BRANKO B. PEJOVIĆ
MILOVAN B. JOTANOVIĆ
VLADAN M. MIĆIĆ
MILORAD V. TOMIĆ
GORAN S. TADIĆ

Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH

STRUČNI RAD

UDK 54.024:51-7:542.9:517.9

DOI: 10.2298/HEMIND0902121P

ODREĐIVANJE BROJA RADIKALA LANČANE REAKCIJE PRIMENOM MATEMATIČKE METODE

U radu je, polazeći od činjenice da se stvarni mehanizam u nekoj hemijskoj jednačini odvija preko određenog broja radikala koji učestvuju u simultanim reakcijama i otpočinju lančane reakcije po određenoj šemi, utvrđen njihov broj kod prvih nekoliko koraka reakcije. Na bazi ovoga određeni su brojevi radikala za opšti slučaj u obliku linearnih diferencnih jednačina koje su određenim matematičkim transformacijama svedene na jednu jednačinu, koja zadovoljava odgovarajući numerički niz, koji je potpuno definisan ako su poznati prvi njegovi članovi. Dobijena jednačina rešena je poznatom metodom razrađenom u teoriji numeričkih nizova, pri čemu njena rešenja predstavljaju broj radikala u proizvoljnom koraku posmatrane reakcije, u analitičkom obliku. Na kraju rada, metoda je verifikovana, odnosno testirana na par karakterističnih primera iz opšte hemije. Takođe, dat je predlog efikasnijeg postupka, svođenjem diferencne jednačine na niži red.

Pod slobodnim radikalom po definiciji podrazumevamo atom ili skup atoma s nesparenim elektronom [1-3]. Lančana reakcija obuhvata niz stupnjeva od kojih svaki stvara reaktivnu supstancu, koja predhodi sledećem stupnju [3,4]. Sve lančane reakcije imaju neke zajedničke osnovne karakteristike. Prvi stupanj je početna reakcija, kada se absorbuje energija i nastaju reaktivne čestice. Pri ovome dolazi do cepanja molekula u slobodne radikale [4,5]. U sledećim, odnosno prenosnim stupnjevima lančane reakcije, kojih može biti jedna ili više, ove se reaktivne čestice troše i nastaju nove. U završnim stupnjevima lančane reakcije, u realnim procesima, reaktivne čestice se utroše i ne nastaju nove [2,4].

STANDARDNA METODA ZA ODREĐIVANJE BROJA RADIKALA U LANČANOJ REAKCIJI

Od praktičnog i teorijskog interesa je da se odredi broj radikala u proizvoljnom koraku lančane reakcije za zadatu hemijsku jednačinu. Uobičajena analitička metoda polazi od šeme lančane reakcije na osnovu koje se utvrđuje sistem jednačina kojima se izražava broj radikala sledećeg koraka (n+1) na bazi prethodnog (n), [6-8,12]:

$$X_{n+1} = f(Y_n, Z_n, U_n ...) \qquad Y_{n+1} = f(X_n, Z_n, U_n ...)$$
$$Z_{n+1} = f(X_n, Y_n, U_n ...) \qquad U_{n+1} = f(X_n, Y_n, Z_n ...) \tag{1}$$

Sistem linearnih jednačina (1) može se napisati u obliku matrične jednačine [6,11,12]:

$$\mathbf{B}_{n+1} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_n \tag{2}$$

Može se pokazati, prema (2), da opšta formula glasi:

$$\mathbf{B}_n = \mathbf{A}^n \cdot \mathbf{B}_0 \tag{3}$$

Pri ovome, matrice kolone su:

$$\mathbf{B}_n = \begin{bmatrix} X_n \\ Y_n \\ Z_n \\ . \\ . \\ . \\ U_n \end{bmatrix} \qquad \mathbf{B}_0 = \begin{bmatrix} X_0 \\ Y_0 \\ Z_0 \\ . \\ . \\ . \\ U_0 \end{bmatrix} \tag{4}$$

Broj radikala, X_n, Y_n, Z_n,...U_n, očigledno, određuje se preko matrice $\mathbf{B}_n$.

