

OPLÆG TIL STUDIERETNINGSPROJEKT I MATEMATIK-KEMI OM OSCILLERENDE REAKTIONER OG MATEMATISKE MODELLER

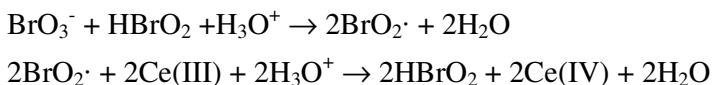
Indledning

De fleste kemiske reaktioner forløber uproblematisk indtil der opnås kemisk ligevægt, eksempelvis $A + B = C$. Kemisk ligevægt er en dynamisk situation, hvor to modgående reaktioner, i dette tilfælde $A + B \rightarrow C$ og $C \rightarrow A + B$, forløber lige hurtigt. Koncentrationerne af de indgående species er således konstante ved kemisk ligevægt.

Der forekommer imidlertid reaktioner i naturen som ikke følger denne adfærd; koncentrationerne af de indgående species i disse reaktioner, herunder reaktanter, mellemprodukter og produkter, varierer med tiden eller i rummet. Man taler om oscillerende kemiske reaktioner.

Oscillerende kemiske reaktioner spiller en stor rolle i naturen; ildfluer der blinker og hjertet der slår, er to eksempler på fænomener som er styret af oscillerende kemiske systemer. Glycolysen er et tredje eksempel på en vigtig biologisk proces, den første del af glucosenedbrydningen, som er styret af oscillerende kemiske reaktioner.

Belousov-Zhabotinskiis (herefter BZ) reaktion, der er en redoxreaktion mellem bromat og malonsyre katalyseret af cerium i en svovlsyreopløsning, er måske den mest studerede oscillerende reaktion nogensinde. Den anskueliggøres ofte ved følgende totrinsreaktion, der afspejler HBrO_2 's rolle som autokatalysator



Oregonatoren er en simplificeret model, hvori man ser bort fra tilbagegående og hurtige elementarreaktioner, der ofte benyttes til at beskrive BZ reaktionen. Der indgår 5 elementarreaktioner i Oregonatoren, der dog kan simplificeres for en analytisk matematisk behandling.

Eksperimentelt kan BZ reaktionen udvikling følges ved at måle forholdet mellem $[\text{Ce}^{3+}]$ og $[\text{Ce}^{4+}]$ med en platinelektrode, der er tilsluttet en skriver eller en dataopsamlingsstation.

Faglige forudsætninger

Oplægget henvender sig primært til specielt interesserede 3g elever med matematik A og kemi A.

Matematik:

- eleven skal have en solid forståelse af anvendelse af funktionsudtryk og afledet funktion til opstilling af matematiske modeller på baggrund af viden fra for eksempel kemi
- eleven skal have kendskab til opstilling af differentialligninger samt kunne løse lineære differentialligninger af 1. orden
- eleven skal kunne anvende CAS til numerisk løsning af differentialligninger

Kemi:

- eleven skal have en solid forståelse af kemisk ligevægt, herunder kunne håndtere massevirkningsloven
- eleven skal være fortrolig med kemiske reaktioners hastighed, herunder reaktionsmekanismer (uni- og bimolekylære elementarreaktioner) og katalyse
- eleven skal have kendskab til elementær reaktionskinetik, og kunne opskrive hastighedsudtryk
- eleven kan med fordel være fortrolig med elektrokemi, specielt Nernsts lov for elektrodepotentialer

Faglige mål**Matematik:**

- eleven skal kunne bearbejde komplicerede matematiske modeller analytisk, herunder anvende fornuftige simplificeringer
- eleven skal kunne anvende CAS til løsning af komplicerede matematiske problemer, herunder til brug for numerisk løsning af koblede ikke-lineære differentiaalligninger, samt lineær algebra (matrixregning)

Kemi:

- eleven skal kunne tilrettelægge og gennemføre eksperimentelt kemisk arbejde, herunder omgås kemikalier og laboratorieudstyr på forsvarlig vis samt tage højde for risikomomenter
- eleven skal kunne optegne og efterbehandle eksperimentelle data, herunder analysere, vurdere og formidle
- eleven skal kunne indhente information om matematiske og kemiske fagspecifikke emner fra forskellige kilder, herunder vurdere og anvende denne information

Emnebeskrivelse

Dette oplæg har til formål at virke som inspirationskilde til studieretningsprojekter i matematik-kemi om oscillerende kemiske systemer; oplægget sigter på såvel tilrettelæggelse og udførelse af eksperimentelt kemisk arbejde som opstilling og bearbejdning af matematiske modeller og simuleringer.

En problemformulering til et studieretningsprojekt af denne type kan for eksempel indeholde en eller flere af nedenstående opgavetyper

- Gør rede for begrebet oscillerende reaktion. Der kan for eksempel tages udgangspunkt i iodklokken eller Belousov-Zhabotinskiis reaktion
- Gør rede for begreberne autokatalyse, feedbackmekanisme og stady-state

- Beskriv én eller flere autokatalytiske mekanismer ved brug af matematiske modeller. Der kan tages udgangspunkt i en generel model til beskrivelse af et oscillerende kemisk system, for eksempel Lotka-Volterra mekanismen, eller der kan opstilles en matematisk model under brug af hastighedsudtryk.
- Analysér den matematiske model under brug af matematiske metoder, såsom lineær algebra. Alternativt kan modellen undersøges og beskrives ved brug af numeriske metoder og CAS
- Tilrettelæg og gennemfør eksperimentelt arbejde med oscillerende reaktioner, for eksempel iodklokken eller Belousov-Zhabotinskiis reaktion. Hvor mange oscillationer forløber før end den stopper, og hvorfor stopper den? Til at besvare disse spørgsmål kan du gøre brug af den opstillet matematiske model
- Undersøg reaktionens periodetid, og sammenhold denne med for eksempel simulatoren på <http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/scripts/LotkaVolterra.html>. Hvad afhænger periode-tiden af?
- Undersøge om der er en sammenhæng mellem reaktionshastigheden og reaktionsblandings temperatur ved at fremstille et passende plot ($\log(1/t)$ mod $1/T$). Bestem aktiveringsenergien ved brug af regression
- Kan Lotka-Volterra modellen bruges til at beskrive iodklokken? Hvorfor/hvorfor ikke? Her kan du sammenholde data fra eksperimentet med data fra simuleringer der gør brug af Lotka-Volterra ligningerne
- Diskuter vigtigheden af oscillerende reaktioner i naturen. Der kan for eksempel tages udgangspunkt i glycolysen

Eksempel 1: Opstilling af en simpel model

En af de simpleste matematiske modeller til at beskrive et oscillerende kemisk system er den såkaldte Lotka-Volterra mekanisme. Der er imidlertid kun tale om en model, og i praksis findes der ingen oscillerende kemiske reaktioner, som kan beskrives med en så simpel model.

Lad os betragte reaktionen $A \rightarrow B$. Forbindelsen A, reaktanten, bliver til forbindelse B, produktet. Den interessante kinetik kan udledes fra den følgende tretrinsmekanisme



X og Y er mellemprodukter. De tre ovenstående reaktioner kaldes elementarreaktioner; summen af de tre processer giver netop reaktionen $A \rightarrow B$. Det bemærkes at notationen $A + X \rightarrow 2X$ ikke er ækvivalent med notationen $A \rightarrow X$; dette hænger sammen med den underliggende reaktionskinetik: Forbindelsen A vekselvirker med forbindelsen X og danner 2X. Denne bimolekylære elementar-

reaktion er et eksempel på en autokatalytisk proces, hvilket vil sige at der må være noget af produktet X tilstede for at der kan dannes mere af dette produkt. Ved den unimolekylære elementarreaktionen $Y \rightarrow B$ omdannes mellemproduktet Y til det stabile produkt B. Konstanterne k_1 , k_2 og k_3 kaldes hastighedskonstanter. Vi er nu i stand til at opskrive hastighedsudtryk for mellemprodukterne X og Y

$$\frac{d}{dt}[X] = k_1[A][X] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d}{dt}[Y] = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$

