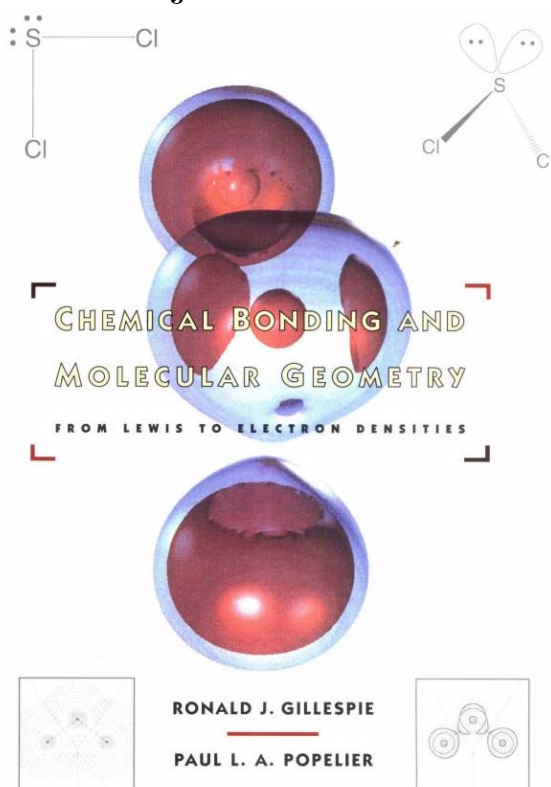


Modele moleculare.

§2.1. Geometrie moleculară; topologie moleculară



Ideal for undergraduate and first-year graduate courses in chemical bonding, *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities* can also be used in inorganic chemistry courses. Authored by Ronald Gillespie, a world-class chemist and expert on chemical bonding, and Paul Popelier of the University of Manchester Institute of Science and Technology, this text provides students with a comprehensive and detailed introduction to the principal models and theories of chemical bonding and geometry. It also serves as a useful resource and an up-to-date introduction to modern developments in the field for instructors teaching chemical bonding at any level.

FEATURES

- Shows students how the concept of the chemical bond has developed from its earliest days, through Lewis's brilliant concept of the electron pair bond and up to the present day
- Presents a novel, nontraditional approach that emphasizes the importance of the Pauli principle as a basis for understanding bonding
- Begins with the fundamental classical concepts and proceeds through orbital models to recent ideas based on the analysis of electron densities, which help to clarify and emphasize many of the limitations of earlier models
- Provides a thorough and up-to-date treatment of the well-known valence-shell electron pair (VSEPR) model (which was first formulated and developed by author Ronald Gillespie) and the more recent ligand close-packing (LCP) model
- Presents a unique pictorial and nonmathematical discussion of the analysis of electron density distributions using the atoms in molecules (AIM) theory
- Emphasizes the relationships between these various models, giving examples of their uses, limitations, and comparative advantages and disadvantages

ABOUT THE AUTHORS

Ronald J. Gillespie is Emeritus Professor of Chemistry at McMaster University in Ontario, Canada, where he has taught inorganic chemistry and general chemistry for over thirty years. He is internationally known for his work in fluorine chemistry and superacid chemistry and has received many prizes and awards for his work. He is a Fellow of the Royal Society of Chemistry, the Royal Society of Canada, and the Royal Society of London. Dr. Gillespie has published several books on freshman chemistry and on molecular geometry and over 350 papers in research journals. He is particularly well known for his VSEPR model of molecular geometry.

Paul L.A. Popelier is Lecturer of Physical Chemistry at the University of Manchester Institute of Science and Technology, UK. He is the author of *Atoms in Molecules: An Introduction* (2000) and the computer program MORPHY. He is also a member of the Royal Society of Chemistry.

