

# Beszámoló

## Önálló projekt és szakmai gyakorlat II. Kémiai reakciókinetikai egyenletek közelítése

Készítette:

Hojsza Kristóf  
Alkalmazott matematikus MSc

Témavezetők:

Dr. Keszei Ernő  
Fizikai Kémiai Intézet

Valkó Éva  
Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Budapest, 2020

## 1. Bevezetés

A projektem fő témája a Bodenstein-Lind mechanizmus vizsgálata [1], [2], amit az alábbi ötismeretlenes differenciálegyenlet-rendszer ír le

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} &= -k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}] \\ \frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= -k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \\ \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - 2k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}] \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \\ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \end{aligned} \right\}, \quad (1.0.1)$$

ahol  $[\text{Br}_2](t)$ ,  $[\text{H}_2](t)$ ,  $[\text{Br}](t)$ ,  $[\text{H}](t)$ ,  $[\text{HBr}](t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$  függvények<sup>1</sup> rendre brómmolekula, hidrogénmolekula, brómatom, hidrogénatom illetve hidrogén-bromid koncentrációját adják meg a  $t$  időpillanatban. Az  $[\text{M}]$  szimbólum bármelyik molekula koncentrációját jelentheti, amely a láncindító reakcióban a  $\text{Br}_2$  molekulával ütközve átadja annak a disszociációhoz szükséges energiát, a lánczáró reakcióban pedig felveszi a rekombinációval keletkező  $\text{Br}_2$  molekulában felszabaduló reakcióhőt, így megakadályozza annak újrabomlását.

Az önálló projekt és szakmai gyakorlat második félévében az egyik fő feladatomban az 1.0.1 differenciálegyenlet-rendszer  $k_1, k_2, k_3, k_4$  és  $k_5$  sebességi együtthatóinak a becslése volt. A becsléseket MATLAB program, valamint COPASI program segítségével végeztem. (A COPASI program egy biokémiai rendszerek szimulációjára, elemzésére kifejlesztett szoftver). Vizsgálatom részét képezte továbbá az eddigi numerikus módszerek és a becsült együtthatókkal ellátott differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásainak kiértékelése és elemzése. A könnyebb áttekinthetőség érdekében először az előző félévben bemutatott főbb lépéseket és alapfogalmakat foglalom össze, amelyek elengedhetetlenek a további eredményeim bemutatásához.

## 2. A kvázistacionárius közelítés alkalmazása és új együtthatók bevezetése

Alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést az 1.0.1 rendszerre (bővebben lásd előző félév [3], [4]). Az egyszerűsítés lényege a következő; osszuk két részre a differenciálegyenlet-rendszerünk változóit. Az egyik csoportba kerüljenek a kvázistacionárius változók (más néven gyors változók), a másikba pedig a nem kvázistacionárius változók (vagyis a lassú változók)<sup>2</sup>

$$\underline{\mathbf{X}}^{(f)} = ([\text{Br}], [\text{H}]) \quad \text{és} \quad \underline{\mathbf{X}}^{(s)} = ([\text{Br}_2], [\text{H}_2], [\text{HBr}]). \quad (2.0.1)$$

A változók csoportosításának háttérében a múlt félévben bemutatott

$$\Delta X_i = \frac{1}{f_{ii}} \cdot \frac{dX_i}{dt} \quad (2.0.2)$$

lokális hiba leírására szolgáló képlet<sup>3</sup> áll. Külön-külön minden változóra, valamint minden változó kombinációra kiszámolva a lokális hibát a szakirodalommal egybehangzóan azt tapasztaltam, hogy a brómatom és a hidrogénatom koncentrációját érdemes kvázistacionárius változónak megválasztani. A jelenség kémiai háttérében az áll, hogy a  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HBr}$  komponensek a reakció során mindig jóval nagyobb mennyiségben vannak jelen, mint a kis mennyiségben keletkező és igen gyorsan elreagáló  $\text{Br}$  és  $\text{H}$  atomok.

