

Modele de proces.

§3.1. Teoria reacțiilor chimice și echilibru chimic

Autocataliza

Fenomenul de autocataliză reprezintă accelerarea unei reacții datorită produșilor ei. Exemplu: $R \rightarrow P$, $v_{(1)} = k \cdot [R] \cdot [P]$. Analiza procesului de autocataliză:

÷ Notății: $[R] = r$; $[P] = p$;

÷ Legile de conservare a masei:

○ (R): $\dot{r} = -v_{(1)} = -k_1 r p$;

○ (P): $\dot{p} = v_{(1)} = k_1 r p$;

÷ Premisă:

○ $r + p = \text{constant} = r_0 + p_0$;

÷ Ecuații de rezolvat ($k_1 = a$; $r_0 + p_0 = b$):

○ $\dot{p} = a(b - p)p$;

○ $\dot{r} = -ar(b - r)$;

÷ Soluție:

○ Există soluție analitică:

$$\dot{p} = a(b - p)p \Rightarrow \frac{dp}{p(b - p)} = a dt \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p}{b - p} = at + c \Rightarrow \frac{p}{b - p} = e^{b(k_1 t + c)} \Rightarrow$$

$$p = \frac{b}{1 + e^{-b(k_1 t + c)}} = \frac{b}{1 + e^{-bk_1 t} e^{-bc}}$$

○ Constanta de integrare "c": din condiția inițială ($p(0) = p_0$):

$$\frac{1}{b} \ln \frac{p(0)}{b - p(0)} = a \cdot 0 + c \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p_0}{r_0} = c; \quad bc = \ln \frac{p_0}{r_0}; \quad -bc = \ln \frac{r_0}{p_0}; \quad e^{-bc} = \frac{r_0}{p_0}$$

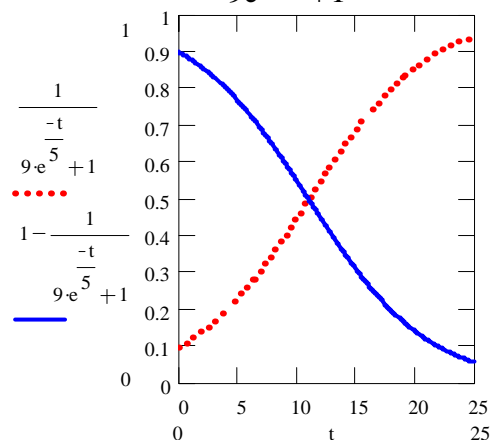
○ Expresiile soluțiilor analitice:

$$p = p(t) = p_0 \frac{r_0 + p_0}{r_0 e^{-(r_0 + p_0)k_1 t} + p_0}; \quad r = r_0 + p_0 - p$$

○ Interpretare:

- Pentru $p_0 = 0 \Rightarrow p = 0$ (nu are loc autocataliza!)
- Pentru $r_0 = 0 \Rightarrow p = p_0$ (nu are loc autocataliza!)
- Pentru $p_0 \neq 0$ și $r_0 \neq 0$: aplicație numerică

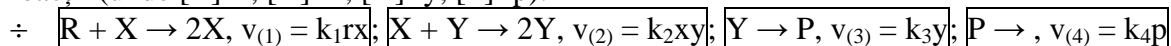
- $p_0 = 0.1$; $r_0 = 0.9$; $k_1 = 0.2 \Rightarrow p(t) = \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$; $r(t) = 1 - \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$



- grafic (MathCad):

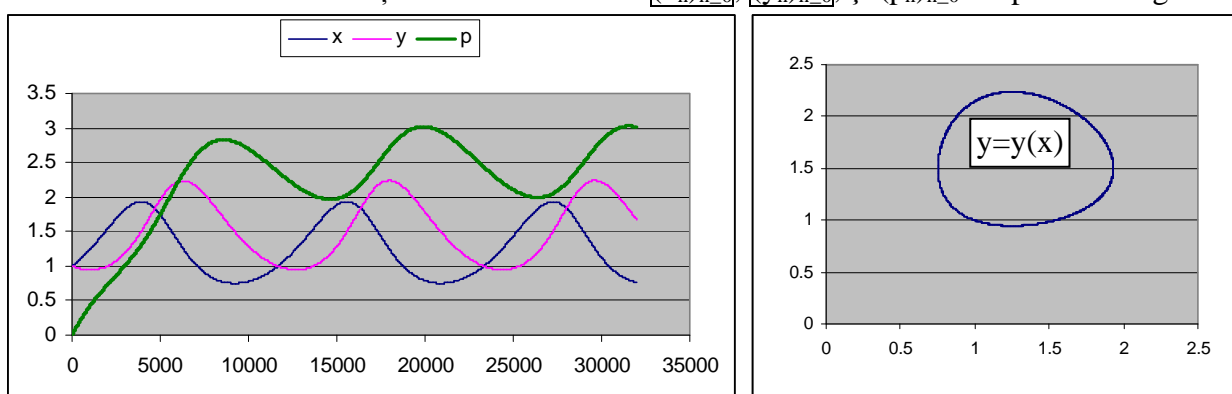
Modelul Lotka - Volterra de oscilație autocatalitică

