

5. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Tadej Lozej 28201055

19. november 2023

Modelska analiza 1

Predavatelj: prof. dr. Simon Širca
Asistent: doc. dr. Miha Mihovilovič

Kazalo

1	Uvod	1
2	Binarna reakcija	1
2.1	Stacionarni približek	3
3	Model reakcije z vodikovim bromidom	6
3.1	Stacionarni približek	6
3.2	Primešavanje končnega produkta	10
3.3	Merjenje konstant k in m	11
4	Kemijske ure	11
5	Zaključek	13

1 Uvod

V nalogi se ukvarjamo s modeliranjem kemijskih reakcij. Ogledamo si tri različne reakcije in spremljamo koncentracije različnih reaktantov in produktov v odvisnosti od časa. Kemijske reakcije obravnavamo na način iz katerega smo izključili vso naključnost. Preprosto zapišemo sistem diferencialnih enačb in ga rešimo. Sisteme diferencialnih enačb nato rešujemo lahko eksaktno ali v približku stacionarnega stanja.

2 Binarna reakcija

Obravnavamo model binarne kemijske reakcije



V shemi reakcije parametri p , q in r določajo hitrost s katero določena reakcija poteče. Sistem diferencialnih enačb, ki opisuje to kemijski reakcijo oz. sistem kemijskih reakcij je

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

$$[\dot{A}^*] = p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*] \quad (4)$$

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

kjer so z oglatimi oglepaji označene koncentracije določene spojine ali elementa. Z uvedbo brezdimenzijskih spremenljivk

$$a(t) = \frac{[A](t)}{[A](0)}, \quad a^*(t) = \frac{[A^*](t)}{[A](0)}, \quad b(t) = \frac{[B](t)}{[A](0)}, \quad c(t) = \frac{[C](t)}{[A](0)}, \quad k = \frac{q}{p} \quad \text{in} \quad s = \frac{r}{q[A](0)}$$

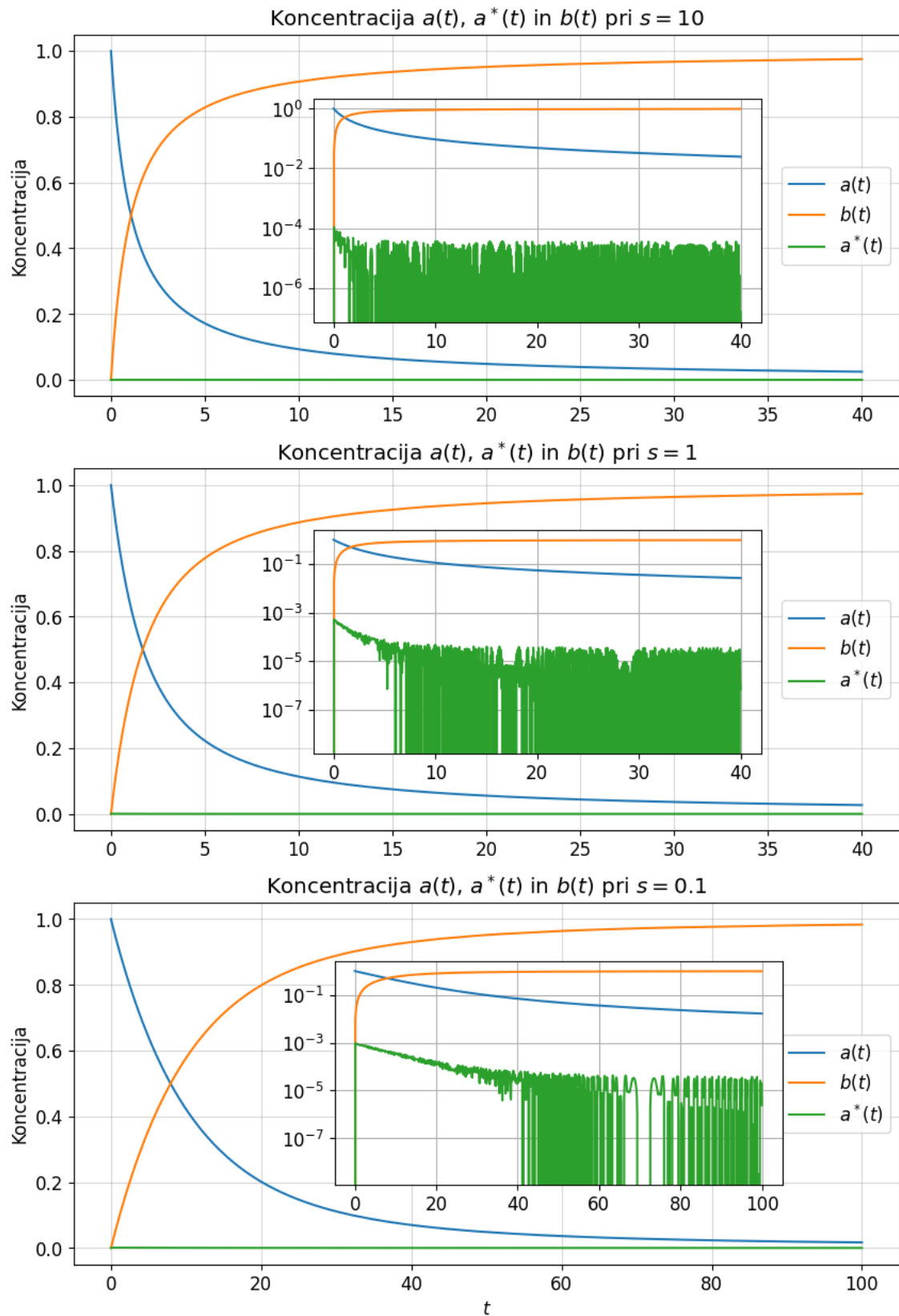
lahko sistem diferencialnih enačb (3)-(5) lahko prepišemo v brezdimenzijski

$$\dot{a} = -a^2 + kaa^* \quad (6)$$

$$\dot{a}^* = a^2 - kaa^* - ksa^* \quad (7)$$

$$\dot{b} = \dot{c} = ksa^*, \quad (8)$$

kjer je s piko \cdot sedaj označen odvod po novem brezdimenzijskem času $t = p[A](0)t'$. Za vrednosti parametrov sledimo navodilom naloge. Vzamemo $k = 1000$ in $s = 10, 1, 0.1$. Sistem diferencialnih enačb (6)-(8) z omenjenimi vrednostmi parametrov rešimo v Python-u s funkcijo `scipy.integrate.solve_ivp`, ki nam numerično reši problem takšnega tipa. Za numerični integrator izberemo DOP853, ki je metoda osmega reda. Na sliki 1 so prikazane rešitve sistema diferencialnih enačb (6)-(8). Vidimo, da manjši kot je parameter s počasneje pridemo do končnega stanja. To lahko razložimo, saj če je s manjši je manjša hitrost reakcije (2) in večja hitrost v levo reakcije (1). Prav tako vidimo, da je vmesnega produkta a^* za izbrane parametre ob vseh časih zelo malo. Ne samo, da ga je malo, ampak tudi zelo počasi spreminja svojo vrednost. Sploh pri večjih s koncentracija vmesnega produkta a^* konstantno zelo manjha. Ob tej opazki začnemo razmišljati o stacionarnem približku in njegovi upravičenosti.