Matrica $\mathbf{B}_0$ određuje se prema nultom koraku, odnosno za početak lančane reakcije za X_0, Y_0, Z_0,...U_0.

Matrica **A** određuje se tako da sistem diferencnih jednačina zadovoljava matričnu jednačinu (2), i u opštem slučaju ima oblik:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} ... a_{1k} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} ... a_{2k} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} ... a_{3k} \\ --- & --- & --- \\ --- & --- & --- \\ a_{k1} & a_{k2} & a_{k3} ... a_{kk} \end{bmatrix} \tag{5}$$

Matrica $\mathbf{A}^n$ prema (3) predstavlja n-ti stepen matrice **A** i određuje se primenom složenog postupka razrađenog u matričnoj algebri, i zavisi od korena odgovarajuće algebarske jednačine i broja koraka n lančane reakcije [6,10,11]. Zato ova metoda nije najpogodnija za praktičnu upotrebu.

MATEMATIČKI RAZVOJ METODE NA BAZI NUMERIČKIH NIZOVA

Prikaz metode biće dat na par karakterističnih primera iz hemije i to za jedan jednostavniji i jedan složeniji primer. Pri ovome, iskorišćena je činjenica da je numerički niz po definiciji, funkcija celobrojne promenljive [9-11,13].

Reakcija između vodonika i hlora

Jednostavniji primer iz hemije daje reakcija između vodonika i hlora [2,3]:

Autor za prepisku: B. Pejović, Tehnološki fakultet, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina.
E-pošta: b.pejovic@verat.net; vlado1@spinter.net
Rad primljen: 29. decembar 2008.
Rad prihvaćen: 12. februar 2009.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \quad (6)$$

Stvarni mehanizam se odvija preko radikala H i Cl koji učestvuju u dve simultane reakcije:

$$\begin{aligned} &H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \\ &Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \end{aligned} \quad (7)$$

Jedan radikal otpočinje lančanu reakciju prema šemi datoj na slici 1.

Predpostavimo da se obe reakcije (7) dešavaju istom brzinom. U početnom trenutku otpočinjemo lančanu reakciju jednim radikalom hlora. Izračunaćemo broj radikala Cl i H u svakom uzastopnom koraku, primenom analitičkog postupka. Neka su x_n i y_n brojevi radikala Cl i H u n-tom koraku. Tada je broj radikala u nultom koraku na početku lančane reakcije x_0 i y_0. Za svaki sledeći korak broj radikala Cl i H je x_n i y_n, što je sistematizovano u tabeli 1, za prvih pet koraka lančane reakcije.

Prethodno se može prikazati i preko numeričkih nizova odnosno njihovih zakona u obliku opštih članova [9,10,13]:

$$\begin{aligned} &\{x_n\}=\{x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5...\} \\ &\{y_n\}=\{y_0, y_1, y_2, y_3, y_4, y_5...\} \end{aligned} \quad (8)$$

Odnosno, prema tabeli 1:

$$\{x_n\}=\{1,0,1,0,1,0...\}$$

$$\{y_n\}=\{0,1,0,1,0,1...\}$$

U opštem slučaju, za svaki prirodan broj n, naredni korak se u ovom primeru može izraziti preko prethodnog kao:

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= y_n \\ y_{n+1} &= x_n \end{aligned} \quad (9)$$

Iz prve relacije (9) sledi da je za naredni korak:

$$x_{n+2} = y_{n+1} \quad (10)$$

Zamenom (10) u drugu relaciju (9) biće sistem (9) sveden na jednu jednačinu

$$x_{n+2} = x_n \quad (11)$$

odnosno,

$$x_{n+2} - x_n = 0 \quad (12)$$

Relacija (12) predstavlja linearnu diferencnu jednačinu drugog reda sa konstantnim koeficijentima.

