

## Izvođenje numeričkih simulacija hemijskih sistema u MATLAB programskom paketu

Kinetika hemijskih reakcija se opisuje sistemom običnih diferencijalnih jednačina koji se izvodi na osnovu zakona o dejstvu masa. Rešavanjem navedenih jednačina dobija se promena koncentracija hemijskih vrsta koje učestvuju u ispitivanoj reakciji u toku vremena. U MATLAB programskom paketu postoji više funkcija koje se mogu koristiti za rešavanje sistema običnih diferencijalnih jednačina. Za potrebe vezbi korišćićemo funkcije *ode45* i *ode15s*.

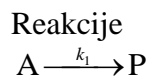
Za izvođenje numeričkih simulacija u MATLAB programskom paketu neophodno je u radnom direktorijumu napraviti dve .m datoteke:

- 1) Funkciju u kojoj se definiše sistem diferencijalnih jednačina
- 2) Skriptu u kojoj su definisani početni uslovi, parametri i koja poziva funkciju sa definisanim sistemom diferencijalnih jednačina

### Primer 1.

Prvi primer je reakcija prvog reda u kojoj se reaktant A transformiše u produkt P (Tabela 1).

Tabela 1. Model reakcije prvog reda



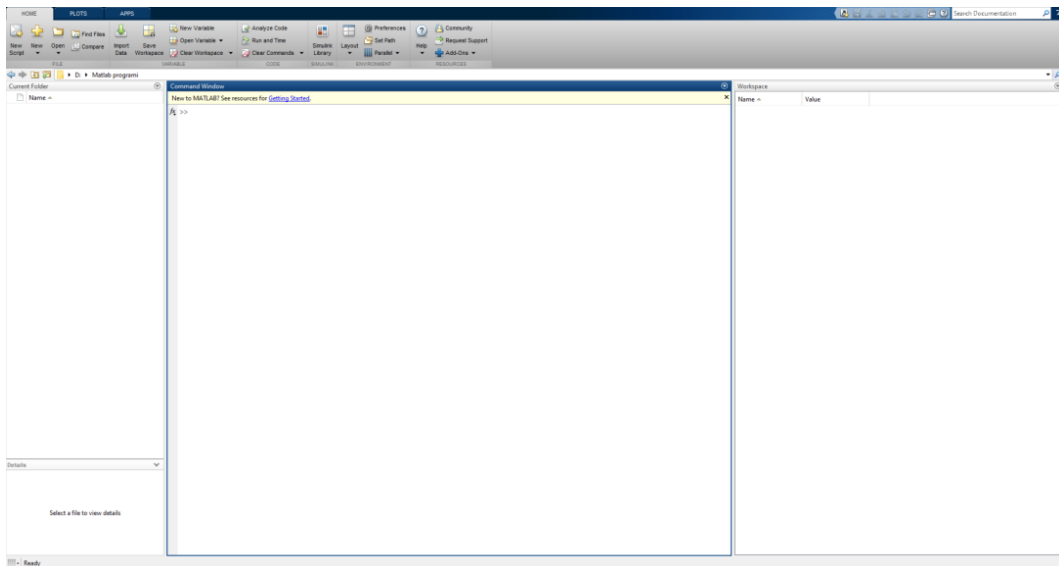
Izraz za brzinu reakcije

$$r_1 = k_1[\text{A}]$$

Sistem kinetičkih diferencijalnih jednačina koje opisuju promenu koncentracija vrsta A i B sa vremenom se izvodi na osnovu zakona o dejstvu masa i ima sledeći oblik