Slika 1: Na sliki vidimo potek koncentracij a , b in a^* v odvisnosti od časa pri različnih vrednostih parametra s . Vrednosti so prikazane v linearni in logaritemski skali. Vidimo, da za manjše s reakcija poteka več časa. Prav tako je pomembna opazka ta, da se koncentracija vmesnega produkta a^* zelo malo in počasi spreminja.

2.1 Stacionarni približek

Ob opazovanju poteka koncentracij v odvisnosti od časa nam pade na pamet uporaba stacionarnega približka na vmesnem produktu a^* , saj se ta zelo malo in počasi spreminja. To pomeni, da v sistemu diferencialnih enačb (3)-(5) postavimo $[\dot{A}^*] = 0$, iz te enačbe izrazimo

$$[A^*] = \frac{p[A]^2}{q[A] + r} \quad (9)$$

in ga vstavimo v drugi dve enačbi. Dobimo sistem dveh diferencialnih enačb, ki ga z brezdimenzijskimi spremenljivkami zapišemo kot

$$\dot{a} = -\frac{sa^2}{a+s} \quad (10)$$

$$\dot{b} = \frac{sa^2}{a+s}. \quad (11)$$

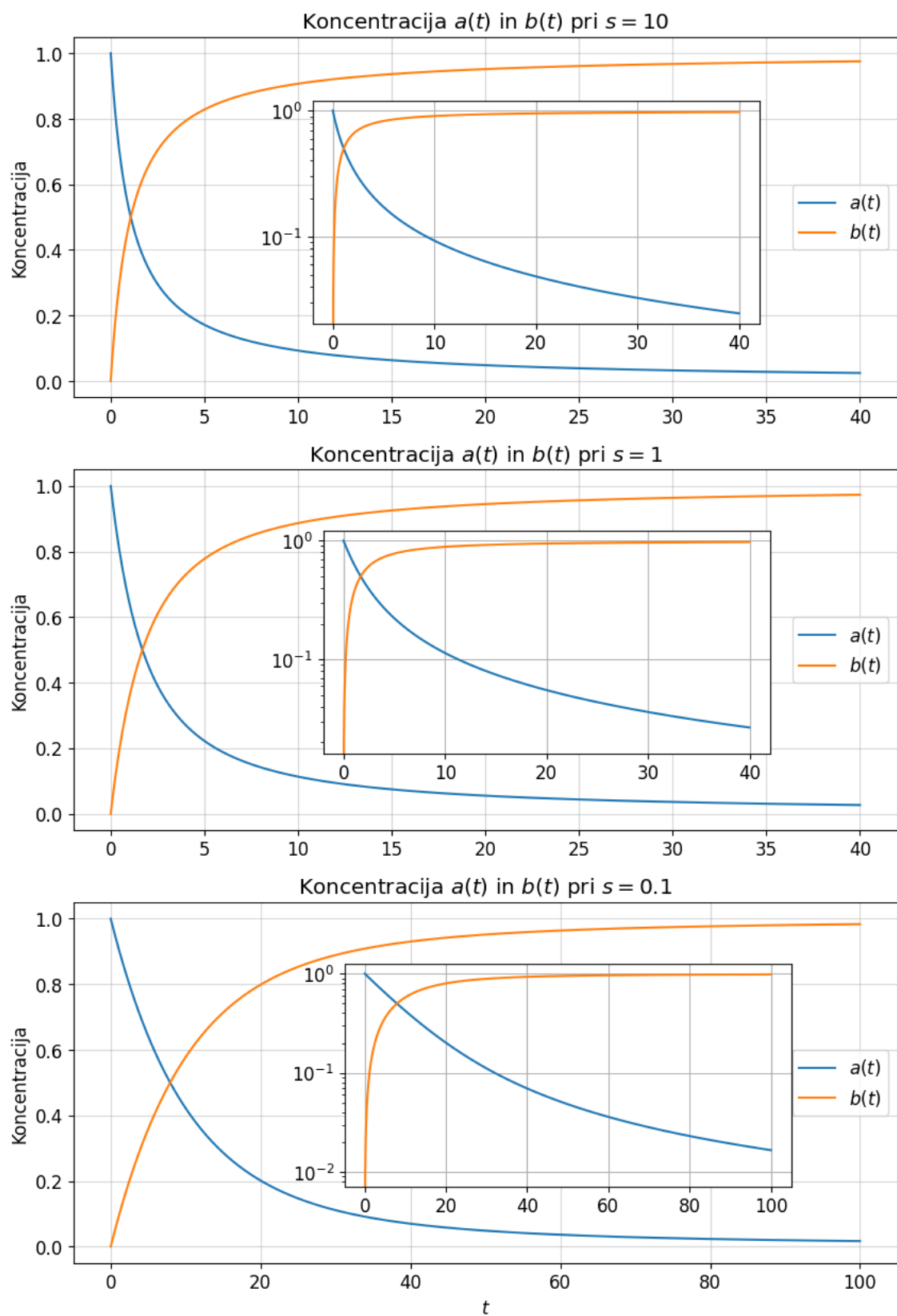
Namesto sistema treh diferencialnih enačb sedaj rešujemo sistem dveh diferencialnih enačb, kar se pri časovni zahtevnosti problema seveda pozna in zato sploh to delamo. V tabeli 1 vidimo čas računanja metode `solve_ivp` za eksaktno rešitev in za stacionarni približek. Uporabljen je integrator `DOP853` in njegov korak določi metoda sama. Vidimo, da pri stacionarnem približku so časi računanja v našem primeru za približno tri velikostne rede manjši in neodvisni od izbranega parametra s .

