

Modeliranje kemijskih reakcija

Kemijska reakcija se može shvatiti kao vremenski proces pri kojemu dolazi do promjene jednih tvari (reaktanti) u druge (produkti). Za matematičku interpretaciju tog procesa pomoću dinamičkih sustava pretpostavit ćemo najjednostavniju situaciju: sve se odvija u zatvorenom sustavu stalnog obujma, tako da vrijede zakoni sačuvanja. Nadalje, radi jednostavnosti, smatrat ćemo da u reakciji sudjeluju molekule (uključujući atome) koje ćemo označavati velikim slovima: A, B, C, \dots . Takodjer, smatrat ćemo da je temperatura cijelo vrijeme konstantna. Iako bi se sve moglo provoditi i razmatrajući promjenu broja molekula $A(t), B(t), C(t), \dots$ pri procesu u vremenu t , uobičajeno je i jednostavnije razmatrati promjenu pripadajućih molarnih koncentracija $[A(t)], [B(t)], [C(t)], \dots$ (podsjetimo da se sve odvija unutar fiksiranog prostora stalnog obujma). Slično kao do sad, u pravilu ćemo izostavljati oznaku t i pisati $[A], [B], [C], \dots$. Uz neke pretpostavke, brzina promjena je obično proporcionalna umnošku koncentracija tvari koji sudjeluju u reakciji. To je uvijek za elementarne reakcije. Općenito nije tako, već je puno složenije. Da izbjegnemo nesporazume naročito s pojmom brzine kemijske reakcije, koja je jedinstvena za svaku kemijsku reakciju (i koja se u pravilu razlikuje od brzina promjene pojedinih tvari), navest ćemo neke primjere koji će biti dovoljni za naše razmatranje.

Kemijske reakcije prvog reda. Takve su, primjerice:

(i) Radioaktivni raspad



pri kojemu se molekule A raspadaju brzinom proporcionalnom njihovoj količini (zato je to reakcija **prvog reda**). Pripadna diferencijalna jednačba je

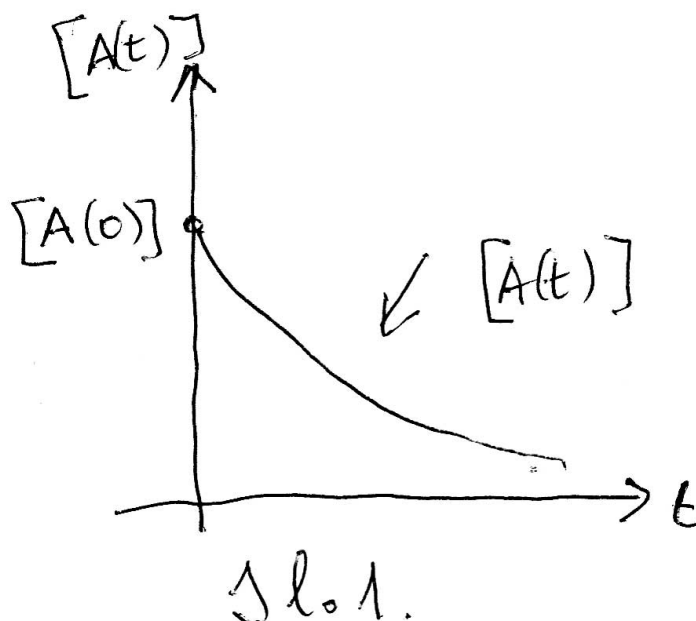
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]. \quad (1)$$

Drugim riječima, koncentracija $[A]$ se smanjuje brzinom $k[A]$, konstanta k zove se koeficijentom raspadanja. Rješenje ove diferencijalne jednačbe je,

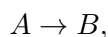
kako smo već ranije vidjeli

$$[A] = [A(0)]e^{-kt},$$

tj. koncentracija eksponencijalno opada od početne vrijednosti $[A(0)]$ prema nuli (sl. 1.).



