



5. naloga Modeli kemijskih reakcij

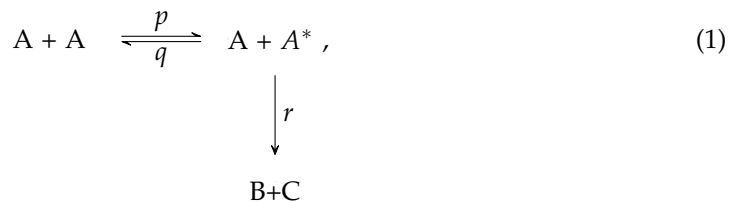
MIHA SRDINŠEK

Povzetek

1. M_Odel binarne reakcije.
2. Analiziraj fazni portret za populacijski model laserja s konstantnim črpanjem
3. Model epidemije: V epidemiji nas zanima njen vrh (maksimalno trenutno število obolelih), čas nastopa maksimuma in celotno število obolelih. S cepljenjem lahko vnaprej preselimo določen del populacije med imuna. Kako vpliva delež cepljenih na parametre epidemije? Kako se spremeni potek epidemije, če obolele razdeliš na več razredov?

I. MODEL BINARNE REAKCIJE

Govorimo o kemijski reakciji



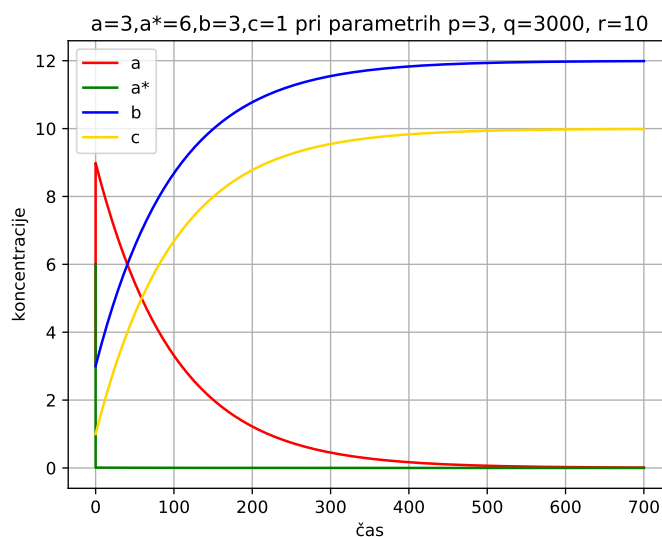
ki jo lahko v približno opišemo tudi z diferencialnimi enačbami, ki vključujejo koncentracije, ki jih bom označil z majhnimi črkami. Dobimo sistem

$$\dot{a}(t) = -pa^2 + qaa^*, \quad (2a)$$

$$\dot{a}^*(t) = pa^2 - qaa^* - ra^* \text{ in} \quad (2b)$$

$$\dot{b}(t) = \dot{c}(t) = ra^*. \quad (2c)$$

Tipična dinamika takšnega sistema je prikazana na sliki 1 spodaj. A kot vidimo ravno iz teh



Slika 1: Graf prikazuje odvisnost koncentracij od časa, pri začetni točki (3,6,3,1) in parametrih (3,3000,10)

grafov a^* zelo hitro doseže stacionarno stanje, zato ga za začetek kar zanemarimo in eksplicitno rešimo enačbe.

