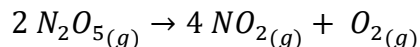


Uputstvo za korišćenje programa Kinetika razlaganja N_2O_5

Reakcija razlaganja azot-pentoksida odvija se prema sledećoj reakciji:



Ova reakcija, međutim, nije elementarna, već složena. Mehanizam čine četiri elementarna stupnja (R1)-(R4) koja se istovremeno odvijaju. U njima figuriše pet hemijskih vrsti čija se koncentracija menja u vremenu, a konstanta brzina svakog pojedinačnog stupnja obeležena je k_i , pri čemu se broj u indeksu odnosi na broj stupnja. Pri tome je, radi jednostavnijeg obeležavanja i kasnije sintakse programa, konstanta brzine drugog stupnja obeležena sa k_2 , a ne k_{-1} , iako je drugi stupanj povratna reakcija prvog stupnja.



Imajući u vidu zakon o dejstvu masa, i navedeni mehanizam, može se napisati zakon brzine hemijske reakcije po svakoj vrsti koja učestvuje u mehanizmu. Tako se dobijaju diferencijalne jednačine (1)-(5).

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_2[NO_2][NO_3] - k_4[NO][N_2O_5] \quad (1)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] + 3k_4[NO][N_2O_5] \quad (2)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] \quad (3)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_4[NO][N_2O_5] + k_3[NO_2][NO_3] \quad (4)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_3[NO][NO_3] \quad (5)$$

Rešavanje spregnutih diferencijalnih jednačina nemoguće je analitički. Zato je napisan program u matlabu, koji numerički rešava diferencijalne jednačine brzina hemijskih reakcija po komponentama, i konstruiše grafik vremenske evolucije koncentracije reaktanta, intermedijera i produkata.

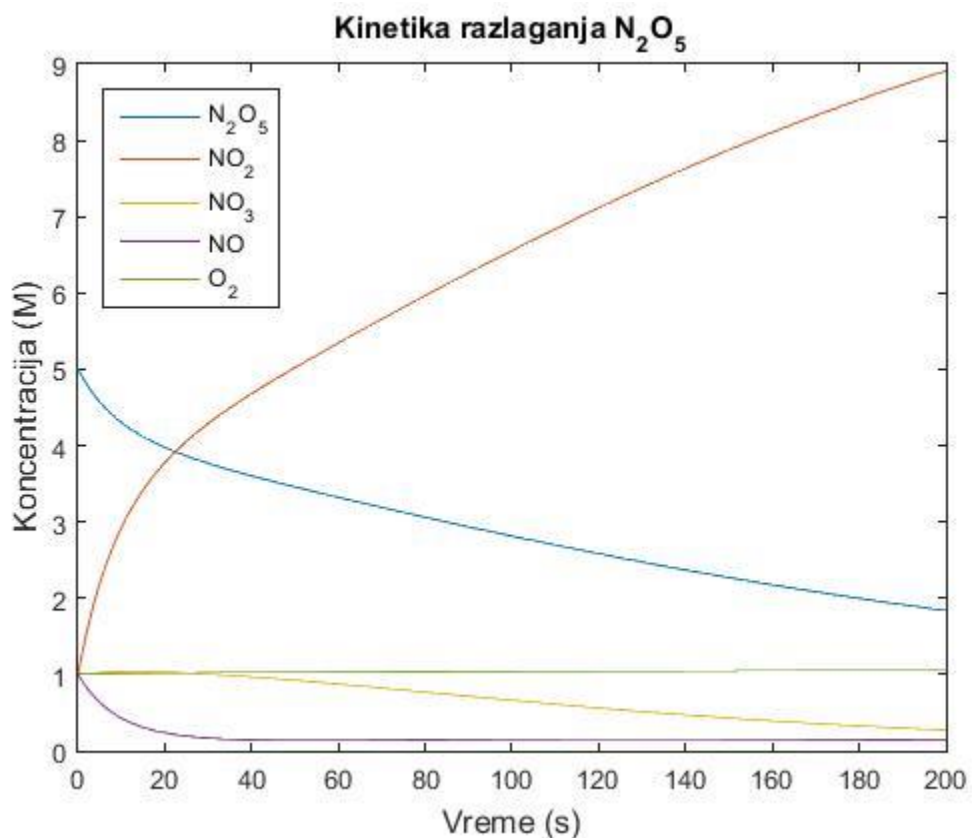
Program je, radi bolje preglednosti, podeljen na dve skripte, *azotpentoksid* i *kinetika*, pri čemu se podaci iz jedne skripte povlače u drugu opcijom *options*. U skripti *kinetika*, definisana je vektor kolona *yprime*, matrica dimenzija 1×5 , čiji su članovi diferencijalne jednačine (1)-(5). Potom je definisana funkcija *kinetika* koja je funkcija pet promenljivih, vremena (t), y i konstanti brzina k_1 , k_2 , k_3 i k_4 . U skripti *azotpentoksid*, odakle se program i pokreće, pre opcije *input* definisane su linije za vrednosti konstanti brzina i početnih koncentracija svih pet hemijskih vrsti. Pri tome je *if* petljama obezbeđen unos vrednosti konstanti brzina i početnih koncentracija koje imaju fizičkog smisla, to jest, pozitivnih vrednosti konstanti brzina koje su strogo veće od nule i početnih koncentracija većih ili jednakih nuli. Petlje *if* koncipirane su tako da pri se pri unosu negativnih vrednosti konstante brzine ili nule u Editor prozoru ispisuje: „Greška! Konstanta brzine hemijske reakcije mora biti veća od nule.“, odnosno u slučaju unosa početnih koncentracija manjih od nule, ispisuje: „Greška! Početna koncentracija mora biti pozitivna.“, a korisnik se vraća na ponovni unos vrednosti.