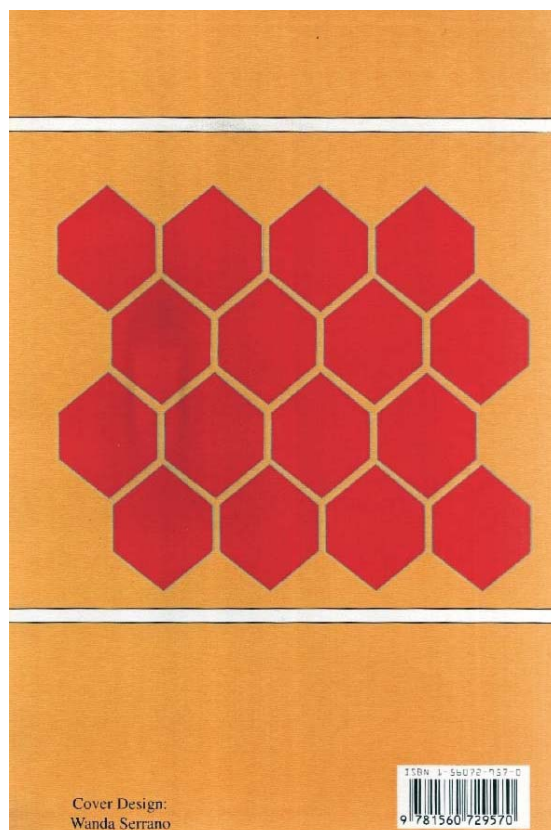
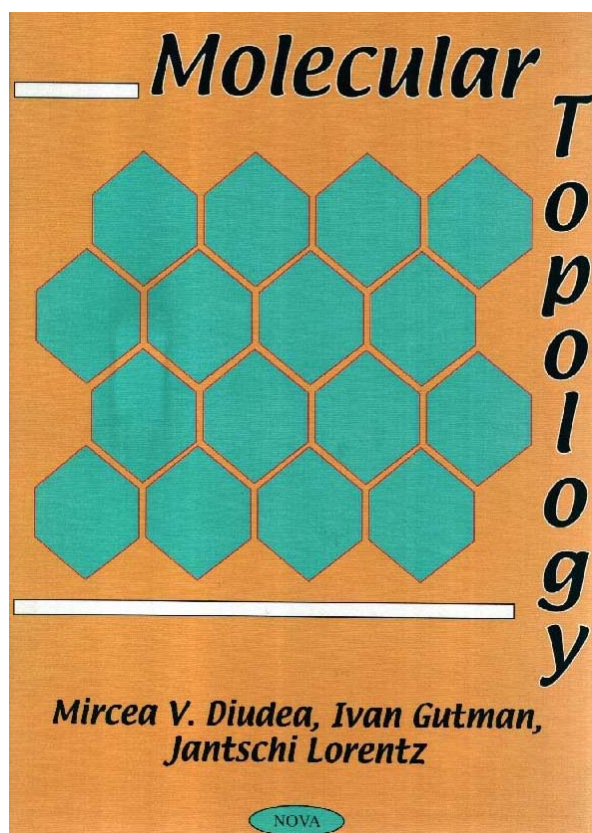
COVER DESIGN BY MARY BELLEBARACCI
COVER ART: COURTESY OF PAUL L.A. POPELIER

OXFORD
UNIVERSITY PRESS
www.oup.com



9 780195 104967
ISBN 0-19-510496-X

<http://www.amazon.com/Chemical-Bonding-Molecular-Geometry-Densities/dp/019510496X>



http://lori.academicdirect.org/books/work_list.php?user=lori&id=102

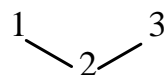
- ÷ **Geometria moleculară**: aranjamentul tridimensional al atomilor care constituie molecula;
- ÷ **Topologia moleculară** (sau teoria grafurilor chimice): teoria grafurilor aplicată în studiul structurii moleculare;

Modele moleculare.

§2.2. Teoria grafurilor chimice: grafuri, matrici, invarianți, polinoame;

÷ **Graf:** $G = G(V, E)$, $E \subseteq V \times V$;

- $|V| = N$; $v \in V$ - vârf (eng.: *vertex*);
- $|E| = M$; $e \in E$ - muchie (eng.: *edge*);
- **exemplu:** $V = \{1, 2, 3\}$; $E = \{(1,2), (2,3)\}$ - $v_1=1, v_2=2, v_3=3, e_1=(1,2); e_2=(2,3)$

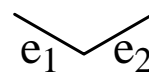


÷ **Matricea de adiacență (a vârfurilor):** $A = A(G)$, $A(G) = \begin{cases} 1, & (i,j) \in E(G), (j,i) \in E(G) \\ 0, & (i,j) \notin E(G), (j,i) \notin E(G) \end{cases}$

○ **exemplu:** $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

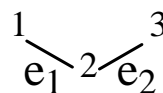
÷ **Matricea de adiacență a muchiilor:** $EA = EA(G)$, $EA(G) = \begin{cases} 1, & |e_i \cap e_j| = 1 \\ 0, & |e_i \cap e_j| \neq 1 \end{cases}$

○ **exemplu:** $EA = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$



÷ **Matricea de adiacență a vârfurilor cu muchiile (de incidență):** $VEA_{i,(e)} = \begin{cases} 1, & i \in (e) \\ 0, & i \notin (e) \end{cases}$

○ **exemplu:** $VEA = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$



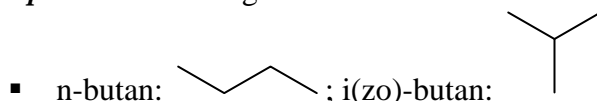
÷ **Invariant (graf invariant):** nu depinde de numerotare;

- **exemplu:** $N = |V|$ este un graf invariant; $M = |E|$ este un graf invariant;

○ **contraexemplu** - matricea de adiacență: $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

÷ **Degenerare:** două sau mai multe grafuri (structuri) posedă aceeași caracteristică;

- **exemplu** - denumirea generică "butan":



- **consecință:** un invariant poate produce degenerare (ex.: numărul de vârfuri);

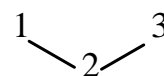
÷ **Problemă "deschisă":** Caracterizarea (numerică) în mod unic a unei structuri chimice - similar denumirii IUPAC:

- IUPAC(n-butan) = butan;
- IUPAC(i-butan) = 2-metilpropan;