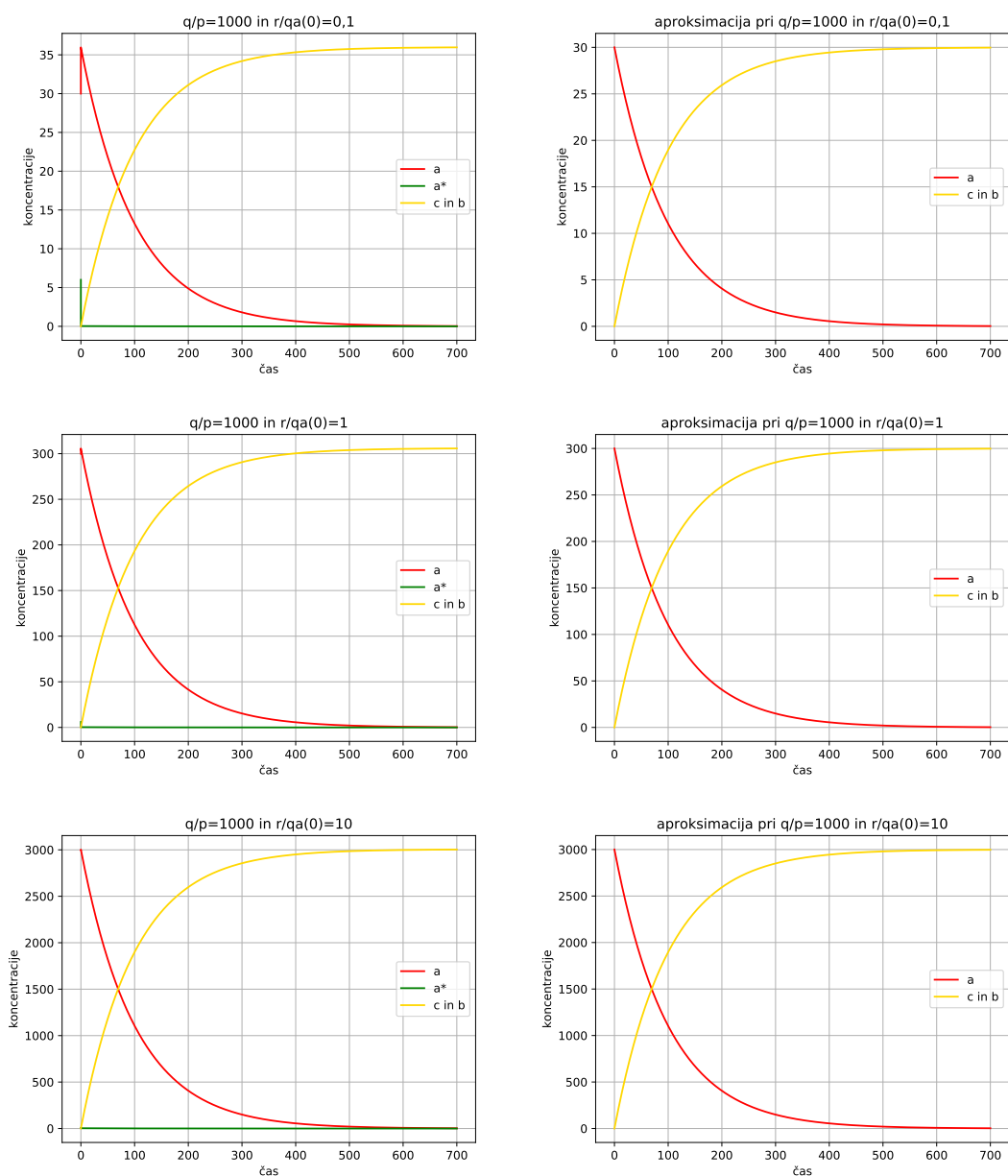
$$0 = pa^2 - qaa^* - ra^*, \quad (3a)$$

$$a^* = \frac{pa^2}{qa + r} \quad (3b)$$

iz česar pa z integracijo dobimo

$$\frac{qa \ln(a) - r}{pra} = -t \quad (4)$$

Reševanje se od tu naprej zakomplicira, zato se tudi tu raje poslužimo numerične integracije. Na slikah 2 primerjamo rezultate pri različnih začetnih pogojih, za vrednosti $q/p = 1000$ in $\frac{r}{q}a(0) = 10, 1, 0.1$, če smo graf izrisali z ali brez aproksimacije stacionarnega stanja.



Slika 2: Na slikah primerjam rezultate, če smo graf izrisali z ali brez aproksimacije stacionarnega stanja. Začetne točke so $(a = a(0), a^* = 6, b = 0, c = 0)$, parametri pa $(q = 3, p = 3000, r = 10)$.

Vidimo da pri teh razmerjih le skaliramo dinamiko, ki sicer ostaja ista. Zato si pogledamo še fazni diagram.

II. MODEL NEKE KEMIJSKE REAKCIJE

Govoroimo o kemijski reakciji



ki jo lahko tako kot v prejšnjem poglavju zapišemo z diferencialnimi enačbami

$$\dot{u}(t) = sxy - uzr, \quad (6a)$$

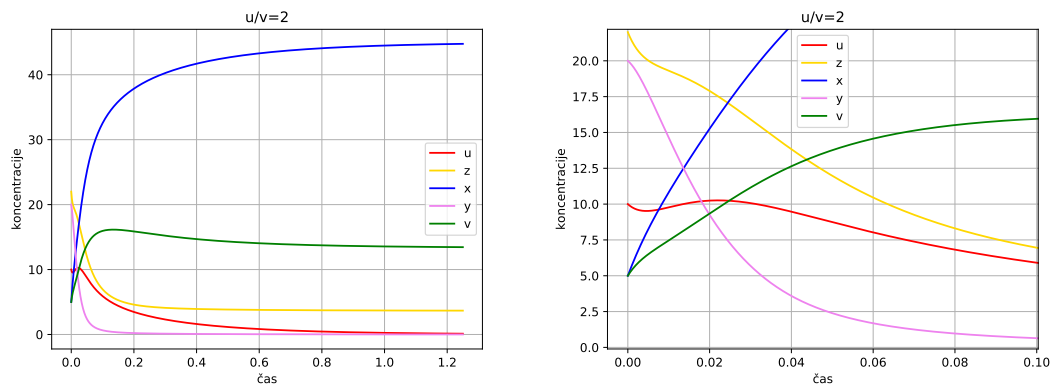
$$\dot{v}(t) = gz^2 - vp - tvy, \quad (6b)$$

$$\dot{z}(t) = sxy - rzu + tyv - gz^2 + vp, \quad (6c)$$

$$\dot{x}(t) = rzu - sxy + tyv \quad \text{in} \quad (6d)$$

$$\dot{y}(t) = rzu - sxy - tyv. \quad (6e)$$

pri čemer smo označili $[\text{H}_2] = u$, $[\text{Br}_2] = v$, $[\text{Br}] = z$, $[\text{HBr}] = x$ in $[\text{H}] = y$.



