

## 5. naloga

Tina Klobas

15. november 2018

### 1 Binarna reakcija

Opazujemo reakcijo elementa A, pri čemer nastane radikal v vzbujenem stanju, ki potem razpade na dva druga elementa. To poteka preko para binarnih enačb:



#### 1.1 Eksaktna rešitev

Za enačbo 1 lahko za koncentracijo prisotnih snovi zapišemo gibalne enačbe:

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

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

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

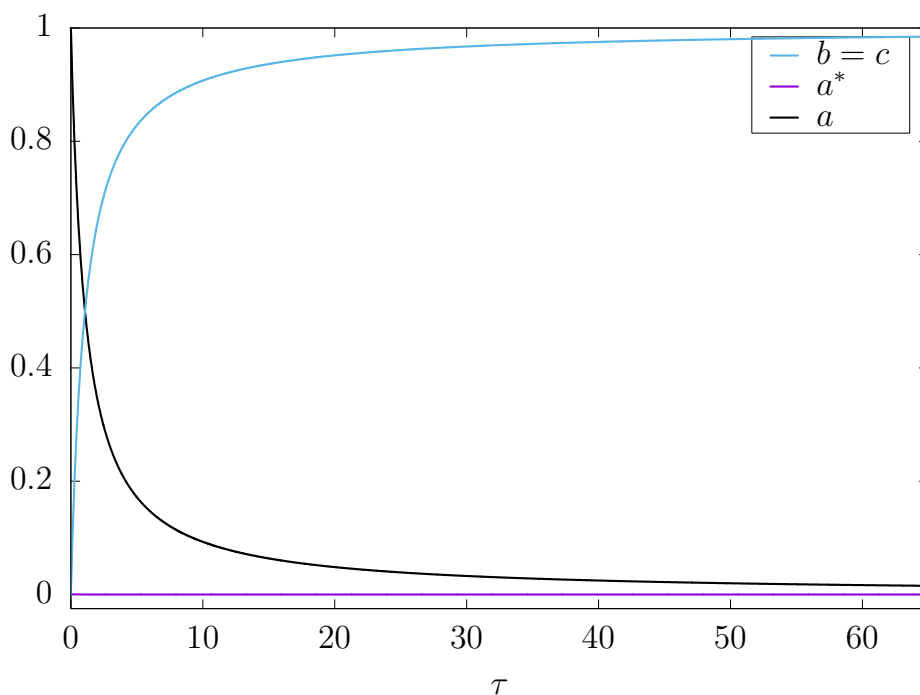
$$[\dot{C}] = r[A^*]. \quad (6)$$

S parametri  $p, q$  in  $r$  označimo verjetnosti za prehode. Sistem lahko spravimo v brezdimenzijsko obliko tako, da uvedemo konstanto  $A_0 = A(0) + A^*(0) + B(0) + C(0)$  s katero delimo cel sistem 3. Z  $\lambda = \frac{r}{qA_0}$ ,  $\mu = \frac{q}{p}$  in brezdimenzijskim časom  $\tau = \frac{t}{A_0p}$  dobimo sistem:

$$\dot{a} = -a^2 + \mu a a^*, \quad (7)$$

$$\dot{a} = a^2 - \mu a a^* - \lambda \mu a^*, \quad (8)$$

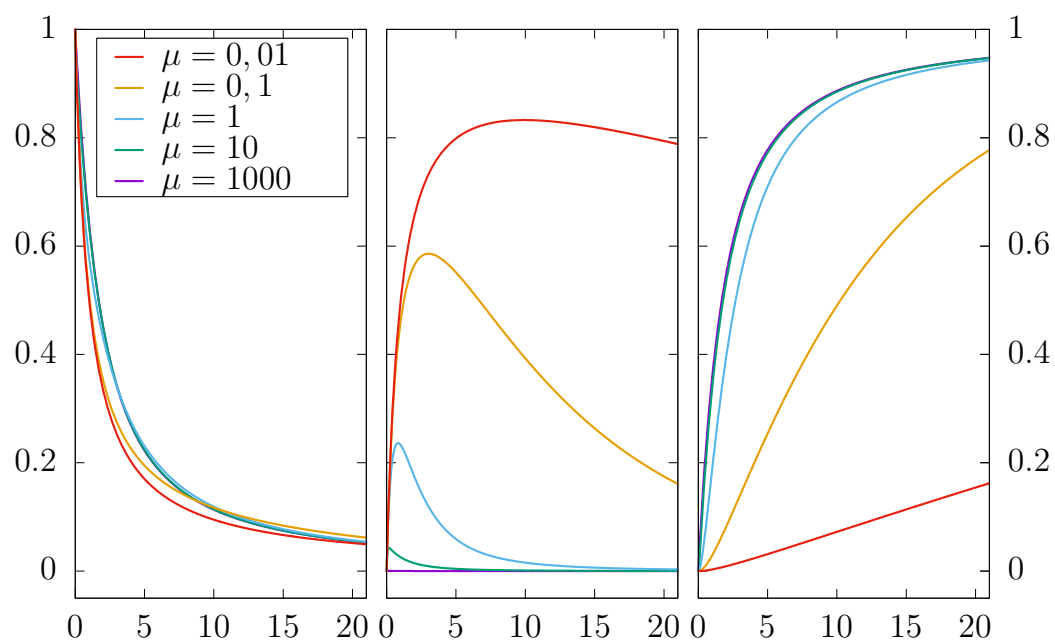
$$\dot{b} = \dot{c} = \lambda \mu a^*, \quad (9)$$