A. Lotka a propus în 1910 [Lotka AJ, 1910. J Phys Chem 14:271] pentru prima dată un mecanism de reacție complexă în fază omogenă care manifestă oscilații amortizate. Zece ani mai târziu [Lotka AJ, 1920, J Amer Chem Soc 42:1595], Lotka modifică mecanismul pentru a genera oscilații neamortizate. Mecanismul se numește Lotka-Volterra și evoluează după următoarea schemă de reacții (unde $[R]=r$, $[X]=x$, $[Y]=y$, $[P]=p$):



Ultima ecuație reprezintă un proces de extracție a produsului de reacție P, iar primele două etape sunt autocatalitice. În modelul Lotka-Volterra, concentrația reactantului R se menține constantă (de exemplu prin adaos în vasul de reacție sau prin intermediul unui echilibru între două faze nemiscibile, după cum este necesar). Aceste restricții fac ca intermediarii X și Y să aibă concentrații variabile: $\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1 r x - k_2 x y$; $\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2 x y - k_3 y$. Rezolvarea pe cale numerică este:

$x_{n+1} = x_n(1+(k_1 r - k_2 y_n)\Delta t)$; $y_{n+1} = y_n(1+(k_2 x_n - k_3)\Delta t)$; $p_{n+1} = p_n + (k_3 y_n - k_4 p_n)\Delta t$. Cu valorile numerice: $x_0 = 1$, $y_0 = 1$, $p_0 = 0$, $r = 2$; $k_1 = 3$, $k_2 = 4$, $k_3 = 5$, $k_4 = 3$; $\Delta t = 10^{-4}$, $n = 0, 1..5 \cdot 10^5$ se pot genera șirurile numerice ale concentrațiilor intermediarilor $(x_n)_{n \geq 0}$, $(y_n)_{n \geq 0}$, și $(p_n)_{n \geq 0}$. Reprezentare grafică:



Ecuația $y=y(x)$ este "aproape" cea a unei elipse (fiind însă imposibil de "extras" analitic):

$$\div (x-1.32)^2 + 0.824 \cdot (y-1.57)^2 = 0.35 \pm 0.05;$$

Analiza de mai sus se poate construi cu ajutorul aplicației Excel:

Microsoft Excel - LVM.xls

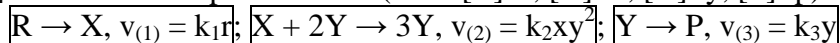
$=D2*(1+(B\$5*B\$4-B\$6*E2)*B\$9)$ $=F2+(B\$7*E2-B\$8*F2)*B\$9$

$=E2*(1+(B\$6*D2-B\$7)*B\$9)$

	A	B		D	E	
1	x0=	1	n	x	y	p
2	y0=	1		0	1	0
3	p0=	0		1	1.000E+0	9.999E-1
4	r=	2		2	1.000E+0	9.998E-1
5	k1=	3		3	1.001E+0	9.997E-1
6	k2=	4		4	1.001E+0	9.996E-1
7	k3=	5		5	1.001E+0	9.995E-1
8	k4=	3		6	1.001E+0	9.994E-1
9	Δt=	1E-4		7	1.001E+0	9.993E-1
						3.496E-3

Modelul brusselator de oscilație autocatalitică

Modelul brusselator a fost inițiat de un grup din Bruxelles condus de Ilya Prigogine și propune pentru prima dată mecanismul unei reacții a cărei evoluție converge către un atractor [Prigogine I, Nicolis G, 1967. J Chem Phys 46:3542]. Mai mulți autori au modificat această variantă și au studiat sisteme care funcționează după aceste mecanisme [Cook GB, Gray P, Knapp DG, Scott SK, 1989. J Phys Chem 93:2749; Alhumaizi K, Aris R, 1995. Pitman Research Notes in Mathematics, 341, Essex, Longman]. O variantă simplificată este (unde $[R]=r$, $[X]=x$, $[Y]=y$, $[P]=p$):



Ca și în cazurile anterioare, se face presupunerea că concentrația reactantului R se menține constantă, iar produsul P se poate extrage din sistem. Intermediarii sunt și de această dată X și Y. Conservarea masei pentru X și Y duce la: $\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1 r - k_2 x y^2$; $\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2 x y^2 - k_3 y$.