Slika 3: Izrisane so odvisnosti koncentracij med reakcijo od časa pri začetnem stanju (10,5,22,5,20) in pri parametrih (2,2,3,4,5).

Splošen primer te reakcije je prikazan na slikah 3 in tam vidimo, še posebej na desni sliki, kako zakomplicirana zna biti dinamika. V prihodnje bomo gledali priemerje, ko je dinamika zelo lepa. V takšni zmedi kot jo imamo na sliki 3 je edina smiselna stvar, ki jo lahko opazujemo, ravnovesno stanje.

Če si sedaj pogledamo stacionarno stanje (če zanemarimo časovna odvoda po z in y), lahko izrazimo z in y z ostalimi reakcijami in zapišemo hitrost za x kot

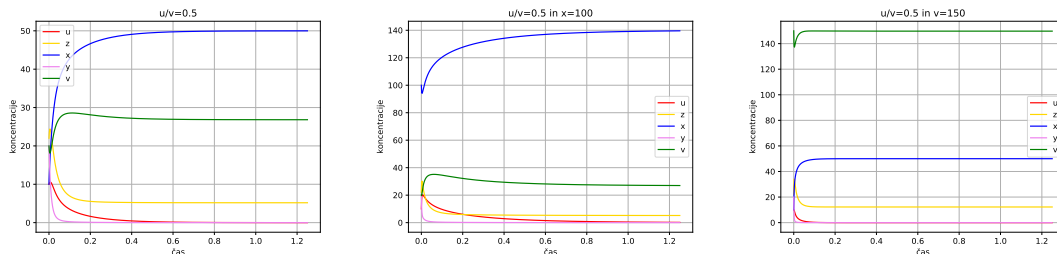
$$\dot{x}(t) = \sqrt{\frac{p}{q}} \frac{2rt}{s} \frac{u\sqrt{v}}{t/s + x/v}. \quad (7)$$

Iz tega pa direktno sledi kaj so konstante o katerih govori naloga

$$k = \sqrt{\frac{p}{q}} \frac{2rt}{s} \quad \text{in} \quad m = \frac{t}{s}. \quad (8)$$

Takšne empirične konstante k in m bi torej najlažje izmerili kar tako, da bi zmenično pripravili mešanice $x \gg v$ in $x \ll v$, pri čemer bi prva mešanica izdala konstanto k , druga mešanica pa

konstanto m . Paziti je potrebno, da ni razmerje $x/v \gg m$ tako veliko, da celoten odvod postane enak 0! V drugo smer pa te skbri ni. Težave torej nastopijo predvsem pri določanju konstante k . Nam pa pri tem res lepo pomaga to, da tako x kot tudi v ostaneta pri zelo visokih vrednostih, če pri visokih vrednostih začnemo. Zato vsi ti razmisleki dobro držijo. To vidimo dokazano na sliki 4 in velja tudi za različne m .



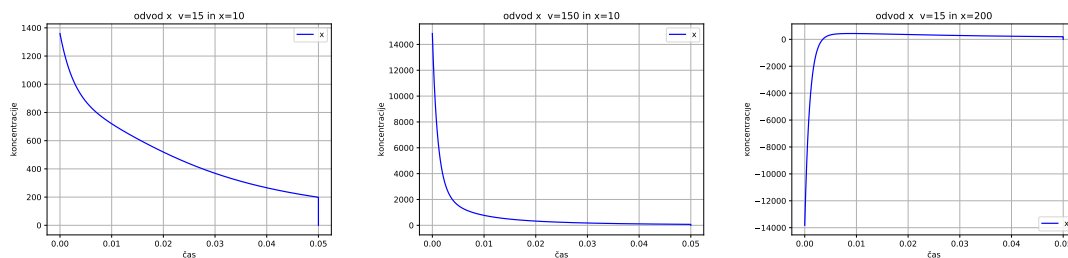
Slika 4: Vidimo, da x in v ostaneta pri visokih koncentracijah, če začneta pri visokih koncentracijah.

A ko se lotimo tega problema podrobneje vidimo da nastopijo težave. Res da sem sam računal odvod kar na roke. To pomeni, da sem naredil nov seznam,

Listing 1: Python example

```
dt      = dolzina koraka
sol[:,3] = vrednosti x
plt.plot(t, [(sol[i+1,3]-sol[i,3])/dt for i in range(len(sol[:,3])-1)])
```

in potem obdeloval to rešitev tako, da sem dobl le še konstante. A jih kot vidimo na slikah 6 sploh nisem dobil.



