Modelska analiza I
1999/2000
9. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Andrej Studen, MA-FI

8. december 1999

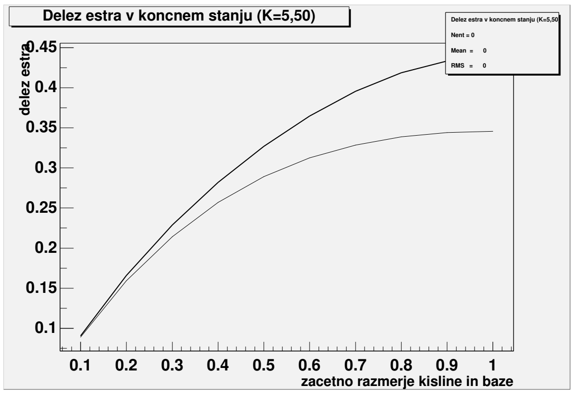
1 Konstanta reakcije

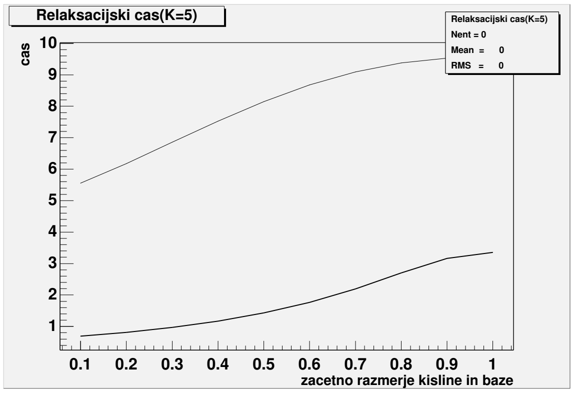
Za splošno enačbo je bila empirično določena konstanta, ki povezuje ravnovesno stanje koncentracij produktov in reaktantov. Za enačbo:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

je podana kot izraz:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$





Slika 1: Kakovost pridobivanja estra je tudi odvisna od začetnega razmerja kisline in baze. Na levi sliki je viden vrh pri enakomerni mešanici, medtem ko na desni sliki vidimo, da nas to stane v času.

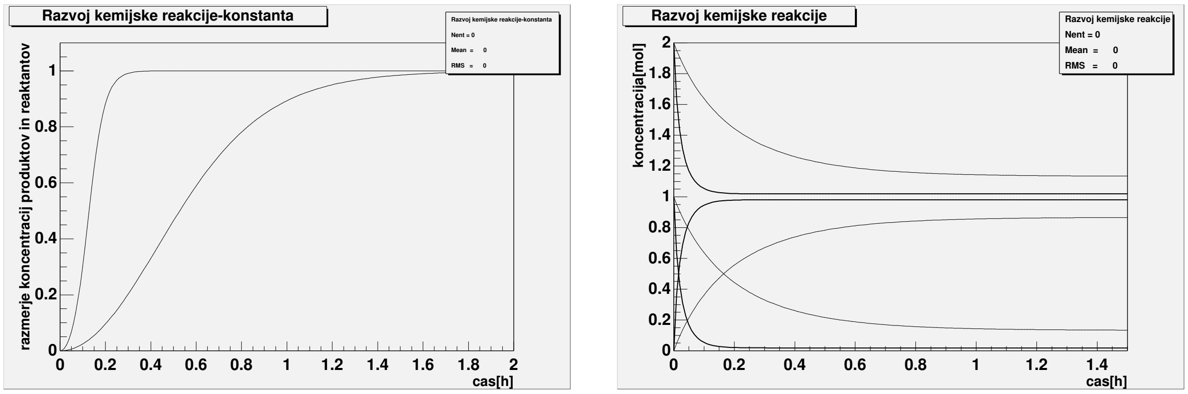
Časovni razvoj pa lahko opi;semo s populacjsko enačbo, kjer nam verjetnosti za prehode preko puščice predstvljajo kar s koeficienti opremljeni možni trki. Tako bo kemijska konstanta kar kvocient hitrostnih konstant. Za zgornji primer bomo tako dobili sistem enačb:

$$[\dot{A}] = -k_1[A][B] + k_2[C][D],$$
$$[\dot{B}] = -k_1[A][B] + k_2[C][D],$$
$$[\dot{C}] = k_1[A][B] - k_2[C][D],$$
$$[\dot{D}] = k_1[A][B] - k_2[C][D].$$

Ravnovesno stanje bomo dosegli, ko bodo odvodi ničelni, torej ko bo:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Tak sistem ima le en prost parameter, tj. kemijsko konstanto, časovno skalo pa lahko poljubno raztegujemo ali krčimo. Primerjavo potekov kažejo slike.



