

Önálló projekt és szakmai gyakorlat II.

Kémiai reakciókinetikai egyenletek közelítése

Hojsza Kristóf

Témavezetők

Keszei Ernő

Valkó Éva

Eötvös Loránd Tudományegyetem

2020. december 17.

A Bodenstein-Lind mechanizmus vizsgálata



$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} &= -k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}] \\
 \frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= -k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \\
 \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - 2k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}] \\
 \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \\
 \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}]
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

- Változók felosztása kvázistacionárius és nem kvázistacionárius változókra

$$\underline{\mathbf{x}}^{(f)} = ([\text{Br}], [\text{H}]) \quad \text{és} \quad \underline{\mathbf{x}}^{(s)} = ([\text{Br}_2], [\text{H}_2], [\text{HBr}]) \quad (2)$$

a lokális hibát leíró képlet alapján

$$\Delta X_i = \frac{1}{f_{ij}} \cdot \frac{dX_j}{dt}. \quad (3)$$

- Az ötismeretlenese differenciálegyenlet-rendszer illetve a kvázistacionárius közelítéssel kapott differenciálegyenlet-rendszer megoldása
- Reziduális (globális) hibafüggvények mind az öt változóra

A kvázistacionárius közelítésből

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}. \quad (5)$$

Legyen

$$K_1 = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{és} \quad K_2 = \frac{k_4}{k_3}, \quad (6)$$

és helyettesítsük be a 4 és az 5 kifejezéseket 1 differenciálegyenlet-rendszer első, második és ötödik egyenletébe.

A kapott háromismeretlenes differenciálegyenlet-rendszer

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2 \cdot K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}, \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \quad (9)$$

$\underline{\mathbf{x}}_0 = (0,030120482; 0,030120482; 0)$ kezdeti feltétellel.

A folyamat vázlatosan

Vizsgálódás `MATLAB` programban és `COPASI` programban.

Adott a

$$t = (0, 900, 1920, 3300, 4800, 7200, 10800, 16200, 24000, 34200)$$

mérési időpontokat (másodperc) tartalmazó idővektor.

1. lépés: együtthatók becslése legkisebb négyzetek módszere alapján (lsqcurvefit)
2. lépés: a becsült együtthatókkal az egyenletrendszer megoldása a $[0; 35000]$ intervallumon $h = 20$ lépésközzel (3 becslés 3 egyenletrendszer)
3. lépés: statisztikák elkészítése

A paraméterek kezdeti értékei:

$$k_1 = 1 \cdot 10^{-4}, \quad k_2 = 235, \quad k_3 = 2,57 \cdot 10^{10}, \quad k_4 = 2,36 \cdot 10^9, \quad k_5 = 1,84 \cdot 10^5$$

illetve az ezekből kapott

$$K_1 = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{és} \quad K_2 = \frac{k_4}{k_3},$$

1. becslés: $K_1^{(QSSA)}$ és $K_2^{(QSSA)}$ együtthatók

$$K_1^{(QSSA)} = 1,3512 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2^{(QSSA)} = 8,7695 \cdot 10^{-2}$$

2. becslés: $k_1^{(orig)}$, $k_2^{(orig)}$, $k_3^{(orig)}$, $k_4^{(orig)}$, $k_5^{(orig)}$ együtthatók

$$k_1^{(orig)} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$k_2^{(orig)} = 92,7224$$

$$k_3^{(orig)} = 2.5699 \cdot 10^{10}$$

$$k_4^{(orig)} = 2,3600 \cdot 10^9$$

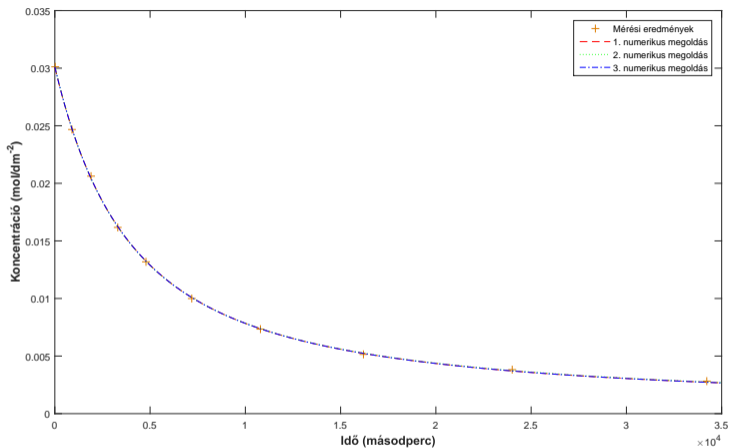
$$k_5^{(orig)} = 1,8766 \cdot 10^5$$

3. becslés:

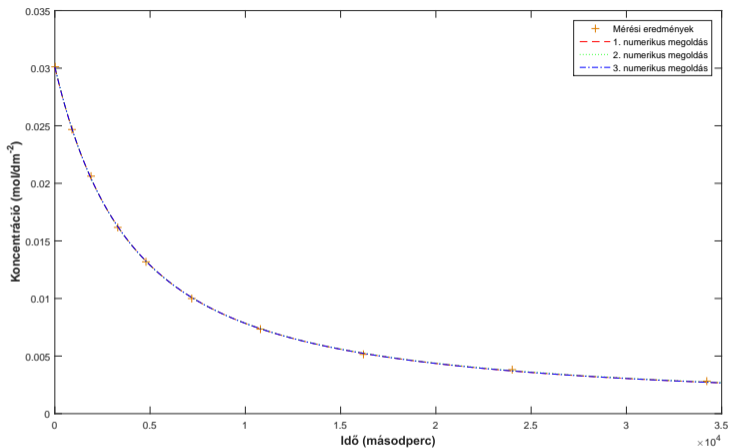
$$K_1 = k_2^{(orig)} \left(\frac{k_1^{(orig)}}{k_5^{(orig)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{és} \quad K_2 = \frac{k_4^{(orig)}}{k_3^{(orig)'}}$$

$$K_1^{(QSSA-orig)} = 1,3505 \cdot 10^{-3}$$

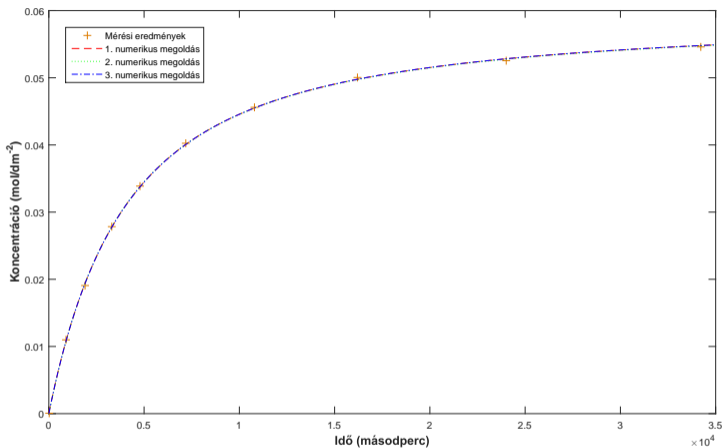
$$K_2^{(QSSA-orig)} = 8,7301 \cdot 10^{-2}$$



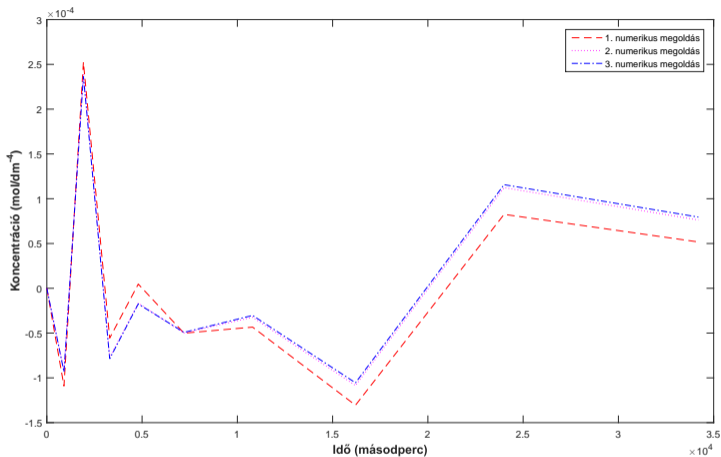
ábra: A hidrogénmolekula koncentrációja.