Nakon toga, definisana je i linija *input* za unos vrednosti vremena trajanja reakcije (*Vreme*) i vremenskog koraka (*Korak*), pri čemu je na sličan način gore opisanom, *if* petljom obezbeđen unos vrednosti vremena koja ima fizičkog smisla, veća od nule. Ukoliko bi korisnik uneo vrednost vremena manjeg od nule, u Editor prozoru bi se ispisalo: „Greška! Vreme mora biti veće od nule.“, a korisnik bi bio vraćen na unos vremena. Na sličan način obezbeđeno je prihvatanje vrednosti vremenskog koraka koja je manja od vremena praćenja reakcije, pa bi se u slučaju unosa veće vrednosti vremenskog koraka od vremena ispisivao tekst: „Greška! Vremenski korak mora biti kraci od ukupnog vremena reakcije.“, a korisnik vraćao na ponovni unos vremenskog koraka. Na osnovu ovako unetih vrednosti vremena, definisana je promenljiva t , koja se menja od nule, sa korakom čija je vrednost identična vrednosti promenljive *Korak*, do vrednosti definisane promenljivom *Vreme*.

Nakon toga definisana je matrica početnih uslova, dimenzija 1×5 , vektor kolona y_0 , čijim članovima su dodeljene vrednosti unetih početnih koncentracija pet hemijskih vrsti koje figurišu u mehanizmu. Na kraju je, linijom *ode15s('kinetika', t, y0,options,k1,k2,k3,k4)*, definisana linija koja rešava diferencijalne jednačine iz skripte *kinetika* (definisane u okviru matrice čiji su članovi promenljive koje su funkcija vremena, t), a pri zadatim početnim uslovima y_0 . Sintaksa *options, k1, k2, k3, k4* upotrebljena je da bi se konstante definisane u jednoj skripti povukle u drugu. *Ode15s* jeste opcija za rešavanje krutih (stiff) običnih diferencijalnih jednačina (ordinary differential equations) numeričkim metodama diferencijacije, metodom varijacije konstanti. Da bi se problem rešio u konačnom vremenskom trenutku, na početku skripte *azotpentoksid*, linijom *options*, definisana je relativna osetljivost pri rešavanju diferencijalnih jednačina, u ovom slučaju $[1e-4]$, opcijom *RelTol*.

Poslednji deo programa odnosi se na konstruisanje grafika koncentracije svih hemijskih vrsti u vremenu, i legende sa gorenje leve strane koja olakšava povezivanje identiteta hemijskih vrsti sa odgovarajućim graficima.

Rezultati pokretanja ovog matematičkog petodimenzionog modela u konkretnom primeru, dat je na slici 1. Uočava se očekivani eksponencijalni rast koncentracije produkata i pad koncentracije reaktanta. Pri korišćenju eksperimentalno prijavljenih vrednosti konstanti brzina, uočava se da intermedijeri zaista stupaju u stacionarno stanje veoma brzo od početka hemijske reakcije, a mehanizam se svodi na reakciju prvog reda po N_2O_5 , kao što je i eksperimentalno prijavljeno ($v = k_{exp}[N_2O_5]$). Iako uključuje neke značajne nedostatke, u smislu izostavljanja uticaja temperature i pritiska na mehanizam, program predstavlja moćno oružje u ispitivanju brzine pojedinačnih stupnjeva mehanizma na krajnji ishod reakcije u slučaju standardnih uslova.



Slika 1. Grafik promene koncentracije reaktanta, intermedijera i produkata u vremenu, kao rezultat pokretanja programa pri sledećim vrednostima: $k_1=2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2=5 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$, $k_3=2 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$, $k_4=2 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$, $[N_2O_5]_0=5 \text{ M}$, $[NO_2]_0=[NO_3]_0=[NO]_0=[O_2]_0=1 \text{ M}$, pri čemu je reakcija praćena ukupno $t = 200 \text{ s}$, sa vremenskim korakom jedna sekunde ($Korak = 1$).