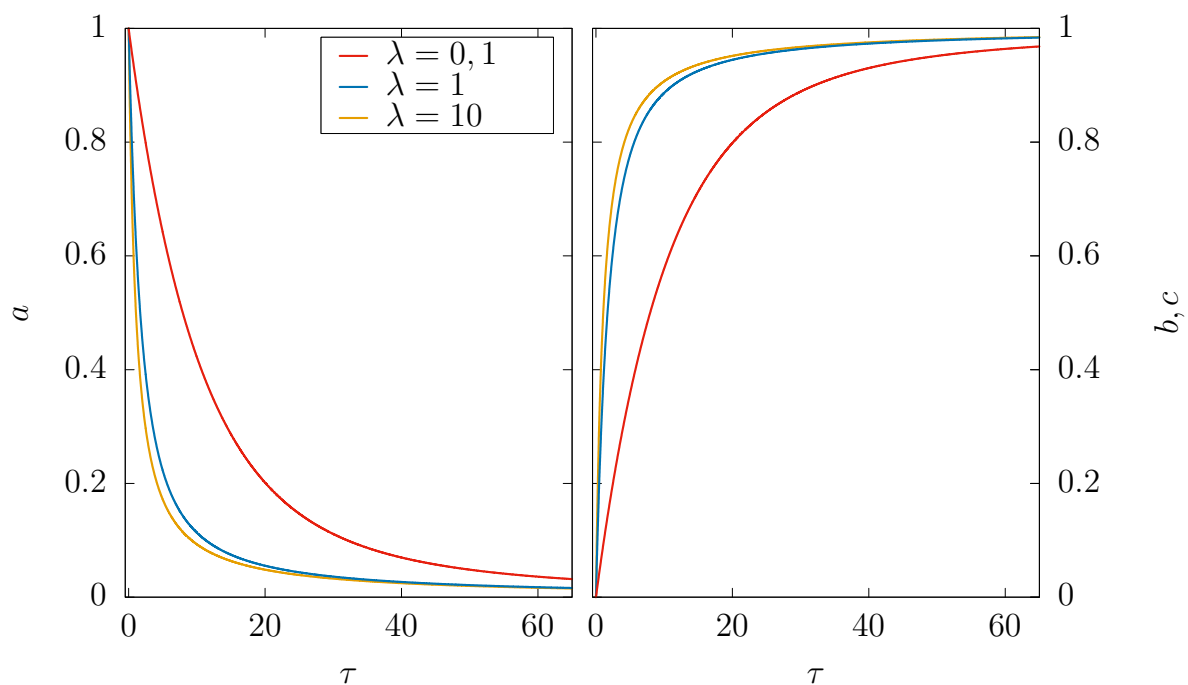
Slika 1.1: Spreminjanje koncentracij vseh reaktantov in produktov za  $\lambda = 1$  in  $\mu = 1000$ .

kjer so konstante  $a, a^*, c, d$  oznake za koncentracije snovi deljene s konstanto  $A_0$ . Na grafu 1.1 smo za primer vzeli začetne vrednosti  $a_0 = 1, a^* = b = c = 0$  in konstanti  $\lambda = 1, \mu = 1000$ . Vidimo, da pri tako velikem razmerju  $\mu$  vmesnega stanja z vzbujenim elementom A sploh ni in se tako praktično vsa začetna koncentracija [A] pretvori v [B] in [C]. Na grafu 1.2 je prikazano obnašanje koncentracij snovi za različne konstante  $\mu$  pri enaki  $\lambda = 1$ . Konstanti  $\mu$  ter  $\lambda$  tako predstavljata hitrosti reakcij 3 in pri njunih velikih vrednostih omejimo življenjski čas in vrh koncentracije reaktanta  $A^*$  ter pospešimo izginjanje (nastajanje) A (B oz. C).

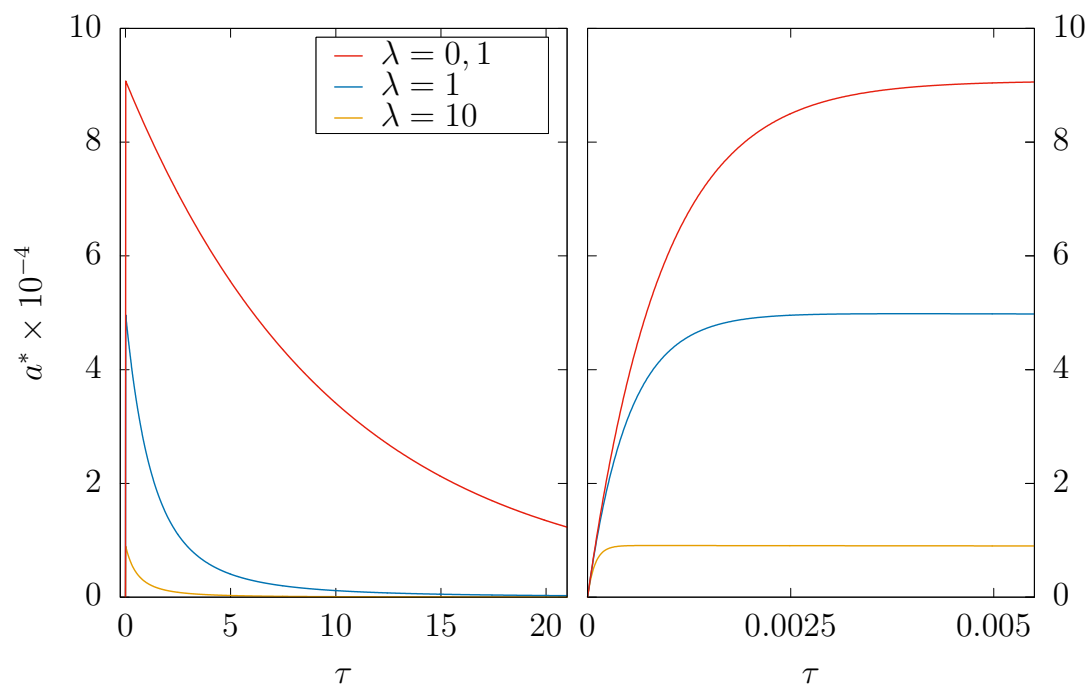
Na slikah 1.3 in 1.4 smo za začetne vrednosti količin vzeli  $a_0 = 1$  in  $a^* = b = c = 0$  in pogledali rešitve za različne vrednosti  $\lambda = \{0.1, 1, 10\}$  pri vrednosti  $\mu = 1000$ . Na desnem grafu 1.4 je bližje prikazan začetni skok, ki je pri izbrani konstanti  $\mu = 1000$  zelo hiter in nizek (pri manjših vrednostih pa počasnejši in nižji 1.2).



