

**B: 1**

**Modelowanie reakcji chemicznych: numeryczne rozwiązywanie równań na szybkość reakcji chemicznych**

1. Załóżmy, że zmienna A oznacza **stężenie substratu**, a zmienna B **stężenie produktu** reakcji chemicznej opisanej równaniem  $A \rightarrow B$ .
2. **Szybkość reakcji chemicznej**,  $v$ , jest wielkością wskazującą jak szybko z A powstaje B.
3. Na szybkość reakcji mają wpływ różne czynniki, co można stwierdzić wykonując odpowiednie eksperymenty. Z pewnością, **szybkość** reakcji jest **proporcjonalna** do stężenia substratu A.
4. Zatem, dla tej reakcji chemicznej,  $v = k \cdot A$ , gdzie k jest współczynnikiem proporcjonalności. Równanie to nazwę się **równania kinetycznego** reakcji chemicznej.
5. Szybkość reakcji chemicznej w danej chwili jest pochodną stężenia substratu A po czasie,  $v = dA/dt$ . Przybliżoną wartość szybkości zmian stężenia można obliczyć stosując małe przyrosty czasu,  $\Delta t$ :

$$v = \frac{dA}{dt}$$

$$v \approx \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

$$v \approx \frac{A(t + \Delta t) - A(t)}{\Delta t}$$

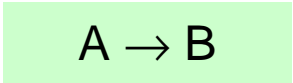
6. Rozwiązanie powyższego równania polega na obliczeniu „nowej wartości A” w chwili  $t + \Delta t$ . Znając poprzednią wartość A w chwili t,  $A(t)$ , oraz szybkość zmian,  $v$ , otrzymujemy:

$$v \cdot \Delta t \approx A(t + \Delta t) - A(t)$$

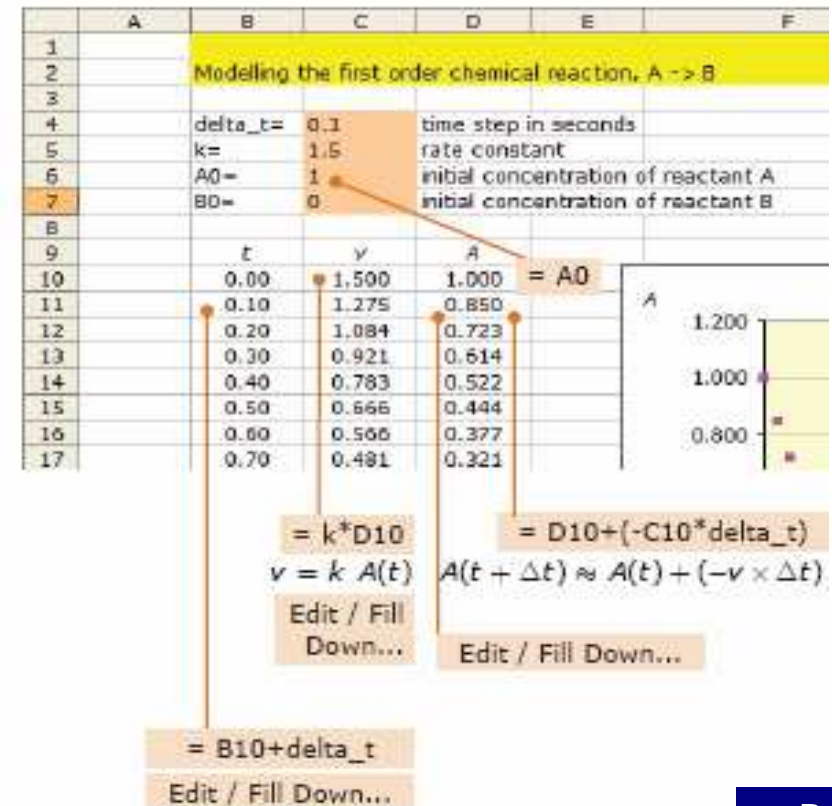
$$A(t) + v \cdot \Delta t \approx A(t + \Delta t)$$

$$A(t + \Delta t) \approx A(t) + v \cdot \Delta t$$

7. Wartość  $v$  otrzymana w kolejnych iteracjach (powtórzeniach) jest coraz bliższa prawidłowego rozwiązania, ponieważ  $\Delta t$  staje się za każdym razem mniejsze. (przybliżenie jest tym lepsze im przyrost czasu jest mniejszy...)
8. Ponieważ stężenie A zmniejsza się podczas reakcji, szybkość reakcji zdefiniowana jako  $v = dA/dt$  ma wartość ujemną. A celu uniknięcia stosowania ujemnej wartości szybkości reakcji, chwilowa szybkość zmian stężenia A jest zwykle zapisywana jako  $v = -dA/dt$ . W tej sytuacji ostatnie równanie iteracji przyjmuje postać  $A(t + \Delta t) \approx A(t) + (-v \cdot \Delta t)$ .