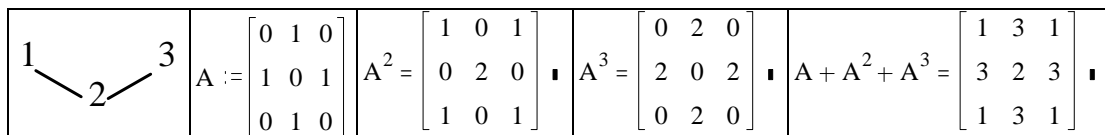
÷ **Alte matrici:**

- **distanțe:** $d_{i,j}$ - cel mai scurt șir de vârfuri (distincte) conectate prin muchii din graf

care leagă vârful i de vârful j ; **exemplu:** $D(G) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$



- **detururi:** $\delta_{i,j}$ - cel mai lung șir de vârfuri (distincte) conectate prin muchii din graf care leagă vârful i de vârful j ; **exemplu:** $\Delta(G) = D(G)$
- **numărul de drumuri de lungime k :** $d_{i,j}^k$ - numărul de drumuri distincte între vârfurile i și j (re-vizitarea vârfurilor e permisă) de lungime k ; **exemplu (MathCad):**



- o numărul de drumuri de lungime cel mult k : $\sum_{1 \leq j \leq k} A^j$; exemplu: $A + A^2 + A^3$
- o Szeged nesimetrică - distanțe: $USzD_{i,j} = |\{v : D_{v,i} < D_{v,j}\}|$;
- o Szeged nesimetrică - detururi: $USz\Delta_{i,j} = |\{v : \Delta_{v,i} < \Delta_{v,j}\}|$;
- o Szeged simetrică - distanțe: $SzD_{i,j} = USzD_{i,j} \cdot USzD_{j,i}$;
- o Szeged simetrică - detururi: $Sz\Delta_{i,j} = USz\Delta_{i,j} \cdot USz\Delta_{j,i}$;
- o Fragmente maximale: $Max_{i,j}$ cel mai mare subgraf conex care conține pe i și nu conține pe j ; minimale: idem; complementul maximalului: idem;
- o Cicluri (http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/cycles_count/)
 - Numărul de cicluri care trec printr-un anumit vârf;
 - Numărul de cicluri de o anumită lungime;

÷ **Polinoame:**

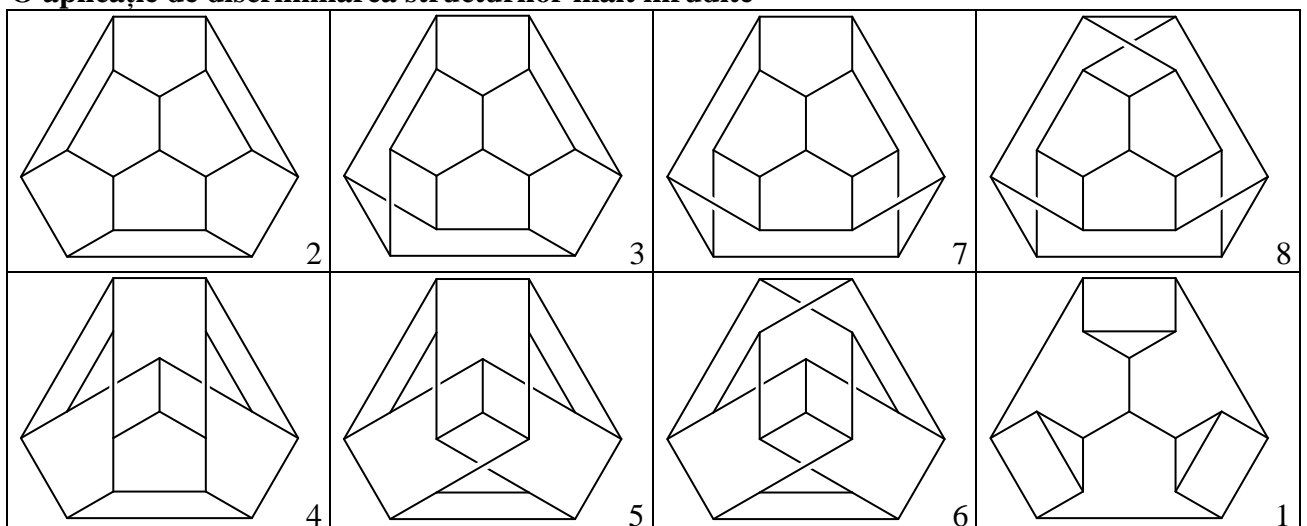
- o De numărare (eng.: counting); $CP(M,G) = \sum_k a_k X^k$, $a_k = |\{M_{i,j} \mid M_{i,j}=k\}|$
- o Caracteristic; $\varphi(G) = |X \cdot I - A(G)|$, I = matricea unitate;
- o **exemple:** <http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/>

	[Di]	1	2	3	4	[Mx]	1	2	3	4	[USzD]	1	2	3	4
	1	0	1	2	2	1		1	1 2 4	1 2 3	1		1	1	1
	2	1	0	1	1	2	2 3 4		1 2 4	1 2 3	2	2 3 4		1 2	1 2
	3	2	1	0	1	3	2 3 4	3 4		1 2 3	3	3 4	3		3
	4	2	1	1	0	4	2 3 4	3 4	1 2 4		4	3 4	4	4	
Polinom	$+4X^2 + 8X^1 + 4X^0$				$9X^3 + 2X^2 + 1X^1 + 4X^0$				$+1X^3 + 4X^2 + 7X^1 + 4X^0$						