vrednost s	Čas eksaktne rešitve $[s]$	Čas rešitve stacionarnega približka $[ms]$
10	10.449418	3.003120
1	1.141077	2.994061
0.1	0.609225	3.040314

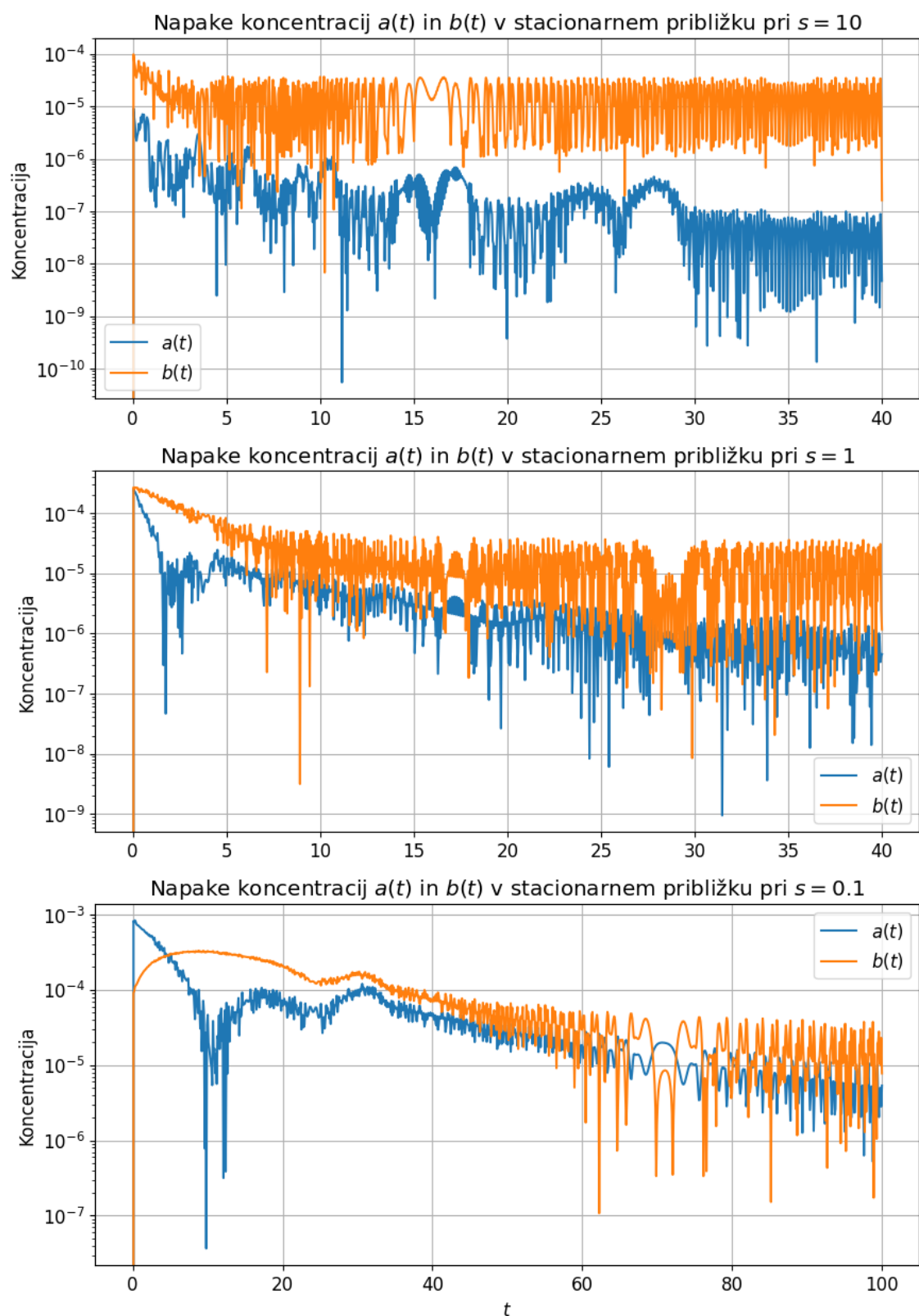
Tabela 1: Čas računanja

Na sliki 2 so prikazane rešitve sistema diferencialnih enačb (10)-(11). Vidimo, da za rešitve v stacionarnem približku veljajo podobnosti kot v eksaktni rešitvi. Za manjši s poteka reakcija dlje časa iz enakih razlogov kot prej.

Na sliki 3 vidimo absolutne napake koncentracij a in b v odvisnosti od časa izračunanih s stacionarnim približkom pri nekaj različnih vrednostih s . Viimo, da za manjše vrednosti s so napake koncentracij večje. To ima smisel, saj če pogledamo sliko 1 vidimo, da se za vrednost $s = 0.1$ koncentracija vmesnega produkta a^* najbolj spreminja oz. je najmanj stacionarna za izbrane vrednosti parametrov.



Slika 2: Na sliki vidimo potek koncentracij a in b v odvisnosti od časa pri različnih vrednostih parametra s . Vrednosti so prikazane v linearni in logaritemski skali. Vidimo, da za manjše s reakcija poteka več časa.



Slika 3: Na sliki vidimo napake koncentracij a in b pridobljenih z stacionarnim približkom v odvisnosti od časa. Za manjše vrednosti parametra s so napake izračunanih koncentracij a in b večje, saj je tam stacionarni približek manj upravičen, kot v manjših vrednostih s . Upravičenost lahko razberemo iz slike 1.

3 Model reakcije z vodikovim bromidom

Druga reakcija, ki si jo bomo ogledali je proces pridobivanja vodikovega bromida iz broma in vodika. Model reakcije $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \xrightleftharpoons[p]{p} 2\text{HBr}$ vključuje naslednje stopnje



kjer so p, q, r, s in t parametri, ki določajo hitrost poteka določene reakcije. Zaradi lepše notacije pišimo koncentracije spojin in elementov kot

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

Sedaj lahko zapišemo sistem diferencialnih enačb, ki ga določajo kemijske enačbe (12)-(14)

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

$$\dot{v} = qz^2 - pv - tvy \quad (16)$$

$$\dot{x} = rzu - sxy + tyv \quad (17)$$

$$\dot{y} = rzu - sxy - tyv \quad (18)$$

$$\dot{z} = 2pv - 2qz^2 - ruz + sxy + tyv. \quad (19)$$

Vrednosti parametrov si izberemo $p = q = r = 1, s = 2$ in $t = 5$. Na sliki 4 je prikazana rešitev sistema enačb (15)-(19) dobljena s funkcijo `solve_ivp` in metodo `DOP853` za različne začetne pogoje u/v . Poteki reakcij se zelo razlikujejo. Vidimo, da največ končnega produkta x nastane pri začetnem pogoju $u/v = 1$. Pri drugih začetnih pogojih je končnega produkta po reakciji zelo malo.