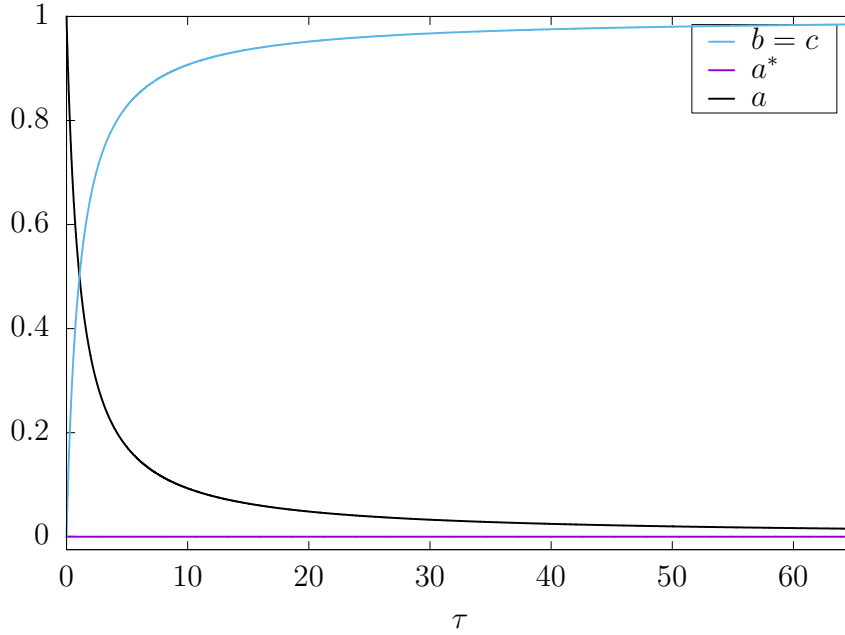
Slika 1.2: Na grafih je prikazano spreminjanje koncentracije (z leve proti desni)  $a$ ,  $a^*$  ter  $b$ , za različne hitrosti  $\mu$ .



Slika 1.3: Na levi je graf spreminjanja količine  $a$ , na desni pa  $b$  oz.  $c$  pri različnih vrednostih konstante  $\lambda$ .



Slika 1.4: Na grafih je prikazano spreminjanje  $a^*$  v dveh različnih časovnih skalah.



Slika 1.5: Prikazano je spreminjanje koncentracij snovi s časom pri približku stacionarnega stanja  $A^*$ , za konstanti  $\lambda = 1$  in  $\mu = 1000$ .

## 1.2 Stacionarno stanje

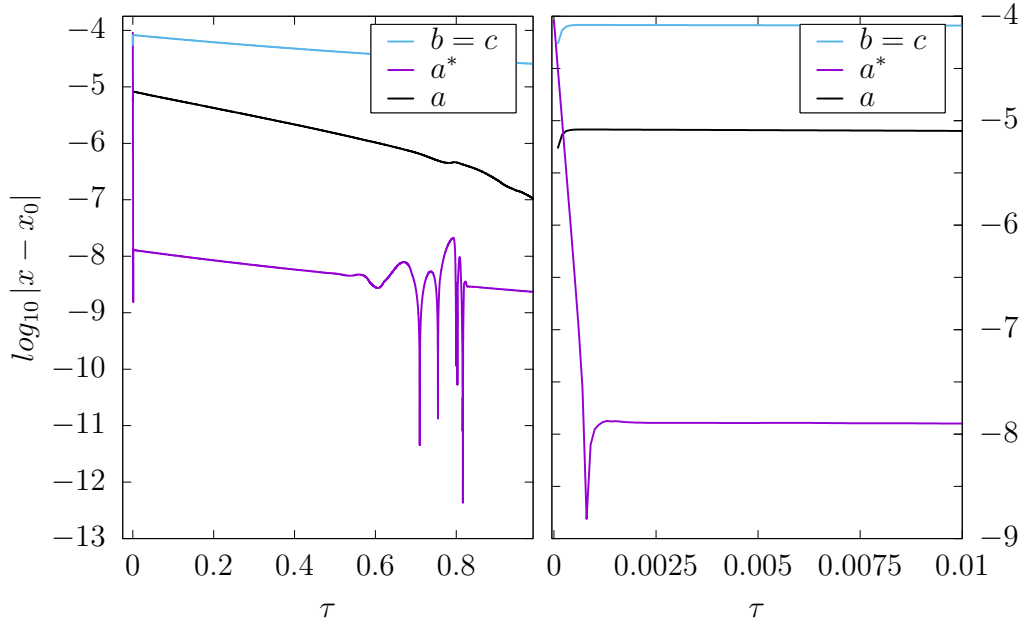
Ker je vrh koncentracije  $A^*$  pri  $\mu = 1000$  zelo majhen, njegov življenjski čas pa zelo kratek, lahko naredimo približek, da je koncentracija  $a^*$  ves čas v stacionarnem stanju;  $\dot{a}^* = 0$ ,

$$a^* = \frac{a^2}{\mu(a + \lambda)}, \quad (10)$$

$$\dot{a} = -\frac{\lambda a^2}{\mu(a + \lambda)}, \quad (11)$$

$$\dot{b} = \dot{c} = \frac{\lambda a^2}{(a + \lambda)}. \quad (12)$$

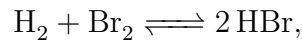
Graf 1.5 zgleda zelo podoben grafu eksaktne rešitve in graf 1.6 prikaže, da je razlika med vrednostmi šele na 4. decimalki. Z grafa 1.7 vidimo, da pri obeh koncentracijah neka točka najmanjše razlike. Na grafu razlik vzbujenega stanja vidimo, da s približkom izgubimo začetni skok koncentracije. neka točka