A kvázistacionárius közelítés alapja, hogy feltételezhetjük, hogy a gyors változók változását leíró differenciálegyenleteket nullával tesszük egyenlővé, a lassú változókra pedig az eredeti differenciálegyenlet-rendszerben meghatározott összefüggések érvényesek. Ennek értelmében az 1.0.1 differenciálegyenlet-rendszer harmadik és negyedik egyenletét nullával tehetjük egyenlővé. A két egyenletből ki tudjuk fejezni a brómatom és hidrogénatom koncentrációját

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.0.3)$$

<sup>1</sup>A helykihasználtság és az egyszerűség kedvéért inntől illetve az 1.0.1 differenciálegyenlet-rendszerben nem jelöltem az időtől való függést, ezt inntől mindig feltételezzük.

<sup>2</sup>Az  $f$  a gyors, az  $s$  a lassú változókra utal.

<sup>3</sup>A nevezőben szereplő  $f_{ii}$  a Jacobi-mátrix megfelelő eleme, míg a jobb oldali tényező az 1.0.1 rendszer adott egyenlete.

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (2.0.4)$$

A bróm- és hidrogénatomok most kiszámított kvázistacionárius koncentrációját helyettesítsük be a differenciálegyenlet-rendszer ötödik egyenletébe, amely a hidrogénbromid képződését írja le, és vezessük be az alábbi jelöléseket

$$K_1 = k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{és} \quad K_2 = \frac{k_4}{k_3} \quad (2.0.5)$$

Az alábbi összefüggést kapjuk

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2 \cdot k_2 k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} = \frac{2 \cdot k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} = \frac{2 \cdot K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (2.0.6)$$

Ezután helyettesítsük be a 2.0.3 és a 2.0.4 összefüggéseket az 1.0.1 differenciálegyenlet-rendszer első és harmadik egyenletébe

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} &= -k_2 [\text{Br}_2] - k_3 \frac{k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} [\text{Br}_2] + k_5 \cdot \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] = \\ &= -k_1 [\text{Br}_2] + k_1 [\text{Br}_2] - \frac{k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} = -\frac{K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}, \end{aligned} \quad (2.0.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= -k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] + k_4 \frac{k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} [\text{HBr}] = \\ &= -k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] + \frac{k_2 [\text{H}_2] \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3 [\text{Br}_2]}{k_4 [\text{HBr}]} + 1} = -\frac{K_1 [\text{H}_2] ([\text{Br}_2])^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \end{aligned} \quad (2.0.8)$$

### 3. Kiértékelés

Az 1.0.1 rendszert [0; 35000] másodperc időintervallumon oldottam meg  $h = 20$  másodperc lépésközzel. Az 1-3 táblázatokban feltüntetett időpontokban Bodenstein és Lind mérési eredményeit [5] vetem össze a differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásaival. Az első numerikus megoldás az ötváltozós ötismeretlenes differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldása becslült  $k_1, k_2, k_3, k_4$  és  $k_5$  sebességi együtthatókkal. A második numerikus megoldás a háromismeretlenes differenciálegyenlet-rendszer (kvázistacionárius közelítéses) numerikus megoldása becslült  $K_1$  és  $K_2$  sebességi együtthatókkal. A harmadik numerikus megoldás a háromváltozós differenciálegyenlet-rendszer  $K_1$  és  $K_2$  együtthatóiba behelyettesített (lásd 2.0.5)  $k_1, k_2, k_3, k_4$  és  $k_5$  sebességi együtthatók alapján becslült  $K_1$  és  $K_2$  együtthatókkal vett háromváltozós egyenlet-rendszer numerikus megoldása.

Az 1-3 ábrákon a három anyagfajta; hidrogénmolekula, brómmolekula és hidrogén-bromid koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ ) szerepel. A  $t$  másodperc egységben értendő.

$t$	Mérési adatok	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	3,0120	3,0120	3,0120	3,0120
900	2,4641	2,4749	2,4732	2,4734
1920	2,0598	2,0344	2,0359	2,0361
3300	1,6173	1,6230	1,6253	1,6254
4800	1,3199	1,3193	1,3216	1,3217
7200	1,0022	1,0071	1,0072	1,0071
10800	0,7336	0,7379	0,7368	0,7366
16200	0,5127	0,5257	0,5246	0,5233
24000	0,3824	0,3741	0,3712	0,3709
34200	0,2802	0,2750	0,2726	0,2723

1. táblázat. A hidrogénmolekula koncentrációja  $\times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