3.1 Stacionarni približek

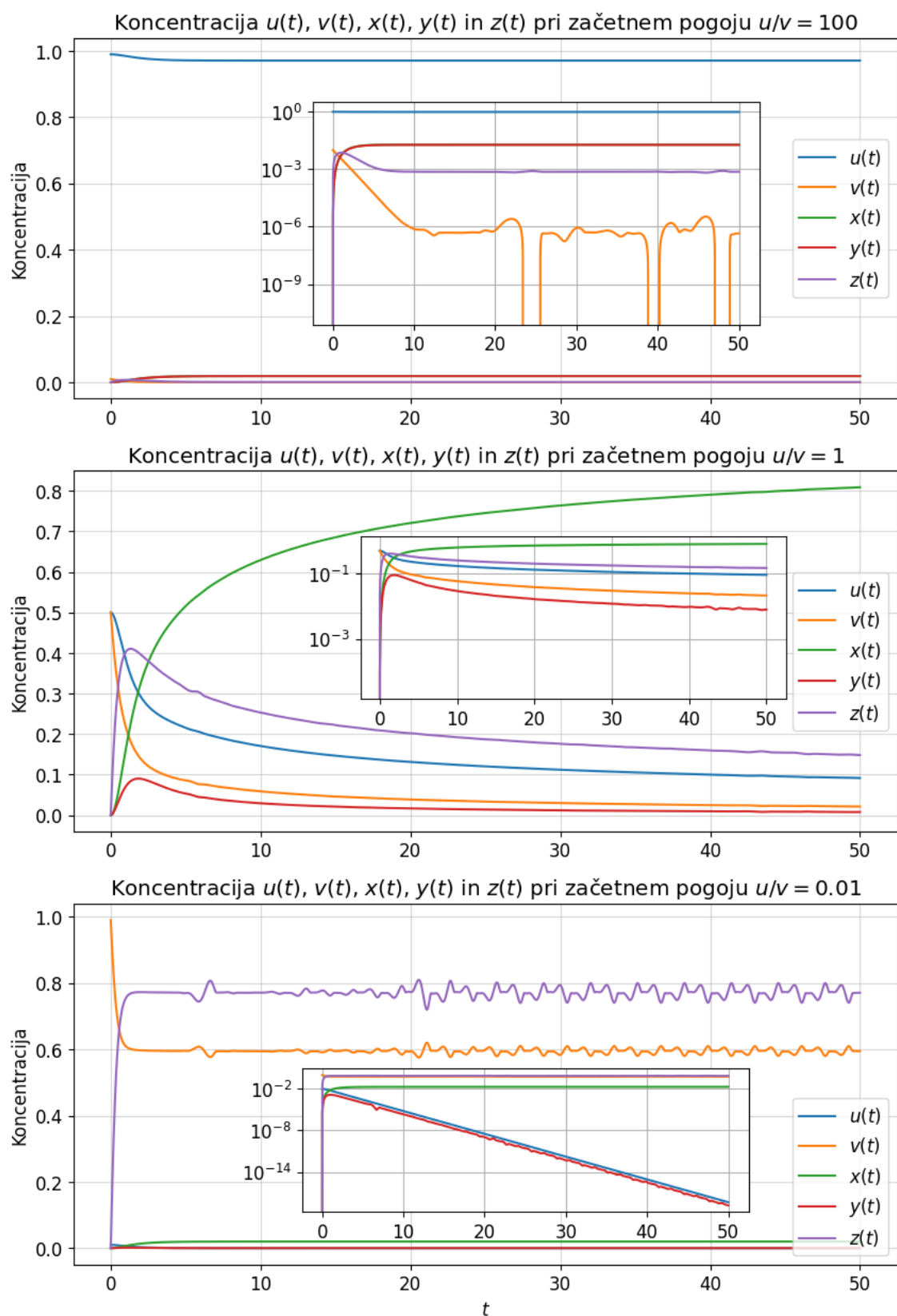
Podobno kot v prejšnjem poglavju poskusimo s stacionarnim približkom priti do kakšnega lepšega rezultata. Odvoda vmesnih produktov postavimo na 0 $\dot{y} = \dot{z} = 0$ in iz teh dveh enačb nato izpostavimo y in z in ju vstavimo v druge tri enačbe. Po nekaj računanja dobimo sistem diferencialnih enačb

$$\dot{x} = k \frac{u\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}} \quad (20)$$