- o **exemple:** http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/cycles_count/

	[Ch]	1	2	3	4	5	6	[Cy]	1	2	3	4	5	6
	1	X	-1	-1	-1	0	0	1	0	1 2 3	1 2 3	0	0	0
	2	-1	X	-1	0	0	0	2	1 2 3	0	1 2 3	0	0	0
	3	-1	-1	X	0	0	0	3	1 2 3	1 2 3	0	0	0	0
	4	-1	0	0	X	-1	-1	4	0	0	0	0	4 5 6	4 5 6
	5	0	0	0	-1	X	-1	5	0	0	0	4 5 6	0	4 5 6
	6	0	0	0	-1	-1	X	6	0	0	0	4 5 6	4 5 6	0
Polinom	ChP = $+1X^6 - 7X^4 - 4X^3 + 11X^2 + 12X^1 + 3X^0$						CyP = $+2X^3$							

O aplicație de discriminarea structurilor înalt înrudite



- ÷ Structurile 1-8 de mai sus se caracterizează de existența unui detur de lungime 16 din orice în orice vârf (sunt grafuri complet Hamiltoniene) și fiecare vârf are exact 3 vecini. Discriminarea se poate face cu ajutorul polinoamelor de numărare pe distanțe:

Graf	Polinom
1	$+42X^4+84X^3+66X^2+48X^1+16X^0$
2	$+30X^4+78X^3+84X^2+48X^1+16X^0$
3	$+18X^4+82X^3+92X^2+48X^1+16X^0$
4	$+16X^4+92X^3+84X^2+48X^1+16X^0$
7	$+8X^4+88X^3+96X^2+48X^1+16X^0$
6	$+4X^4+96X^3+92X^2+48X^1+16X^0$
5	$+108X^3+84X^2+48X^1+16X^0$
8	$+96X^3+96X^2+48X^1+16X^0$

- ÷ Verificarea că sunt grafuri complet Hamiltoniene se poate face obținând matricea de numărare a ciclurilor, în care în toate 8 grafurile există exact 1 ciclu de lungime 16 (conținând toate vârfurile):

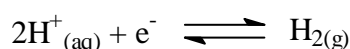
graf\l(ciclu)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	3	3	3	1	3	15	24	27	30	31	36	33	16	1
2	0	3	6	1	9	18	31	48	39	46	54	30	16	1
3	0	1	8	3	7	25	31	36	49	52	50	42	14	1
4	0	3	3	5	11	23	24	38	46	48	50	36	16	1
5	0	3	3	1	21	21	16	42	42	52	60	24	16	1
6	0	1	5	5	15	26	22	28	58	66	50	46	16	1
7	0	0	8	5	8	27	32	29	50	63	52	40	14	1
8	0	0	6	7	12	27	28	24	54	76	54	36	16	1

Modele de proces.

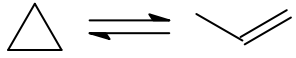
§3.1. Teoria seturilor moleculare: mulțimi, grafuri de reacție;

În cea mai generală accepțiune, o **reacție chimică** este procesul de schimbare a structurii la una sau mai multe molecule aflate în contact. Reacțiile chimice sunt guvernate de legi de conservare:

- ÷ **Legea conservării masei** ("de repaus"): masa totală înainte și după reacția chimică sunt egale;
- **excepție**: reacțiile între "particulele grele" (cu masă de repaus, engl. *bradyons*) de materie și antimaterie (**exemplu**: $p^+ + p^- \rightarrow \pi^+ + \pi^- + K^+ + K^- \rightarrow$ energie [1973, Phys Rev D 7(9):2572-2590]);
- ÷ **Legea conservării numărului de atomi** (din fiecare specie în parte): pentru fiecare specie atomică (element) se conservă (este egal) numărul de atomi înainte și după reacție;
- **excepție**: reacțiile nucleare de fisiune (**exemplu**: ${}^{224}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{220}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He} +$ energie) și de fuziune (**exemplu**: ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} +$ energie);
- ÷ **Legea conservării sarcinii electrice**: într-o reacție chimică numărul total de electroni cedați de una sau mai multe specii chimice (e.g. atomi, ioni) este egal cu numărul total de electroni primiți (de una sau mai multe specii chimice);
- **excepție**: reacțiile în care este implicat curentul electric; **exemplu**:

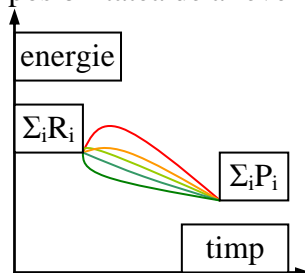


Reacțiile chimice se clasifică în raport cu natura schimbărilor care au loc după cum urmează:

- ÷ **Reacții de re-aranjare**: de tipul $A \rightarrow B$; **exemplu**:  ;

- ÷ **Reacții de combinare**: de tipul $A + B \rightarrow AB$; **exemplu**: $\text{Ca} + \text{S} \rightarrow \text{CaS}$;