Slika 2: Potek reakcije iz 2M kisline in 1M alkohola pri časovni konstanti $0.5M^{-1}h^{-1}$. Narisana sta poteka za dve različni konstanti, ki ju skaliram na ena, da sta lahko na isti sliki. Seveda pomeni 10 krat večja konstanta reakcije tudi hitrejši prehod reaktantov v produkte in ne samo končne vrednosti koncentracij.

2 Binarna reakcija

Bolj realističen opis kot zgornji dobimo z uvedbo vzbujenega jedra:

$$A + A \rightleftharpoons_q^p A + A^* \qquad A^* \rightarrow^r B + C$$

Taka binarna enačba ima še vedno le en parameter, a njen potek je nekja med potekom enčbe, kjer trkajo med seboj istovrstni atomi v nove produkte, i načbe, kjer nastajajo produkti s trk ob steno. To je tudi njen glavni adut, saj so enačbe po obeh zgoraj omenjenih mehanizmih že opazili.
Zapis zgornjega sistema v populacijskem modelu upošteva trke kot gibalo sistema:

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

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

$$[\dot{B}] = +r[A^*]$$

$$[\dot{C}] = +r[A^*]$$

Vse lepo in prav, a prišli smo do togega sistema enačb. Zaradi veliko bolj pogostega prehajanja med A in A^*, ki ga je realno pričakovati, bomo morali sistem počasi integrirati, da bomo ohranili natančnost. Nas pa zanima obnašanje po dolgem času. Pravzaprav sta v sistemu skriti dve časovni konstanti. Ena je pripeta na kvocient p/q, ki nekako pomeni verjetnost, da bo vzbujeno jedro nastalo in ne bo takoj razpadlo, drugo pa uravnanva r, koeficient tvorbe novih produktov. Če vzamemo enačbo takšno kot je, se moramo zavedati, da nam bo natančnost zahtevala korak sorazmeren krajši časovni konstanti.

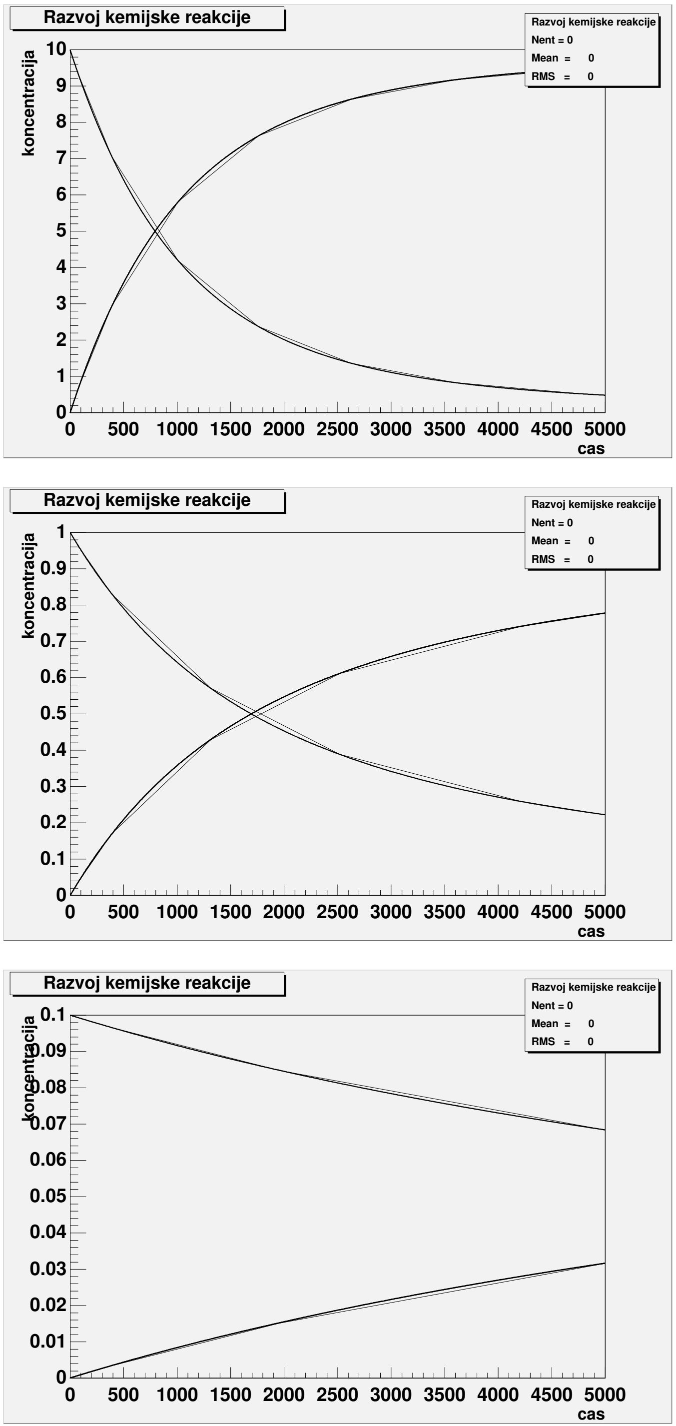
Krajše konstante pa se znebimo v približku stacionarnega stanja. Količine vzbujenih jeder ne moremo meriti in je za nas čisto imaginarna. Zato se zdi tudi malo naslino tlačiti to količino v sistem enačb. Raje predpostavimo, da je teh jeder ravno toliko, da se ne tvorijo več niti ne razpadajo, kar je v razredčenem zraku smiselen privzetek. Tako iz pogoja $[\dot{A^*}] = 0$ določimo vrednost $[A^*]$ in pozabimo, da je ta enačba sploh kdaj obstajala. Rezultati obeh postopkov so podobni, hitrost pa je grozovito na strani približka.