Ecuțiile de mai sus nu duc la un model atractor indiferent de valorile constantelor de viteză (k_1 , k_2 și k_3) și ale concentrațiilor (r , x_0 , y_0). Încercarea de a le rezolva este plină de surprize. Pentru cele mai multe valori se obține un sistem care evoluează către o poziție de echilibru; există valori pentru care se regăsesc oscilații amortizate către echilibru; oscilațiile periodice neamortizate au însă și ele o pondere însemnată, fapt dovedit de majoritatea sistemelor vii, în care procesele biochimice celulare se bazează pe astfel de oscilații. Un exemplu în acest sens sunt procesele care se desfășoară în inimă; pulsațiile periodice ale inimii se datorează unor procese de acest tip. Importanța acestor procese este majoră. Acesta a și fost motivul pentru care în 1977 lui Ilya PRIGOGINE i-a fost conferit Premiul Nobel pentru Chimie, pentru studiile sale teoretice asupra sistemelor disipative.

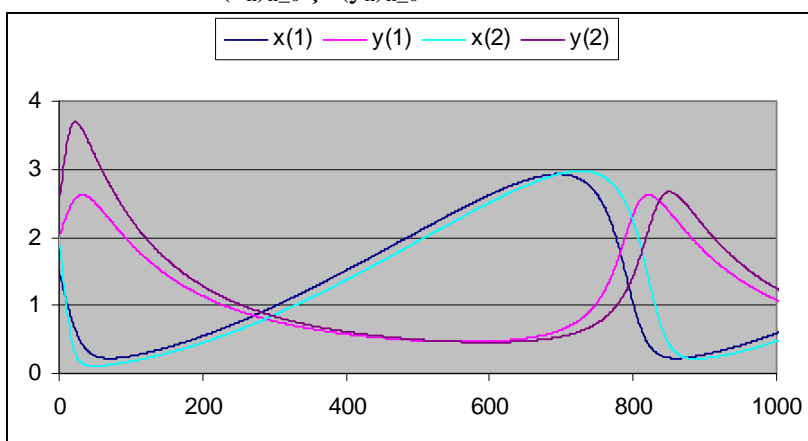
Ecuțiile se simplifică dacă se alege $r = 1$, $k_1 = 1$ și $k_3 = 1$, când sistemul de ecuații devine:

$$\dot{x} = 1 - k_2 x y^2; \quad \dot{y} = k_2 x y^2 - y.$$

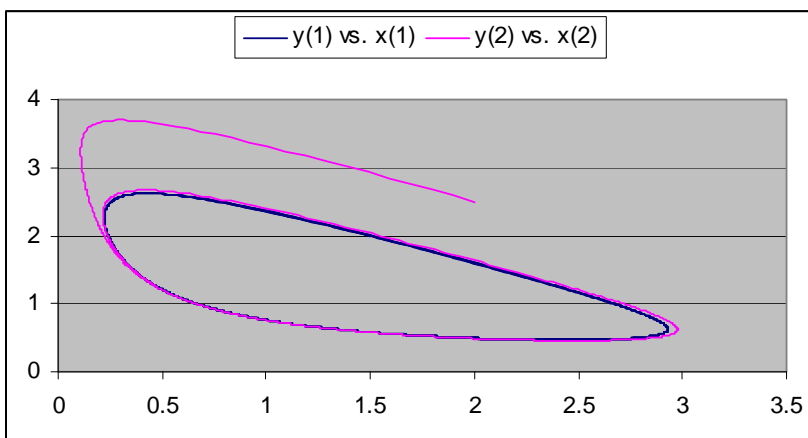
Nici acest sistem de ecuații diferențiale nu oferă însă mai multe șanse în rezolvarea sa analitică. Simularea numerică se realizează pe aceeași cale ca în exemplele anterioare. Astfel, scriem ecuațiile iterative de variație: $x_{n+1} = x_n + (1 - k_2 x_n y_n^2) \Delta t$; $y_{n+1} = y_n + (k_2 x_n y_n^2 - y_n) \Delta t$

Fie $k_2 = 0.88$ și $\Delta t = 10^{-2}$. Fie două cazuri: cazul (1): $x_0 = 1.5$ și $y_0 = 2$; cazul (2): $x_0 = 2$ și $y_0 = 2.5$.