- ÷ **Reacții de descompunere:** de tipul $AB \rightarrow A + B$; **exemplu:** $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$;
 - ÷ **Reacții de substituție:** de tipul $A + BC \rightarrow AC + B$; **exemplu:** $Br_2 + KI \rightarrow KBr + I_2$;
 - ÷ **Reacții de schimb:** de tipul $AB + CD \rightarrow AD + CB$; **exemplu:** $C_6H_5-CH_3 + H-H \rightarrow C_6H_6 + CH_4$;
- O reacție chimică are loc cu absorbție sau eliberare de energie (termică, luminoasă, mecanică, electrică), ceea ce face ca unele reacții să fie *spontane*, și **sistemul chimic** trece la o stare inferioară, mai stabilă, de energie. În general nu există reacții complet "totale" (e.g. " \rightarrow "), sistemul chimic evoluând către un **echilibru** (\rightleftharpoons) între **reactanți** și **produsi**. Excepții există, atunci când în urma reacției unul sau mai mulți dintre produșii de reacție părăsesc sistemul chimic în care are loc reacția (de exemplu $H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow H_{2(g)}\uparrow$) fără posibilitatea de a reveni în acesta.



În baza legilor de conservare se stabilesc coeficienții unei reacții chimice, existând 3 metode: folosind numerele de oxidare, ion-electron și algebric. **Aplicație** - stabilirea coeficienților reacției chimice $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$:

÷ **Metoda numerelor de oxidare**

- premise: $Cu = Cu^0$; $HNO_3 = H^+(NO_3)^- = H^+N^{5+}(O^{2-})_3$; $NO = N^{2+}O^{2-}$; $Cu(NO_3)_2 = Cu^{2+}((NO_3)^-)_2$;
- schimbări (reactanți \rightarrow produși): $Cu: Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$; $N(\text{în } NO \text{ produs}): N^{5+} \rightarrow N^{2+}$;
- coeficienți (conservarea nr. de e^-): $3Cu^0 - 3 \cdot 2e^- + 2N^{5+} \rightarrow 3Cu^{2+} + 2N^{2+} - 2 \cdot 3e^-$;
- reacție: $(\underline{3})Cu + (\underline{2}+?)HNO_3 \rightarrow (\underline{3})Cu(NO_3)_2 + (\underline{2})NO + (?)H_2O$;
- necunoscute: $(3)Cu + (2+x)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (y)H_2O$;
- conservarea numărului de atomi de azot (N): $2+x = 3 \cdot 2 + 2 \rightarrow \underline{x = 6}$;
- reacție: $(\underline{3})Cu + (\underline{2}+\underline{6})HNO_3 \rightarrow (\underline{3})Cu(NO_3)_2 + (\underline{2})NO + (?)H_2O$;
- necunoscută: $(\underline{3})Cu + (\underline{2}+\underline{6})HNO_3 \rightarrow (\underline{3})Cu(NO_3)_2 + (\underline{2})NO + (y)H_2O$;
- conservarea numărului de atomi de oxigen (O): $8 \cdot 3 = 3 \cdot 6 + 2 + y \rightarrow \underline{y = 4}$;
- reacție: $(\underline{3})Cu + (\underline{2}+\underline{6})HNO_3 \rightarrow (\underline{3})Cu(NO_3)_2 + (\underline{2})NO + (\underline{4})H_2O$;
- verificare (conservarea numărului de atomi de hidrogen, H): $8 = 4 \cdot 2$;

÷ **Metoda ion-electron**

- premise: $HNO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$; $Cu(NO_3)_{2(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)}$;
- semireacții (aq., implică H^+ , e^- , H_2O):
 - $HNO_3 + (3H^+ + 3e^-) \rightarrow NO + 2H_2O$;
 - $Cu^0 + H_2O \rightarrow Cu^{2+} + (2e^- + 2H^+)$;
 - $3Cu^0 + 2HNO_3 (+6e^-) \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO (+6e^-)$;
- reacție: $(3)Cu + (2+x)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (y)H_2O$; idem în continuare;

÷ **Metoda algebrică**

- reacție: $(a)Cu + (b)HNO_3 \rightarrow (c)Cu(NO_3)_2 + (d)NO + (e)H_2O$
- premise: a,b,c,d,e numere naturale nenule;
- legi de conservare: (Cu): $a=c$; (N): $b=2c+d$; (H): $b=2e$; (O): $3b=6c+d+e$;
- sistem de ecuații; metoda substituției: $\underline{c=a}$; $b=2a+d$; $b=2e$; $3b=6a+d+e$; $\underline{b=2e}$; $2e=2a+d$; $6e=6a+d+e$; $\underline{d=2e-2a}$; $6e=6a+2e-2a+e$; $\underline{3e=4a} \rightarrow e=4, a=3; d=2, b=8, c=3$
- reacție: $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Sensul unei reacții chimice este spre stabilirea **echilibrului chimic**. Echilibrul chimic este caracterizat de raportul concentrațiilor produșilor de reacție la reactanți. La echilibru vitezele celor două reacții (în sens direct și în sens opus) sunt egale; pentru reacția $\sum a_i R_i \rightleftharpoons \sum b_j P_j$ echilibrul e dat de o constantă în forma: $K = \frac{\prod_j [P_j]^{\beta_j}}{\prod_i [R_i]^{\alpha_i}}$, unde în general $\alpha_i \neq a_i$ și $\beta_j \neq b_j$.