$t$	Mérési adatok	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	3,0120	3,0120	3,0120	3,0120
900	2,4641	2,4750	2,4732	2,4734
1920	2,0598	2,0346	2,0359	2,0361
3300	1,6176	1,6232	1,6253	1,6254
4800	1,3199	1,3195	1,3216	1,3217
7200	1,0022	1,0072	1,0072	1,0072
10800	0,7336	0,7379	0,7368	0,7366
16200	0,5127	0,5258	0,5236	0,5233
24000	0,3824	0,3742	0,3712	0,3709
34200	0,2802	0,2751	0,2736	0,2723

2. táblázat. A brómmolekula koncentrációja  $\times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

$t$	Mérési adatok	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	0	0	0	0
900	1,0959	1,0741	1,0777	1,0773
1920	1,9045	1,9550	1,9523	1,9519
3300	2,7889	2,7778	2,7736	2,7732
4800	3,3842	3,3851	3,3809	3,3807
7200	4,0196	4,0096	4,0097	4,0098
10800	4,5569	4,5482	4,5504	4,5508
16200	4,9987	4,9726	4,9770	4,9776
24000	5,2593	5,2758	5,2817	5,2824
34200	5,4636	5,4740	5,4789	5,4795

3. táblázat. A hidrogén-bromid koncentrációja  $\times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

A 4-6 táblázatokban a három anyagfajta koncentrációjának a reziduális hibája látható a mérési időpillanatokban, végezetül az utolsó táblázatban az anyagfajták koncentrációinak ( $\text{mol/dm}^3$ ) szórásai.

$t$	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	0	0	0
900	-1,080	-0,914	-0,934
1920	2,535	2,392	2,368
3300	-0,546	-0,768	-0,787
4800	0,055	-0,167	-0,175
7200	-0,494	-0,499	-0,492
10800	-0,427	-0,323	-0,303
16200	-1,300	-1,085	-1,055
24000	0,830	1,124	1,157
34200	0,521	0,762	0,795

4. táblázat. A hidrogénmolekula koncentrációjának reziduális hibája a különböző numerikus módszerek esetén  $\times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

$t$	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	0	0	0
900	-1,092	-0,914	-0,934
1920	2,524	2,392	2,368
3300	-0,556	-0,768	-0,787
4800	0,047	-0,167	-0,175
7200	-0,501	-0,499	-0,492
10800	-0,434	-0,324	-0,303
16200	-1,305	-1,085	-1,055
24000	0,825	1,124	1,157
34200	0,517	0,762	0,795

5. táblázat. A brómmolekula koncentrációjának reziduális hibája a különböző numerikus módszerek esetén  $\times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

$t$	1. numerikus megoldás	2. numerikus megoldás	3. numerikus megoldás
0	0	0	0
900	2,183	1,828	1,868
1920	-5,049	-4,784	-4,735
3300	1,112	1,537	1,573
4800	-0,094	0,333	0,350
7200	1,002	0,998	0,985
10800	0,867	0,647	0,606
16200	2,610	2,171	2,110
24000	-1,651	-2,247	-2,313
34200	-1,035	-1,525	-1,590

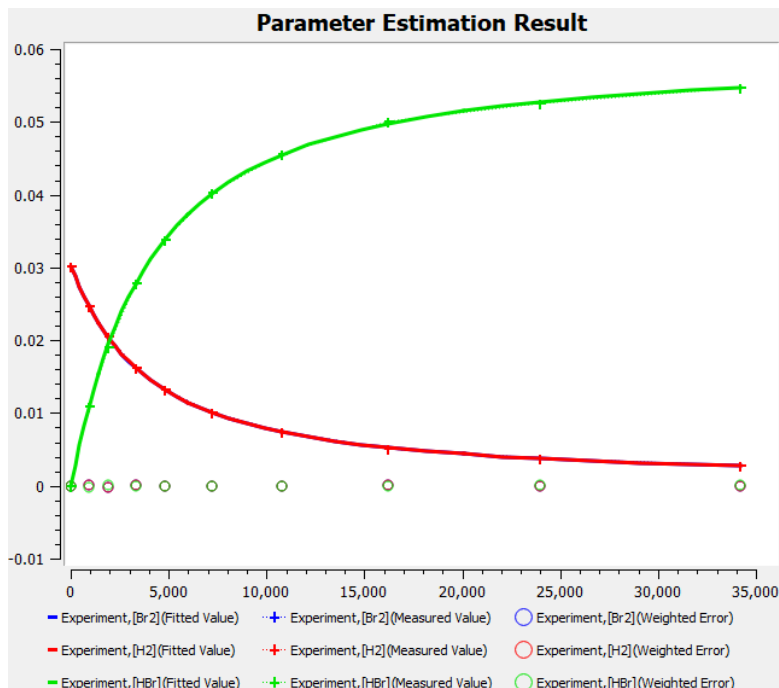
6. táblázat. A hidrogén-bromid koncentrációjának reziduális hibája a különböző numerikus módszerek esetén  $\times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

