

MODERN FIZIKAI KÉMIA

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025

Dr. Bányai István, DSc, tv. egyetemi tanár
[DE TTK KI Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék](#)
banyai.istvan@science.unideb.hu

Dr. Gáspár Vilmos, DSc, tv. egyetemi tanár
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
gaspar.vilmos@science.unideb.hu

Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, PhD, egyetemi tanársegéd
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
Jelenleg: [TEVA Gyógyszergyár Zrt., Debrecen](#)
csajboke@hotmail.com

Dr. Kiss Éva, DSc, egyetemi tanár
[ELTE Kémiai Intézet](#)
kisseva@chem.elte.hu

Dr. Nagy Noémi, DSc, egyetemi docens
[DE TTK KI Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék](#)
nagy.noemi@science.unideb.hu

Dr. Póta György, CSc, egyetemi docens
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
pota.gyorgy@science.unideb.hu

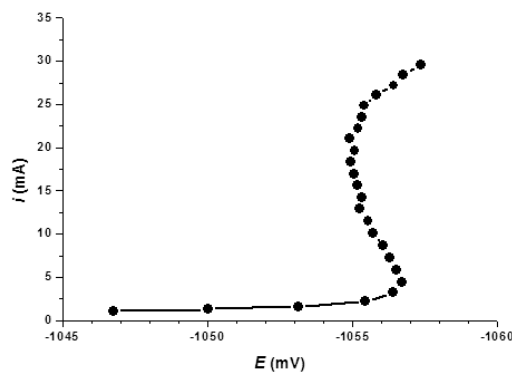
Dr. Purgel Mihály, PhD, tud. segédmunkatárs
[MTA - DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport](#)
purgel.mihaly@science.unideb.hu

Dr. Turányi Tamás, DSc, egyetemi tanár
[ELTE Kémiai Intézet](#)
turanyi@chem.elte.hu

Dr. Viskolcz Béla, CSc, tv. főiskolai tanár
[SZTE JGYPK ATI Kémiai Informatika Tanszék](#)
viskolcz@gmail.com

Tartalom

2. Reakciókinetika	44
2.1. Bevezetés.....	44
2.2. Reakciókinetikai alapok	45
2.2.1. Reakciósebesség, sebességi egyenlet	45
2.2.2. A kinetikai differenciálegyenletek	48
2.2.3. Direkt és inverz feladat.....	49
2.2.4. Hőmérsékletfüggés.....	50
2.2.5. Speciális reakciók: katalízis, autokatalízis	52
2.3. Különleges reakciórendszerek.....	53
2.3.1. Oszcilláló reakciók homogén oldatokban	53
2.3.2. A CSTR és jelenségei.....	61
2.3.3. Egyéb reaktortípusok.....	69
2.3.4. Reakciófrontok oldatokban, mintázatok.....	74
2.3.5. Kémiai erősítés	79
2.3.6. Égési reakciók, lángok és lángterjedés.....	84
2.3.7. A légkör kémiája.....	102
2.4. Elektrokémiai reakciók	108
2.4.1. Elektródfolyamatok kinetikája.....	108
2.4.2. Dinamikai instabilitás elektrokémiai rendszerekben	116
2.5. Reakciómechanizmusok analízise	122
2.5.1. Reakcióutak	124
2.5.2. Élettartamok és időskálák.....	125
2.5.3. Kinetikai egyszerűsítő elvek.....	128
2.5.4. Reakciómechanizmusok redukciója.....	135
2.5.5. Érzékenység- és bizonytalanságanalízis.....	139
2.6. Feladatok és megoldások	144
2.7. Animációk és videók forgatókönyve	145
2.8. Köszönetnyilvánítás	148
2.9. Jelölések	148
2.10. Irodalom	150



2.41. ábra A Zn elektrokémiai leválasztása során mérhető S-alakú polarizációs görbe; IR -kompenzált soros ellenállás: $R_s = 3.0 \, \Omega$, a cink forgó korongelektrod átmérője 7 mm, fordulatszáma 1000 1/min, elektrolit: $0.72 \, \text{mol dm}^{-3} \text{ZnCl}_2 + 2.67 \, \text{mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ puffer ($\text{pH} = 5.2$), a hőmérséklet $26 \, ^\circ\text{C}$, szkennelési sebesség $-4.0 \, \text{mV/s}$ (I. Z. Kiss, Z. Katsu és V. Gáspár, 2002, nem közölt eredmény)