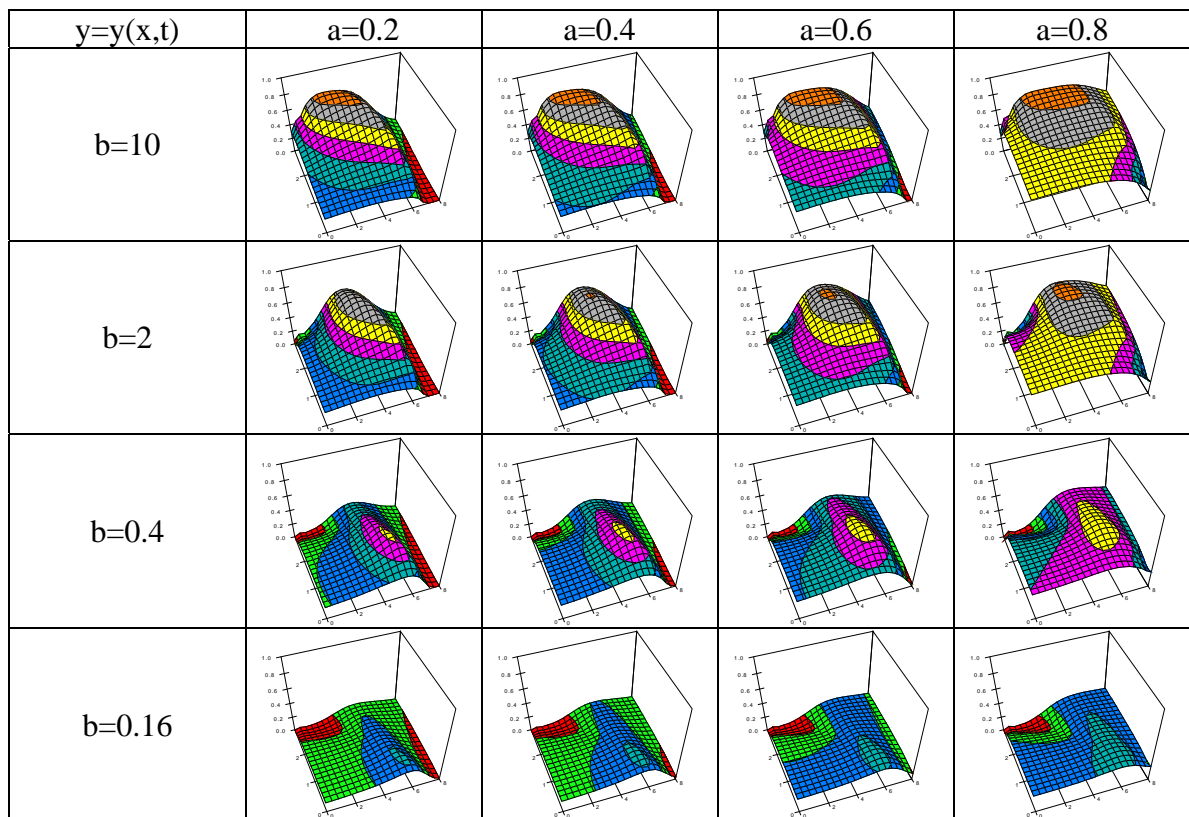
Mecanismul Michaelis-Menten de acțiune enzimatică