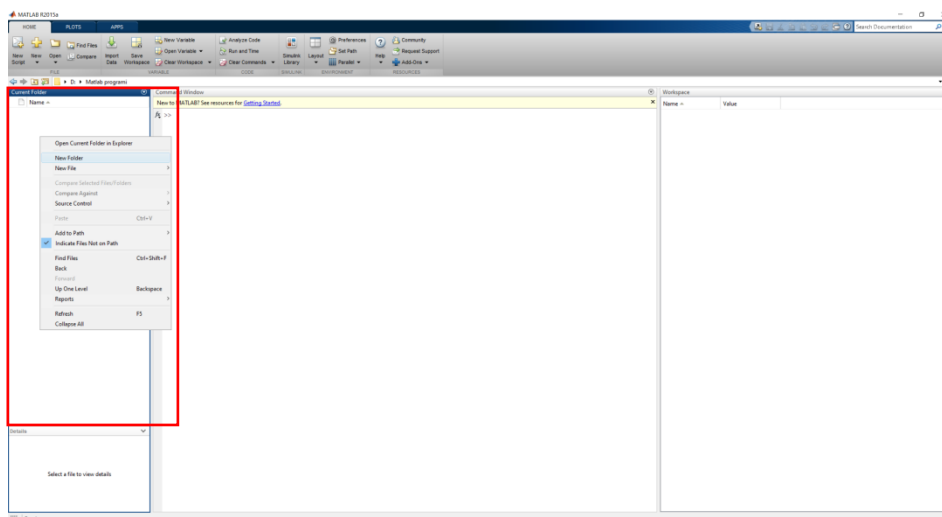
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -r_1 \\ \frac{d[\text{B}]}{dt} &= r_1 \end{aligned} \tag{1}$$

U ovom primeru detaljno, korak po korak, ce biti opisan postupak izvođenja numeričkih simulacija u MATLAB programskom paketu. Kada otvorite MATLAB pojavice se početni ekran (Slika 1)



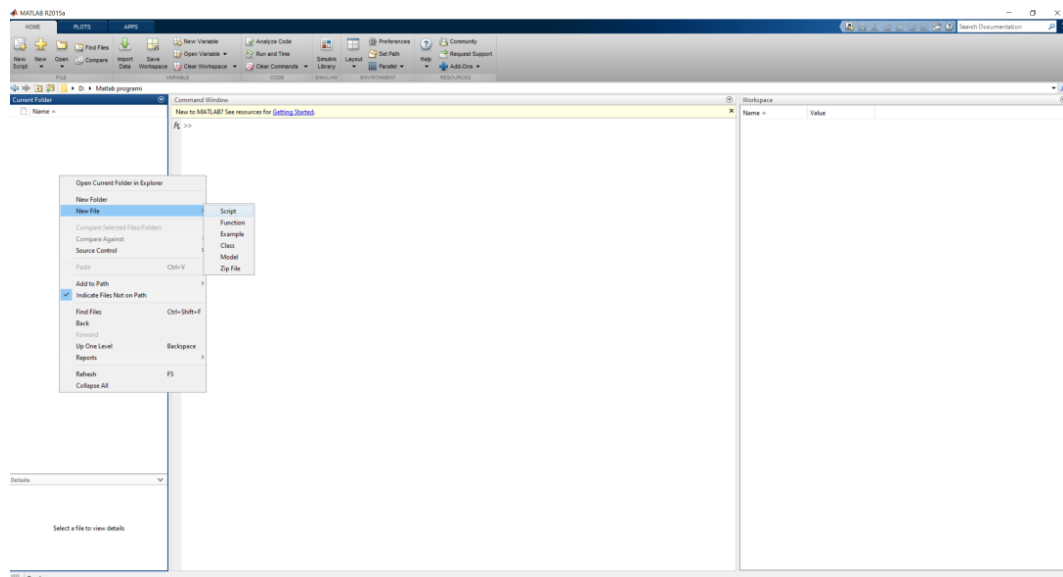
Slika 1. Početni ekran u MATLAB programskom paketu

U prozoru **Current Folder** kliknite desnim dugmetom miša i izaberite opciju **New Folder** (Slika 2) i napravite direktorijum **Simulacije**