Habár a dinamikai instabilitások eredetét tekintve az elektrokémiai rendszerek nagyon eltérőnek tűnnek a „klasszikusan” vizsgált kémiai rendszerektől, a bifurkációk típusai és azok dinamikai jellemzése teljesen azonos azzal, amiről az oszcilláló reakciókkal foglalkozó pontban (elmélet) volt szó. Például az elektrokémiai oszcilláció nagyon gyakran [Hopf-bifurkációval](#) jön létre (szuper- és szubkritikus egyaránt lehetséges), de megfigyelhető az ún. nyereg-csomó bifurkáció előfordulása is. Az elektrokémiai káosz kialakulása is ugyanazokat a scénáriókat követi (pl. perióduskettőződés), amelyek más dinamikai rendszerekre is jellemzők. (A bifurkációkról és a káoszlól részletesen lásd a [17] munkát). Az elektrokémia rendszerek is követik az ún. univerzális törvényeket, s éppen ezért „ideális” kísérleti rendszerek; kis anyagmennyiséggel, nagyon sok adatot lehet nagy pontossággal gyűjteni nagyon rövid idő alatt. Ez tette például a kaotikus elektrokémiai rendszereket alkalmassá különböző káosz-szabályozási stratégiák és algoritmusok kifejlesztésére és gyors tesztelésére. A témakör részletei iránt érdeklődő olvasónak figyelmébe ajánljuk a Gáspár és munkatársai által pár évvel ezelőtt írt könyvfejezetet [79].

Az elektrokémiai rendszerek dinamikai viselkedésének mélyebb megértése hozzásegíthet bennünket ahhoz, hogy jobban megismerjük a nanoméretű szerkezetekben, így az élő rendszerekben (membránokon) is lejátszódó elektrokémiai folyamatokat, megtanuljuk és próbálgassuk a dinamikai rendszerek tervezését, és hozzájáruljunk az elektrokémiai és biológiai rendszerek jövőbeni integrálásához, például bizonyos agyi folyamatok szabályozásához a gyógyítás céljával.

2.5. Reakciómechanizmusok analízise

Az előző pontok egy része azzal foglalkozott, hogyan lehet egy kémiai reakcióról szerzett kísérleti és elméleti ismeretek alapján részletes reakciómechanizmust összeállítani. Ebben a szakaszban bemutatjuk, hogy ha elfogadjuk a reakciómechanizmusban foglalt ismereteket, akkor abból milyen további kémiai következtetéseket lehet levezetni.

A kémiai átalakulásokat szokás reakcióutak alakjában szemléltetni. A 2.5.1. pontban megmutatjuk, hogyan lehet ilyen reakcióutakat tartalmazó ábrákat készíteni. A reakciókinetikai gondolkodás egyik fontos segítője az anyagfajták élettartamának vizsgálata. A 2.5.2. pontban tárgyaljuk, hogyan lehet számítani az anyagfajták élettartamát, és hogy milyen következményei van annak, ha a modell széles időskála-tartományban írja le a

folymatokat. Már a reakciókinetika fejlődésének első évtizedeiben felismerték, hogy léteznek bizonyos kinetikai egyszerűsítő elvek. A 2.5.3. pontban megmutatjuk, hogy a megmaradó mennyiségek, valamint a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns, a gyors előegyensúly, a sebességmeghatározó lépés, és a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával jelentősen leegyszerűsíthetők a reakciómechanizmusok. A 2.5.4. pont foglalkozik a reakciómechanizmusok redukciójával, tehát azzal, hogyan lehet olyan kisebb reakciómechanizmust kapni, amelynek segítségével közel azonos szimulációs eredményeket kapunk, mint az eredeti mechanizmussal. Egy reakciókinetikai modell paraméterei mindig mérések és számítások eredménye, emiatt azok értéke mindig többé-kevésbé bizonytalan. A 2.5.5. pont foglalkozik azzal, hogyan számítható egy reakciókinetikai modellen alapuló szimulációs eredmény bizonytalansága a paraméterek bizonytalanságának ismeretében. A pontban leírtak iránt részletesebben érdeklődők számára első lépésként a [80] könyv elolvasását javasoljuk.

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer és a koncentrációk kezdeti értékei együtt a következő kezdetiérték-problémát adják:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(t_0) = \mathbf{Y}_0 \quad (2.72)$$

ahol $\mathbf{Y}$ és $\mathbf{Y}_0$ rendre az aktuális és a kezdeti koncentrációkat tartalmazó vektorok, t az idő, és az N_p elemű $\mathbf{p}$ paramétervektor tartalmazhat sebességi együtthatókat, Arrhenius-paramétereket, termodinamikai adatokat, stb.

