačbami:

$$\begin{aligned}
\dot{x} &= -rvx + szu \\
\dot{y} &= -py + qv^2 - tuy \\
\dot{z} &= -szu + rxv - tuy \\
\dot{u} &= 0 = rvx - szu - tuy \\
\dot{v} &= 0 = -qv^2 + py - rvx + tuy + szu
\end{aligned} \tag{2.1}$$

kjer so x, y, z , koncentracije H_2, Br_2, HBr ter u, v koncentraciji H, Br . V zgornji enačbi smo že upoštevali aproksimacijo stacionarnega stanja, ko smo hitrost spremembe koncentraciji u, v , enačili z nič. Ko rešimo sistem enačb, dobimo naslednje rešitve za hitrosti osnovnih elementov reakcije:

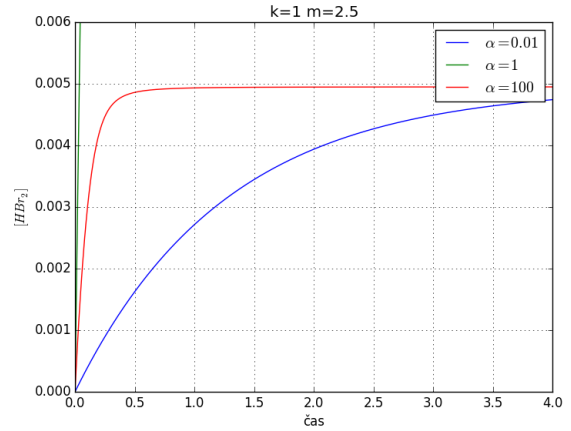
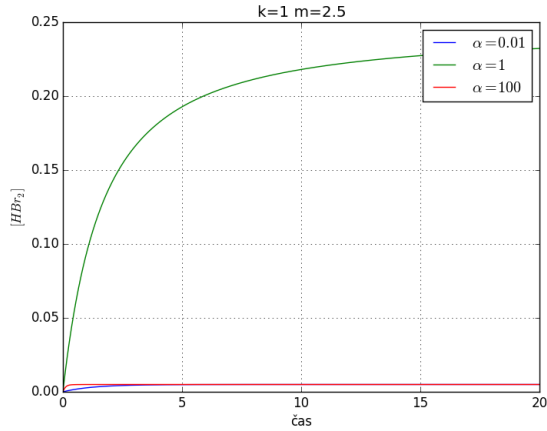
$$\begin{aligned}
\dot{x} = \dot{y} &= -\sqrt{\frac{p}{q}} \frac{tr}{s} \frac{x\sqrt{y}}{\frac{z}{y} + \frac{t}{s}} \\
\dot{z} &= -2\dot{x}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Če primerjamo zgornjo enačbo z analitično rešitvijo:

$$\dot{z} = \frac{kxy^{1/2}}{m + \frac{z}{y}}$$

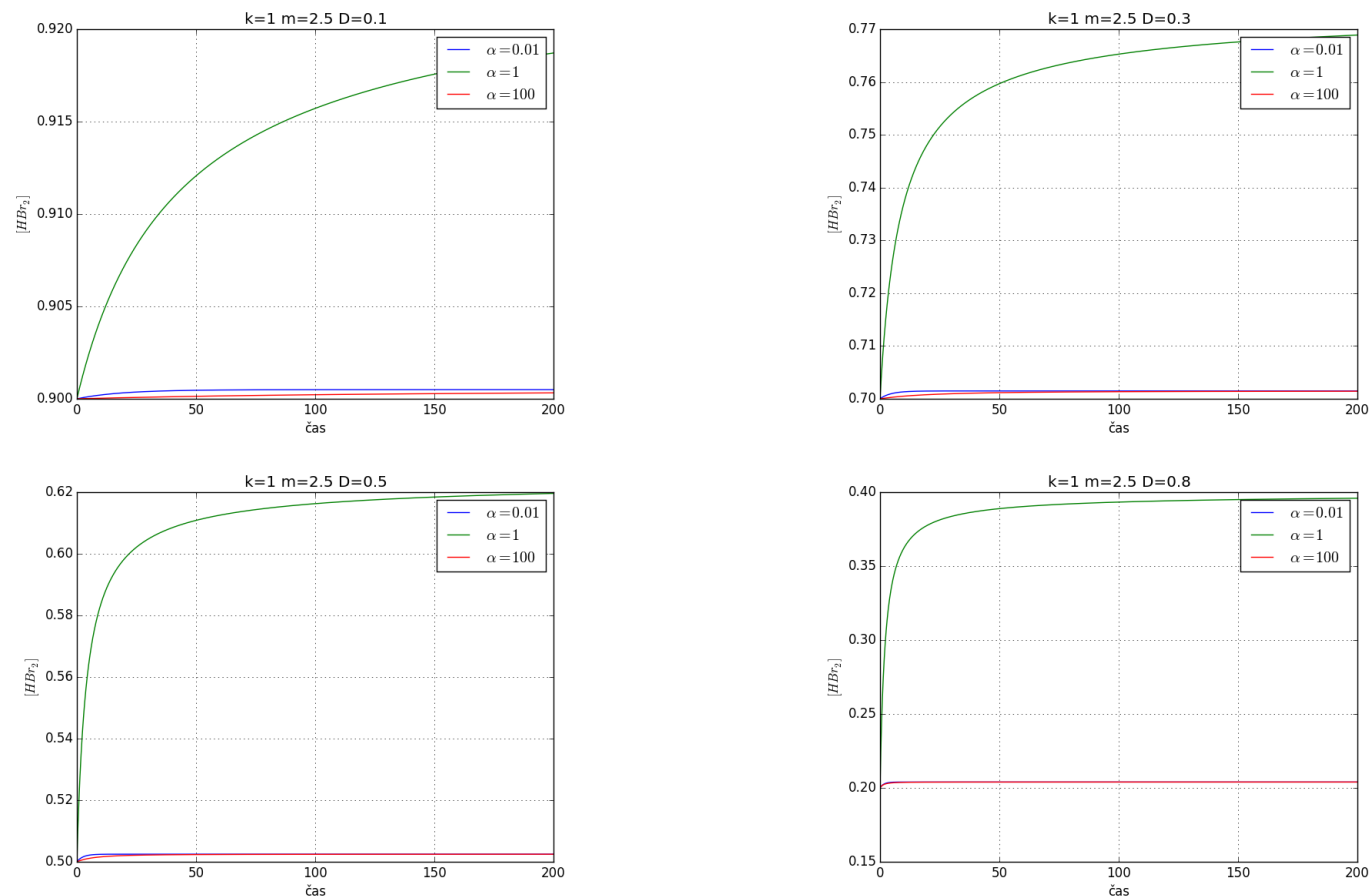
vidimo, da imata parametra naslednji vrednosti $k = 2\sqrt{\frac{p}{q}} \frac{tr}{s}$, $m = \frac{t}{s}$.

Oglejmo si nekaj rešitev, pri $m = 2.5$, $k = 1$. Začetna vrednost koncentracije: $[HBr] = 0$, razmerje med začetno koncentracijo označimo $\alpha = \frac{[H_2]}{[Br_2]}$. Skupna koncentracija je $[HBr] + [H_2] + [Br_2] = 1$.



Slika 2.1: Primeri rešitev za $m = 2.5$, $k = 1$, pri različnih začetnih razmerjih. Na desni povečava levega grafa.

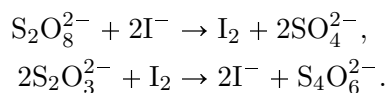
Vidimo, da pri enaki začetni koncentraciji vodika in broma, dobimo največ $[HBr]$. V primeru, da želimo čim hitrejšo stabilizacijo sistema, je bolje imeti več vodika, kot broma. Kako na sistem vplivamo, če na začetku dodajamo $[HBr]$?



Slika 2.2: Primeri rešitev za različne začetne koncentracije $[HBr]$. V vsakem primeru se koncentracija poveča.

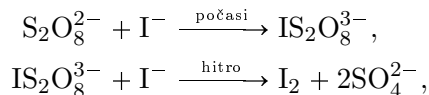
3 Kemijska ura

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:

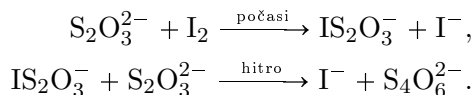


Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve, mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje tiosulfata $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Če je persulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ v prebitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamemo le $[\text{I}^-]$, $[\text{I}_2]$ in $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