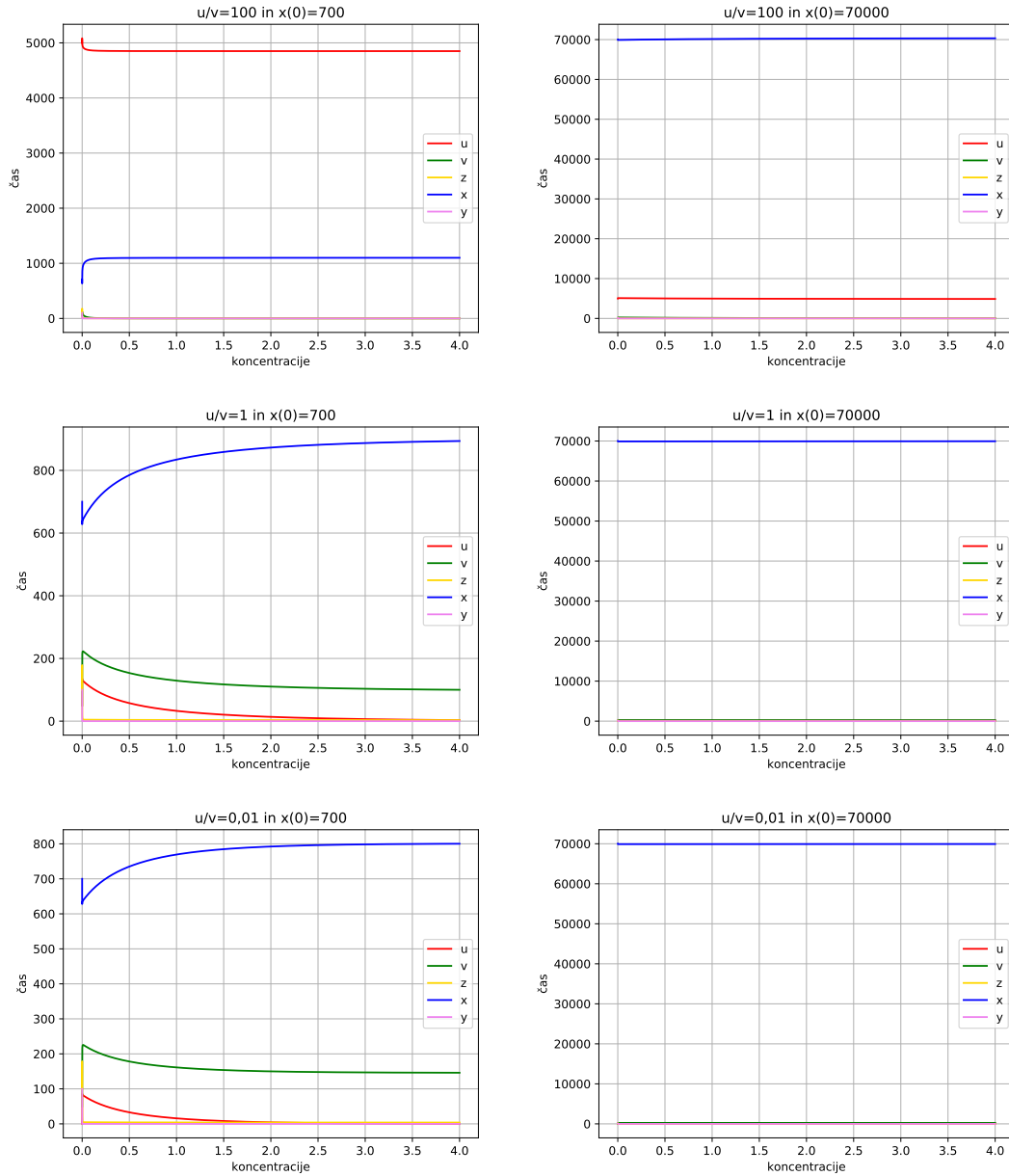
Slika 5: Prikazal sem odvode izrisane na roke pri različnih razmerjih x/v . Vidimo, da se odvodi kar precej spreminjajo, kar bi tudi pričakovali.



Slika 6: Prikazani so odvodi, od katerih sem delil ali pomnožil vse spremenljivke. Naeloma bi v idealnem primeru to morale biti konstante..

Glede na videno bi bilo morda najbolje kar opazovari različne koncentracije, in pa izrisati krivuljo odvoda, ki bi ji potem prilegali to našo teoretično funkcijo. Ne dvomim da se kaj takega da meriti, rezimo z raznimi magnetnimi resonancami, lomom svetlobe itd.

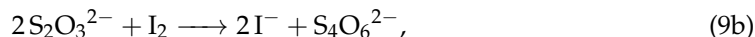
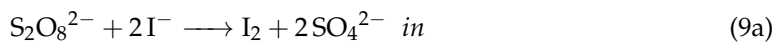
Časovne odvisnosti koncentracij različnih elementov sem izrisal na slikah 7. Vidimo da se krivulja za x vmes hudo premakne, med tem ko povišanje začetnih koncentracij x ta skok prepreči.



Slika 7: Na slikah primerjam rezultate, če smo graf izrisali z ali brez aproksimacije stacionarnega stanja. Začetne točke so ($a = a(0), a^* = 6, b = 0, c = 0$), parametri pa ($q = 3, p = 3000, r = 10$).

III. KEMIJSKE URE

Govorimo o sistemu reakcij



pri katerem vmes pride še do nekaj vmesnih reakcij. Če vse te reakcije zapišemo kot diferencialne enačbe koncentracij teh elementov, dobimo sistem odmihih diferencialnih enačb. A ker se vsi ostali elementi nasičijo, lahko obravnavamo le koncentracije $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = a$, $[\text{I}^-] = y$ in $[\text{I}_2] = w$, ter ostale zanemarimo. Pri tem ohranimo še koncentracijo $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = x$, zgolj zato da bomo z večjo lahkoto zapisovali začetne pogoje. Tako dobimo nove diferencialne enačbe

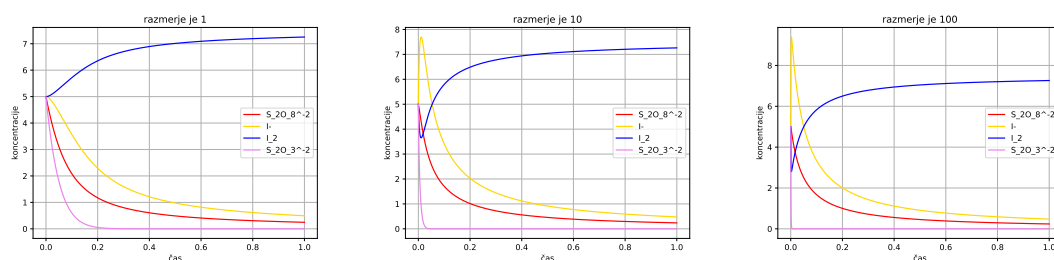
$$\dot{x}(t) = -p_1xy, \quad (10a)$$

$$\dot{y}(t) = 2p_2aw - 2p_1xy, \quad (10b)$$

$$\dot{w}(t) = p_1xy - p_2aw \quad \text{in} \quad (10c)$$

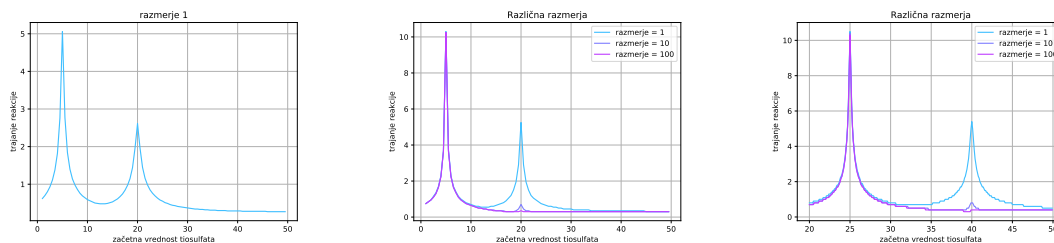
$$\dot{a}(t) = -2p_2aw, \quad (10d)$$

v katerih p_1 predstavlja počasno vejo pri prvi reakciji, p_2 pa pri drugi. Razmerje je $\lambda = p_2/p_1$.



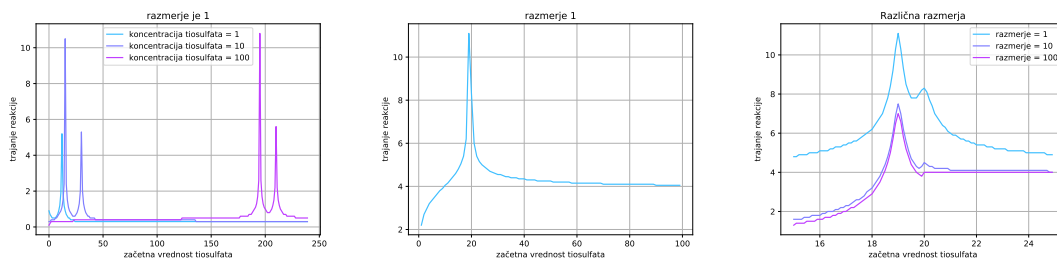
Slika 8: Na slikah primerjam potoke reakcij pri različnih razmerjih hitrosti reakcij. Pri tem za začetno stanje postavim stanje ko imajo vsi elementi enako koncentracijo.