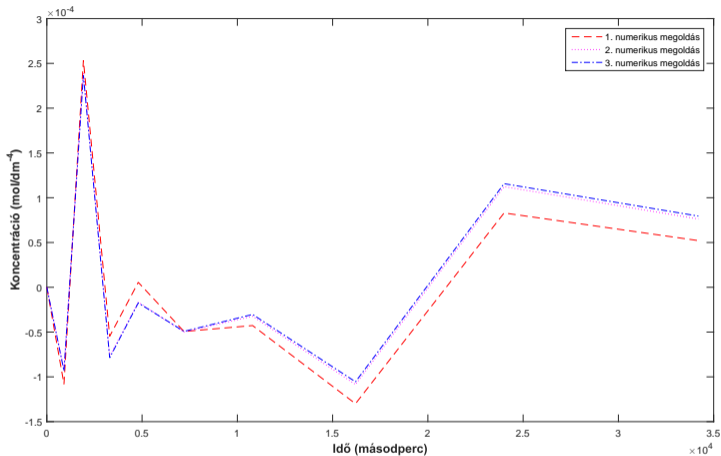
ábra: A brómmolekula koncentrációja.



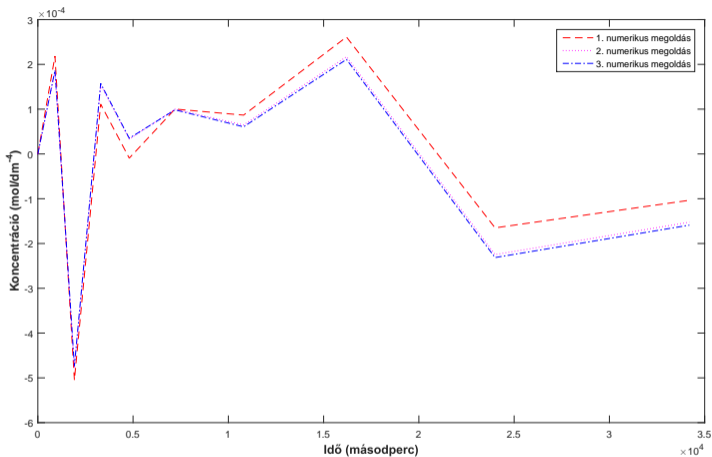
ábra: A hidrogén-bromid koncentrációja.



ábra: A hidrogénmolekula koncentrációjának reziduális hibája.



ábra: A brómmolekula koncentrációjának reziduális hibája.



ábra: A hidrogén-bromid koncentrációjának reziduális hibája.

Anyagfajta	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
H ₂	3,312	3,312	6,623
Br ₂	3,248	3,248	6,496
HBr	3,247	3,247	6,495

táblázat: A hidrogénmolekula, brómmolekula és hidrogén-bromid koncentrációinak standard deviációi $\times 10^{-4}$ mol/dm³.

Az együttthatók korrelációs mátrixa (COPASI):

$$\begin{pmatrix} 1 & -0,9999 & 0,9947 & 0,9947 & -0,9996 \\ -0,9999 & 1 & -0,9952 & -0,9953 & 0,9999 \\ 0,9947 & -0,9952 & 1 & 0,9999 & -0,9955 \\ 0,9947 & -0,9953 & 0,9999 & 1 & -0,9956 \\ -0,9996 & 0,9999 & -0,9955 & -0,9956 & 1 \end{pmatrix}$$

Az együttthatók Fisher-féle információs mátrixa (COPASI):

$$\begin{pmatrix} 7,6858 \cdot 10^6 & 0,5530 & 6,0040 \cdot 10^{-10} & -6,6077 \cdot 10^{-09} & -3,2294 \cdot 10^{-4} \\ 5,5301 \cdot 10 & 3,9783 \cdot 10^{-8} & 4,3365 \cdot 10^{-17} & -4,7727 \cdot 10^{-16} & -2,3239 \cdot 10^{-11} \\ 6,0040 \cdot 10^{-10} & 4,3365 \cdot 10^{-17} & 7,2106 \cdot 10^{-26} & -7,9434 \cdot 10^{-25} & -2,5440 \cdot 10^{-20} \\ -6,6077 \cdot 10^{-9} & -4,7737 \cdot 10^{-16} & -7,9434 \cdot 10^{-25} & 8,7519 \cdot 10^{-24} & 2,8000 \cdot 10^{-19} \\ -3,2294 \cdot 10^{-4} & -2,3240 \cdot 10^{-11} & -2,5440 \cdot 10^{-20} & 2,8000 \cdot 10^{-19} & 1,3573 \cdot 10^{-14} \end{pmatrix}$$

Tervek az utolsó félévre

- Együtthatók közötti kapcsolat mélyebb vizsgálata főkomponens analízissel: szükséges-e illetve érdemes-e öt együtthatót használni?
- Richardson-extrapoláció
- Újabb becslések a paraméterekre
- További kiértékelések

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!