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



druga pa iz stopenj

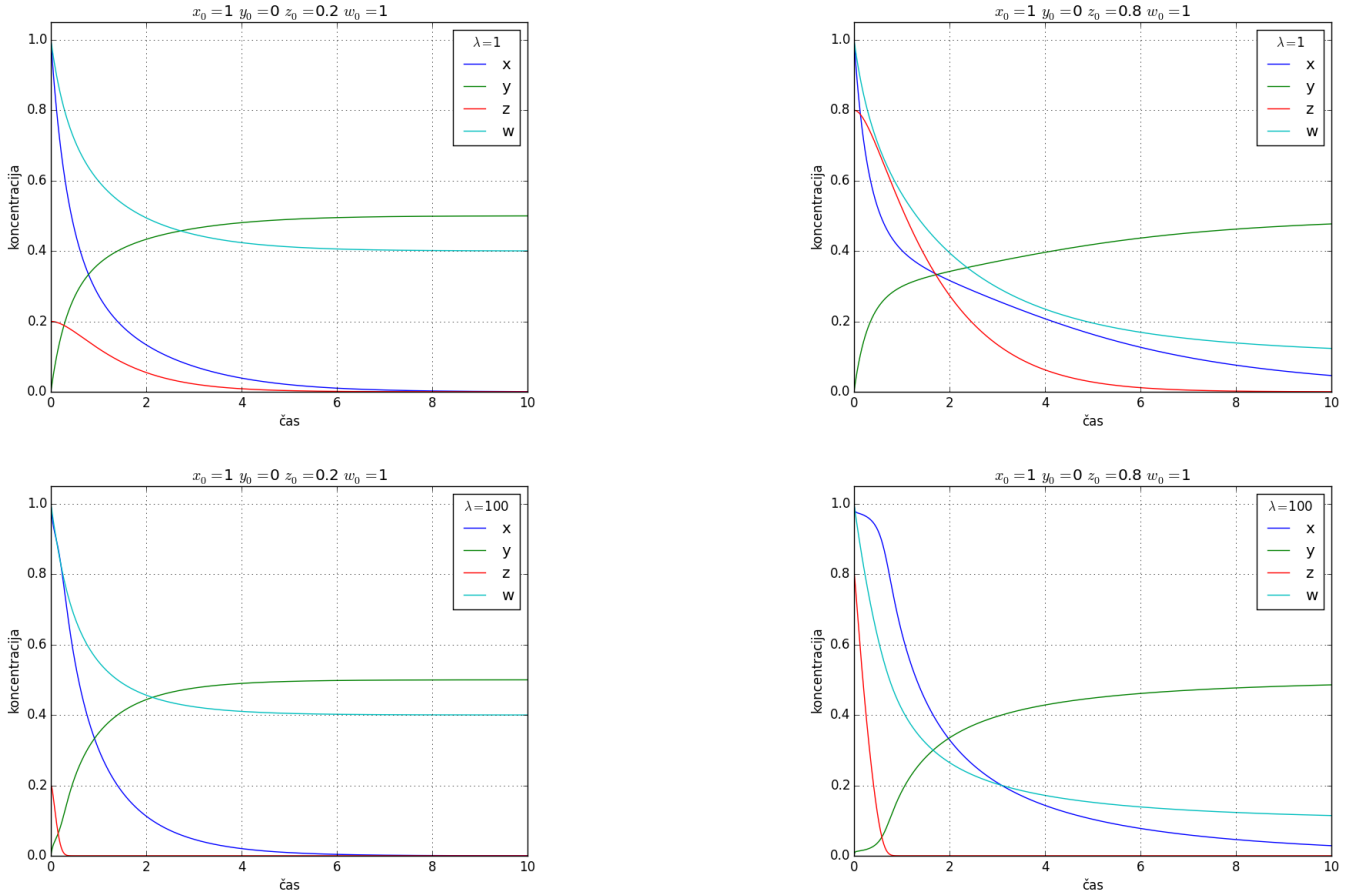


Ta sistem, po upoštevanju približka stacionarnega stanja, ter uvedbi brezdimenzijskih količin, prepi-

šemo v enačbe:

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= -2xw + 2\lambda yz \\
 \dot{y} &= xw - \lambda yz \\
 \dot{z} &= -2\lambda yz \\
 \dot{w} &= -xw
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Spremenljivke x , y , z ter w so koncentracije $[I^-]$, $[I_2]$, $[S_2O_3^{2-}]$ in $[S_2O_8^{2-}]$. Parameter λ , pa je razmerje hitrosti med počasnim reakcijama $\frac{s_2}{s_1}$. Poglejmo si neka rešitev:



Slika 3.1: Primeri rešitev za različne začetne koncentracije in različne vrednosti parametra λ . Opazimo, da pri večji vrednosti λ koncentracije hitreje konvergirajo proti stacionarnim vrednostim. S spreminjanjem začetne koncentracije $S_2O_8^{2-}$ spreminjamo stacionarne vrednosti ostalih snovi.