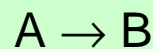
delta\_t (parametr  $\Delta t$ )  
 k (parametr k)  
 A0 (wartość stężenia substancji A dla  $t=0$ )  
 B0 (wartość stężenia substancji B dla  $t=0$ )



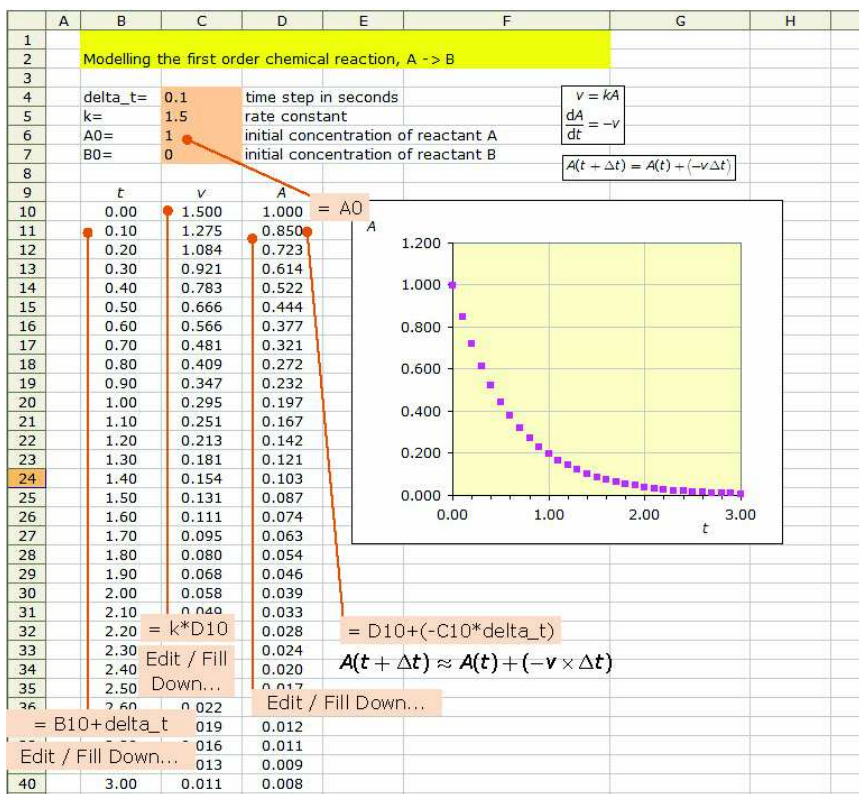
**B: 2**

## Modelowanie reakcji chemicznych: numeryczne rozwiązywanie równań na szybkość reakcji chemicznej w programie Excel i w programie Modellus

- Excel (rysunek po lewej stronie): numeryczne rozwiązanie modelu matematycznego modelu szybkości reakcji  $A \rightarrow B$ . Zmiana stężenia A, w kolejnych wierszach, wynosi  $(-v \cdot \Delta t)$ . Podstawą tego modelu jest równanie iteracyjne "nowa wartość = stara wartość + szybkość zmian \* przyrost czasu".
- Modellus (rysunek po prawej stronie): szybkość reakcji chemicznej w postaci funkcji ( $v = k \cdot A$ ) a szybkość zmian stężenia w postaci równania różniczkowego  $dA/dt = -v$  ...

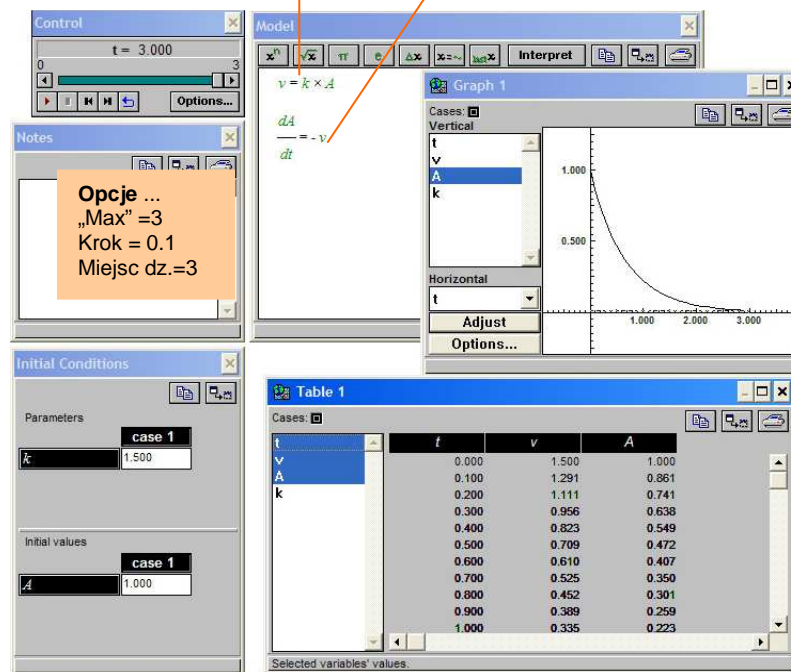


Wartości otrzymane w programie Modellus są bardziej dokładne. W programie Excel możemy uzyskać lepsze przybliżenie przypisując  $\Delta t$  mniejszą wartość. Sprawdźcie to dla  $\Delta t = 0.01$  (będziesz potrzebować 10 razy więcej komórek ...).



Równanie kinetyczne ...