U opštem slučaju, linearne diferencne jednačine k-tog reda sa konstantnim koeficijentima imaju oblik, [9-11,13]:

$$a_{n+k} + l_1 a_{n+k-1} + ... + l_{k-1} a_{n+1} + l_k a_n = 0 \quad (13)$$

gdje su: $l_1,...,l_k$ konstante.

Niz $\{a_n\}$ potpuno je određen ako je poznato k članova tog niza: $a_1, a_2,...,a_k$.

Jednačina (13), u teoriji numeričkih redova se rešava svođenjem na karakterističnu algebarsku jednačinu:

$$t^k + l_1 t^{k-1} + ... + l_{k-1} t + l_k = 0 \quad (14)$$

Jednačina (14) se za slučaj nižih stepena relativno lako rešava, dok za više stepene treba primeniti neku od metoda numeričke matematike [12,13]. Njena rešenja, s obzirom na prirodu problema, uvijek su realni brojevi.

(8)

$$\mathbf{Cl \xrightarrow{H_2} HCl + H \xrightarrow{Cl_2} HCl + Cl \xrightarrow{H_2} HCl + H \xrightarrow{Cl_2} HCl + Cl \xrightarrow{H_2} HCl + H \rightarrow itd.}$$

0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
korak	**korak**	**korak**	**korak**	**korak**	**korak**

Slika 1. Lančana reakcija između vodonika i hlora za prvih 5 koraka.
Figure 1. Chain reaction between hydrogen and chloride for first 5 steps.

Tabela 1. Broj radikala kod prvih 5 koraka lančane reakcije između vodonika i hlora
Table 1. Radical number at first 5 steps chain reaction for reaction between hydrogen and chloride

Korak reakcije, n	Radikali		Zakon niza
	Cl	H	
0	1	0	$x_n = y_{n+1}$
1	0	1	$y_n = x_{n+1}$
2	1	0	
3	0	1	
4	1	0	
5	0	1	
Broj radikala	x_n	y_n	

Za slučaj linearne diferencne jednačine drugog reda (12), u opštem slučaju je:

$$a_{n+2} + ka_{n+1} + la_n = 0 \tag{15}$$

Jednačina (15) se svodi na kvadratnu:

$$t^2 + kt + l = 0 \tag{16}$$

Rešenje jednačine (16) za slučaj dva njena različita korena, α i β, je:

$$\mathrm{a_n} = C_1\alpha^n + C_2\beta^n \tag{17}$$

gde su C_1 i C_2 proizvoljne konstante koje se određuju iz početnih uslova. S obzirom na ovo, jednačina (12) prelazi u:

$$\begin{aligned} &t^2 - 1 = 0 \\ &(t-1)(t+1) = 0 \end{aligned} \tag{18}$$

čiji su koreni: $t_1 = 1$ i $t_2 = -1$.

Početni uslovi za posmatrani primer, prema tabeli 1, su:

$$\begin{aligned} &x_0 = 1 \\ &y_0 = 0 \end{aligned}$$

Opšte rešenje sistema (9), prema (12) i (17) je:

$$\begin{aligned} &x_n = C_1 t_1{}^n + C_2 t_2{}^n \\ &y_n = C_1 t_1{}^{n+1} + C_2 t_2{}^{n+1} \end{aligned} \tag{19}$$

S obzirom na početne uslove x_0, y_0, odnosno $n = 0$, prema (19) biće:

$$\begin{aligned} &1 = C_1 + C_2 \\ &0 = C_1 1^1 + C_2(-1)^1 \end{aligned} \tag{20}$$