Hvis vi antager [A] er konstant, dvs. $[A] = [A]_0$, har netop Lotka-Volterra mekanismen. Hvis vi yderligere antager $d[X]/dt = d[Y]/dt = 0$, dvs. vi benytter stady-state approksimation, får vi

$$k_1[A]_0[X] - k_2[X][Y] = 0 \text{ og}$$

$$k_2[X][Y] - k_3[Y] = 0$$

Ligningssystemets løsninger er $[X] = k_3/k_2$ og $[Y] = k_1[A]_0/k_2$. Stady-state approksimationen udelukker altså dermed reaktionsmekanismens facilitet, nemlig mellemprodukternes oscillerende koncentrationer i tiden.

Eksempel 2: Analytisk behandling af modellen

En løsning til differentiaalligningssystemet

$$\frac{d}{dt}[X] = (k_1[A]_0 - k_2[Y])[X]$$

$$\frac{d}{dt}[Y] = (k_2[X] - k_3)[Y]$$

er et sæt funktioner, $[X](t)$ og $[Y](t)$, der beskriver koncentrationerne [X] og [Y] som funktion af tiden; det er imidlertid ikke muligt at bestemme eksplicitte løsninger for [X] og [Y] som funktion af tiden. Ved anvendelse af en grafisk metode er dog muligt at bestemme systemets ligevægtpunkter, dvs. hvor $d[X]/dt = 0$ og $d[Y]/dt = 0$. Øjensynligt er der to ligevægtpunkter, nemlig $([X],[Y]) = (0,0)$ og $([X],[Y]) = (k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$. Vi opskriver nu Jacobi-matricen for systemet

$$D([X],[Y]) = \begin{bmatrix} k_1[A]_0 - k_2[Y] & -k_2[X] \\ k_2[X] & k_2[X] - k_3 \end{bmatrix}$$

Ligevægtpunktet $([X], [Y]) = (0, 0)$

Jacobi-matricen er da

$$D(0,0) = \begin{bmatrix} k_1[A]_0 & 0 \\ 0 & -k_3 \end{bmatrix}$$

Det karakteristiske polynomium opskrives og egenværdierne bestemmes

$$\lambda^2 - (k_1[A]_0 - k_3)\lambda - k_1k_3[A]_0 = 0 \Leftrightarrow$$

$$\lambda_1 = k_1[A]_0, \quad \lambda_2 = -k_3$$

Det sluttes, idet $k_1[A]_0 > 0$ og $k_3 > 0$, at $(0,0)$ er et sadelpunkt og derfor ustabil.

Ligevægtpunktet $([X], [Y]) = (k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$

Jacobi-matricen er da

$$D\left(\frac{k_3}{k_2}, \frac{k_1[A]_0}{k_2}\right) = \begin{bmatrix} 0 & -k_3 \\ k_1[A]_0 & 0 \end{bmatrix}$$

Det karakteristiske polynomium opskrives og egenværdierne bestemmes

$$\lambda^2 + k_1k_3[A]_0 = 0 \Leftrightarrow \lambda_1 = i\sqrt{k_1k_3[A]_0}, \quad \lambda_2 = -i\sqrt{k_1k_3[A]_0}$$

De imaginære egenværdier hørende til $(k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$ kan ikke give os nogen information om stabilitet. Derfor undersøges systemets fase-diagram: De to linjer $[Y] = k_3/k_2$ og $[X] = k_1[A]_0/k_2$ tegnes i første kvadrant. Linjerne skærer naturligvis hinanden i $(k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$, og opdeler således første kvadrant i fire områder. I hvert område er fortegnet for $d[X]/dt$ henholdsvis $d[Y]/dt$ uændret. Hvert område undersøges separat, og man finder at løsningskurverne $([X](t), [Y](t))$ løber mod uret omkring punktet $(k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$. Man kan vise, at $(k_3/k_2, k_1[A]_0/k_2)$ er et stabilt ligevægtpunkt og enhver løsningskurve til ligningssystemet er en lukket bane.