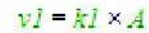
Chwilowa szybkość zmian stężenia A jest ujemna, ponieważ A maleje z szybkością -v



B: 3

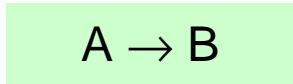
## Modelowanie w Modellusie nieodwracalnych reakcji chemicznych

1. Wprowadźmy niewielką zmianę w modelu dla reakcji chemicznej  $A \rightarrow B$ ...
2. **Równanie kinetyczne reakcji** dla tej reakcji jest następujące:  $v_1 = k_1 A$ ...
3. Stężenie **substratu A zmniejsza się** z szybkością  $v_1$  ....
4. a stężenie **produktu B zwiększa się** z tą samą szybkością,  $v_1$ ...
5. Zakładamy, że na początku reakcji ( $t=0$ ) stężenie  $A=1$  (wpisujemy 1 w oknie **wartości początkowych**) a stężenie  $B=0$ . Podczas reakcji substrat A zostanie całkowicie przekształcony w produkt B.
6. Jeśli na początku obecna jest niewielka ilość produktu B, związek A zostanie również całkowicie przekształcony w B.
7. Co się będzie działo, jeśli na początku reakcji ( $t=0$ ) stężenia A i B są **równe** (na przykład  $A=B=1$ )? **Czy możesz naszkicować wykres stężenia A i B w funkcji czasu?**
8. Sprawdź wnioski wykorzystując model.



$$\frac{dA}{dt} = -v_1$$

$$\frac{dB}{dt} = v_1$$



The image shows the Modellus software interface for simulating the reaction  $A \rightarrow B$ . The **Control** panel shows time  $t = 20.00$ . The **Model** panel contains the reaction equation  $v_1 = k_1 \times A$  and the differential equations  $\frac{dA}{dt} = -v_1$  and  $\frac{dB}{dt} = v_1$ . The **Graph 1** window displays a plot of concentration versus time, showing A decreasing from 1.00 to 0.00 and B increasing from 0.00 to 1.00. The **Animation 1** window shows a visual representation of the reaction progress, with bars for A and B and their respective values at  $t=20.00$ . The **Initial Conditions** panel shows parameters  $k_1 = 0.40$  and initial values  $A = 1.00$ ,  $B = 0.00$ . The **Plotter** panel allows for customizing the graph axes and scales, with **1 Pixel = 0.1** for the horizontal axis and **1 Pixel = 0.02** for the vertical axis.

## Modelowanie w Modellusie odwracalnych reakcji chemicznych

1. Rozważymy teraz model najprostszej **reakcji odwracalnej**:  
 $A \rightleftharpoons B$ , reakcji w której reagent A jest przekształcany w B, i w tym samym czasie reagent B jest przekształcany w A.

$$v1 = k1 \times A$$

$$v2 = k2 \times B$$

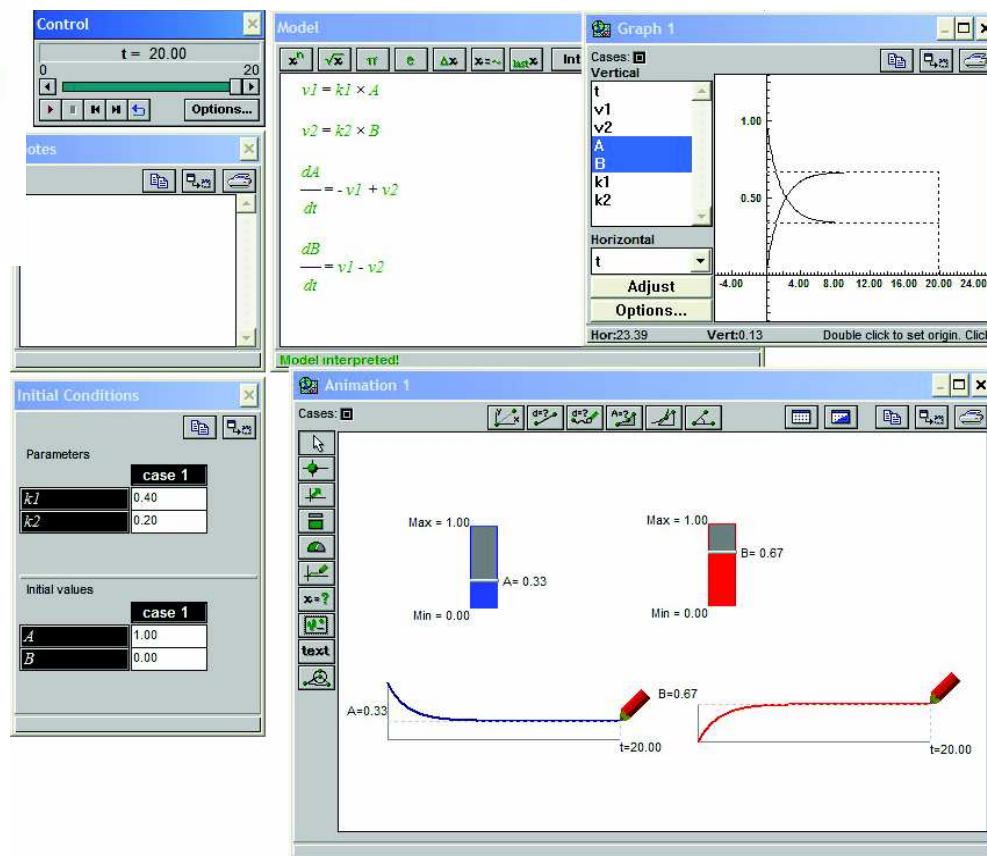
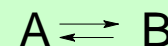
2. **Reakcja  $A \rightarrow B$**  opisana jest **równaniem kinetycznym**  
 $v1 = k1 A$  ... a **reakcja odwrótne  $B \rightarrow A$**  równaniem  
 $v2 = k2 B$ ...

$$\frac{dA}{dt} = -v1 + v2$$

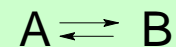
$$\frac{dB}{dt} = v1 - v2$$

3. Zakładamy, że **na początku** reakcji stężenie A jest 1, natomiast reagent B jeszcze nie utworzył się ( $B=0$ ). Reagent A przekształca się w B i jednocześnie powstający reagent B przekształca się w A do momentu ustalenia się ich stężeń na stałym poziomie. **Równowaga** zostaje osiągnięta po określonym czasie, który zależy od wartości stałych szybkości,  $k_1$  i  $k_2$ . Zmieniając wartości stałych  $k_1$  i  $k_2$  sprawdź jak wpływają one na czas potrzebny do osiągnięcia równowagi....