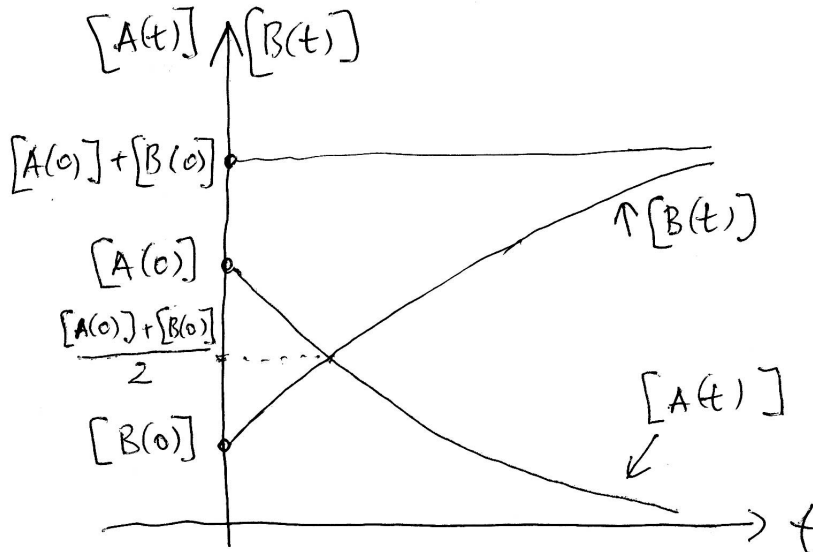
(ii) Prijelaz



gdje molekula A pri reakciji prelazi u molekulu B . Tu općenito znamo da se $[A]$ smanjuje (tj. $\frac{d[A]}{dt} < 0$), a $[B]$ povećava (tj. $\frac{d[B]}{dt} > 0$), tako da je $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$ i to je brzina reakcije. Reakcija je **prvog reda** ako je

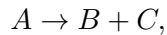
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k[A], \quad (2)$$

gdje je k pozitivna konstanta (konstanta reakcije). Tu je, a i inače kad je riječ o konstanti reakcije, važna pretpostavka stalne temperature, iako na k mogu utjecati i drugi faktori. Intuitivno je jasno, a i izlazi izravno iz $\frac{d([A]+[B])}{dt} = \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = 0$ da je $[A(t)] + [B(t)] = \text{konstanta } A_0$ koja mora biti $[A(0)] + [B(0)]$, pa je dovoljno riješiti prvu jednadžbu u (2), što je isto kao i (1), a B se dobije iz $B = A_0 - A$ (sl. 2).



Sl. 2.

(iii) Disocijacija

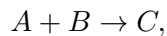


gdje se molekula A raspada molekulu B i molekulu C . Tu je brzina kemijske reakcije jednaka $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$. Reakcija je prvog reda ako je još

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k[A]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k[A], \quad (3)$$

za pozitivnu konstantu k . I tu je opet dovoljno gledati samo prvu jednadžbu, jer je $[A(t)] + [B(t)] = \text{konstanta}$ i $[A(t)] + [C(t)] = \text{konstanta}$ za svaki t .

Kemijske reakcije drugog reda. Razmotrimo bimolekulnu reakciju



u kojoj se spaja molekula A s molekulom B i nastaje molekula C . Tu je $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$ i to je jednako brzini reakcije. Reakcija je **drugog reda** ako je još

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B]; \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]; \quad \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B]. \quad (4)$$

Naziv dolazi od ukupnog stupnja produkta $[A][B]$, tu su $[A]$, $[B]$ prvog stupnja, a ukupni stupanj je $1 + 1 = 2$.

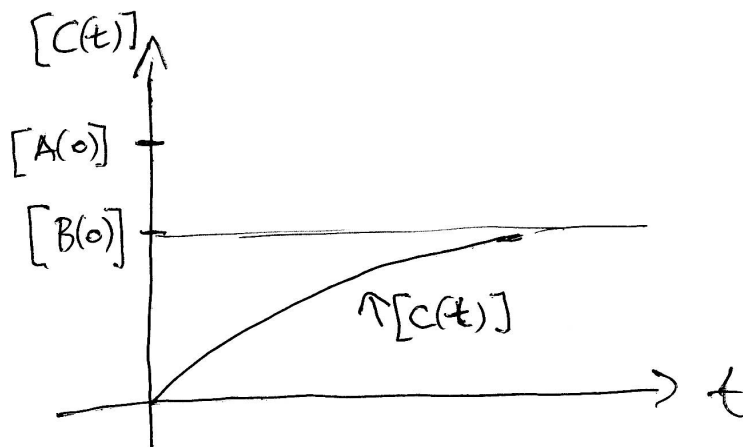
Kako je ovdje $[A(t)] + [C(t)] = A_0 = \text{konstanta}$ i $[B(t)] + [C(t)] = B_0 = \text{konstanta}$, za sve t , dovoljno je gledati prvu jednadžbu uz zamjene $[A] = A_0 - [C]$ i $[B] = B_0 - [C]$, pa dobijemo jednadžbu