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

7. táblázat. A hidrogénmolekula, brómmolekula és hidrogén-bromid koncentrációinak standard deviációi  $\times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

## 4. Kitekintés

A következő félévben tovább folytatódik az eddigi eredmények kiértékelése, amikor az együtthatók közötti összefüggéseket is mélyebben vizsgálom majd.



1. ábra. Paraméterbecslés és a megoldás COPASI-ban.

1	-0.999915	0.994723	0.994747	-0.999642
-0.999915	1	-0.995211	-0.995254	0.999906
0.994723	-0.995211	1	0.999997	-0.995539
0.994747	-0.995254	0.999997	1	-0.995603
-0.999642	0.999906	-0.995539	-0.995603	1

2. ábra. Az együtthatók korrelációs mátrixa (COPASI).

7.6858e+06	0.553014	6.00402e-10	-6.60769e-09	-0.000322941
0.553014	3.97932e-08	4.33651e-17	-4.77265e-16	-2.32394e-11
6.00402e-10	4.33651e-17	7.21066e-26	-7.94341e-25	-2.544e-20
-6.60769e-09	-4.77265e-16	-7.94341e-25	8.75185e-24	2.80001e-19
-0.000322941	-2.32394e-11	-2.544e-20	2.80001e-19	1.3573e-14

3. ábra. Az együtthatók Fisher-féle információs mátrixa (COPASI).

A 2 és 3 ábrákon az együtthatók korrelációs mátrixa és Fisher-féle információs mátrixa látható. Az együtthatók közötti összefüggést főkomponens analízissel is vizsgálni fogjuk. Végezetül az egyik legfontosabb vizsgálatunk az lesz, hogy egyáltalán szükséges-e, illetve érdemes-e mind az öt együtthatót használnunk, nem elég-e csak két együttható ( $K_1$  és  $K_2$ ). A korrelációs együtthatók 1-hez (mínusz egyhez) nagyon közeli értékei mindenképpen azt jelzik, hogy a modell túlparaméterezett.

Az 1.0.1 differenciálegyenlet-rendszernek nincs analitikus megoldása, így „tökéletes” viszonyítási alap híján vagyunk. Továbbá a rendszer merev, így a numerikus megoldások előállításánál is jobban kötve van a kezünk. Az utolsó félévben ezért egy újfajta módszert is alkalmazni fogok a numerikus megoldás előállítására, a Richardson-extrapolációt. Ez egy sorozatgyorsító eljárás, amely felgyorsítja a numerikus módszer konvergenciáját, ami révén pontosabb közelítést kaphatunk.

## Irodalomjegyzék

- [1] Keszei Ernő – A reakciókinetika alapjai, Budapest (2015)  
<http://keszei.chem.elte.hu/fizkem2/ReakcioKinetikaTankonyv.pdf>
- [2] Max Bodenstein, S. C. Lind – Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen, (1907.10.01.)
- [3] Turányi Tamás – Kémiai folyamatok kinetikájának leírása részletes reakciómechanizmusok alapján, MTA doktori értekezés, Budapest (2003)  
[garfield.chem.elte.hu/Turanyi/TTMTAD.PDF](http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/TTMTAD.PDF)
- [4] Turányi Tamás – Reakciómechanizmusok vizsgálata, Akadémiai Kiadó, Budapest (2010)
- [5] Noten aus M. Bodenstein und S. C. Lind, Z. physik Chem., 67, 168 (1907)
- [6] M.J. Pilling - P.W. Seakins: Reakciókinetika (Fordította: Keszei Ernő és Turányi Tamás) Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1997