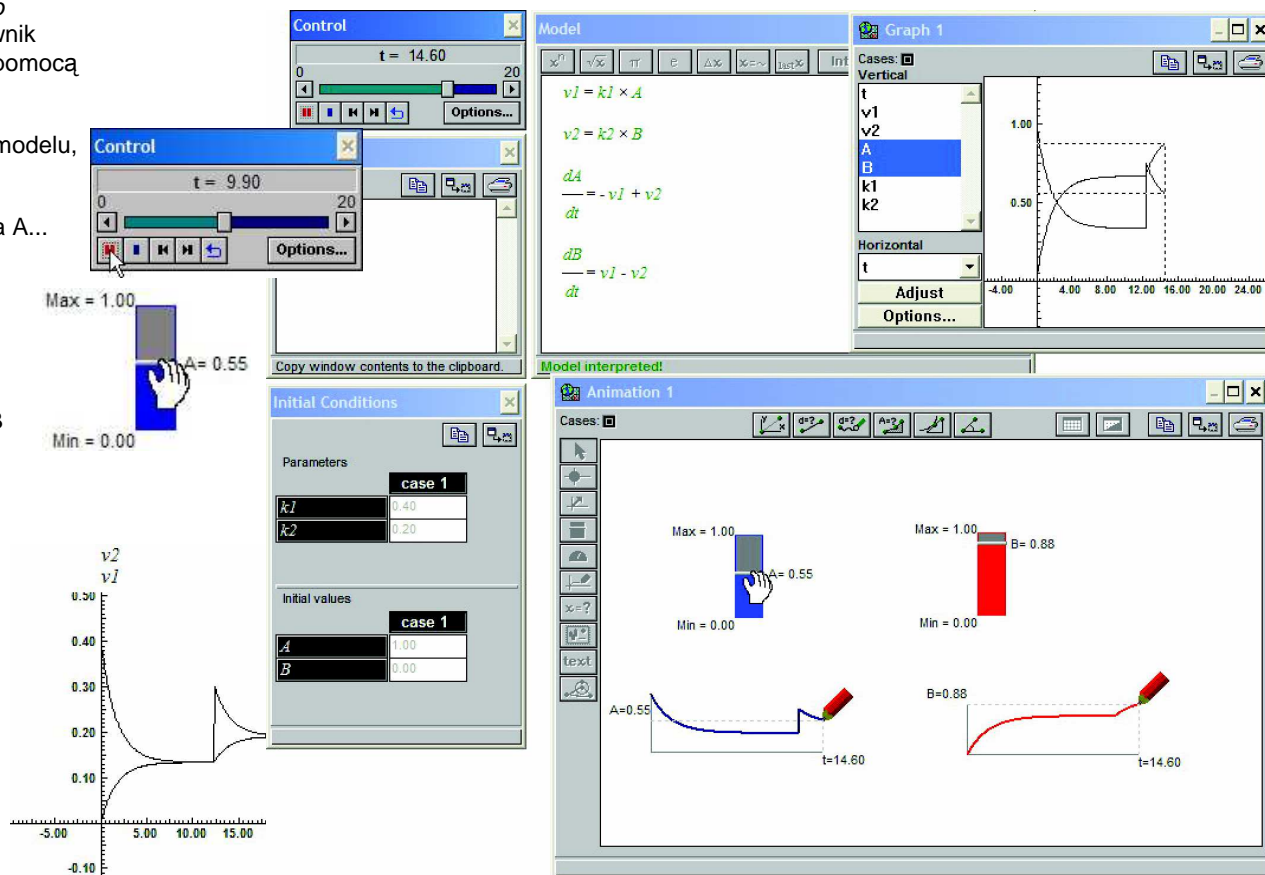
4. Czy zajdzie reakcja chemiczna, jeśli w chwili  $t=0$  jest obecny **tylko** związek B? Co będzie się działo ze stężeniem związku A?
5. Co się stanie jeśli dla  $t=0$  stężenia A i B są **równe** (np.  $A=B=1$ ) ale stałe szybkości **różne**? Naskicuj wykresy stężeń A i B w funkcji czasu. Porównaj swoje przewidywania z modelem.
6. Co się będzie działo gdy stałe szybkości są równe? Sprawdź i przedyskutuj...



## Równowaga chemiczna i zmiana stężeń w stanie równowagi



- Spójrzmy znowu na model najprostszej reakcji odwracalnej  $A \rightleftharpoons B$ .
- Modelus pozwala zmieniać *interaktywnie wartości zmiennych lub niezależnych parametrów* w oknie animacji. Na przykład użytkownik może zmienić wartość stężenia A w trakcie działania modelu za pomocą interaktywnego kontrolera poziomu tej zmiennej.
- Po osiągnięciu przez układ stanu równowagi w trakcie działania modelu, naciśnij przycisk „pauza”.
- Za pomocą myszki **zwiększ aktualną wartość** stężenia reagenta A...
- Naciśnij ponownie przycisk „pauza”...
- Jak zareagował układ reakcji na to zaburzenie** równowagi?
- Jaka będzie reakcja układu jeśli zwiększymy stężenie reagenta B zamiast A?
- Przeanalizuj **wykresy szybkości** badanej reakcji i reakcji do niej odwrotnej. Czy przebieg tych wykresów odpowiada zakłóceniu równowagi? Wyjaśnij tok rozumowania.
- Więcej informacji na temat zakłócania równowagi reakcji możesz znaleźć np. na stronie internetowej: [http://en.wikipedia.org/wiki/Le\\_Chatelier's\\_principle](http://en.wikipedia.org/wiki/Le_Chatelier's_principle)