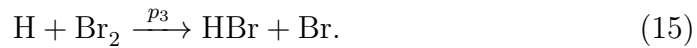
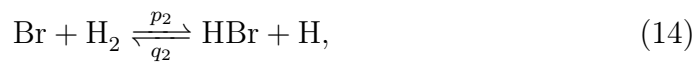
Slika 1.6: Logaritem razlike med eksaktno rešitvijo in približkom stacionarnega stanja, v različnih časovnih skalah.

## 2 Sinteza bromovodikove kisline

Opazujemo reakcijo

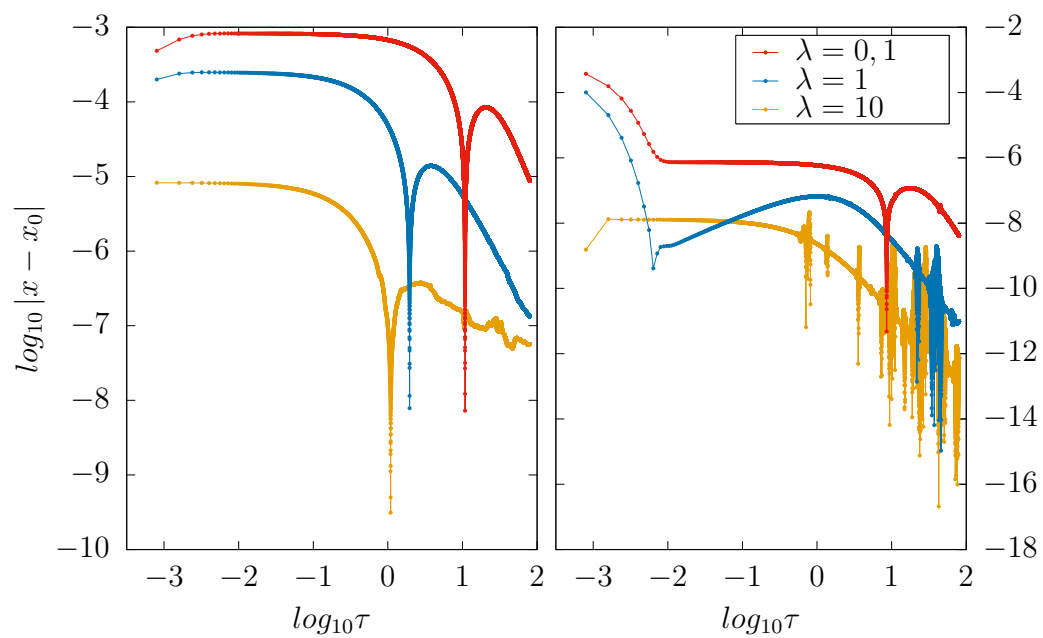


ki jo lahko zapišemo kot sistem binarnih reakcij:



Zopet lahko zapišemo enačbe za kinematiko sistema, kjer zapišemo koncentracije  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Br}_2$  in  $\text{HBr}$  z oznakami  $H$ ,  $h$ ,  $B$ ,  $b$  in  $\chi$ . Že zdaj upoštevamo, da so vmesne reakcije v stacionarnem stanju tako da dobimo sistem enačb:

$$\begin{aligned} \dot{B} &= \dot{H} = 0, \\ \dot{b} &= -p_1 b + q_1 B^2 - p_3 H b, \\ \dot{h} &= -p_2 B h + q_2 \chi H, \\ \dot{\chi} &= p_2 B h - q_2 \chi H + p_3 H b. \end{aligned}$$



Slika 1.7: Logaritem razlike med eksaktno rešitvijo in približkom stacionarnega stanja, v različnih odvisnosti od logaritma časa. Na levi je graf  $a$ , na desni pa  $a^*$ .



Iz sistema sledi

$$\begin{aligned}
B &= \sqrt{\frac{p_1}{q_1}} b, \\
H &= p_2 h \frac{\sqrt{\frac{p_1}{q_1}} b}{p_3 b + q_2 \chi}, \\
\dot{\chi} &= \frac{kh\sqrt{b}}{m + \frac{\chi}{b}}, \\
\dot{b} = \dot{h} &= -\frac{1}{2} \frac{kh\sqrt{b}}{m + \frac{\chi}{b}},
\end{aligned}$$

kjer vpeljemo konstanti  $m = \frac{p_3}{q_2}$  ter  $k = \frac{1p_2p_3}{q_2} \sqrt{\frac{p_1}{q_1}}$ . Obe konstanti bi v praksi lahko izmerili tako, da bi merili koncentracijo [Hbr] in tako dobljen potek *fittali* na empirično enačbo. Vse enačbe koncentracije normiramo na začetno vrednost  $A_0 = h(0) + b(0) + \chi(0)$  tako da je  $\chi/A_0 = x$ ,  $h/A_0 = y$  in  $b/A_0 = z$ . Vpeljemo še brezdimenzijski čas  $\tau = k\sqrt{A_0}$  in tako dobimo brezdimenzijski sistem