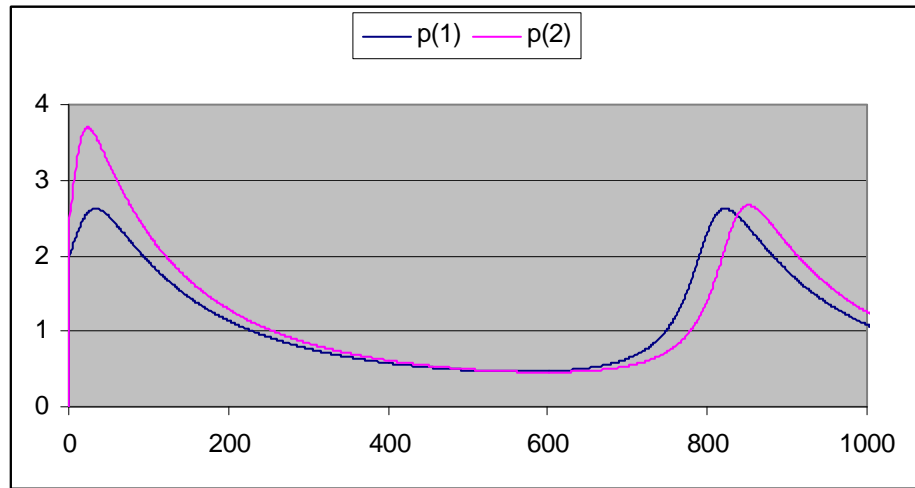
Pentru se obțin concentrațiile intermediarilor (x_n) $_{n \geq 0}$ și (y_n) $_{n \geq 0}$:



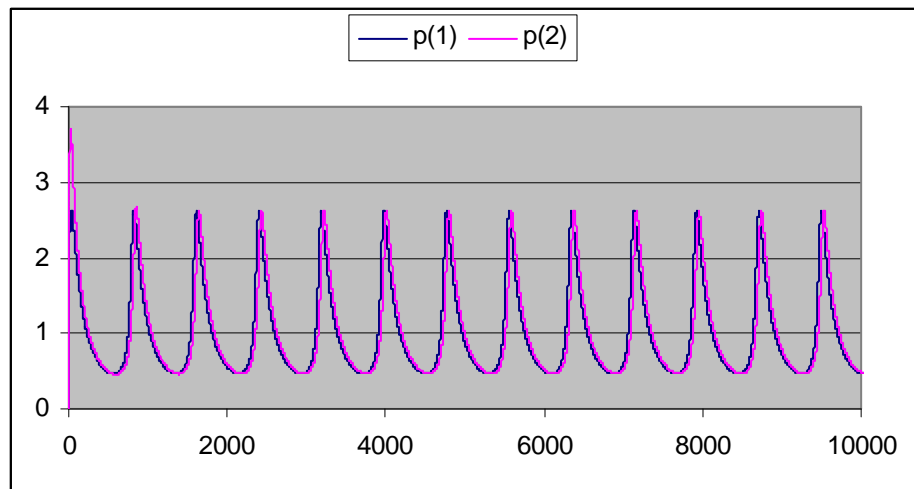
Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..10000$:

Diferența față de Lotka-Volterra este următoarea: LV oscilează în jurul valorilor inițiale ale concentrațiilor intermediarilor, în timp ce modelul brusselator converge în timp la aceeași ecuație de variație independent de valorile inițiale ale concentrațiilor intermediarilor. De fapt, nu pentru orice valori ale acestora apare atractorul; pentru un k_2 dat, există valori minime $y_{0,min}$ și $x_{0,min}$ de la care apar oscilațiile periodice și sistemul tinde către atractor.