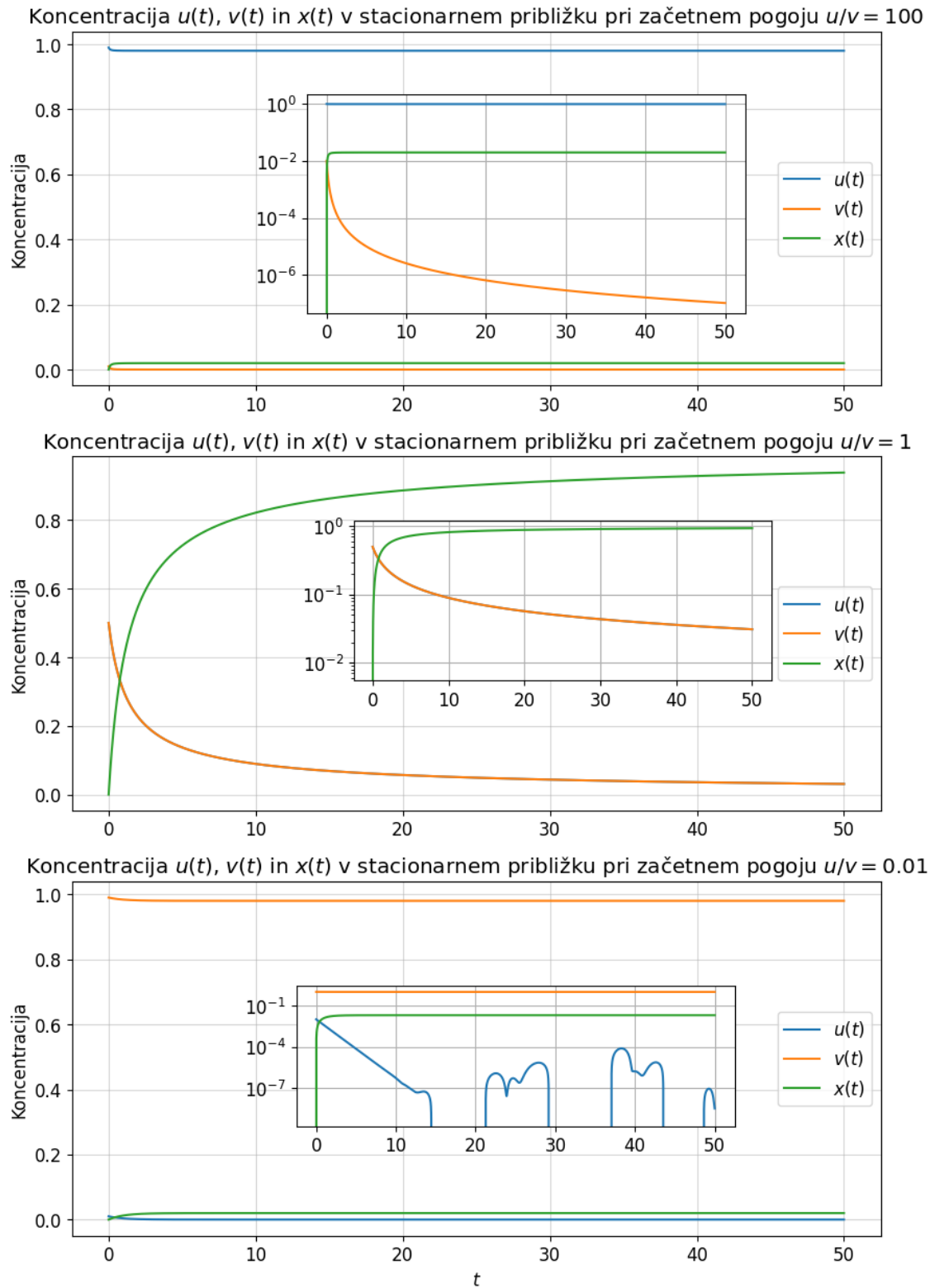
$$\dot{u} = -\frac{k}{2} \frac{u\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}} \quad (21)$$

$$\dot{v} = -\frac{k}{2} \frac{u\sqrt{v}}{m + \frac{x}{v}}, \quad (22)$$

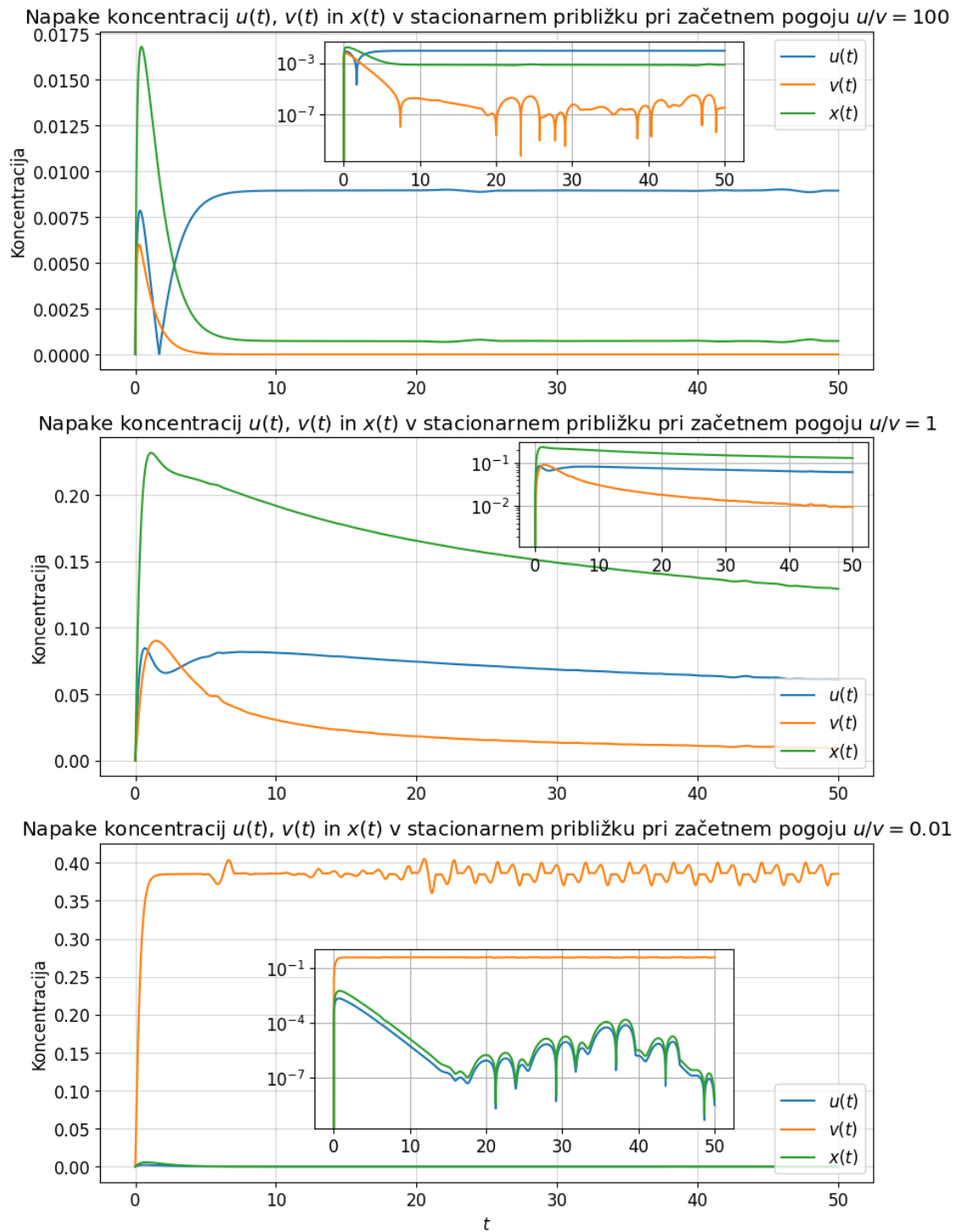
kjer je $k = \frac{2tr}{s} \sqrt{\frac{p}{q}} = 5$ in $m = \frac{t}{s} = 2.5$. Na sliki 5 je prikazana dobljena rešitev sistema enačb (20)-(22). Na prvi videz sta pri začetnem pogoju $u/v = 1$ poteka reakcij podobna. Vendar slika 6 prikazuje odstopanja rešitve približka stacionarnega stanja od eksaktne rešitve. Vidimo, da napake koncentracije končnega produkta x segajo vse do 20%. V prvem poglavju je stacionarni približek bil bolj upravičen kot tukaj. Očitno vidimo, da je končna koncentracija produkta x odvisna od začetnega razmerja u/v . Graf, ki prikazuje to odvisnost je prikazan na sliki 7. Gledal sem maksimum koncentracije x izračunan za eksaktno rešitev in za približek stacionarnega stanja v časih od 0 do 1000.