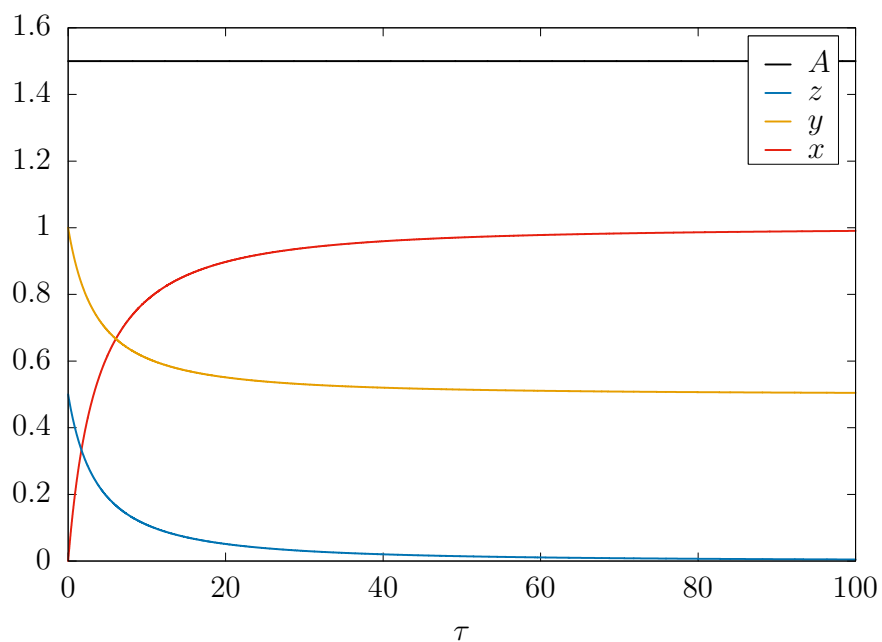
$$\dot{x} = \frac{y\sqrt{z}}{m + \frac{x}{z}}, \quad (16)$$

$$\dot{y} = \dot{z} = -\frac{1}{2} \frac{y\sqrt{z}}{m + \frac{x}{z}}. \quad (17)$$

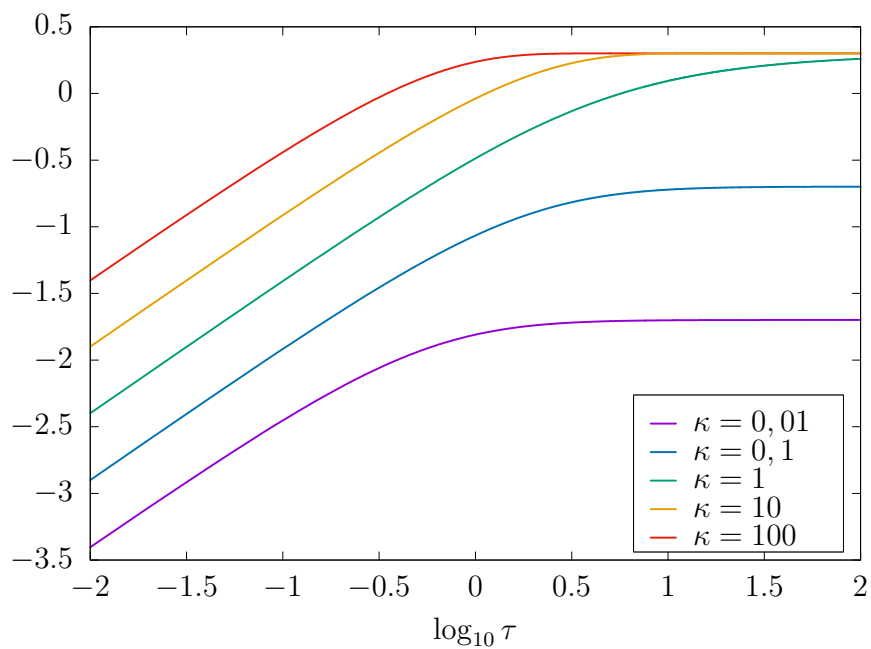
Iz enačbe 16 vidimo, da je vsota  $\dot{x} + \dot{y} + \dot{z} = 1$  in je potem celotna koncentracija  $A(t)$  ves čas konstantna  $A = A_0$ .

Na grafu 2.1 je prikazan primer poteka reakcije. Vidimo, da koncentracija  $x$  raste dvakrat hitreje kot drugi dve padata, kar očitno tudi iz enačb 16. Vidimo tudi, da je celotna koncentracija  $A$ , res konstantna. Na sliki 2.2 je prikazana odvisnost poteka reakcije glede na začetno razmerje H/Br. Vidimo, da razmerje ne vpliva na hitrost reakcije (kar je vidno tudi po enačbah). Opazimo lahko tudi, da ko je razmerje manjše od ena (oziroma  $y$  večja od  $z$ ), končna koncentracija  $x$  ne doseže začetne vrednosti  $y$ , saj prehitro zmanjka reaktanta  $z$ .