## Modelowanie w Modellusie reakcji odwracalnych z dwoma „substratami” i „jednym produktem”

- Model przedstawiony po prawej stronie dotyczy reakcji substratów A i B, której produktem jest związek C. W tym samym czasie związek C rozkłada się na A i B.
- Reakcja  $A + B \rightarrow C$**  opisana jest **równaniem kinetycznym**  $v_1 = k_1 \cdot A \cdot B$ , a reakcja do niej **odwrótne**  $C \rightarrow A + B$  **równaniem**  $v_2 = k_2 \cdot C$
- Zakładamy, że **na początku reakcji mamy jedynie reagenty A i B**: A i B reagują ze sobą tworząc C, reagent C rozkłada się na A i B ...w końcu wszystkie stężenia osiągną stałą wartość. **Równowaga** jest osiągana po określonym czasie, który zależy od wartości stałych szybkości reakcji,  $k_1$  i  $k_2$ . Sprawdź, jak wartość tych stałych wpływa na czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi...
- Czy zajdzie reakcja, jeśli w chwili  $t=0$  jest **tylko** związek C? Co się będzie działo ze stężeniem reagentów A i B?
- Co się stanie, jeśli w chwili  $t = 0$  stężenia A, B i C są **równe**. (np.  $A=B=C=1$ ) ale stałe szybkości różne? Spróbuj naszkicować wykres zależności stężeń A, B i C w funkcji czasu. Sprawdź swoje przewidywania za pomocą modelu.
- Co się będzie działo, gdy stałe szybkości mają taką samą wartość? Sprawdź i przedyskutuj...

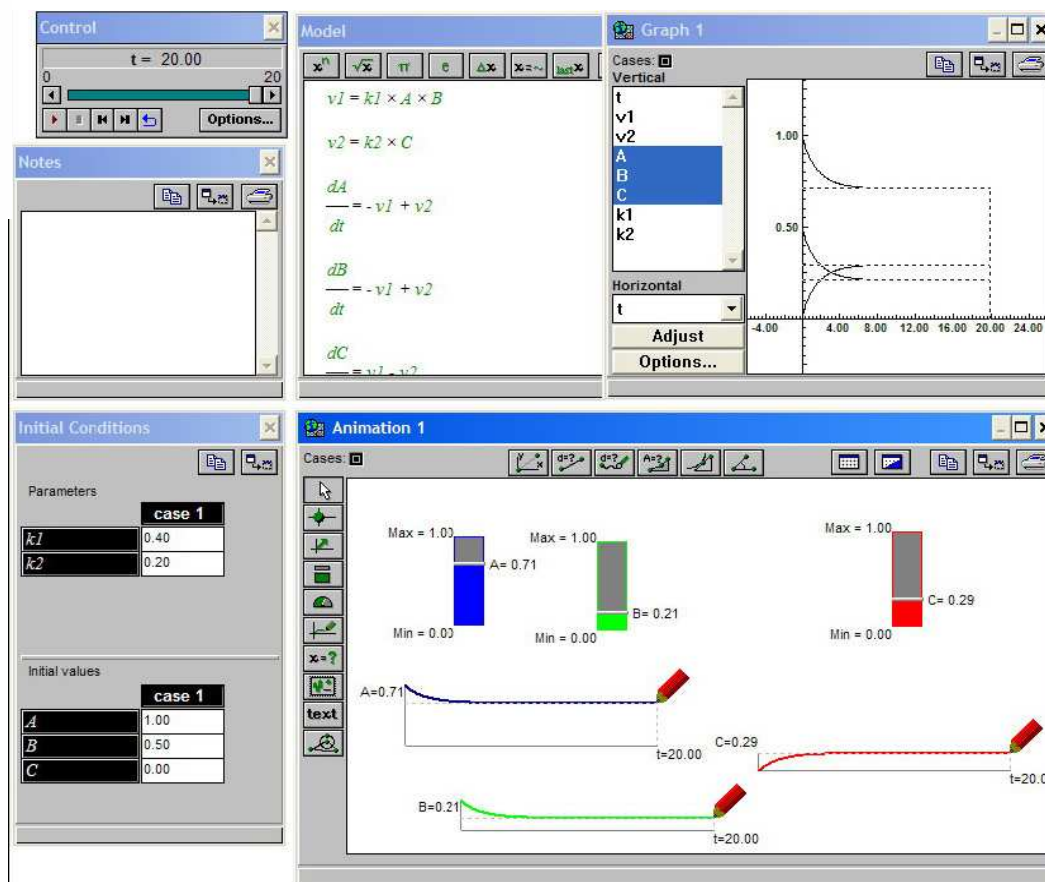
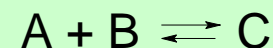
$$v_1 = k_1 \times A \times B$$