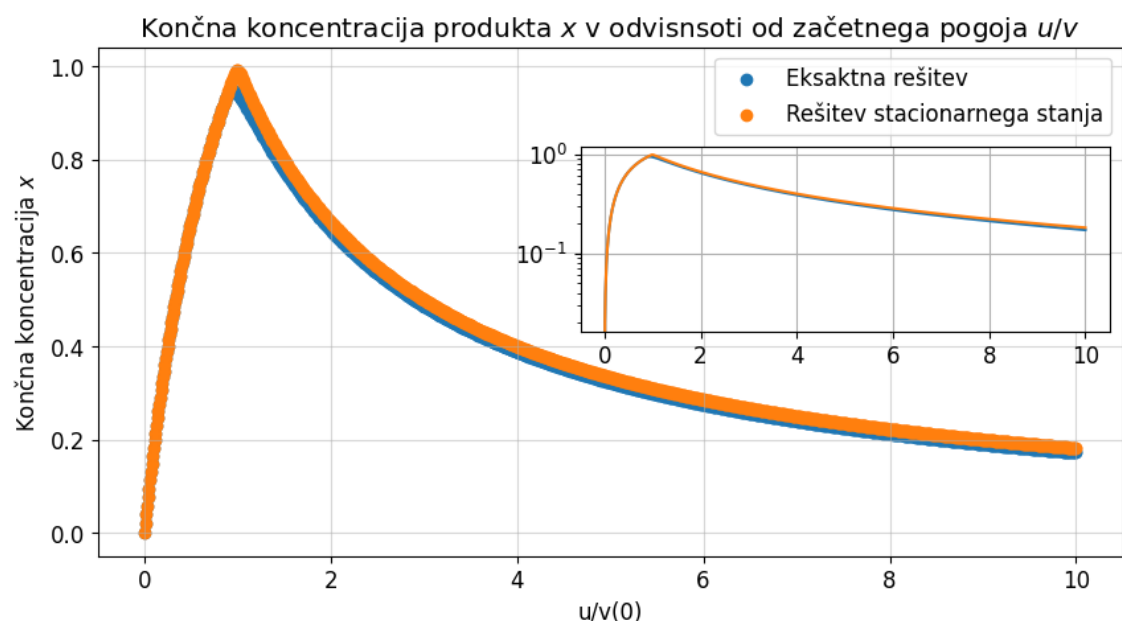
Slika 4: Na sliki vidimo potek koncentracij u , v , x , y in z v odvisnosti od časa pri različnem začetnem pogoju u/v . Vrednosti so prikazane v linearni in logaritemski skali. Vidimo, da največ končnega produkta x nastane pri začetnem pogoju $u/v = 1$.



Slika 5: Na sliki vidimo potek koncentracij u , v in x v odvisnosti od časa pri različnem začetnem pogoju u/v izračunanih v stacionarnem približku. Vrednosti so prikazane v linearni in logaritemski skali. Vidimo, da največ končnega produkta x nastane pri začetnem pogoju $u/v = 1$.



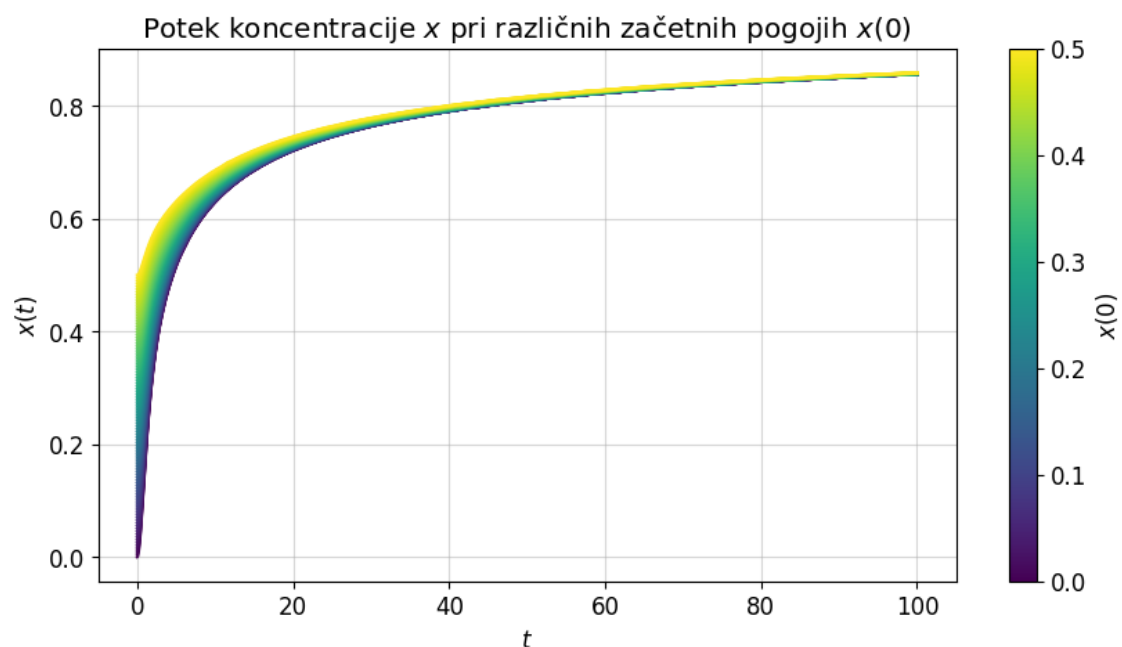
Slika 6: Na sliki vidimo napake koncentracij u , v in x pridobljenih s stacionarnim približkom v odvisnosti od časa pri različnem začetnem pogoju u/v . Vrednosti so prikazane v linearni in logaritemski skali.