$$\frac{d[C]}{dt} = k(A_0 - [C])(B_0 - [C]), \quad (5)$$

koja je egzaktno rješiva. Da zapisemo rješenje, pretpostavimo radi jednostavnosti da je $[C(0)] = 0$ (što je logično), pa je $A_0 = [A(0)]$ i $B_0 = [B(0)]$. Neka je još $[A(0)] > [B(0)]$ (slučaj $[A(0)] < [B(0)]$ potpuno je analogan ovomu, dok je za $[A(0)] = [B(0)]$ tip rješenja bitno različit). Tada je

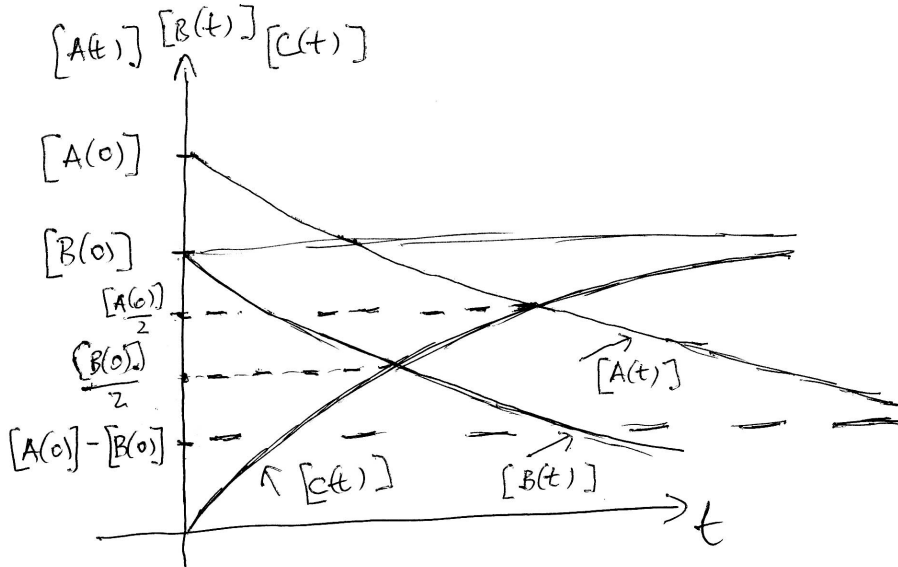
$$[C] = [B(0)] \frac{e^{k([A(0)] - [B(0)])t} - 1}{e^{k([A(0)] - [B(0)])t} - \frac{[B(0)]}{[A(0)]}}.$$

Na sl. 3 dobro se vidi da je to usporeno rastuća funkcija (u ovisnosti o t) koja polazi od nule za $t = 0$ i približava se $[B(0)]$ (što je logično, jer proces završava kad nestanu molekule B i tada je koncentracija molekula C jednaka koncentraciji molekula B , dok molekula A malo ostane).



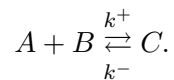
Sl. 3.

Na slici 4. predočena je promjena svih triju koncentracija u vremenu.



Sli. 4.

Ovo do sad su bili primjeri jednostavno zapisanih kemijskih reakcija. Sad ćemo kombinirati bimolekulnu reakciju $A + B \xrightarrow{k^+} C$ (gdje oznaka k^+ znači da je reakcija drugog reda s konstantom reakcije k^+) s njoj reverzibilnom $C \xrightarrow{k^-} A + B$ ((gdje oznaka k^- znači da je reakcija prvog reda s konstantom reakcije k^-). Sve se može se zapisati jednom formulom



To vodi do sljedećeg dinamičkog sustava

$$\frac{d[C]}{dt} = k^+[A][B] - k^-[C]; \quad \frac{d[A]}{dt} = -k^+[A][B] + k^-[C]; \quad \frac{d[B]}{dt} = -k^+[A][B] + k^-[C]. \quad (6)$$