Az anyagfajták koncentrációváltozási sebességére felírt differenciálegyenlet-rendszer matematikailag elsőrendű és általában nemlineáris, mert csak elsőrendű idő szerinti deriváltat tartalmaz, ami a koncentrációk nem feltétlenül lineáris függvénye. Az egyes anyagok általában több reakcióban is részt vesznek, ezért koncentrációváltozásaik erősen csatoltak. A reakciólépések sebessége nagyon különböző lehet, több (akár 10–25) nagyságrendet is átfoghat. Az ilyen differenciálegyenleteket [merev differenciálegyenleteknek](#) nevezik. A reakciókinetikai differenciálegyenletek merevségét, s az ebből adódó problémákat részletesebben is jellemezzük majd a 2.5.2. pontban.

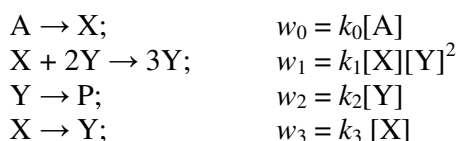
A (2.72) differenciálegyenlet-rendszer sok esetben autonóm, ami azt jelenti, hogy ekkor a jobb oldalán a t független változó explicit módon nem szerepel. Ennek szemléletes jelentése az, hogy ha egy laboratóriumi kísérletet egy órával később hajtunk végre, attól még pontosan ugyanazokat a koncentráció–idő görbéket kellene kapnunk, ha a kísérleti körülmények pontosan azonosak. Ennek megfelelően az autonóm kinetikai differenciálegyenlet-rendszerben szereplő idő nem a laboratóriumi idő (szemléletes angol kifejezéssel „wall-clock time” vagy „wall time”, tehát a faliórán levő idő), hanem a kísérlet kezdetétől mért relatív idő. A légkörkéimiai modellekben fontos a valódi fizikai idő, mert a paraméterek egy része (például a fotokémiai reakciók sebessége) a napsugárzás erősségétől függ, ami az abszolút idő függvénye. A megfelelő differenciálegyenlet-rendszer ekkor nem autonóm, azaz a jobb oldalán a t független változó explicit módon is megjelenik.

Laboratóriumban nagy erőfeszítésekkel el tudjuk érni, hogy a reakciókinetikai méréseknél néhány köbcentiméter vagy akár csak néhány köbmilliméter térrészben mindenhol közel azonos legyen az egyes anyagfajták koncentrációja, a hőmérséklet és a nyomás. A laboratórium falain kívül a kémiai folyamatok azonban mindig térben inhomogén környezetben játszódnak le, és ekkor a kémiai folyamatok mellett a transzportfolyamatokkal is számolni kell. Emiatt a reakciókinetikai szimulációknál gyakran egy olyan parciális differenciálegyenlet-rendszert oldanak meg, amely kémiai folyamatok mellett az anyagdifúziót, hődifúziót, és a konvekciós (keveredési) folyamatok hatását is leírja. Ezekben az egyenletekben a (2.72) egyenlet jobb oldalán szereplő $\mathbf{f}$ kifejezés mint úgynevezett kémiai forrástag jelenik meg.

A következőkben többször fogjuk használni a [korábban már említett](#) Jacobi-mátrixot, amelynek elemei $J_{ij} = \partial f_i / \partial Y_j$, a teljes mátrix jelölése pedig $\mathbf{J} = \partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{k}) / \partial \mathbf{Y}$. Csak elsőrendű reakciólépésekből álló kinetikai rendszer esetén igaz, hogy a Jacobi-mátrix elemei állandó valós számok; minden más esetben a Jacobi-mátrix (egyres) elemei függenek az $\mathbf{Y}$ koncentrációvektortól. Ez azt jelenti, hogy a függvényként megadott Jacobi-mátrixba be kell helyettesíteni az aktuális koncentráció értékeket, hogy egy valós számokból álló mátrixot kapjunk.

Példa:

Határozzuk meg az 1. szakaszban bevezetett [Autocatalator-modell](#) kinetikai differenciálegyenlet-rendszerét és az ahhoz tartozó Jacobi-mátrixot!