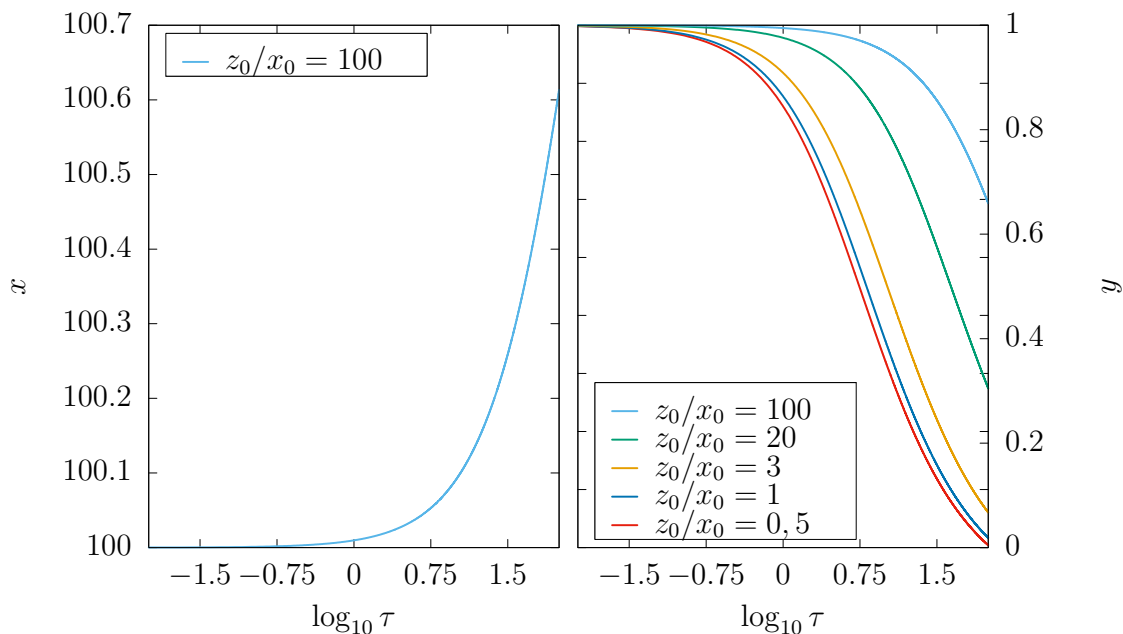
Če v začetno stanje primešamo veliko koncentracije produkta  $x$ , se njegov časovni potek začne počasi gladiti in izgublja zadnji zavo, namreč ves čas mora veljati, da je vsota vseh treh koncentracij konstantna. Hkrati začne koncentracija reaktantov vedno manj *zaobljeno* padati in postaja hitrost spremembe vedno večja in postaja prehod vedno ožji, kar je tudi prikazano na slikah 3.1.



Slika 2.1: Primer poteka koncentracij  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$  in  $\text{HBr}$  za  $m = 2, 5$  in začetno razmerje koncentracij  $\text{H}/\text{Br} = 0, 5$ .



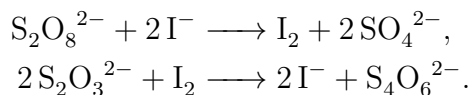
Slika 2.2: Primer poteka koncentracij  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$  in  $\text{HBr}$  za  $m = 2, 5$  in začetno razmerje koncentracij  $\text{H}/\text{Br} = 0, 5$ .



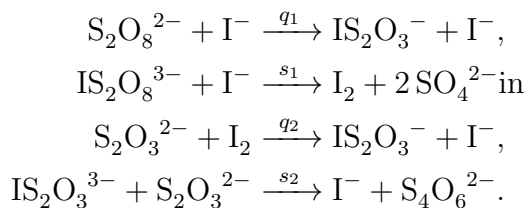
Slika 2.3: Primer, če primešamo v začetno stanje tudi nekaj produkta.

### 3 Kemijske ure

Opazujemo ravnovesje para reakcij



Poenostavimo obe reakciji na dve stopnji od katerih je ena hitra ( $q$ ) druga pa počasna ( $s$ )



Opazujemo koncentracije  $[\text{I}^-]$ ,  $[\text{I}_2]$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  in  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  in zapišemo enačbe dinamike zanje. Sistema ne bomo pisali, vendar če privzamemo še, da so koncentracije vmesnih reaktantov  $[\text{IS}_2\text{O}_3^-]$  in  $[\text{SO}_4^{2-}]$  v stacionarnem stanju, če vse konstante delimo z vsoto začetnih koncentracij  $A$  in vpeljemo

brezdimenzijski čas  $\tau = s_1 t$  dobimo končni sistem

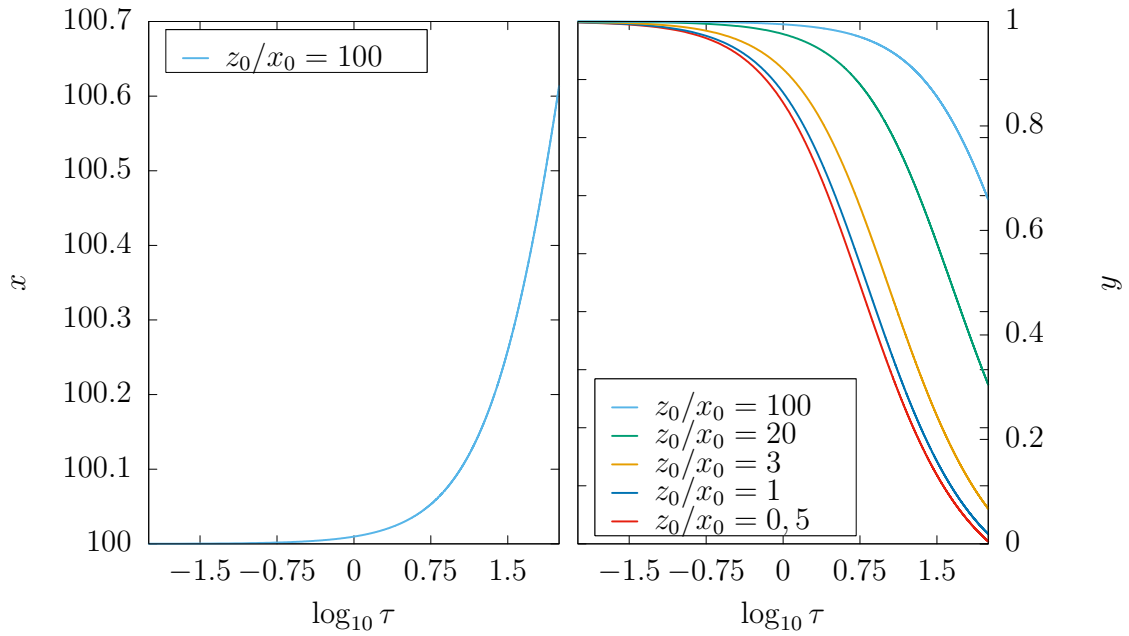
$$\dot{x} = -2xw + \lambda 2yz, \quad (18)$$