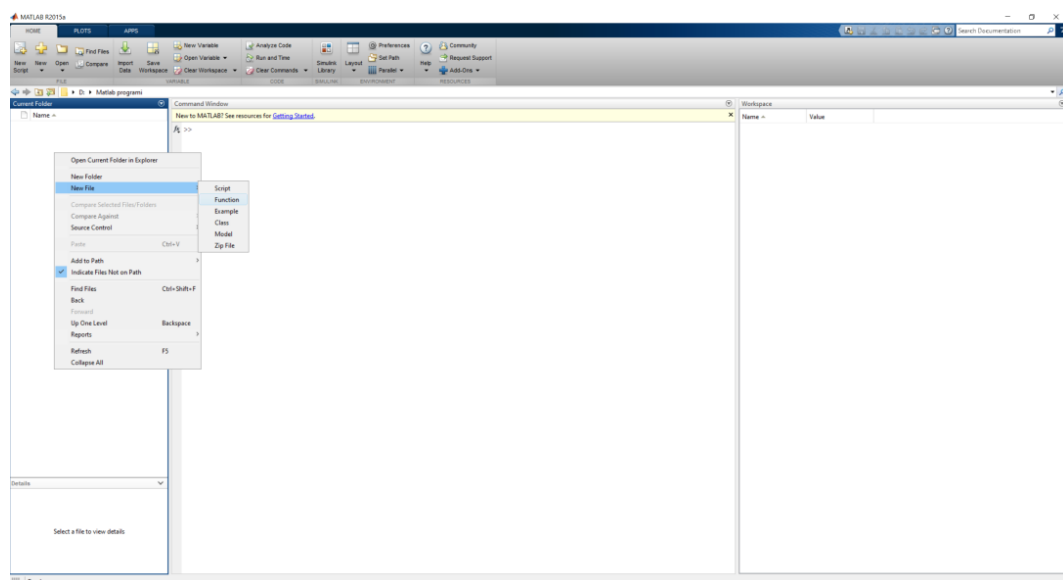


Slika 2. Kreiranje direktorijuma

Dva puta kliknite na direktorijum **Simulacije**. Zatim, kliknite na desno dugme miša i izaberite opciju **New File > Script** (Slika 3) i napravite fajl *simulacija\_reakcija.m*. Ponovite postupak ali sada izaberite opciju **New File > Function** i napravite fajl *difJed\_reakcija.m* (Slika 4). Zatim otvorite fajlove *simulacija\_reakcija.m* i *difJed\_reakcija.m* duplim klikom na levo dugme miša .



Slika 3. Kreiranje m-skripte



Slika 4. Kreiranje m-funkcije

Za izvođenje numeričkih simulacija ovog modela neophodno je napraviti dva fajla *difJed\_reakcija.m* i *simulacija\_reakcija.m*. U *difJed\_reakcija.m* su definisane diferencijalne jednačine dok su u *simulacija\_reakcija.m* definisani početni uslovi i vrednosti konstantni brzina kao i pozivanje funkcije *difJed\_reakcija.m*. Matlab kod dat je u nastavku:

*difJed\_reakcija.m*

```

1 function dc = difJed_reakcija(t, c, k)
2
3 %Definisanje koncentracija za vrste A i P
4 A = c(1);
5 P = c(2);
6
7 %Definisanje izraza za brzinu reakcije
8 r = k * A;
```

```

9
10 %Definisanje sistema diferencijalnih jednac
11 ina
12 dA = -r;
13 dP = r;
14
15 dc = [dA;dP];

```

Linije koje su date zelenom bojom i koje počinju znakom % predstavljaju komentare i MATLAB ih ne detektuje kao komande programa. Komentari se koriste kako bi se korisnicima dalo objašnjenje u vezi komandi koje su date u programu.

U liniji 1, definisana je funkcija pozivanjem ključne reči **function**. Kada se kreira funkcija neophodno je navesti ime funkcije, u ovom slučaju *difJed\_reakcija*. Pored toga, neophodno je navesti ulazne parametre koji su u ovom slučaju *t* (vreme), *c* (koncentracije hemijskih vrsta) i *k* (konstante brzine). Takođe, neophodno je definisati i izlazne parametre koji u ovom slučaju predstavlja prvi izvod koncentracija po vremenu *dc*. U linijama 4-5 definisemo promenljive koje odgovaraju koncentracijama vrsti A i B. U liniji 8 definisana je promenljiva koja predstavlja brzinu hemijske reakcije (Tabela 1). U linijama 11-12 definisane su kinetičke jednačine (1) preko promenljivih dA i dP. Na kraju, u liniji 14 definisana je izlazna promenljiva dc. Kada je napisan program neophodno je sacuvati izmene koje su napravljene komandom CTRL+ s.