$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -k_0[\text{A}] \\ \frac{d[\text{X}]}{dt} &= k_0[\text{A}] - k_1[\text{X}][\text{Y}]^2 - k_3[\text{X}] \\ \frac{d[\text{Y}]}{dt} &= k_1[\text{X}][\text{Y}]^2 - k_2[\text{Y}] + k_3[\text{X}] \end{aligned}$$

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{d[\text{A}]}{dt}}{\partial [\text{A}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{A}]}{dt}}{\partial [\text{X}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{A}]}{dt}}{\partial [\text{Y}]} \\ \frac{\partial \frac{d[\text{X}]}{dt}}{\partial [\text{A}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{X}]}{dt}}{\partial [\text{X}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{X}]}{dt}}{\partial [\text{Y}]} \\ \frac{\partial \frac{d[\text{Y}]}{dt}}{\partial [\text{A}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{Y}]}{dt}}{\partial [\text{X}]} & \frac{\partial \frac{d[\text{Y}]}{dt}}{\partial [\text{Y}]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_0 & 0 & 0 \\ k_0 & -k_1[\text{Y}]^2 - k_3 & -2k_1[\text{X}][\text{Y}] \\ 0 & k_1[\text{Y}]^2 + k_3 & 2k_1[\text{X}][\text{Y}] - k_2 \end{pmatrix}$$

2.5.1. Reakcióutak

A reakcióutak vizsgálata gyakran alkalmazott módszer az összetett reakciómechanizmusok tanulmányozására. Gyakran szemléltetik az összetett kémiai reakciókat olyan ábrákkal, amelyeken a reakcióban résztvevő anyagfajtákat nyilak kötik össze. Nem egyértelmű azonban, hogyan kell az ilyen ábrákat megrajzolni. Az egyik lehetőség, ha minden nyíl egy reakciólépést jelöl, a reaktánsok vannak a nyilak kezdőpontjánál, és a termékek a nyilak fejénél. A nyíl vastagsága arányos a reaktáns fogyási sebességével. Ez egy lehetséges választás, de nem a legjobb, mert ha egy reaktánsból több termék keletkezik (pl. $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$), akkor pl. a $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ reakcióúton a nyilak vastagsága megnő.

Jobb megoldást jelent, ha a nyilak vastagsága az átalakulásban résztvevő valamelyik kémiai elem anyagmennyiségével („mólszámmal”) arányos, például a fenti példában a szénatomok anyagmennyiségével. Kémiai reakcióban az elemek anyagmennyisége nem változik meg, emiatt a nyilak vastagsága jobban jellemzi az egyes reakcióutakat. Az ilyen reakcióutakat

kerülhet két veszélyes izotóp, a ^{131}I jódiotóp (felezési ideje 8,05 nap) és a ^{137}Cs céziumizotóp (felezési ideje 30,1 év). Azonnal látható, hogy a jódiotóp okozta probléma néhány hónap után megszűnik, míg a céziumizotóp okozta környezeti probléma évszázadokig fennállhat. A felezési idő közkedveltsége tehát azon alapul, hogy mindenki könnyen el tudja képzelni, hogy egy mennyiség a felére csökken.

Nagyon sok dinamikus folyamat esetén a változás sebessége egyenesen arányos magával a változó mennyiséggel. Ilyenek a reakciókinetikában az elsőrendű reakciók, vagy ilyen a radioaktív anyagok bomlása. Az ilyen folyamatokban a résztvevő anyagok koncentrációváltozása exponenciális függvényekkel írható le, emiatt ezeknél azt érdemes vizsgálni, hogy mennyi idő alatt csökkenhet a koncentráció az e -ed részére, ahol e a [természetes alapú logaritmus alapszáma](#) (2,71828...). Egy anyagfajta élettartama az az időtartam, amennyi idő alatt a koncentrációja e -ed részére csökkenne az anyagot fogyasztó reakciólépések pillanatnyi sebessége alapján számítva. Ha egy A anyagfajta egyetlen elsőrendű reakcióban fogy, akkor a koncentrációváltozása az $[A](t)=[A]_0 \exp(-tk)$ képlettel számítható. Ha a τ_A időtartamra teljesül, hogy $k\tau_A=1$, akkor $[A](\tau_A)=[A]_0/e$, tehát az A anyag kezdeti koncentrációja e -ed részére csökkent τ_A idő alatt, és innen az A anyagfajta élettartama $\tau_A=1/k$. Ha egy anyagfajta csak elsőrendű reakciólépésekben fogy, akkor a koncentrációváltozását az $[A](t)=[A]_0 \exp(-t \sum_j k_j)$ képlet adja meg, és emiatt az élettartama a sebességi együtthatók összegének reciproka, $\tau_A=1/\sum_j k_j$. Így számítható például az elektrongerjesztett részecskék élettartama fotokémiai rendszerekben.