3 Vodikov bromid

Mehanizem nastajanja molekul HBr so opisali z naslednjimi enačbami:

$$Br_2 \rightleftharpoons_q^p 2Br$$

$$Br + H_2 \rightleftharpoons_t^s HBr + H$$



Slika 3: Časovni poteki binarne reakcije za različne začetne pogoje, in sicer parameter $A(0)q/r = 10, 1, 0.1$. Tudi po dolgem času se koncnetracija za majhne začetne vrednosti le malo spremeni, medtem ko večje začetne vrednosti poenijo tudi bolj očitno padanje. Na sliki sta krivulji za eksakten račun in ASS, kot pa vidimo, se ve'ino časa pokrivata. Čas mora biti zaradi majhne konstante (p/q), ki nam meri časovno enoto pridobivanja produktov dovolj velik. Podatki o številu korakov so v preglednici.

Tabela 1: Primerjava koncentracij začetnih jeder in produktov po dolgem času ($5000\,(\frac{1}{r})$) za različne začetne koncentracije. Vidimo, da so rezultati skorajda enaki. V zadnjem solpcu so tudi podani potrebni koraki za izračun po obeh metodah. Razlika je očitna.

A(0)	$A(5000)$		$B(5000)$		N_{ok}	
	ASS	točno	ASS	točno	ASS	točno
0.100000	0.068399	0.068402	0.031601	0.031684	8	1149
1.000000	0.222387	0.222420	0.777613	0.778039	10	1511
10.000000	0.483113	0.483391	9.516887	9.517359	12	3700

$$H + Br_2 \to^r HBr + Br$$

Za koncentracije tako dobimo enačbe ob uvedbi novih črk:

$$[H_2] = x \quad [Br_2] = y \quad [HBr] = z \quad [H] = u \quad [Br] = v$$

$$\dot{x} = tzu - sxv$$
$$\dot{y} = -py + qv^2 - ruy$$
$$\dot{z} = sxv - tzu + ruy$$
$$\dot{u} = sxv - tzu - ruy$$
$$\dot{v} = py - qv^2 - sxv + tzu + ruy$$

Sistem spet uženemo z aproksimacijo stacionarnega stanje, torej postavimo $\dot{v} = \dot{u} = 0$ in s tem dobimo za stacionarni koncentraciji:

$$u_0 = \frac{sx\sqrt{\frac{p}{q}y}}{tz + ry}$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{p}{q}y}$$

To pa lahko vstavimo v izraz za hitrost nastajanja vodikovega bromida, pa imamo:

$$\dot{z} = \frac{2sx\sqrt{\frac{p}{q}}\sqrt{y}}{1 + \frac{t}{r}\frac{z}{y}},$$

kar nam preide v empirični izraz, če vzamemo za:

$$k = 2s\sqrt{\frac{p}{q}}\frac{r}{t} \quad \text{in} \quad m = \frac{r}{t}.$$

Ogledamo si lahko še obnašanje za izbran parameter m, kajti konstanto k lahko vedno prenesemo v časovno skalo. Najprej nekatere splošne relacije, ki jih izpeljemo z deljenjem časovnih odvodov. Preproste so namreč relacije med spremenljivkami. Tako velja:

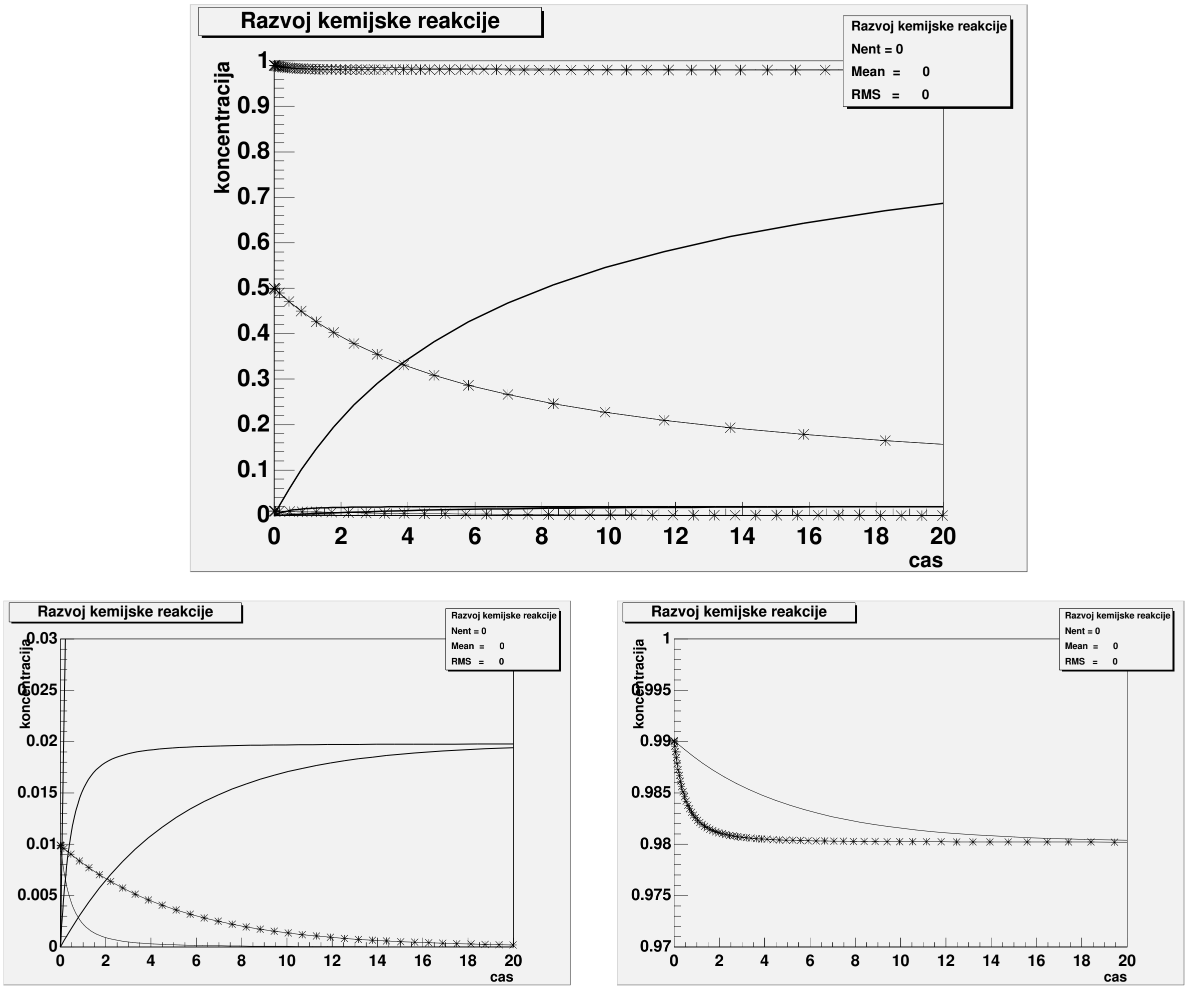
$$\frac{dz}{dx} = \frac{\dot{z}}{\dot{x}} = -2,$$

enako še za x in y:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\dot{y}}{\dot{x}} = 1.$$

Če postavimo smislene začetne pogoje, tj. $z(0) = 0$ in seveda $x(0) = x_0$, $y(0) = y_0$, iz zgornjih zvez lahko dobimo integrale:

$$z = -2(x - x_0) \quad y = x + (y_0 - x_0).$$



Slika 4: Spdonji sliki sta izreza zgornje slike. Še k označbam: **** $[H_2]$, – $[HBr]$, – $[Br_2]$. Narisane so krivulje za začetne kvociente vodika in broma 0.01,1,100. Na velikem grafu se najlepše vidi ekvivlaentno sestavljeno začetno mešanico - pri taki mešanici je tudi produktov največ. Sicer pa se stvari dogajajo blizu 1 in 0, kar kažeta spodnja izseka. Vidimo, da potek ni simetričen glede na brom in vodik, saj se reakcija s skromnim deležem vodika odvija počasneje. Verjetno zato, ker je vodik aktivnejši element in zato presežek vodika hitro izreagira brom, ki je na voljo. Če bi govorili o tipih, bi presežek vodika pomenil preusmeritev v reakcijo prvega tipa, eksponentno krivuljo, medtem ko bi presežek broma preusmeril reakcijo bolj k drugemu tipu.