Na prejšnjih slikah smo vzeli zelo nizke vrednosti persulfata, ker se tako lepše vidijo odvisnosti. V realnosti si pač moramo misliti, da krivulje a ni, saj je previsoko. Ker nas zanima le oblika krivulj tu ni važno omenjati, da se sicer spremeni časovna skala, a oblika ostane precej podobna. Pri tem se ne ustavimo. Zanima nas namreč kako se dolžina trajanja kemijske reakcije spreminja z začetnimi pogoji. Tolžino reakcije določimo tako, da opazujemo krivuljo vsote vseh koncentracij. Ta krivulja je ves čas padajoča. Čas reakcije definiramo kot čas, ko ta krivulja postane zelo položna. Za nadaljne primere bo pogoj ostal enak. Take rešitve so prikazane na slikah 9.



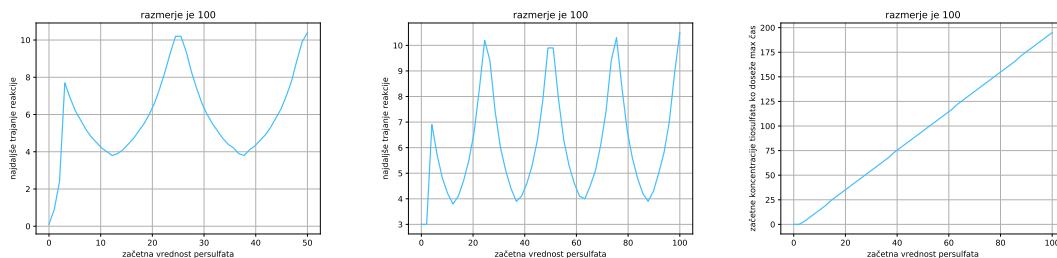
Slika 9: Na levi in sredinski sliki je prikazana odvisnost v točki $(5,5,5,\text{tiosulfat})$, na desni pa v točki $(15,5,5,\text{tiosulfat})$.

Lahko si pogledamo še alternativne začetne koncentracije in vidimo, da gre za precej podobno obliko in da se ne rabimo obremenjevati z neprimernostjo začetnih točk (5,5,5,j). To je prikazano na slikah 10.



Slika 10: Na levi je prikazana odvisnost v točki (persulfat,5,5,tiosulfat), na desni in sredinski pa v točki (10,1,0,tiosulfat). Na levi sliki legenda prikazuje koncentracije persulfata in ne tiosulfata!

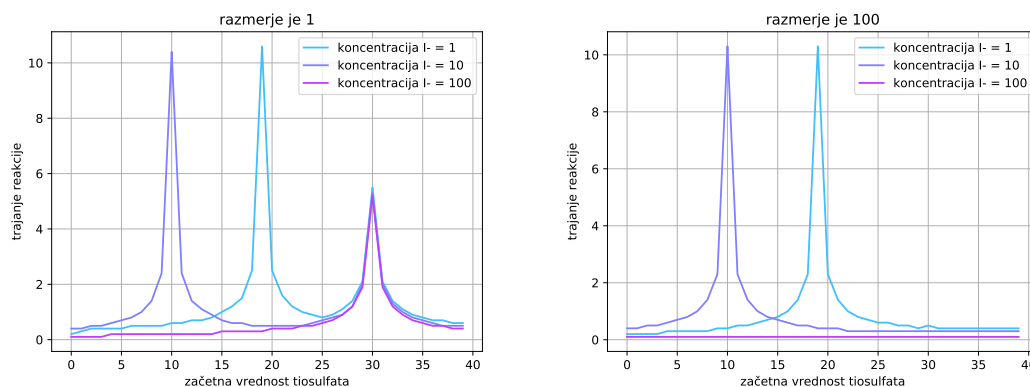
Pri tem vidimo, da se maksimum pri nižjih razmerjih pojavi večkrat. Krivulja močno spominja na resonančno krivuljo, zato si bomo pogledali kako se ta "resonanca" premika v odvisnosti od ostalih začetnih pogojev. Iz teh slik že recimo vidimo, da jo višje koncentracije persulfata pomikajo k višjim vrednostim tiosulfata. Če si pogledamo to odvisnost vidimo sliko 11. Na desni sliki vidimo, da se ta "resonanca" premika linearno proti desni.



Slika 11: Leva in sredinska slika prikazujeta kako se najdaljši čas trajanja reakcije pri neki začetni vrednosti tiosulfata spreminja z različnimi vrednostmi persulfata. Stanje je standardno. Sredinska slika prikazuje le odvisnost za področja, kjer je čas večji od 3. Desna slika pa prikazuje kako je začetna vrednost tiosulfata pri kateri dosežemo maksimalno trajanje reakcije odvisna od različnih začetnih vrednosti persulfata. Gre za točke (persulfat,5,5,tiosulfat).