Betragt løsningskurven som graf for funktionen $[Y] = [Y]([X])$. Da har man specielt, at $[Y](t) = [Y]([X](t))$ og

$$\frac{d}{dt}[Y] = \frac{d}{d[X]}[Y] \frac{d}{dt}[X] \Leftrightarrow \frac{d[Y]}{d[X]} = \frac{\frac{d[Y]}{dt}}{\frac{d[X]}{dt}} = \frac{(k_2[X] - k_3)[Y]}{(k_1[A]_0 - k_2[Y])[X]} = \frac{k_2[X] - k_3}{[X]} \frac{[Y]}{k_1[A]_0 - k_2[Y]}$$

Den separable differentialligning har den generelle løsning

$$[X]^{k_3} [Y]^{k_1[A]_0} = K e^{k_2[X]} e^{-k_2[Y]},$$

hvor K er en konstant.

Materialer

Alle referencer herunder var tilgængelige på Internettet august 2016.

Iodklokken

<http://da.wikibooks.org/w/index.php?title=Scienceshow/Vejledninger/Iodklokken&printable=yes>

(Forsøgsvejledning til iodklokken på dansk)

Oscillating Reactions Web Module

http://www.umich.edu/~elements/fogler&gurmen/html/web_mod/oscil/module.htm

(Indeholder en hel del materiale om oscillerende reaktioner på forskellige niveauer, vejledning til numerisk løsning af koblede differentialligninger med programmet Polymath).

The Oscillating Clock Reaction or The Briggs-Rauscher Oscillating Reaction

<http://www.chem.indiana.edu/faculty-research/faculty-resources/chemistry-demos/demos/13-2%20The%20Oscillating%20Clock%20Reaction%20or.doc>

(Forsøgsvejledning til iodklokken på engelsk, indeholder desuden lidt baggrundsmateriale)

Oscillating Reactions

<http://www.dartmouth.edu/~genchem/0102/spring/6winn/oscRxn.html>

(Om oscillerende reaktioner og Lotka-Volterra ligningerne)

Heraklit i kemien

<http://theochem.ki.ku.dk/~sdd/heraklit.html>

(Perspektiverende læsning)

Lotka-Volterra equation

http://en.wikipedia.org/wiki/Lotka-Volterra_equations

(Baggrundslæsning om Lotka-Volterra ligningerne)

Kinetics Mechanism Simulation/Lotka-Volterra Mechanism Example

<http://colby.edu/chemistry/PChem/scripts/LotkaVolterra.html>

<http://colby.edu/chemistry/PChem/scripts/kineexamples.html>

Oscillating Chemical Reactions

<http://www.sci.wsu.edu/idea/OscilChem/>

Noter om lineære differentiaalligningssystemer

<http://www.math.ku.dk/~moller/e00/matbio/lektion13/lektion13.pdf>

<http://www.math.ku.dk/~moller/e00/matbio/lektion13/lotka1.html>

Film/Demonstrationsforsøg

<http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/FilmStudio/oscillating/HTML/page01.htm>

H. Mygind: Kemi 2000 – A-niveau, p. 185

(Baggrundsmateriale om glycolysen)

Edb-program til løsnings af systemer af differentiaalligninger

Polymath: <http://www.polymath-software.com/>

(Man kan downloade en 15-dages prøveversion)