$$v_2 = k_2 \times C$$

$$\frac{dA}{dt} = -v_1 + v_2$$

$$\frac{dB}{dt} = -v_1 + v_2$$

$$\frac{dC}{dt} = v_1 - v_2$$



## Modelowanie w Modellusie reakcji odwracalnych z jednym „substratem” i „dwoma produktami”

- Model przedstawiony po prawej stronie dotyczy reakcji, w której związek A rozkłada się na B i C, a w tym samym czasie B reaguje z C dając znowu związek A.
- Reakcja  $A \rightarrow B + C$  opisana jest równaniem kinetycznym  $v_1 = k_1 \cdot A$ , a reakcja do niej odwrótne  $B + C \rightarrow A$  równaniem  $v_2 = k_2 \cdot B \cdot C$
- Zakładamy, że na początku reakcji mamy jedynie związek A, A rozkłada się na B i C, w tym samym czasie B i C przekształcają się w A ...w końcu wszystkie stężenia osiągną stałą wartość. Równowaga jest osiągana po określonym czasie, który zależy od wartości stałych szybkości reakcji,  $k_1$  i  $k_2$ . Sprawdź, jak wartość tych stałych wpływa na czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi...
- Czy zajdzie reakcja, jeśli w chwili  $t=0$  jest tylko związek A? Co się będzie działo ze stężeniem reagentów B i C
- Co się stanie, jeśli w chwili  $t=0$  stężenia A, B i C są równe. (np.  $A=B=C=1$ ) ale stałe szybkości różne? Spróbuj naszkicować wykres zależności stężeń A, B i C w funkcji czasu. Sprawdź swoje przewidywania za pomocą modelu.
- Co się będzie działo, gdy stałe szybkości mają taką samą wartość? Sprawdź i przedyskutuj...

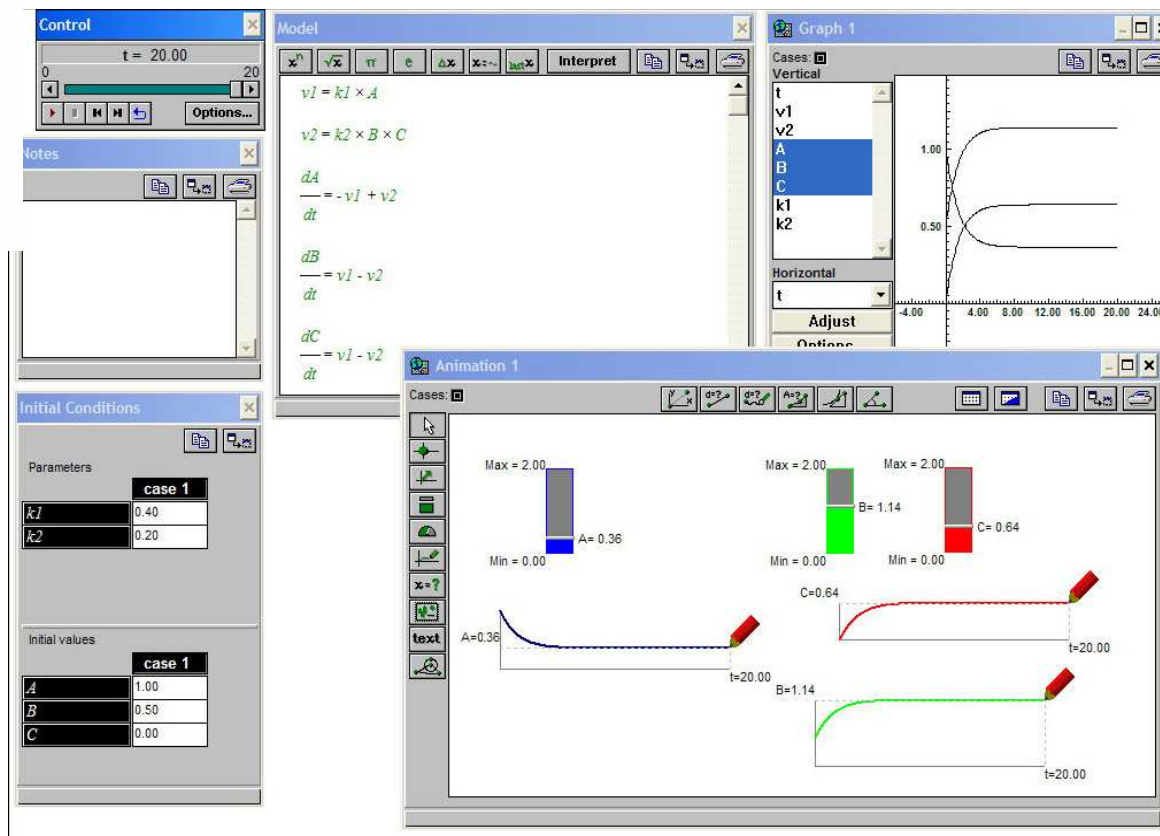
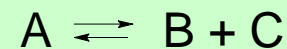
$$v_1 = k_1 \times A$$

$$v_2 = k_2 \times B \times C$$

$$\frac{dA}{dt} = -v_1 + v_2$$

$$\frac{dB}{dt} = v_1 - v_2$$

$$\frac{dC}{dt} = v_1 - v_2$$



## Modelowanie w Modellusie dwóch reakcji chemicznych następujących po sobie, pierwsza i druga nieodwracalna

1. Model przedstawiony po prawej stronie dotyczy dwóch reakcji następujących po sobie: reagent A przekształca się w reagent B, a reagent B w reagent C.

$$v1 = k1 \times A$$

$$v2 = k2 \times B$$

2. **Pierwsza** reakcja  $A \rightarrow B$  przebiega według **równania kinetycznego**  $v_1 = k_1 \cdot A$ , a druga reakcja  $B \rightarrow C$  według **równania**  $v_2 = k_2 \cdot B$ .

$$\frac{dA}{dt} = -v1$$

$$\frac{dB}{dt} = v1 - v2$$

3. Stężenie związku A **maleje** z szybkością  $v_1$  ...

$$\frac{dC}{dt} = v2$$

4. a stężenie związku B **wzrasta** z szybkością  $v_1$  i jednocześnie **maleje** z szybkością  $v_2$ ...