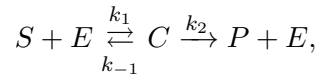
I ovdje je $[A(t)] + [C(t)] = A_0 = \text{konstanta}$ i $[B(t)] + [C(t)] = B_0 = \text{konstanta}$, za sve t , pa se ovaj trodimenzijski sustav svodi na prvu jednadžbu uz zamjene $[A] = A_0 - [C]$ i $[B] = B_0 - [C]$. Dobijemo

$$\frac{d[C]}{dt} = k^+(A_0 - [C])(B_0 - [C]) - k^-[C]. \quad (7)$$

I ova je jednadžba egzaktno rješiva.

Primjer enzimske kemijske reakcije.

Razmotrimo složenu kemijsku reakciju



tako da je S suptrakt, E enzim, C je kompleks sastavljen od S i E (i često se označava kao SE); uz reakciju nastajanja kompleksa, stalno je prisutna i reverzibilna reakcija razgradnje kompleksa na suptrakt i enzim. Konačno, kompleks se razgrađuje na produkt P i enzim E . Vidimo da je tu enzim katalizator, on reagira sa S , a poslije se opet oslobadja razgradnjom kompleksa $C = SE$. Pripadni dinamički sustav je četverodimenzijski:

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= k_1[S][E] - k_{-1}[C] - k_2[C]; & \frac{d[S]}{dt} &= -k_1[S][E] + k_{-1}[C]; \\ \frac{d[E]}{dt} &= -k_1[S][E] + k_{-1}[C] + k_2[C]; & \frac{d[P]}{dt} &= k_2[C]. \end{aligned}$$

Taj sustav možemo reducirati do dvodimenzijskog. Najprije uočimo da se P pojavljuje samo u posljednjoj jednadžbi pa možemo razmatrati samo prve tri. Nadalje, vidi se da je $[E(t)] + [C(t)] = E_0 = \text{konstanta}$, za sve t , pa treću jednadžbu možemo izostaviti, a u prvim dvjema uvesti zamjenu $[E] = E_0 - [C]$. Dobijemo

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[S](E_0 - [C]) - (k_{-1} + k_2)[C]; \quad \frac{d[S]}{dt} = -k_1[S](E_0 - [C]) + k_{-1}[C]. \quad (8)$$

Nakon rješavanja ovog sustava, E odredimo iz $[E] = E_0 - [C]$, dok je s P problem nešto složeniji: treba rješavati diferencijalnu jednadžbu $\frac{d[P]}{dt} = k_2[C]$. Problem je što sustav (8) nije egzaktno rješiv. Naravno, sve se može provesti numerički.

Michaelis-Menteničina redukcija. Sustav (8) može se približno zamijeniti jednodimenzijskim. Opisat ćemo takvu jednu redukciju, koja potječe od Leonora Michaelisa i Maud Menten. U stvari, opisat ćemo korekciju te redukcije koju su napravili Briggs i Haldane, koja daje analogne formule uz malu razliku u konstanti K_m . Napišimo prvu jednadžbu od (8) u obliku

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1([S](E_0 - [C]) - K_m[C]),$$

gdje je

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}.$$

Nakon nekog početnog vremena ima smisla aproksimacija $\frac{d[C]}{dt} \approx 0$, što se i eksperimentalno potvrđuje. Ako tu približnu vrijednost zamijenimo jednakošću, dobijemo $[S](E_0 - [C]) - K_m[C] = 0$, odakle slijedi

$$[C] = \frac{E_0[S]}{K_m + [S]},$$

što je eksplicitna veza od $[C]$ pomoću $[S]$. To možemo uvrstiti u prvu jednadžbu od (8) i u jednadžbu $\frac{d[P]}{dt} = k_2[C]$ odakle dobijemo

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{E_0 k_2 [S]}{K_m + [S]}, \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{E_0 k_2 [S]}{K_m + [S]} \quad (9)$$

Iako je ovo tek aproksimacija koja loša za opis početka procesa, dosta je popularna. Naime, jednadžbe (9) eksplicitno opisuju brzinu promjene suptrakta i produkta u ovisnosti o količini suptrakta.

Prva od ovih jednadžba može se riješiti, pa uvrstiti u drugu tako da se i ta druga može riješiti (barem numerički).