Slika 7: Končna koncentracija produkta x v odvisnosti od začetnega pogoja u/v za eksaktno rešitev in rešitev s približkom stacionarnega stanja.

3.2 Primešavanje končnega produkta

Na sliki 8 je prikazan časovni potek koncentracije končnega produkta x v odvisnosti od časa za več različnih začetnih vrednosti $x(0)$ med 0% začetne snovi, do 50% začetne snovi. Vidimo, da čas v katerem poteče reakcija do konca ni pretežno odvisen od začetne vrednosti končnega produkta. Na sliki je koncentracija $x(t)$ izračunana po eksaktni poti, saj je ta pri mojih izbranih parametrih precej natančnejša.



Slika 8: Koncentracija produkta x v odvisnosti od časa pri $u/v = 1$ za eksaktno rešitev pri več različnih začetnih pogojih $x(0)$.

3.3 Merjenje konstant k in m

Konstanti k in m najlažje izmerimo tako, da najprej gledamo začetni koeficient, če nimamo na začetku nič x . Enačba (20) se torej poenostavi v

$$\dot{x} = \frac{k}{m} u \sqrt{v}. \quad (23)$$

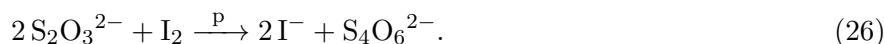
Če poznamo začetne vrednosti \dot{x} , v , in u lahko določimo razlerje $\frac{k}{m}$. Nato poskus ponovio z veliko začetno koncentracijo x in se enačba (20) poenostavi v

$$\dot{x} = \frac{kuv^{3/2}}{x}. \quad (24)$$

Če poznamo začetne vrednosti \dot{x} , v , in u lahko določimo k . S pomočjo razmerja $\frac{k}{m}$ pa nato določimo še m .

4 Kemijske ure

Kemijske ure so reakcije, ki stečejo s predvidljivim in ponavadi ostrim časovnim zamikom. Primer takšne 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 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Če je persulfat $2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ v prebitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamemo le $[\text{I}^-]$, $[\text{I}_2]$ in $[2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Takrat lahko pišemo

$$[\dot{\text{I}}^-] = -r[\text{I}^-]^2 + p[\text{I}_2][2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 \quad (27)$$

$$[\dot{\text{I}}_2] = r[\text{I}^-]^2 - p[\text{I}_2][2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 \quad (28)$$

$$[2\text{S}_2\dot{\text{O}}_3^{2-}] = -p[\text{I}_2][2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2. \quad (29)$$

Enačbo delimo z r in uvedemo nove spremenljivke

$$x = [\text{I}^-], \quad y = [\text{I}_2], \quad z = [2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad k = \frac{p}{r} \quad \text{in} \quad t = t'r$$