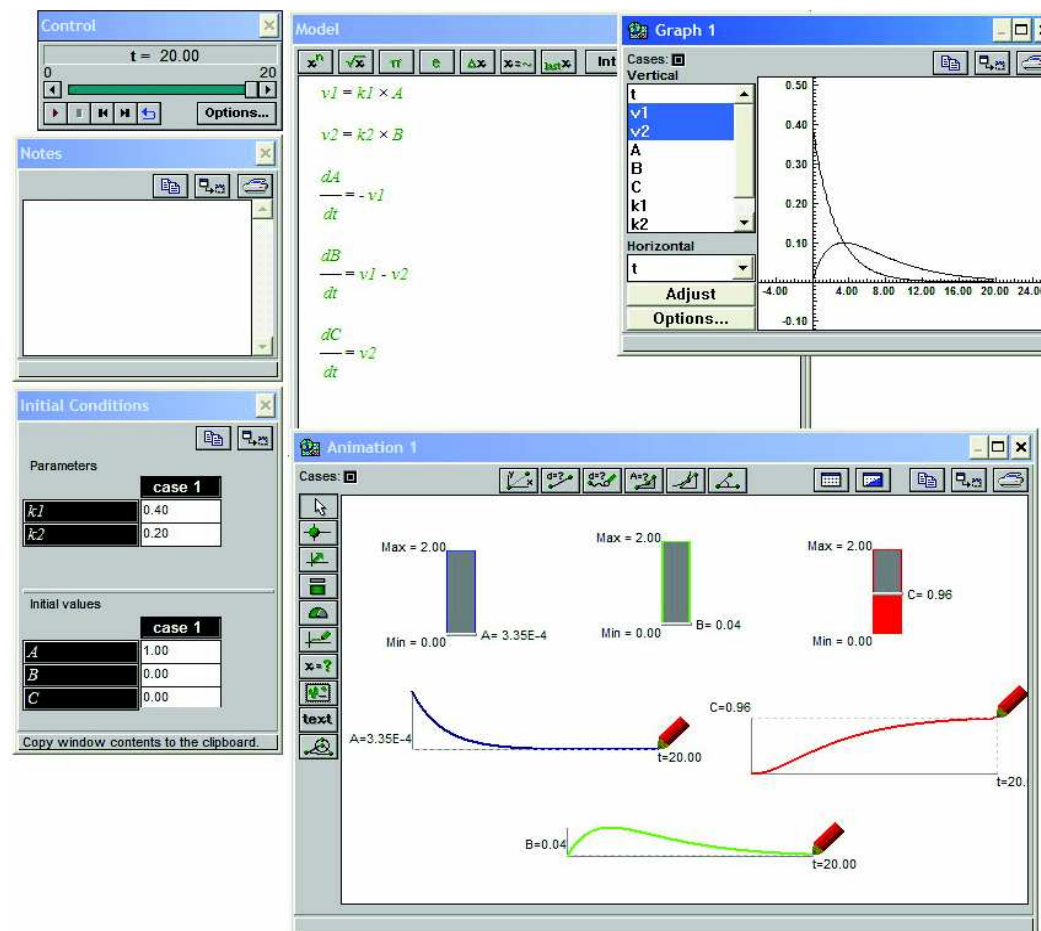
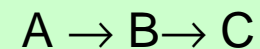
5. a stężenie związku C **wzrasta** z szybkością  $v_2$ ...

6. Zakładając, że na **początku reakcji** ( $t=0$ ) mamy **tylko** związek A, A zostanie całkowicie przekształcony w związek B, a związek B w związek C...

7. Co się stanie, jeśli w chwili  $t=0$  mamy pewną ilość związku A i związku B, ale nie ma związku C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.

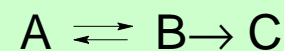
8. Co się stanie, jeśli w chwili  $t=0$  mamy pewną ilość związku B, ale nie ma związku A i C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.

9. Co się stanie, jeśli na początku ( $t=0$ ) mamy tylko związek A, a szybkość reakcji 1 jest duża, a reakcji 2 mała? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.





## Modelowanie w Modellusie dwóch reakcji chemicznych następujących po sobie: pierwsza odwracalna, druga nieodwracalna ...



1. Model przedstawiony po prawej stronie dotyczy dwóch reakcji następujących po sobie: reagent A przekształca się w sposób **odwracalny** w reagent B, a reagent B w reagent C w reakcji **nieodwracalnej**.
2. Stężenie związku A **maleje** z szybkością  $v_1$  (reakcja  $A \rightarrow B$ ) i **wzrasta** z szybkością  $v_2$  (reakcja  $B \rightarrow A$ ) ...
3. ... a stężenie związku B **wzrasta** z szybkością  $v_1$  (B powstaje z A) i **maleje** z szybkością  $v_2$  (B przekształca się w A), ale **także maleje** z szybkością  $v_3$  (B przekształca się w C, reakcja  $B \rightarrow C$ )....
4. a stężenie związku C **wzrasta** z szybkością  $v_3$  (powstaje z B w reakcji  $B \rightarrow C$ ).
5. Co się stanie, jeśli na początku reakcji ( $t = 0$ ) mamy jedynie związki A i B, a nie ma związku C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.
6. Co się stanie, jeśli w chwili  $t=0$  jest pewna ilość związku B, ale nie ma związków A i C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.
7. Co się stanie, jeśli w chwili  $t=0$  mamy pewną ilość związku C, ale nie ma związku A i B? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.