što je ekvivalentno sa:

$$\begin{aligned} &C_1 + C_2 = 1 \\ &C_1 - C_2 = 0 \end{aligned} \tag{21}$$

Rešavanjem sistema (21) dobijamo za proizvoljne konstante C_1 i C_2 da je:

$$C_1 = C_2 = 1/2$$

Zamjenom C_1 i C_2 u (19), s obzirom na to da su koreni t_1 i t_2 poznati, biće:

$$\begin{aligned} &x_n = \frac{1}{2}1^n + \frac{1}{2}(-1)^n = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^n = \frac{1}{2}\left[1 + (-1)^n\right] \\ &y_n = \frac{1}{2}1^{n+1} + \frac{1}{2}(-1)^{n+1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^{n+1} = \\ &= \frac{1}{2}\left[1 + (-1)^{n+1}\right] \end{aligned} \tag{22}$$

Odavde konačno dobijamo broj radikala Cl i H u n-tom koraku opisane lančane reakcije, prikazan na slici 1. U matematičkom obliku:

$$x_n = \frac{1}{2}\left[1 + (-1)^n\right],\ y_n = \frac{1}{2}\left[1 - (-1)^n\right] \tag{23}$$

Rešenja po relacijama (23) za bilo koje n, su prirodni, odnosno cijeli brojevi.

Reakcija između vodonika i kiseonika

Reakcija vodonika i kiseonika, odvija se po jednačini [1,3]:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \tag{24}$$

Jednačina (24) opisuje samo globalnu hemijsku pojavu, dok se stvarni mehanizam odvija preko radikala H, O i OH koji učestvuju u tri simultane reakcije:

$$\begin{aligned} &O + H_2 \rightarrow OH + H \\ &OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \\ &H + O_2 \rightarrow OH + O \end{aligned} \tag{25}$$

Jedan radikal otpočinje lančanu reakciju prema šemi datoj na slici 2.

Slično kao i kod jednostavnijeg primjera, sistematizovan prikaz broja radikala O, OH i H prema slici 2, za prvih 5 koraka lančane reakcije, dat je u tabeli 2.

Očigledno je da se za veći broj koraka n, nailazi na određene poteškoće za slučaj rešavanja problema, korišćenjem lančane reakcije.

Broj radikala u n-tom koraku može biti prikazan u obliku numeričkog niza [9,13].

$$\begin{aligned} &\{x_n\} = \{x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \ldots x_n \ldots\} \\ &\{y_n\} = \{y_0, y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 \ldots y_n \ldots\} \\ &\{z_n\} = \{z_0, z_1, z_2, z_3, z_4, z_5 \ldots z_n \ldots\} \end{aligned} \tag{26}$$

Odnosno, prema tabeli 2:

$$\begin{aligned} &\{x_n\} = \{1,0,1,1,2,3 \ldots x_n \ldots\} \\ &\{y_n\} = \{0,1,1,2,3,5 \ldots y_n \ldots\} \\ &\{z_n\} = \{0,1,1,2,3,5 \ldots z_n \ldots\} \end{aligned} \tag{27}$$

Za početak lančane reakcije odnosno za nulti korak, biće:

$$x_0 = 1,\ y_0 = 0,\ z_0 = 0 \tag{28}$$

Koristeći tabelu 2, za svaki prirodan broj n, sledeći korak može biti izražen preko prethodnog po zakonu:

$$x_{n+1} = z_n \tag{29}$$

$$y_{n+1} = x_n + z_n \tag{30}$$

$$z_{n+1} = x_n + y_n \tag{31}$$

Relacija (29) može se napisati za sledeći korak kao:

$$x_{n+2} = z_{n+1} \tag{32}$$

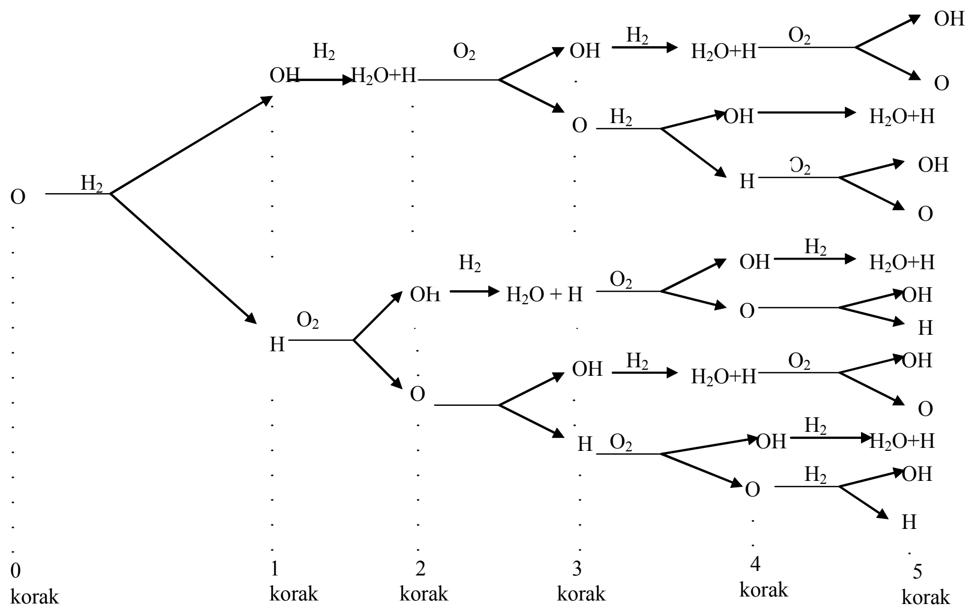
odnosno s obzirom na (31):

$$x_{n+2} = x_n + y_n \tag{33}$$

Odavde slijedi da je za sledeći korak:

$$x_{n+3} = x_{n+1} + y_{n+1} \tag{34}$$

Ako u (34) zamjenimo y_{n+1} iz (30) biće:



Slika 2. Lančana reakcija između vodonika i kiseonika za prvih 5 koraka složenijeg primera.
Figure 2. Chain reaction between hydrogen and oxygen for first 5 steps for complex example.

Tabela 2. Broj radikala kod prvih 5 koraka lančane reakcije reakciju između vodonika i kiseonika
Table 2. Radical number at first 5 steps of chain reaction between hydrogen and oxygen

Korak reakcije, n	Radikali			Zakon niza
	O	OH	H	
0	1	0	0	$x_{n+1} = z_n$
1	0	1	1	$y_{n+1} = x_n + z_n$
2	1	1	1	$z_{n+1} = x_n + y_n$
3	1	2	2	$y_n = z_n$
4	2	3	3	
5	3	5	5	
Broj radikala	x_n	y_n	z_n	

$$x_{n+3} = x_{n+1} + x_n + z_n \tag{35}$$

Koristeći se jednačinom (29) biće z_n eliminisano, tj.:

$$x_{n+3} = x_{n+1} + x_n + x_{n+1} \tag{36}$$

Odavde, nakon sabiranja istih članova, je:

$$x_{n+3} = 2x_{n+1} + x_n \tag{37}$$

ili, konačno:

$$x_{n+3} - 2x_{n+1} - x_n = 0 \tag{38}$$

Jednačina (38) je, kao što je pokazano, linearna diferencna jednačina trećeg reda sa konstantnim koeficijentima i njen opšti oblik, prema (13), biće:

$$a_{n+3} + ka_{n+2} + la_{n+1} + ma_n = 0 \tag{39}$$

Karakteristična algebarska jednačina za (39) je:

$$t^3 + kt^2 + lt + m = 0 \tag{40}$$

Rešenje jednačine (39), za slučaj da su sva tri rešenja jednačine (40) (α, β, γ) različita, je:

$$a_n = C_1\alpha^n + C_2\beta^n + C_3\gamma^n \tag{41}$$

S obzirom na prethodno, karakteristična jednačina za slučaj jednačine (38) biće:

$$t^3 - 2t - 1 = 0 \tag{42}$$

Kubna jednačina (42), može se napisati u obliku:

$$(t + 1)(t^2 - t - 1) = 0 \tag{43}$$

Rešenja jednačine (43) su:

$$t_1 = -1,\ t_2 = \frac{1+\sqrt{5}}{2},\ t_3 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} \tag{44}$$

Opšte rešenje jednačine (38) prema (41) je:

$$x_n = C_1 t_1^n + C_2 t_2^n + C_3 t_3^n \tag{45}$$

odnosno, prema (44):

$$x_n = C_1(-1)^n + C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n + C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n \tag{46}$$

Pri ovome, očigledno je da niz x_n mora zadovoljiti diferencnu jednačinu (38).

Rešenje za z_n dobijamo prema (29), odnosno (46):

$$z_n = x_{n+1} = C_1(-1)^{n+1} + C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} + \\ + C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} \tag{47}$$

Rešenje za y_n dobija se prema (31):

$$y_n = z_{n+1} - x_n \tag{48}$$

Prema (47) sledi da je:

$$z_{n+1} = C_1(-1)^{n+2} + C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+2} + \\ + C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+2} \tag{49}$$

Zamenom (49) i (46) u (48) biće:

$$y_n = C_1(-1)^{n+2} + C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+2} + C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+2} - \\ - C_1(-1)^n - C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n - C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n \tag{50}$$

Sređivanjem jednačine (50), dobija se konačno da je:

$$y_n = C_2\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} + C_3\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} \tag{51}$$

Koristeći početne uslove (28) i rješenja (44), prema (45), (47) i (51), za $n = 0$, dobijamo sistem:

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1 \\ -C_1 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)C_2 + \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)C_3 = 0 \\ \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)C_2 + \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)C_3 = 0 \tag{52}$$

Rešavanjem sistema (52) dobijaju se proizvoljne konstante:

$$C_1 = 0,\ C_2 = \frac{5-\sqrt{5}}{10},\ C_3 = \frac{5+\sqrt{5}}{10} \tag{53}$$

Zamenom konstanti (53) u jednačine (46), (47) i (51), dobijamo konačno relacije za broj radikala O, OH i H u proizvoljnom koraku lančane reakcije, u obliku opšteg analitičkog izraza:

$$x_n = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n \tag{54}$$

$$y_n = z_n = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} \tag{55}$$

Treba zapaziti, iako se to na prvi pogled ne vidi, da su rješenja po relacijama (54) i (55), za svako n, uvek prirodni odnosno celi brojevi.

Alternativni postupak

Do rješenja (54) i (55) može se doći i slijedećim efikasnijim postupkom.

Polazeći od tabele 2, broj radikala u narednom koraku može se napisati u drugom obliku kao:

$$x_{n+1} = z_n \tag{56}$$

$$y_{n+1} = x_n + z_n \tag{57}$$

$$z_{n+1} = x_n + z_n \tag{58}$$

Jednačina (56) ekvivalentna je sa:

$$z_{n+1} = x_{n+2} \tag{59}$$

Zamenom (56) u (58) biće:

$$z_{n+1} = x_n + x_{n+1} \tag{60}$$

Izjednačavanjem jednačina (59) i (60), odnosno eliminisanjem z_{n+1}, biće:

$$x_{n+2} = x_n + x_{n+1} \tag{61}$$

Odavde se konačno dobija diferencna jednačina drugog reda:

$$x_{n+2} - x_{n+1} - x_n = 0 \tag{62}$$

Njena karakteristična jednačina je:

$$t^2 - t - 1 = 0 \tag{63}$$

Rešenja kvadratne jednačine (63) su:

$$t_1 = \frac{1+\sqrt{5}}{2},\ t_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} \tag{64}$$

Očigledno je da je jednačina (63) za jedan stepen nižeg reda od jednačine (42).

Opšte rešenje jednačine (62), kao što je pokazano je:

$$x_n = C_1 t_1^n + C_2 t_2^n \tag{65}$$

Prema (56) biće:

$$z_n = x_{n+1} = C_1 t_1^{n+1} + C_2 t_2^{n+1} \tag{66}$$

Kombinovanjem jednačina (57) i (58) dobija se:

$$y_n = z_n \tag{67}$$

S obzirom na početne uslove ($n = 0$),

$$x_0 = 1,\ y_0 = 0,\ z_0 = 0 \tag{68}$$

i rešenja (64) jednačine (65)–(67) prelaze u sistem:

$$C_1 + C_2 = 1$$
$$C_1\frac{1+\sqrt{5}}{2} + C_2\frac{1-\sqrt{5}}{2} = 0 \tag{69}$$

Rešenje sistema (69) je:

$$C_1 = \frac{5-\sqrt{5}}{10},\ C_2 = \frac{5+\sqrt{5}}{10} \tag{70}$$

Konačno rešenje jednačine (62) prema (65) i (70) je:

$$x_n = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n \tag{71}$$

odnosno prema (56) i (67):

$$y_n = z_n = x_{n+1} = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} \tag{72}$$

što se poklapa sa rešenjem diferencne jednačine trećeg reda (54) i (55).

Za praktičnu primjenu, pri određivanju rešenja (71) i (72), za proizvoljan prirodan broj n, pogodno je koristiti binomni obrazac [10,11]:

$$(a+b)^n = \sum_{k=0}^{k}\binom{n}{k}a^{n-k}b^k \tag{73}$$

Ako za primer uzmemo da računski odredimo broj radikala u petom koraku lančane reakcije, prema (71) i (72) biće, za $n = 5$:

$$x_5 = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^5 + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^5 = 3$$

$$y_5 = z_5 = \frac{5-\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^6 + \frac{5+\sqrt{5}}{10}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^6 = 5$$

što odgovara vrednostima iz tabele 2.

Pri ovome, prema (73), korišćene su relacije:

$$(a+b)^5 = a^5 + 5a^4b + 10a^3b^2 + 10a^2b^3 + 5ab^4 + b^4$$
$$(a+b)^6 = a^6 + 6a^5b + 15a^4b^2 + 20a^3b^3 + 15a^2b^4 + 6ab^5 + b^6$$

Na sličan način, za broj radikala u desetom koraku lančane reakcije ($n = 10$), jeste:

$$x_{10} = 34,\ y_{10} = z_{10} = 55$$

Za veće brojeve n, pogodno je sačiniti jednostavan program za računar. Tako, na primer, broj radikala u dvadesetom koraku lančane reakcije ($n = 20$), prema (71) i (72) i urađenom programu biće:

$$x_{20} = 4181,\ y_{20} = z_{20} = 6765$$

ZAKLJUČAK

Prikazana metoda za određivanje broja radikala u proizvoljnom koraku lančane reakcije, razrađena na osnovu teorije numeričkih redova, u odnosu na standardnu metodu na bazi matričkog računa i linearne algebre, brža je i preglednija, odnosno jednostavnija za praktičnu upotrebu, i predstavlja efikasnu primenu matematike u oblasti hemije.

S obzirom da metoda spada u analitičke, posebno je pogodna za izračunavanje broja slobodnih radikala za slučaj većeg broja koraka. Kada je u pitanju manji broj koraka, broj slobodnih radikala može se odrediti direktno, koristeći šemu lančane reakcije.

Za razliku od standardne, odnosno opšte metode, zbog svođenja sistema diferencnih jednačina na jednu diferencnu, odnosno algebarsku jednačinu, metoda ne zahtjeva neko veće matematičko znanje. Bez obzira što metoda nije univerzalna, može se uspješno primjeniti u mnogim slučajevima teorijske i primjenjene hemije. S obzirom da metoda nema opšti karakter, svaki pojedinačni slučaj se posebno rješava polazeći od lančane reakcije na bazi koje se utvrđuje opšti zakon u obliku numeričkog niza. Dobijeni sistem jednačina se skoro uvek može svesti na jednu diferencnu jednačinu koja se, kao što je pokazano, relativno lako rešava. Konstante u jednačini dobijaju se korišćenjem početnih uslova.

Prikazani primeri važe za slučaj kada su koreni karakteristične jednačine različiti. Za slučaj da su neki od korena iste jednačine dvostruki ili trostruki, opšte rješenje je takođe moguće dobiti koristeći metode razrađene za ovaj slučaj u teoriji numeričkih nizova.

Pri rešavanju opisanih problema, kao što je pokazano, treba težiti svođenju diferencne jednačine na najniži red, s obzirom na to da je tada postupak najefikasniji u pogledu brzine rješavanja i kontrole eventualne greške.

S obzirom na to da je stepen diferencne, odnosno karakteristične jednačine u opštem slučaju jednak broju simultanih jednačina, metoda je najefikasnija kada je broj simultanih reakcija manji od četiri. Za veći broj reakcija treba primjeniti neku od metoda numeričke matematike, odnosno koristiti program za računar. Ovo bi ujedno bio kritički osvrt na predloženu metodu.

LITERATURA

[1] R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chemistry, New York University, Boston, 1978.

[2] C. Walling, Free Radicals in Solution, Wiley, New York,1977.

[3] E.S. Huyser, Free Radical Chain Reactions, Wiley, New York, 1970.

[4] M.LJ. Mihailović, Osnovi teorijske i organske hemije i stereohemije, Beograd, 1975.
[5] K. Humski, Reakcijski mehanizmi u organskoj hemiji, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
[6] T.J. Fletcher, Linear Algebra; through its applications, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.
[7] C.A. Coulson, Mathematics in Modern Chemistry, Chemystry in Britain **10** (1974) 16.
[8] R.E.S. Martin, Essential mathematics for Chemists, Longman, London, 1976.
[9] D.S. Mitrinović, Predavanja o redovima, Građevinska knjiga, Beograd, 1984.
[10] В.П. Спиридонов: Математическая обработка физико-химических даных, Издательство Московского Университета, Москва, 1980.
[11] C.B. Allendoerfer, Principles of mathematics, London, 1973.
[12] D. Herceg, Numeričke metode linearne algebre, Građevinska knjiga ,Beograd, 1985
[13] P.A. Louis, Modern Mathematics for the Engineer, London, 1976.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE NUMBER OF RADICALS IN THE INITIAL CHAIN REACTIONS BY MATHEMATICAL METHODS

Branko B. Pejović, Milovan B. Jotanović, Vladan M. Mićić, Milorad V. Tomić, Goran S. Tadić

Faculty of Technology, Zvornik, Republic of Srpska, BiH

(Professional paper)

Starting from the fact that the real mechanism in a chemical equation takes places through a certain number of radicals which participate in simultaneous reactions and initiate chain reactions according to a particular pattern, the aim of this study is to determine their number in the first couple of steps of the reaction. Based on this, the numbers of radicals were determined in the general case, in the form of linear difference equations, which, by certain mathematical transformations, were reduced to one equation that satisfies a particular numeric series, entirely defined if its first members are known. The equation obtained was solved by a common method developed in the theory of numeric series, in which its solutions represent the number of radicals in an arbitrary step of the reaction observed, in the analytical form. In the final part of the study, the method was tested and verified using two characteristic examples from general chemistry. The study also gives a suggestion of a more efficient procedure by reducing the difference equation to a lower order.

Ključne reči: Stvarni mehanizam hemijske reakcije • Lančana reakcija • Broj radikala • Numerički nizovi • Diferencijalne jednačine • Primenjena matematika
Key words: Real mechanism of chemical reaction • Chain reaction • Number of radicals • Numeric series • Differential equations • Applied mathematics