- ÷ observat pentru prima dată în studiul cineticii eficienței invertazei (Michaelis & Menten, 1913);
- ÷ ecuație: $S + E \leftrightarrow C \rightarrow P + E$, unde S - substrat, E - enzimă, C - complex, P - produs (concentrații: s, e, c, p);
- ÷ premisă: enzima (E) nu își schimbă concentrația totală în timp ($e + c = \text{constant}$);
- ÷ obținerea modelului de cinetică permite reprezentarea evoluției teoretice a sistemului către echilibru; presupune scrierea ecuațiilor de viteză ale tuturor reacțiilor elementare și aplicarea principiului conservării masei;
- ÷ rezolvare:
 - reacții elementare:
 - (1): $S + E \xrightarrow{k_1} C$, $v_{(1)} = k_1 \cdot s \cdot e$;
 - (2): $C \xrightarrow{k_2} S + E$, $v_{(2)} = k_2 \cdot c$;
 - (3): $C \xrightarrow{k_3} P + E$, $v_{(3)} = k_3 \cdot c$;
 - conservarea masei:
 - (S): $\dot{s} = v_{(2)} - v_{(1)}$
 - (E): $\dot{e} = v_{(2)} + v_{(3)} - v_{(1)}$
 - (C): $\dot{c} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$
 - (P): $\dot{p} = v_{(3)}$
 - premise:
 - $s(0) = s_0$;
 - $e(0) = e_0$;
 - $c(0) = 0$;
 - $p(0) = 0$;
 - $e = e_0 - c$;
 - ecuații de rezolvat:
 - $\dot{s} = k_2 c - k_1 s (e_0 - c)$
 - $\dot{c} = k_1 s (e_0 - c) - (k_2 + k_3) c$
 - aproximații posibile:
 - QSSA (Briggs & Haldane): $\dot{c} = 0 \Rightarrow c = \frac{e_0 s}{\kappa + s}$; $-\dot{s} = \dot{p} = \frac{k_3 e_0 s}{\kappa + s}$; $\kappa = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$
 - EA (Henri): $\dot{s} = 0 \Rightarrow c = \frac{e_0 s}{\kappa + s}$; $\dot{p} = \frac{k_3 e_0 s}{\kappa + s}$; $\kappa = \frac{k_2}{k_1}$
 - cazul general (ecuații explicite):
 - $a = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$; $b = \frac{k_2 + k_3}{k_1 e_0}$; $x = \frac{k_1 s}{k_2 + k_3}$; $y = \frac{c}{e_0}$; $t = k_1 e_0 \tau$ (τ timpul inițial)
 - $\dot{x} = -x + ay + xy$; $\dot{y} = b(x - y - xy)$; $0 < a < 1$; $b > 0$
 - ecuație implicită (spațiul fazelor):
 - $\frac{dy}{dx} = b \frac{x - y - xy}{-x + ay + xy}$
 - \rightarrow problema nu are soluție analitică;
 - \rightarrow se pot obține doar soluții numerice;
 - \rightarrow se pornește de la ecuațiile explicite;
 - program PHP (cmd>"php my_program.php > a.txt"; temă: foaie de calcul Excel - vezi "mecanismul Lindemann - Hinshelwood"):

```

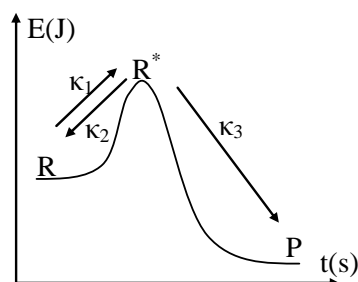
<?php
define("y0", 0); define("x0", 3); define("d", 100); define("k", 3000);
function iterate($a, $b) { $x=array(); $y=array(); $x[0]=x0; $y[0]=y0;
>> for($i=1; $i<k; $i++) {
>> >> $x[$i]=$x[$i-1]+(-$x[$i-1]+$a*$y[$i-1]+$x[$i-1]*$y[$i-1])/d;
>> >> $y[$i]=$y[$i-1]+$b*($x[$i-1]-$y[$i-1]-$x[$i-1]*$y[$i-1])/d;
>> } return(array($x, $y));
} $xy=array(); $sab=array();
$l_a=array(0.2, 0.4, 0.6, 0.8); $l_b=array(1/0.1, 1/0.5, 1/2.5, 1/6.25);
foreach($l_a as $a) { foreach($l_b as $b) {
>> $tmp=iterate($a, $b);
>> $sab[]="a=" . $a; $sab[]="b=" . $b;
>> $xy[]=$tmp[0]; $xy[]=$tmp[1];
}}
echo(implode("\t", $sab) . "\r\n");
for($i=0; $i<count($xy[0]); $i++) {
>> for($j=0; $j<count($xy); $j++) { echo($xy[$j][$i] . "\t"); }
>> echo("\r\n");
}
?>

```



Mecanismul Lindemann - Hinshelwood de acțiune prin complex activat

÷ observat pentru prima dată de Frederick LINDEMANN în 1921 și dezvoltat ulterior de Cyril HINSHELWOOD;



÷ ecuație: $R + R \leftrightarrow R^* + R \rightarrow P$

÷ reacții parțiale:

- $R + R \rightarrow R^* + R, v_{(1)} = k_1[R]^2$
- $R^* + R \rightarrow R + R, v_{(2)} = k_2[R][R^*]$
- $R^* \rightarrow P, v_{(3)} = k_3[R^*]$

÷ necunoscute:

- $[R] = x; [R^*] = y; [P] = z;$

÷ conservarea masei:

- (R): $\dot{x} = -v_{(1)} + v_{(2)}$
- (R*): $\dot{y} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$
- (P): $\dot{z} = v_{(3)}$

÷ ecuații diferențiale:

- $\dot{x} = -k_1x^2 + k_2xy; \dot{y} = k_1x^2 - k_2xy - k_3y; \dot{z} = k_3y$
- $\dot{x} = -ax^2 + bxy; \dot{y} = ax^2 - bxy - cy; \dot{z} = cy$

÷ abordare greșită (căutarea unei soluții analitice e fără succes):

$$\begin{aligned} \circ y &= \frac{\dot{x} + ax^2}{bx}; \frac{d\left(\frac{\dot{x} + ax^2}{bx}\right)}{dt} = ax^2 - (\dot{x} + ax^2) - c \frac{\dot{x} + ax^2}{bx} \\ \circ \frac{\frac{d(\dot{x} + ax^2)}{dt} bx - \frac{d(bx)}{dt} (\dot{x} + ax^2)}{(bx)^2} &= -\dot{x} - c \frac{\dot{x} + ax^2}{bx} \\ \circ (\ddot{x} + 2ax\dot{x})bx - b\dot{x}(\dot{x} + ax^2) &= -\dot{x}b^2x^2 - c(\dot{x} + ax^2)bx \\ \circ bx\ddot{x} + 2abx^2\dot{x} - b\dot{x}^2 - abx^2\dot{x} &= -\dot{x}b^2x^2 - bc\dot{x} - abcx^3 \\ \circ bx\ddot{x} + abx^2\dot{x} - b\dot{x}^2 + \dot{x}b^2x^2 + bc\dot{x} + abcx^3 &= 0 \\ \circ x\ddot{x} + ax^2\dot{x} - \dot{x}^2 + \dot{x}bx^2 + c\dot{x} + acx^3 &= 0 \\ \circ \ddot{x} &= \frac{\dot{x}^2 - ax^2\dot{x} - \dot{x}bx^2 - c\dot{x} - acx^3}{x} \\ \circ v = \dot{x}; \ddot{x} = v \frac{dv}{dx}; v \frac{dv}{dx} &= \frac{v^2 - (a+b)x^2v - cv - acx^3}{x} \end{aligned}$$