$$v_1 = k_1 \times A$$

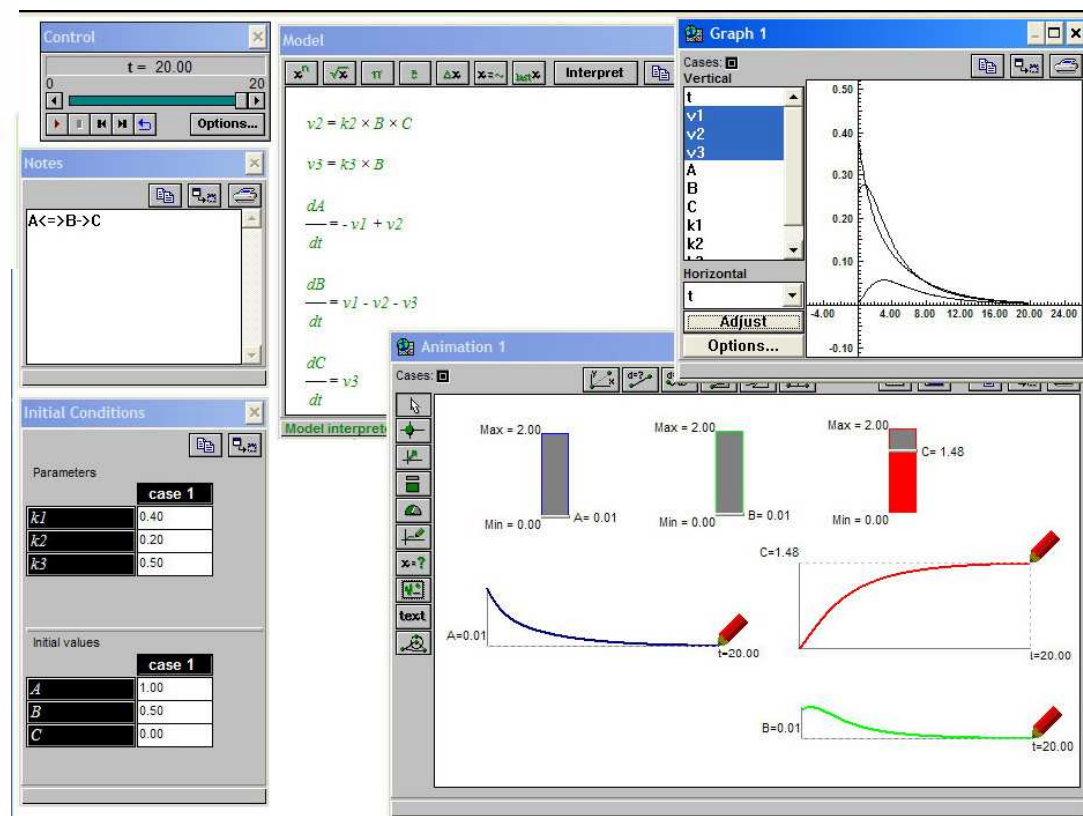
$$v_2 = k_2 \times B$$

$$v_3 = k_3 \times B$$

$$\frac{dA}{dt} = -v_1 + v_2$$

$$\frac{dB}{dt} = v_1 - v_2 - v_3$$

$$\frac{dC}{dt} = v_3$$



## Modelowanie w Modellusie dwóch reakcji chemicznych następujących po sobie: pierwsza nieodwracalna, druga odwracalna ...

- Model przedstawiony po prawej stronie dotyczy dwóch reakcji następujących po sobie: reagent A przekształca się w sposób **nieodwracalny** w reagent B, a reagent B w reagent C w reakcji **odwracalnej**.
- Stężenie związku A **maleje** z szybkością  $v_1$  (reakcja  $A \rightarrow B$ ) ...
- ... a stężenie związku B **wzrasta** z szybkością  $v_1$  (B powstaje z A) i **maleje** z szybkością  $v_2$  (B przekształca się w C, reakcja  $B \rightarrow C$ ), ale także **wzrasta** z szybkością  $v_3$  (C przekształca się w B, reakcja  $C \rightarrow B$ )....
- ... a stężenie związku C **wzrasta** z szybkością  $v_2$  (powstaje z B w reakcji  $B \rightarrow C$ ) i **zimniejsza** się z szybkością  $v_3$  (C przekształca się w B, reakcja  $C \rightarrow B$ ).
- Co się stanie, jeśli na początku reakcji ( $t = 0$ ) mamy jedynie związki A i B, a nie ma związku C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.
- Co się stanie, jeśli w chwili  $t = 0$  jest pewna ilość związku B, ale nie ma związków A i C? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.
- Co się stanie, jeśli w chwili  $t = 0$  mamy pewną ilość związku C, ale nie ma związków A i B? Przedyskutuj, uzasadnij i sprawdź swoje przewidywania.

$$v_1 = k_1 \times A$$

$$v_2 = k_2 \times B$$

$$v_3 = k_3 \times C$$

$$\frac{dA}{dt} = -v_1$$

$$\frac{dB}{dt} = v_1 - v_2 + v_3$$

$$\frac{dC}{dt} = v_2 - v_3$$