Če označimo s paramterom α razmerje med zečetnima koncentracijama vodika in broma, lahko za posebne vrednosti α o sistemu povemo še več. S takim načinom bi lahko tudi najlažje merili konstante m in k - preprosto bi postavili eno od koncentracij na zelo veliko vrednost, tako da bi jo odvod le malo spremenil, medtem ko bi se druga znatneje spreminjala. Tako bi lahko iz relacije za časovno odvisnost hitrosti z merjenjem le-te določili konstanti.
Za $\alpha = 1$ imamo tako relacijo $x = y$, $z = -2(x - 0.5)$, iz katere lahko izračunamo časovno odvisnost x:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{x\sqrt{x}}{m + \frac{-2(x-0.5)}{x}},$$

kar lahko zintegriramo v:

$$t(x) = 4\left\{(m-2)\left(\frac{1}{\sqrt{x}} - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{x^3}} - \frac{\sqrt{2}}{4}\right)\right\}.$$

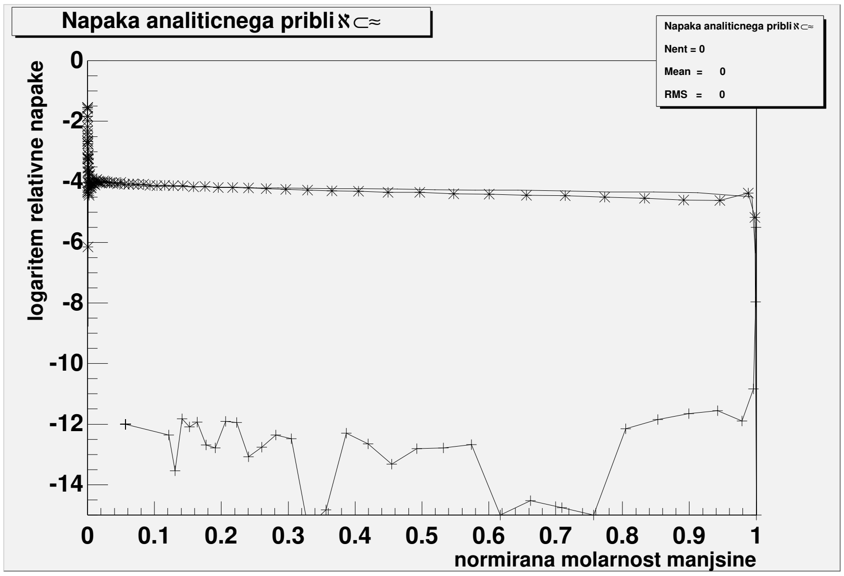
Ta funkcija žal ni obrnljiva, a kaj moremo. Podobno dobimo tudi, če gremo z α proti 0 ozirmoa v drugo smer - proti neskončno. Za majhno α bo izraz kar:

$$t(x) = -2m\log\left(\frac{x}{x_0}\right) + 4(x - x_0),$$

medtem ko za velike α ni več x tisti, za katerega bi se splačalo pisati odvisnost, pač pa je to y:

$$t(y) = -4(m-2)(\sqrt{y} - \sqrt{y_0}) + 8y_0\left(\frac{1}{\sqrt{y}} - \frac{1}{y_0}\right).$$

Primerjave potekov z izračunanimi vrednostmi pa so na slikah.



Slika 5: Če primerjamo rešitev `odeint` in naše aproksimacije za majhen α, velik α in enoto, lahko narišemo razlike med obema. To kaže ravno zgornji graf. Z zvezdicami je označena napaka pri majhnem α, torej prevladi broma, prevlada vodika je označena z golo črto, s plusi pa poskus z enako količino vodika in broma. Napaka je najmanjša pri slednjem, saj gre za pravo rešitev, medtem ko sta ostali aproksimaciji. Primerjam funkciji t, definirani nad trenutnim delezem manj zastopanega elementa, kot zapisano v tekstu. Tako je to za prevlado broma ($\alpha = 0.01$) vodik, za prevlado vodika ($\alpha = 100$) pa brom. Pri enotskem je itak vseeno. Napaka je dovolj majhna, da verjamemo analitičnim rešitvam.