÷ abordare corectă (căutarea unei soluții numerice):

- model: $R + R \leftrightarrow R^* + R \rightarrow P; [R] = x; [R^*] = y; [P] = z;$
- ecuații diferențiale: $\dot{x} = -ax^2 + bxy; \dot{y} = ax^2 - bxy - cy; \dot{z} = cy$
- condiții inițiale: $x(0)=R_0; y(0)=0; z(0)=0;$
- iterații:
 - $x_i = x_{i-1} + (-ax_{i-1}^2 + bx_{i-1}y_{i-1})\Delta t$
 - $y_i = y_{i-1} + (ax_{i-1}^2 - bx_{i-1}y_{i-1} - cy_{i-1})\Delta t$
 - $z_i = z_{i-1} + cy_{i-1}\Delta t$
- aplicație numerică:
 - $x_i = x_{i-1} + (-ax_{i-1}^2 + bx_{i-1}y_{i-1})\Delta t$
 - $y_i = y_{i-1} + (ax_{i-1}^2 - bx_{i-1}y_{i-1} - cy_{i-1})\Delta t$
 - $z_i = z_{i-1} + cy_{i-1}\Delta t$
- $y_0 = 0; z_0 = 0; x_0 = R_0 = 1; \Delta t = 10^{-2}$
- $a = 10^{-2}; b = 10^{-3}; c = 10^{-5}$

÷ foaie de calcul Excel:

Microsoft Excel - LHM.xls

	A	B	C	D	E	F	G
1	a=	1E-1		i	x	y	z
2	b=	1E-2		0	1.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
3	c=	1E-3		1	9.9900E-01	1.0000E-03	0.0000E+00
4	dt=	1E-2		2	9.9800E-01	1.9979E-03	1.0000E-08
5	x0=	1E+0	=D2+1	3	9.9701E-01	2.9937E-03	2.9979E-08
6	y0=	0E+0		4	9.9601E-01	3.9874E-03	5.9916E-08
7	z0=	0E+0		5	9.9502E-01	4.9809E-03	9.9789E-08
8				6	9.9403E-01	5.9745E-03	1.4958E-07
9				7	9.9304E-01	6.9681E-03	2.0926E-07

Formulas below the table:

- $=E2+(-B\$1*E2^2+B\$2*E2*F2)*B\$4$
- $=F2+(B\$1*E2^2-B\$2*E2*F2-B\$3*F2)*B\4
- $=G2+B\$3*F2*B\4

÷ ecuații (SlideWrite, $x=x(i)$, $y=y(i)$, $z=z(i)$):

Lorentzian $y=a0+a1/(1+((x-a2)/a3)^2)$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999188			0.999187	0.005284	2048456.29873

Value	Std Error	t-Value	95% Confidence Limits	
a0 0.146143	0.000539	271.031828	0.145086	0.147199
a1 3.844379	0.236629	16.246468	3.380587	4.308171
a2 -1647.241485	22.650242	-72.725116	-1691.63596	-1602.847009
a3 862.25649	21.477434	40.147091	820.16072	904.352261

x:

1-Site Ligand $y=a0*x/(a1+x)$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999745			0.999745	0.002829	19584142.8887

Value	Std Error	t-Value	95% Confidence Limits	
a0 0.909186	0.000145	6267.201405	0.908902	0.909471
a1 872.756834	0.510806	1708.586564	871.755654	873.758014

y:

SineWave $y=a0+a1*\sin(2*PI*x/a3+a2)$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.99987			0.99987	0.000106	12795716.8515

Value	Std Error	t-Value	95% Confidence Limits	
a0 0.021401	0.000051	417.384801	0.021301	0.021502
a1 0.023269	0.000066	351.937191	0.023139	0.023398
a2 -1.224602	0.0013	-942.119139	-1.22715	-1.222055
a3 19536.646943	52.902165	369.297681	19432.958697	19640.335188

z:

User-Defined $y=a0*x^3+a1*x^2+a2*x+a3$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999898			0.999898	0.000094	16401009.6829

Value	Std Error	t-Value	95% Confidence Limits	
a0 -1.1572e-013	5.5996e-016	-206.665735	-1.1682e-013	-1.1463e-013
a1 1.3377e-009	4.2593e-012	314.070284	1.3294e-009	1.3461e-009
a2 2.3149e-006	9.1641e-009	252.606919	2.2969e-006	2.3329e-006
a3 -0.000426	5.2903e-006	-80.599954	-0.000437	-0.000416