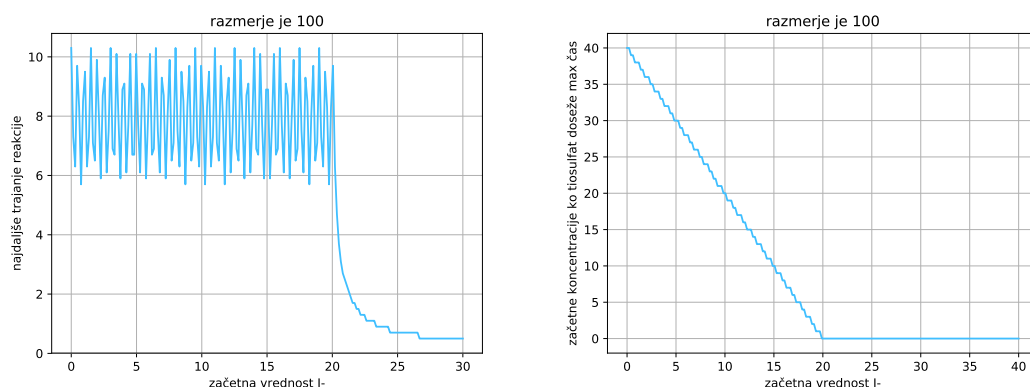
Hitrost premikanja celotnega paketa je torej $\approx 2max/persulfat(0)$. Za ostale začetne točke (recimo tisto, ki je izrisana na sliki 10 desno) dobimo praktično identične karakteristike in enako hitrost. Tudi ostale hitrosti bodo ostale iste pri teh začetnih pogojih in celotne karakteristike praktično enake.

Ker so same slike teh "resonanc" zelo zanimive, jih bom nekaj izrisal, za primere ko spreminjamo še kakšne druge začetne koncentracije. Na spodnji sliki kjer spreminjamo I^- recimo vidimo, da pri vseh razmerjih dobimo eno enako resonanco, ostale pa so drugačne. Pri tem tista desna manjša resonanca izgine pri višjih razmerjih hitrosti reakcij. Pri dovolj visoki koncentraciji celo ne najdemo več teh "resonanc".



Slika 12: Sliki prikazujeta odvisnost v začetni točki ($10, I^-, 5, \text{tiosulfat}$) a pri različnih razmerjih hitrosti reakcij.

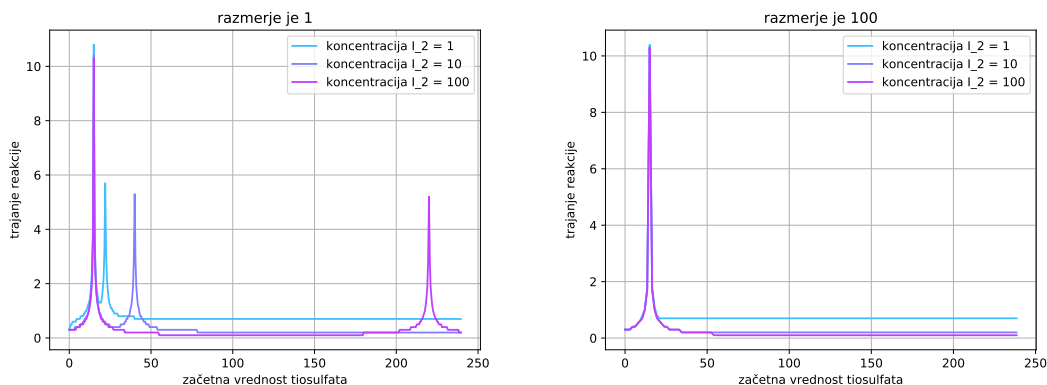
Lahko si pogledamo iste odvisnosti kot pri spreminjanju persulfata in vidimo zanimivost prikazano na slikah 13. Pri določenih vrednostih I^- te resonance kar izginejo. In ta točka ni odvisna od razmerja.



Slika 13: Sliki prikazujeta odvisnost v začetni točki ($10, I^-, 5, \text{tiosulfat}$).

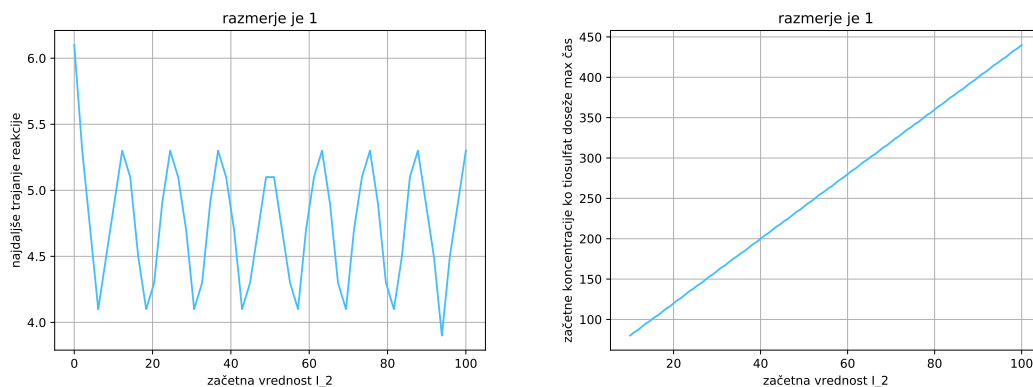
Hitrost odmikanja resonance je $\approx 2\max/I^-(0)$, kar je enako kot pri spreminjanju persulfata.