Foia de calcul Excel este:

	A	B	D	E	F	G	H	I
1	r= 1		Caz1			Caz2		
2	k1= 1	n	x(1)	y(1)	p(1)	x(2)	y(2)	p(2)
3	k3= 1	0	1.5	2	0	2	2.5	0
4	k2= 0.88	1	1.5E+0	2.0E+0	2.0E+0	1.9E+0	2.6E+0	2.5E+0
5	$\Delta t= 1E-2$	2	1.4E+0	2.1E+0	2.0E+0	1.8E+0	2.7E+0	2.6E+0
6	Caz1	3	1.4E+0	2.1E+0	2.1E+0	1.7E+0	2.8E+0	2.7E+0
7	x0= 1.5	4	1.3E+0	2.1E+0	2.1E+0	1.6E+0	2.8E+0	2.8E+0
8	y0= 2	5	1.3E+0	2.2E+0	2.1E+0	1.5E+0	2.9E+0	2.8E+0
9	Caz2	6	1.2E+0	2.2E+0	2.2E+0	1.4E+0	3.0E+0	2.9E+0
10	x0= 2	7	1.2E+0	2.2E+0	2.2E+0	1.3E+0	3.1E+0	3.0E+0
11	y0= 2.5	8	1.2E+0	2.3E+0	2.2E+0	1.2E+0	3.2E+0	3.1E+0

Modelul oregonator

Modelul oregonator a fost inițiat de un grup din Oregon condus de Richard NOYES și implică 18 etape elementare și 21 de specii chimice diferite. O variantă simplificată este (cu aceleași notații):

- $A + Y \rightarrow X, v_{(1)} = k_1ay;$
- $X + Y \rightarrow P, v_{(2)} = k_2xy;$
- $A + X \rightarrow 2X + Z, v_{(3)} = k_3ax;$
- $2X \rightarrow Q, v_{(4)} = k_4x^2;$
- $Z \rightarrow Y, v_{(5)} = k_5z;$

÷ Legile de conservare a masei sunt:

- (X): $\dot{x} = k_1ay - k_2xy + k_3ax - 2k_4x^2$
- (Y): $\dot{y} = -k_1ay - k_2xy + k_5z$
- (Z): $\dot{z} = k_3ax - k_5z$

÷ Ecuațiile numerice de variație:

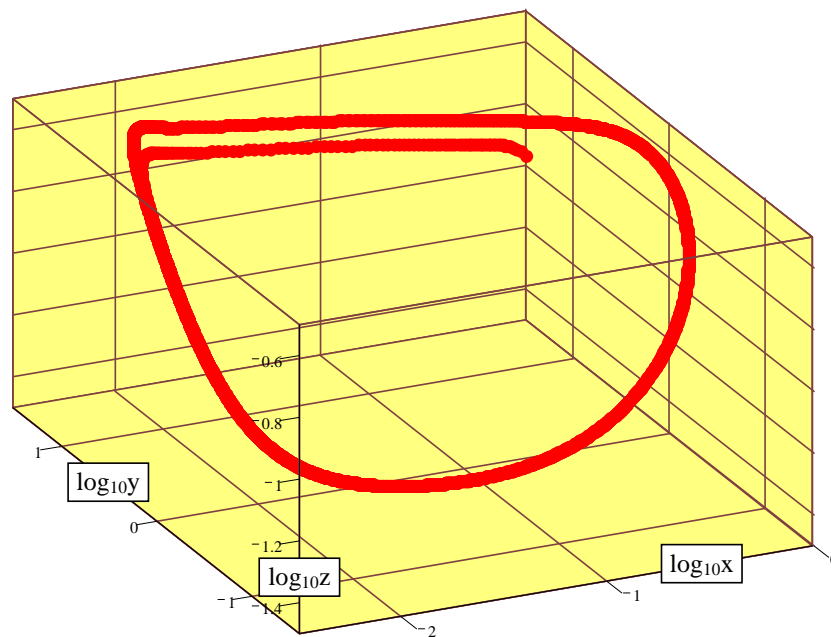
- După un șir lung de substituții și rescalări se ajunge la:

- $x_{n+1} = x_n + (qy_n - x_ny_n + x_n(1 - x_n))\Delta t / \varepsilon$
- $y_{n+1} = y_n + (-qy_n - x_ny_n + fz_n)\Delta t / \eta$
- $z_{n+1} = z_n + (x_n - z_n)\Delta t$

- Se pot alege următoarele valori:

- $\varepsilon = 8e-3; \eta = 1e-1; q = 2e-3; f = 1;$
- $x_0 = 0.2; y_0 = 1; z_0 = 0.3;$

÷ Reprezentarea grafică tridimensională a variației concentrațiilor $z=f(x, y)$ este:



÷ Variațiile în timp ale concentrațiilor x, y și z sunt:

