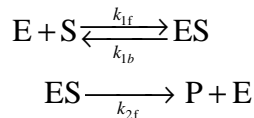


Grafisch modelleren van reactiekinetiek

In het vorige signaalnummer, mei 2008, is de evenwichtsreactie $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ als voorbeeld gebruikt bij een grafisch model in Coach 6. Het was vooral een illustratie van het nieuwe grafische proces element in Coach 6, met de Erlenmeyer als icoon. Met dit nieuwe element zou het grafisch modelleren van reactiekinetiek veel eenvoudiger zijn dan voorheen, met name in de betekenis van een heldere weergave van het onderliggende reactiemechanisme. In dit artikel onderbouwen we deze laatste bewering aan de hand van twee kinetische beschouwingen: (1) elementaire enzymkinetiek en (2) het Oregonator model voor een chemische oscillator.

1. Elementaire enzymkinetiek

Elementaire enzymkinetiek wordt meestal gepresenteerd als een reactie die een stof S omzet tot P onder invloed van enzym E volgens het volgende reactiemechanisme

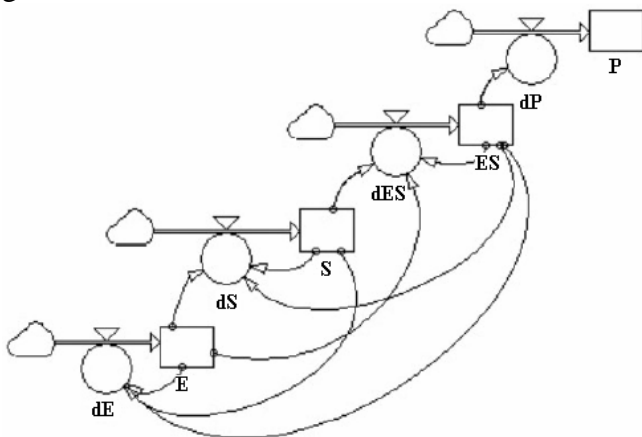


en met als bijpassend stelsel differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{d[S]}{dt} = -r_{1f} + r_{1r}, \quad \frac{d[E]}{dt} = -r_{1f} + r_{1r} + r_{2f},$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = r_{1f} - r_{1r} - r_{2f}, \quad \frac{d[P]}{dt} = r_{2f},$$

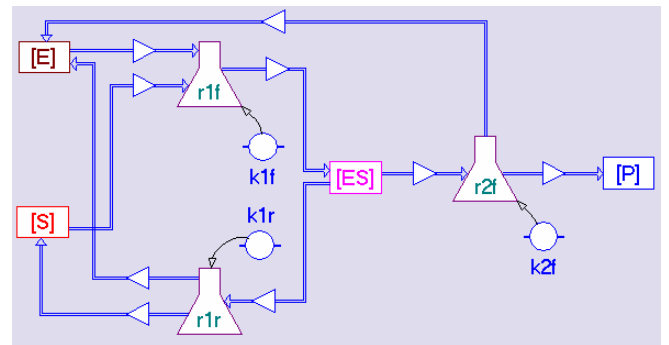
met $r_{1f} = k_{1f} [E][S]$, $r_{1r} = k_{1r} [ES]$, $r_{2f} = k_{2f} [ES]$. In een traditioneel grafisch systeemmodellerend tool zoals bijvoorbeeld Powersim Lite ziet het grafische model bij dit stelsel differentiaalvergelijkingen er als een bord spaghetti uit. In bijgaande figuur [1] is weinig van het onderliggende reactiemechanisme meer herkenbaar.



Powersim model van enzymkinetiek.

Hoe anders is dit in Coach 6 wanneer het Erlenmeyer symbool ingezet wordt. Je kunt nu bijvoor-

beeld in het plaatje gemakkelijk aflezen dat het enzym E en het substraat S in een voorwaartse reactie samen het complex ES opleveren



Grafisch model in Coach 6 met Erlenmeyer icoon.

2. Het Oregonator model

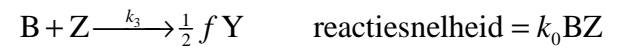
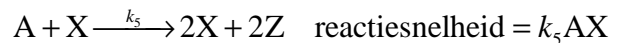
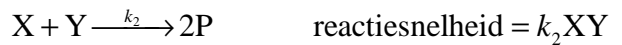
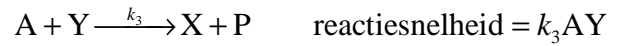
De Belousov-Zhabotinski reactie is een van de bekendste chemische reactie die als chemische oscillator te boek staat, d.w.z. een mengsel van chemische stoffen dat herhaald van kleur wisselt omdat het reactiesysteem herhaald in een bepaalde toestand terecht komt. Er bestaan voor deze reactie verschillende recepten [2]. Het recept van Tyson [3] bestaat uit de volgende ingrediënten:

hoeveelheid	ingredient	concentratie
150 ml	zwavelzuur (H_2SO_4)	1 M
0.175 g	ceriumammoniumnitraat ($Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$)	0.002 M
4.292 g	malonzuur ($CH_2(COOH)_2$)	0.275 M
1.415 g	natriumbromaat ($NaBrO_3$)	0.0625 M

Wanneer je malonzuur en ceriumammoniumnitraat oplost in zwavelzuur en goed roert is de oplossing in het begin geel van kleur en na een paar minuten helder. Na toevoeging van natriumbromaat zal de oplossing afwisselend geelkleurig en helder zijn, met een periodiciteit

van pakweg 1 minuut. Een meer dramatische kleurverandering tussen rood en blauw krijg je door een paar ml ferroïne toe te voegen aan het mengsel.

De verklaring voor het periodieke gedrag en de reactiekinetiek is niet gemakkelijk. Field, Körös, en Noyes [4] zijn in staat geweest de periodieke fluctuaties in de concentraties van het bromide ion (Br^-) en de Cerium ionen (Ce^{3+} , Ce^{4+}) te meten en hiervoor een bijpassend reactiemechanisme te bedenken dat in vereenvoudigde vorm in drie processen opgedeeld kon worden [5]. Field en Noyes [6] hebben vervolgens autokatalyse- en feedback-mechanismen gebruikt om met het zogenaamde Oregonator model op de proppen te komen. Met de volgende afkortingen $[\text{HBrO}_2] = X$, $[\text{Br}^-] = Y$, $[\text{Ce}^{4+}] = Z$, $[\text{BrO}_3^-] = A$, $[\text{organische stoffen}] = B$, $[\text{HOBr}] = P$, is het Oregonator model gelijk aan



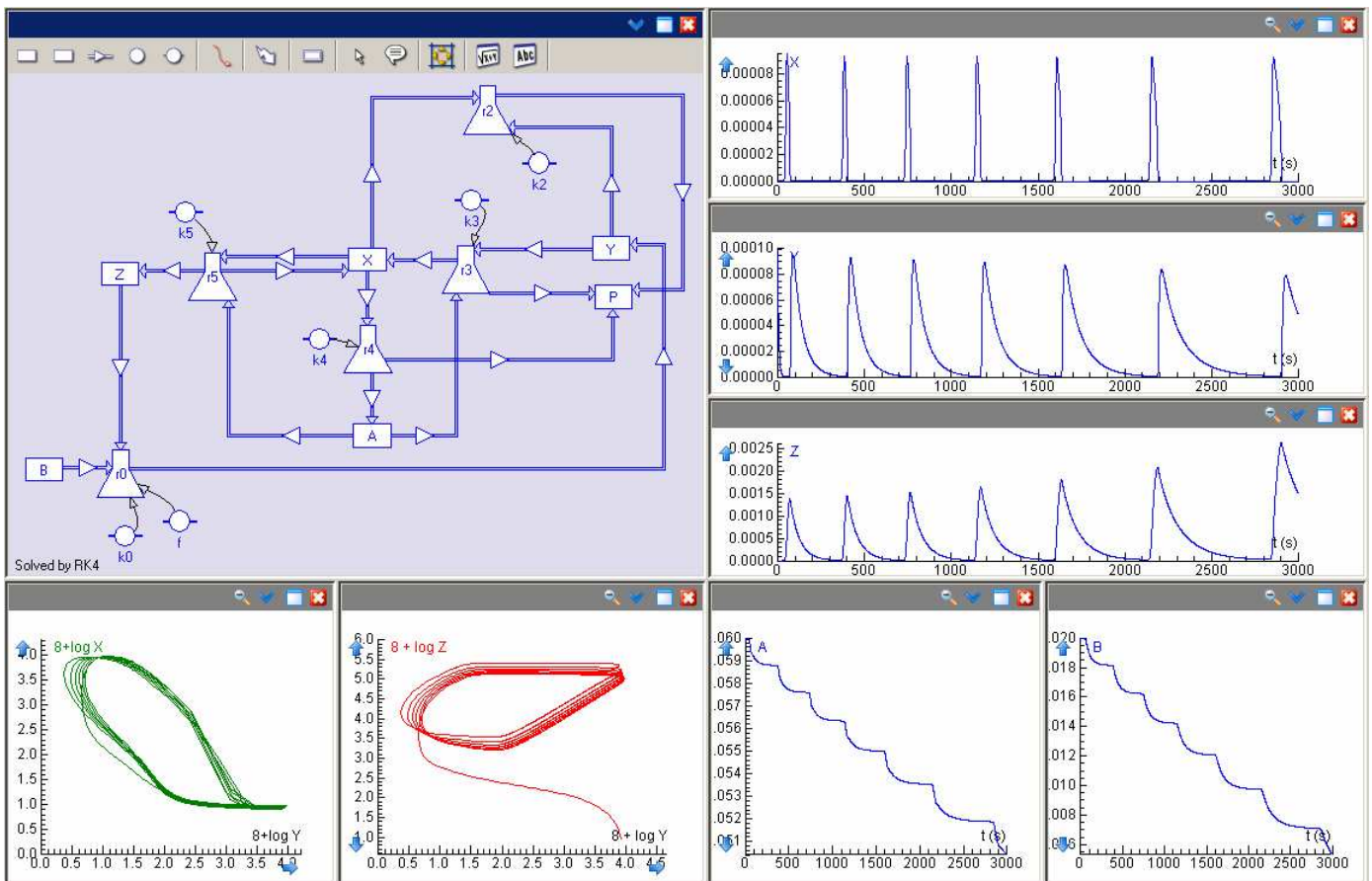
Het model wordt nog eenvoudiger onder de veronderstelling dat de concentraties van BrO_3^- , H^+ en de totale concentratie van de organische stoffen constant zijn. Dan is het stelsel differentiaalvergelijkingen dat de reactiekinetiek beschrijft gelijk aan

$$\frac{dX}{dt} = k_3AY - k_2XY + k_5AX - 2k_4X^2$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0BZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_5AX - k_0BZ.$$

Onderstaande figuur is een schermafdruk van een simulatie van een grafisch model van Oregonator model in Coach 6 met parameterwaarden uit [6].



Een grafisch model en simulatie van het Oregonator model in Coach 6. De concentratie-tijd grafieken voor X, Y, Z geven het periodieke gedrag goed weer. Linksonder zijn limietcycli zichtbaar gemaakt.

- [1] Lee, W.-P. & Yang, K.-C. (2008) *Geno. Prot. Bioinfo.* 6(2), 111-120.
- [2] Jahnke, W. & Winfree, A.T. (1991) *J. Chem. Educ.* 68(4), 320-324.
- [3] Tyson, J.J. (1976) in *Lecture notes in biomathematics, Vol. 10.* Springer-Verlag, New York.
- [4] Field, R.J., Körös, E. & Noyes, R.M. (1972) *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8649-8664.
- [5] Gray, P., and Scott, S.K. (1994) *Chemical Oscillations and Instabilities. Nonlinear Chemical Kinetics.* Clarendon Press: London.
- [6] Field, R.J. & Noyes, R.M. (1974) *J. Chem. Phys.* 60, 1877-1884.

André Heck, AMSTEL Instituut, A.J.P.Heck@uva.nl

Een uitgebreid artikel over grafisch modelleren van reactiekinetiek is:

André Heck, Modeling Chemical Kinetics Graphically

<http://www.science.uva.nl/~heck/Research/art/ChemicalKinetics.pdf>