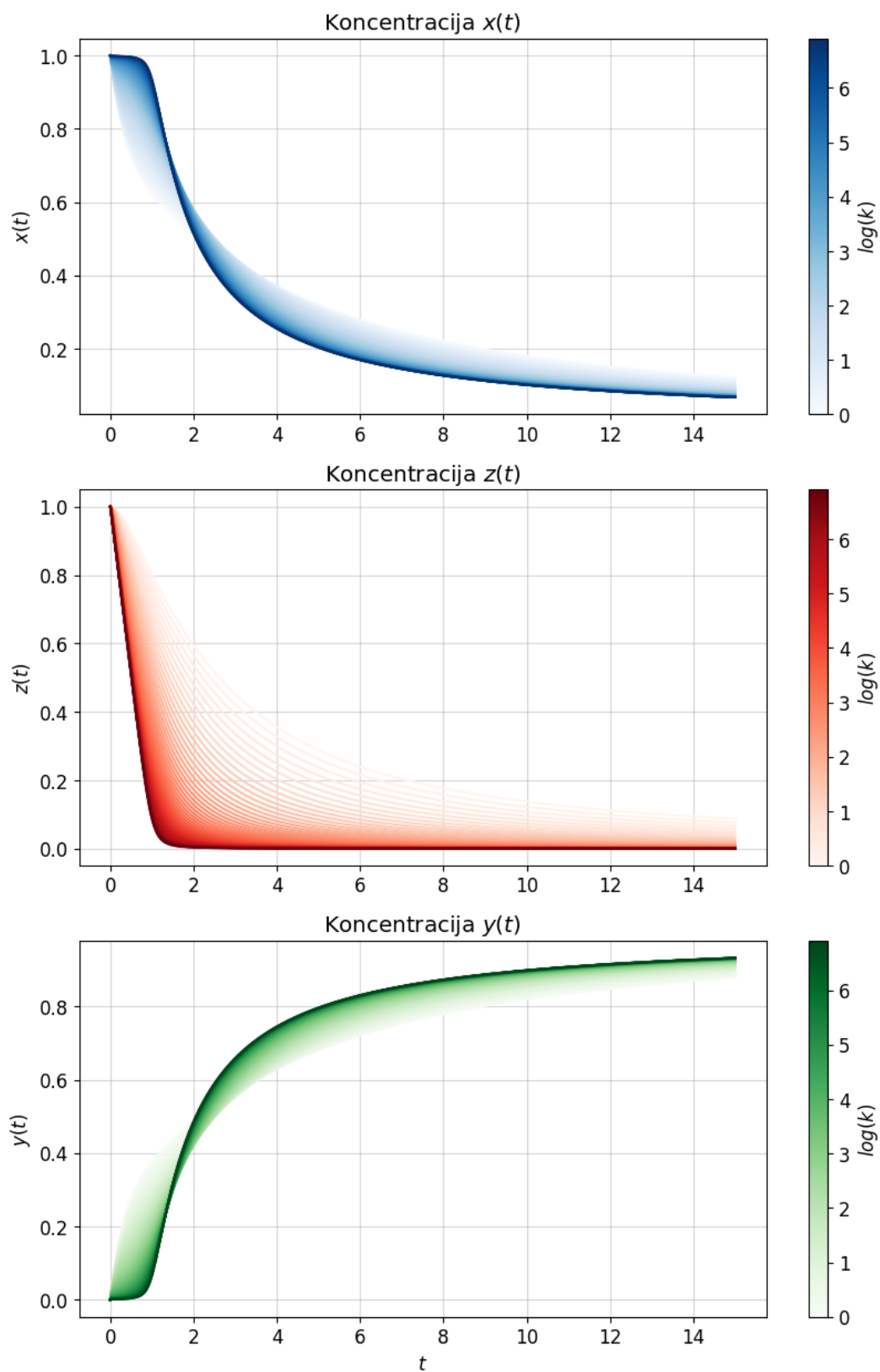
ter problem prepisemo

$$\dot{x} = -x^2 + ky^2 \quad (30)$$

$$\dot{y} = x^2 - ky^2 \quad (31)$$

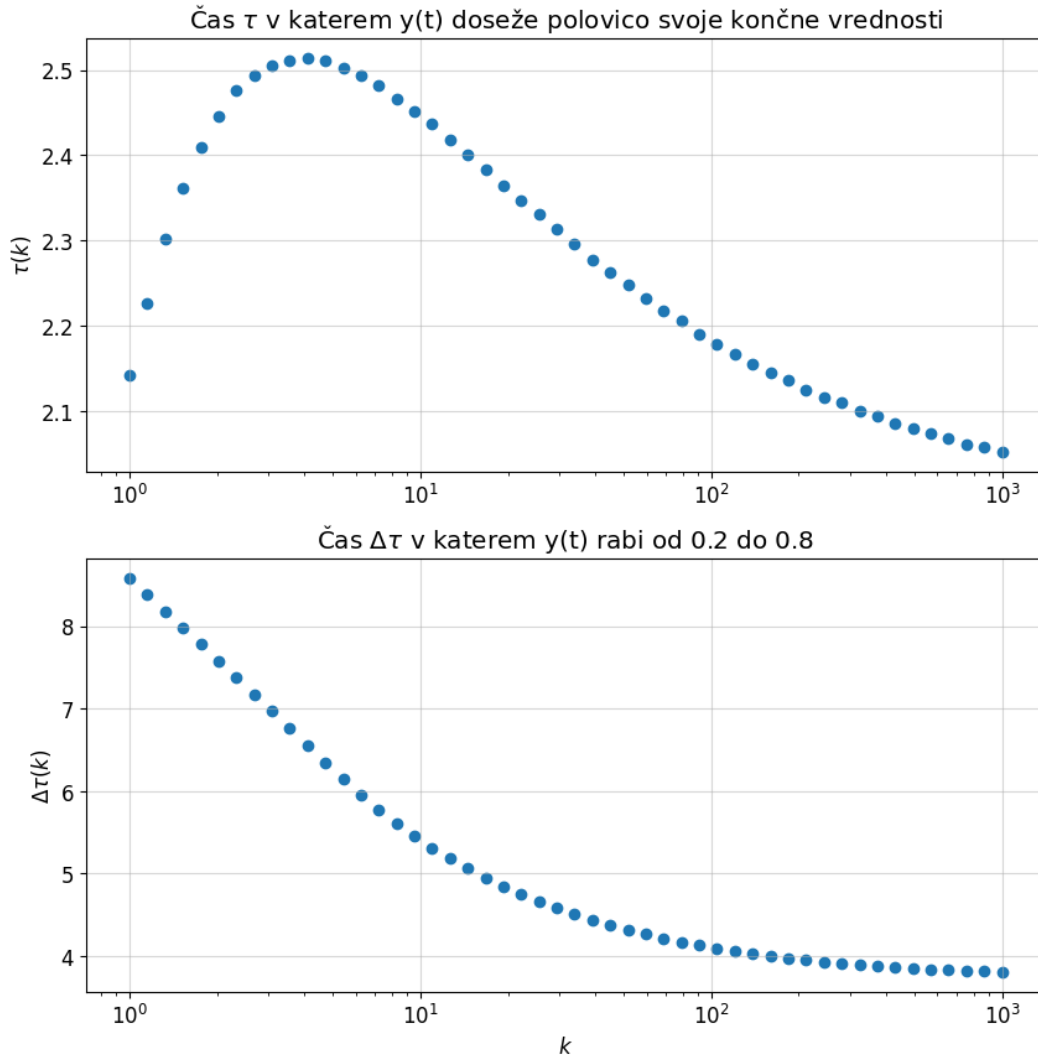
$$\dot{z} = yz^2, \quad (32)$$

kjer je s piko $\dot{}$ označen odvod po času t . Na sliki 9 so kompaktno prikazani rezultati rešitve sistema enačb (30)-(32). Na sliki lahko vidimo časovne poteke koncentracij x , y in z . Na grafih vidimo, da so za večje vrednosti k prehodi bolj ostri in hitrejši. To si želimo, saj imamo na ta način manj prosora za napako pri štopanju z štoparico in očesom.



Slika 9: Koncentracija x , y in z v odvisnosti od časa pri različnih vrednostih parametra k . Na grafih vidimo, da so za večje vrednosti k prehodi bolj ostri in hitrejši.

Na sliki 10 je na zgornjem grafu prikazan čas τ v katerem koncentracija $y(t)$ doseže polovico svoje končne vrednosti v odvisnosti od parametra k . Če poznamo razmerje hitrosti reakcij k lahko sedaj iz grafa $\tau(k)$ razberemo čas τ . Ta čas τ nato delimo s hitrostjo prve reakcije r in dobimo dejanski čas t' v enotah s za katerekoli hitrosti reakcij r in p . Na spodnjem grafu pa je prikazan čas $\Delta\tau$. To je čas, ki ga $y(t)$ potrebuje, da pride iz 20% do 80% svoje končne vrednosti. Če s stoparico in očesom merimo čas, bi večji $\Delta\tau$ pomenil več prostora za napako.



Slika 10: Grafa prikazujeta čas τ v katerem $y(t)$ doseže polovico svoje končne vrednosti in čas $\Delta\tau$. To je čas, ki ga $y(t)$ potrebuje, da pride iz 20% do 80% svoje končne vrednosti.

5 Zaključek

Naučili smo se modelirati potek koncentracij spojin oz. elementov iz kemijskih enačb. Spoznali smo aproksimacijo stacionarnega stanja in njeno uporabnost.