$$\dot{y} = xw - \lambda yz, \quad (19)$$

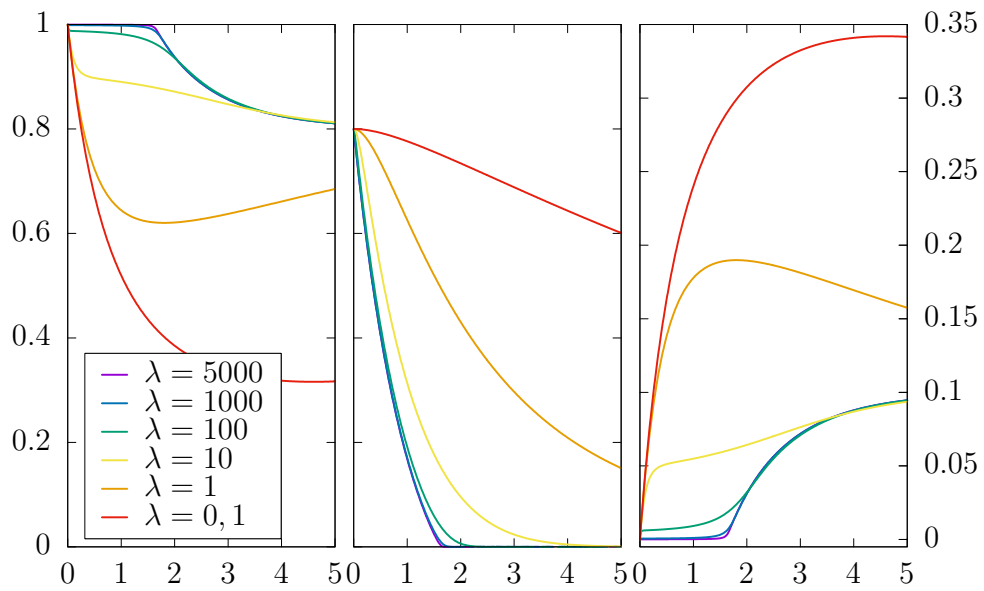
$$\dot{z} = -2\lambda yz, \quad (20)$$

$$\dot{w} = -xw, \quad (21)$$

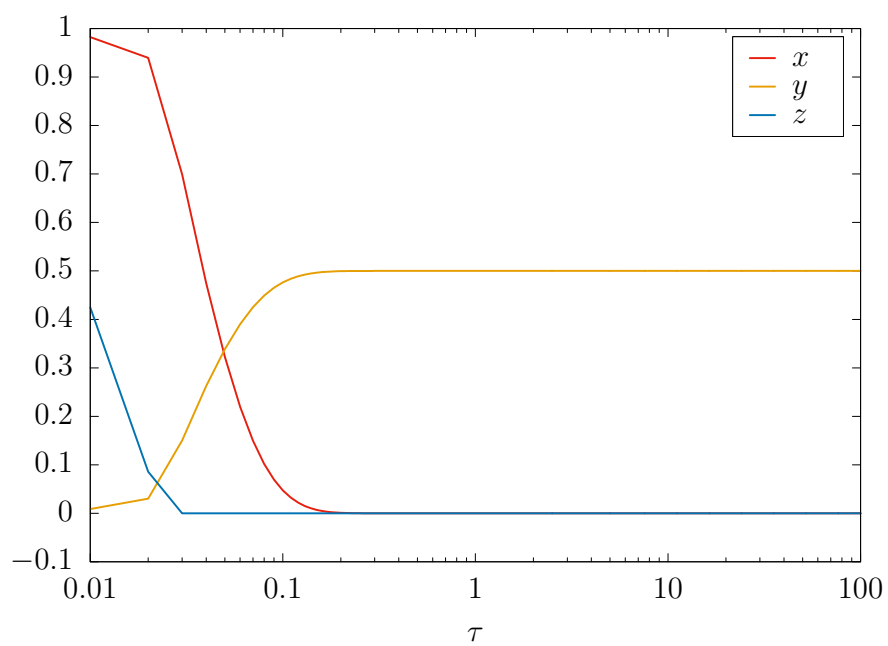
kjer so brezdimenzijske koncentracije  $x, w, y, z$  po vrsti normirane  $[I^-]$ ,  $[I_2]$ ,  $[S_2O_3^{2-}]$  in  $[S_2O_8^{2-}]$ ,  $\lambda$  pa razmerje  $q_2/q_1$ . Na grafu 3.1 pri zelo veliki  $\lambda = 5000$  opazujemo spreminjanje koncentracij. Če imamo na začetku enaki koncentraciji joda  $I^-$  in tiosulfata, bo prvi konstanten drugi pa se bo porabljal in spreminjal v produkte, če pa zmanjšamo koncentracijo začetnega  $S_2O_8^{2-}$  bo koncentracija  $I^-$  konstantna dokler se tiosulfat ne bo porabil in takrat se bo začela spreminjati še koncentracija  $I$ . V tem trenutku ko se tiosulfat porabi se porabljanje joda pozna v obarvanju zmesi. Na grafu 3.2 vidimo, da manjšanje konstante  $\lambda$  povzroči to, da vse koncentracije prej preidejo iz ravnovesja in se začnejo porabljati ali pa nastajati. To tudi vidimo po enačbah 18 saj pri velikih  $\lambda$  prevladajo le eni členi ( $\lambda zy$ ) medtem ko nižamo to razmerje pridemo v območje kjer obe komponenti enako doprineseta, če bi pa razmerje še manjšali bi člen  $xw$  prevladal nad drugim. Z večanjem  $\lambda$  postaja prehod tudi veliko hitrejši in ostrejši. Pri presežku začetne koncentracije  $w$  (persulfata) vidimo da reakcija še veliko hitreje poteče 3.3 (verjetno še hitreje kar vidimo s tega da je funkcija odsekoma zvezna zaradi premalo gostega računanja). Graf 3.4 prikazuje spreminjanje te hitrosti od začetne koncentracije  $w$ . Na grafu 3.5 je prikazan potek koncentracij  $x$  in  $y$  za različne vrednosti začetnega tiosulfata. Na desnem grafu vidimo, da z zmanjšanjem koncentracije  $z_0$  zmanjšamo tudi čas, ko se začne  $y$  porabljati, kar je tudi smiselno saj smo že na grafu 3.2 videli, da ko se porabi ves  $w$  se začne porabljati še jod.