#### *simulacija\_reakcija.m*

```

1 close
2 clear
3 clc
4
5 %Definisanje parametara - konstanti brzina
6 k = 1e-1;
7 %Definisanje pocetnih uslova
8 A0 = 1e-1;
9 P0 = 0;
10 c0 = [A0 P0];
11
12 %Definisanje vremenskog opsega integracije
13 tspan = [0 100];
14 %Podesavanje parametara funkcije ode45
15 odeParametri= odeset('AbsTol',5e-12,'RelTol',5e-12);
16
17 %Pozivanje funkcije ode45
18 [t,c] = ode45(@difJed_reakcija,tspan,c0,odeParametri,k);
19
20 %Graficki prikaz koncentracija vrsta A i P
21
22 %Vrsta A
23 figure(1)
24 plot(t, c(:, 1), 'b', 'LineWidth', 2)
25 xlabel('t')
26 ylabel('[A]')
27
28 %Vrsta B
29 figure(2)
30 plot(t, c(:, 2), 'b', 'LineWidth', 2)
31 xlabel('t')

```

32 `ylabel(' [P]')`

Kada završite sa pravljenjem funkcije neophodno je uneti komande programa u skriptu *simulacija\_reakcija.m*. Linije 1-3 služe da se zatvore sve otvorene figure, obrišu prethodno sačuvane promenljive i očisti ekran u komandnom prozoru (Command Window).

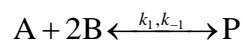
U liniji 6 definisana je promenljiva koja predstavlja konstantu brzine  $k$ . U linijama 6-7 definisane su promenljive  $A0$  i  $P0$  koje predstavljaju početne koncentracije vrsta A i B. U liniji 8 promenljive  $A0$  i  $B0$  su objedinjene u jednu promenljivu  $c0$ . U liniji 13 definisan je vremenski interval u kome se izvodi simulacija. U liniji 15 definisani su parametri funkcije *ode45* koji se odnose na apsolutnu i relativnu toleranciju koje će se koristiti prilikom numeričkog rešavanja sistema diferencijalnih jednačina. U liniji 18 poziva se funkcija *ode45* koja rešava sistem diferencijalnih jednačina. Kod pozivanja ove funkcije neophodno je navesti više ulaznih parametara. Prvi parametar je takozvani **function handle** koji služi za pozivanje funkcije u kojoj je definisan sistem diferencijalnih jednačina. Ovaj parametar se sastoji od znaka @ i imena funkcije (u ovom slučaju @difJed\_reakcija). Drugi i treći parametar su vreme (tspan) i početni uslovi (c0). Kao četvrti parametar neophodno je navesti odeParametri (određuje parametre integracije) i na kraju se unosi promenljiva  $k$ . U linijama 23-32 definisane su komande koje omogućavaju grafički prikaz rezultata integracije.

### Primer 2.

Drugi primer je povratna reakcija u kojoj se reaktanti A i B transformišu u produkt P (Tabela 2). U ovom slučaju se usled postojanja povratne reakcije uspostavlja hemijska ravnoteža između reaktanata i produkata.

Tabela 2. Model povratne reakcije

Reakcije



Izraz za brzinu reakcije

$$r_1 = k_1[A][B]^2$$

$$r_{-1} = k_{-1}[P]$$

Sistem diferencijalnih jednačina koji opisuje kinetiku sistema ima sledeći oblik

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_1 + r_{-1}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -2r_1 + 2r_{-1}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = r_1 - r_{-1}$$

(2)

Za izvođenje numeričkih simulacija ovog modela neophodno je napraviti dva fajla *difJed\_povratna\_reakcija.m* i *simulacija\_povratna\_reakcija.m*. Matlab program dat je u nastavku:

### *difJed\_povratna\_reakcija.m*

```
1 function dc = difJed_povratna_reakcija(t, c, k)
2
3 %Definisanje konstanti brzina
4 k1 = k(1);
5 k_1 = k(2);
6
7 %Definisanje koncentracija za vrste A i P
8 A = c(1);
9 B = c(2);
10 P = c(3);
11
12 %Definisanje izraza za brzinu reakcije
13 r1 = k1 * A * B^2;
14 r_1 = k_1 * P;
15
16 %Definisanje sistema diferencijalnih jednacina
17 dA = - r1 + r_1;
18 dB = - 2*r1 + 2*r_1;
19 dP = r1 - r_1;
20
21 dc = [dA;dB;dP];
```

### *simulacija\_povratna\_reakcija.m*

```
1 close
2 clear
3 clc
4
5 %Povratna reakcija
6 % A + 2B <-> P
7 %Definisanje parametara - konstanti brzina
8 k1 = 5e0;
9 k_1 = 1e0;
10 k = [k1 k_1];
11 %Definisanje pocetnih uslova
12 A0 = 1e-1;
13 B0 = 1e-1;
14 P0 = 0;
15 c0 = [A0 B0 P0];
16
17 %Definisanje vremenskog opsega integracije
18 tspan = [0 100];
19 %Podesavanje parametara funkcije ode45
20 options = odeset('AbsTol',5e-12,'RelTol',5e-12);
21
22
23 %Pozivanje funkcije ode45
24 [t,c] = ode45(@difJed_povratna_reakcija,tspan,c0,options,k);
25
26 %Graficki prikaz koncentracija vrsta A i P
27
28 %Vrsta A
29 figure(1)
30 plot(t, c(:, 1), 'b', 'LineWidth', 2)
31 xlabel('t')
32 ylabel('[A]')
33
34
```

```

35 %Vrsta B
36 figure(2)
37 plot(t, c(:, 2), 'b', 'LineWidth', 2)
38 xlabel('t')
39 ylabel('[B]')
40
41 figure(3)
42 plot(t, c(:, 3), 'b', 'LineWidth', 2)
43 xlabel('t')
44 ylabel('[P]')
45

```

### **Primer 3.**

U ovom primeru dat je model Mihaelis-Mentenove kinetike koja se koristi u opisivanju enzimskih reakcija. Hemijske reakcije koje ulaze u sastav ovog modela su date u Tabeli 3 zajedno sa izrazima za brzine reakcija.

Tabela 3. Model Mihaelis-Mentenove kinetike

Rakcije	Izraz za brzinu reakcije
$E + S \xrightleftharpoons{k_1, k_{-1}} ES$	$r_1 = k_1[E][S]$ $r_{-1} = k_{-1}[ES]$
$ES \xrightarrow{k_2} E + P$	$r_2 = k_2[ES]$

Sistem diferencijalnih jednačina koji opisuje kinetiku ovog sistema ima sledeći oblik

$$\begin{aligned}
 \frac{d[E]}{dt} &= -r_1 + r_{-1} + r_2 \\
 \frac{d[S]}{dt} &= -r_1 + r_{-1} \\
 \frac{d[ES]}{dt} &= r_1 - r_{-1} - r_2 \\
 \frac{d[P]}{dt} &= r_2
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Za izvođenje numeričkih simulacija ovog modela neophodno je napraviti dva fajla *difJed\_mihaelis\_menten.m* i *simulacija\_mihaelis\_menten.m*. U ovom primeru koristice funkciju `ode15s` za resavanje sistema.

Matlab kod dat je u nastavku:

*difJed\_mihaelis\_menten.m*

```

function dc = difJed_mihaelis_menten(t, c, k)

%Definisanje konstanti brzina
k1 = k(1);
k_1 = k(2);
k2 = k(3);

```

```

%Definisanje koncentracija za vrste A i P
E = c(1);
S = c(2);
ES = c(3);
P = c(4);

%Definisanje izraza za brzinu reakcije
r1 = k1 * E * S;
r_1 = k_1 * ES;
r2 = k2 * ES;

%Definisanje sistema diferencijalnih jednacina
dE = - r1 + r_1 + r2;
dS = - - r1 + r_1;
dES = r1 - r_1 - r2;
dP = r2;

dc = [dE;dS;dES;dP];

simulacija_mihealis_menten.m

close
clear
clc

%Povratna reakcija
% A + 2B <-> P
%Definisanje parametara - konstanti brzina
k1 = 1e3;
k_1 = 1e3;
k2 = 0.05;
k = [k1 k_1 k2];
%Definisanje pocetnih uslova
E0 = 1e-4;
S0 = 1e-3;
ES0 = 0;
P0 = 0;
c0 = [E0 S0 ES0 P0];

%Definisanje vremenskog opsega integracije
tspan = [0 300];
%Podesavanje parametara funkcije ode15s
options = odeset('BDF','on','AbsTol',5e-10,'RelTol',5e-10);

%Pozivanje funkcije ode15s
[t,c] = ode15s(@difJed_mihaelis_menten,tspan,c0,options,k);

%Graficki prikaz koncentracija vrsta A i P

%Vrsta A
figure(1)
plot(t, c(:, 1), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[E]')

%Vrsta B
figure(2)