Na isti način lahko vidimo tudi odvisnost reakcije na spreminjanje začetne koncentracije I_2 , kar nam prikazujeta sliki 14. Tokrat pa ostajajo na mestu visoke "resonance", med tem ko se male resonance z zviševanjem I_2 pomikajo k višjim vrednostim tiosulfata.



Slika 14: Sliki prikazujeta odvisnost v začetni točki $(10, 5, I_2, \text{tiosulfat})$.

To bolj natančno opisujeta sliki 15.



Slika 15: Sliki prikazujeta odvisnost v začetni točki $(10, 5, I_2, \text{tiosulfat})$. Pri čemer leva slika v resnici prikazuje velikosti malih vrhov!

Tu pa vidimo, da je hitrost premikanja $\approx 4,5 \max / I_2(0)$, kar je dosti hitrejše od ostalih dveh gibanj.

V glavnem sedaj lahko zapišemo zaključek tega razglabljanja. Z vsemi temi izrisovanji smo pravzaprav določili lastne osi te reakcije v prostoru grafov "trajanje reakcije v odvisnosti od začetne vrednosti tiosulfata". Opazili smo da obstajajo pri določenih vrednostih tiosulfata nekakšne resonance in preučili smo dinamiko teh resonanc. Sedaj lahko resonanco postavimo v poljubno točko tega prostora s tem da pripravimo željene mešanice. Od zdaj naprej bom govoril o resonanci, ki je maksimum in o odmevu, ki je minimum na desni strani resonance. Poznamo tri translacije:

- Zviševanje začetne koncentracije persulfata $S_2O_8^{2-}$ linearno premika celotni paket resonance in odmeva proti višjim vrednostim tiosulfata $S_2O_3^{2-}$. (pri tem se vrednost maksimuma periodično spreminja)
- Zviševanje začetne koncentracije I^- linearno premika resonanco proti nižjim vrednostim

tiosulfata, med tem ko ohrani odmev na istem položaju.

- Zviševanje začetne koncentracije I_2 linearno premika odmev proti višjim vrednostim tiosulfata, med tem ko ohrani resonanco na istem položaju.

Pri tem je tretje gibanje približno enkrat hitrejše od prvih dveh.

Poleg tega smo ugotovili tudi Kakše so tipične dolžine teh reakcij. Verjetno so ravno te resonance zanimive za nas, saj imajo zelo natančno določljivo vrednost in tam efekt kemijske ure pride do izraza. Za te točke točno vemo kako se spreminjajo z različnimi koncentracijami in različnimi razmerji hitrosti reakcij. Sistem poznamo tako dobro da vemo, da spreminjanje I_2 in I^- ne bo bistveno spreminjalo maksimalnega trajanje reakcije, med tem ko na to kar precej močno vpliva spreminjanje začetne koncentracije persulfata. Pri tem bi priporočal, da si v praktičnih primerih izberemo maksimum ali minimum na točkah grafa max trajanje reakcije/začetna vrednost persulfata, kot recimo na slikah 11. Torej lahko rečemo, da ko si izberemo eno izmed teh točk, že zelo dobro določimo trajanje reakcije.

Kljub temu bi opozoril, da smo ves čas opazovali gibanja v točkah, kjer so ostali elementi enaki 5, ali pa $(10, 1, 0, a)$ kar je morda privedlo do napačnih rezultatov, zato je ta predstavitev še potrebna dodatnih preverjanj.

Poleg tega sem pri spreminjanju I^- vsakič dobil na grafu 13 desno še en kratek skok okoli vrednosti 60. Ker vanj rahlo dvomim, ga raje nisem izrisoval. Tudi to je še za preveriti.

Zanimivo bi bilo tudi videti kako se spreminja trajanje reakcije zunaj teh resonanc. Po odmevu je namreč zelo konstantno trajanje reakcije in morda bi si bolj želeli nahajati v tistem področju. Tam je dosti lažje zadeti, saj je krivulja ravna, a je samo trajanje tam precej kratko in muhasto - odvisno od ostalih reaktantov. Zato si o tem ne upam nič reči, ni pa se mi zdeo dovolj zanimivo za raziskovanje. Izgleda pa kot da se to trajanje reakcije bolj spreminja z spreminjanjem razmerij vseh med sabo in to bi znala biti precej zahtevna naloga.