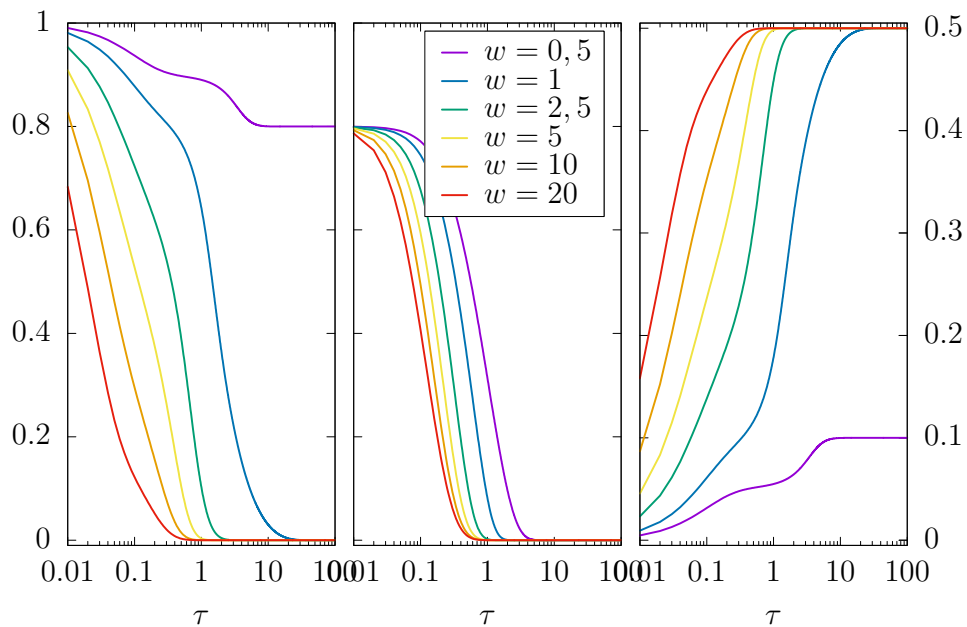
Slika 3.1: Primer poteka za začetne vrednosti  $w = 0.5, y = 0, x = 1$  in na levi  $y = x$  na desni pa  $a = 0.8$ .  $\lambda = 5000$ .



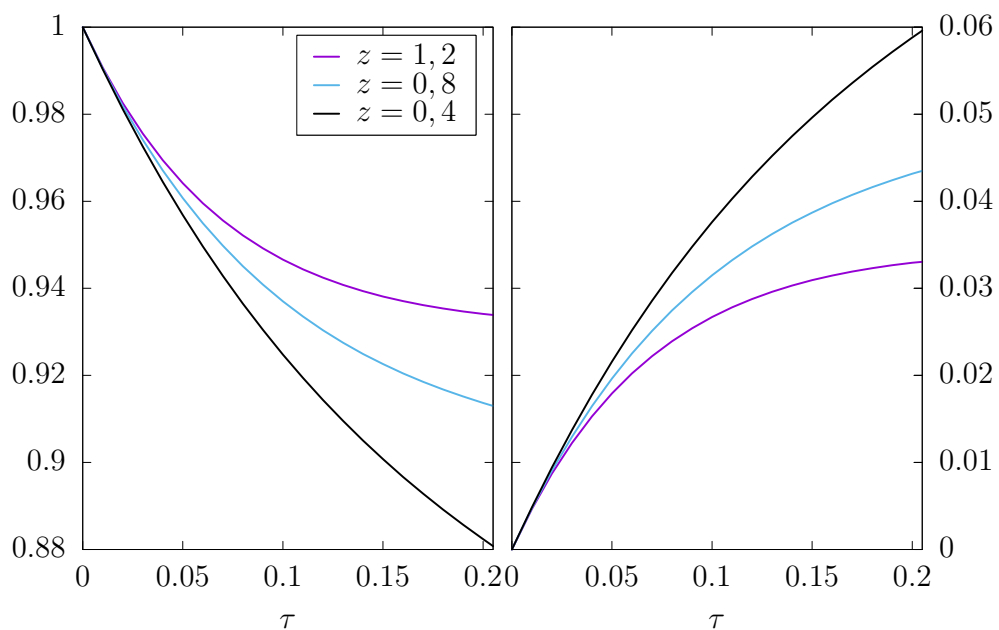
Slika 3.2: Potek koncentracije  $z$  leve proti desni  $x, z$  in  $y$ . Za začetne vrednosti smo vzeli  $w = 0.5, y = 0, x = 1, y = 0.8$ .



Slika 3.3: V logaritemski časovni skali je prikazano spreminjanje koncentracij  $x, z, y$  z velikim prebitkom koncentracije persulfata. Razmerje med  $w$  in  $x$  je bilo  $w/x = 20$ .



Slika 3.4: V logaritemski časovni skali je prikazano spreminjanje koncentracij  $x, z, y$  z razmerjem  $\lambda = 10$  za različne začetne koncentracije  $w$ .



Slika 3.5: Spreminjanje koncentracij  $x, y$  z razmerjem  $\lambda = 10$  za različne začetne vrednosti  $z$ .