```

```

plot(t, c(:, 2), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[S]')

figure(3)
plot(t, c(:, 3), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[ES]')

figure(4)
plot(t, c(:, 4), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[P]')

```

#### **Primer 4.**

Prilikom modeliranja hemijskih reakcija često se sreću modeli koji usled svoje kompleksnosti u vidu broja reakcija i vrsta kao i usled velikog variranja u redu veličine konstanti brzina kao posledicu daju takozvane krute (stiff) sisteme diferencijalnih jednačina. Primer takvih sistema su oscilatorne reakcije. U Tabeli 4 dat je model autokatalatora. Iako se u pojedinim slučajevima i dalje može koristiti funkcija *ode45* mnogo je efikasnije koristiti funkciju *ode15s*.

Tabela 3. Model autokatalator

Rakcije	Izraz za brzinu reakcije
$R \xrightarrow{k_1} A$	$r_1 = k_1[R]$
$A \xrightarrow{k_2} B$	$r_2 = k_2[A]$
$A + 2B \xrightarrow{k_3} 3B$	$r_3 = k_3[A][B]^2$
$B \xrightarrow{k_4} P$	$r_4 = k_4[B]$

Sistem diferencijalnih jednačina koji opisuje kinetiku ovog sistema ima sledeći oblik

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R]}{dt} &= -r_1 \\
 \frac{d[A]}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 \\
 \frac{d[B]}{dt} &= r_2 + r_3 - r_4 \\
 \frac{d[P]}{dt} &= r_4
 \end{aligned} \tag{2}$$

Za izvođenje numeričkih simulacija ovog modela neophodno je napraviti dva fajla *difJed\_autokatalator.m* i *simulacija\_autokatalator.m*. Matlab kod dat je u nastavku:

*difJed\_autokatalator.m*

```
function dc = difJed_autokatalator(t, c, k)
```

```

%Definisanje konstanti brzina
k1 = k(1);
k2 = k(2);
k3 = k(3);
k4 = k(4);

%Definisanje koncentracija za vrste A i P
R = c(1);
A = c(2);
B = c(3);
P = c(4);

%Definisanje izraza za brzinu reakcije
r1 = k1 * R;
r2 = k2 * A;
r3 = k3 * A * B^2;
r4 = k4 * B;
%Definisanje sistema diferencijalnih jednacina
dR = - r1;
dA = r1 - r2 - r3;
dB = r2 + r3 - r4;
dP = r4;

dc = [dR;dA;dB;dP];

simulacija_autokatalator.m

close
clear
clc

%Povratna reakcija
% A + 2B <-> P
%Definisanje parametara - konstanti brzina
k1 = 1e-2;
k2 = 1e-2;
k3 = 1e13;
k4 = 1e1;
k = [k1 k2 k3 k4];
%Definisanje pocetnih uslova
R0 = 1e-1;
A0 = 0;
B0 = 0;
P0 = 0;
c0 = [R0 A0 B0 P0];

%Definisanje vremenskog opsega integracije
tspan = [0 1000];
%Podesavanje parametara funkcije ode15s
options = odeset('BDF','on','AbsTol',5e-10,'RelTol',5e-10);

%Pozivanje funkcije ode45
[t,c] = ode15s(@difJed_autokatalator,tspan,c0,options,k);

%Graficki prikaz koncentracija vrsta A i P

%Vrsta A

```

```
figure(1)
plot(t, c(:, 1), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[R]')

%Vrsta B
figure(2)
plot(t, c(:, 2), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[A]')

figure(3)
plot(t, c(:, 3), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[B]')

figure(4)
plot(t, c(:, 4), 'b', 'LineWidth', 2)
xlabel('t')
ylabel('[P]')
```