A légkörkémiában a koncentrációváltozási sebességeket $dY_i/dt=P_i-L_iY_i$ alakban szokás felírni, ahol a P_i termelő és L_i fogyasztó tagok függetlenek Y_i koncentrációjától, de függenek a többi anyagfajta koncentrációjától. Ezt az alakot akkor lehet használni, ha a mechanizmusban nincsenek $2A \rightarrow B$ típusú reakciólépések. A légkörkémiában egy anyagfajta élettartamának szokásos definíciója $\tau_i=1/L_i$. A P_i és L_i tagok számításánál lehet csak a kémiai folyamatokat figyelembe venni (kémiai élettartam), de figyelembe vehetik egyszerre az összes olyan folyamatot is, amely a légköri koncentrációkat meghatározza (kibocsátás, kémiai reakciók, ülepedés, kimosódás). Az utóbbi esetben az együttes kémiai és fizikai élettartamot számítják. Ez azonos a molekulák és gyökök átlagos légköri tartózkodási idejével a légkörbe kerüléstől (kibocsátás vagy keletkezés kémiai reakcióban) a légkörből távozásukig (elreagálás, kiülepedés, kimosódás).

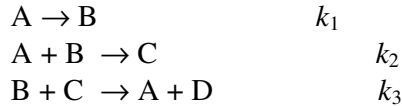
Egy tetszőleges kémiai mechanizmusban a fenti definíciók nem minden esetben használhatók. Számítsuk ezért az anyagfajta élettartamát az alábbi általánosan alkalmazható módon:

$$\tau_i = -\frac{1}{J_{ii}} \quad (2.73)$$

ahol J_{ii} az adott koncentrációkészletnél számított Jacobi-mátrix főátlójának i -edik eleme. A reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer szerkezetéből és a Jacobi-mátrix számítási módjából következik, hogy elemi reakciókból álló mechanizmus esetén J_{ii} negatív valós szám tetszőleges koncentrációkészlet esetén, ha az i -edik anyagfajtnak van fogyasztó reakciója. Ha nincs fogyasztó reakció, akkor a J_{ii} elem nulla. Csak akkor kaphatunk pozitív elemet a Jacobi-mátrix főátlójában, ha a mechanizmusban pl. $X \rightarrow 2X$ vagy $2X \rightarrow 3X$ típusú, összevont egy lépésű autokatalitikus reakció lépés található. A (2.73) egyenlettel megadott mennyiség a kinetikai élettartam általánosítása, hiszen tetszőleges mechanizmus esetén számítható, és könnyen belátható, hogy fotokémiai és légkörkémiaili rendszerekben az előzőekben bemutatott élettartam-definícióval azonos.

Példa:

Számítsuk ki az A anyagfajta élettartamát az alábbi kinetikai rendszerben:



Itt a „fotokémiai” élettartam-számítás, $\tau_A = 1/\sum_j k_j$, nem alkalmazható, hiszen az A anyag nem csak elsőrendű reakciókban fogy. Léggörkémi jelölésekkel az A anyag koncentrációváltozása:

$$\frac{d[A]}{dt} = P_A - L_A[A] = k_3[B][C] - (k_1 + k_2[B])[A]$$

Ennek alapján látható, hogy a léggörkémi élettartam függ a B anyag pillanatnyi koncentrációjától: $\tau_A = 1/L_A = 1/(k_1 + k_2[B])$.

A Jacobi-mátrix megfelelő eleme:

$$\frac{\partial}{\partial [A]} \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2[B])$$

és az ebből számított élettartam $\tau_A = -1/J_{AA} = 1/(k_1 + k_2[B])$.

Az egyes anyagfajtákhoz rendelhető élettartam alapján lehet arra következtetni, hogy mi történik akkor, ha egy anyagfajta koncentrációját gyorsan megváltoztatjuk. Ilyen gyors változást kísérletileg is el lehet érni, például ha előanyagot (prekurzort) adunk egy elegyhez, azt villanófény fotolízissel részben elbontjuk, és így a fénybomlási reakció termékeinek koncentrációját hirtelen megnöveljük. Rövid élettartamú anyagoknál a megzavart koncentráció gyorsan visszatér az eredeti értékéhez, és a visszatéréshez szükséges idő nagyjából azonos az anyagfajta élettartamával.

Az élettartam-fogalom hátránya, hogy a reakciókinetikai rendszer egyes anyagfajtáihoz kötődik. Egy reakciókinetikai rendszer válaszát a megzavarásra jobban le lehet írni a Jacobi-mátrix sajátértékeivel. Az N_S anyagfajta tartalmazó kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixa N_S sort és N_S oszlopot tartalmaz, és a mátrixnak N_S számú komplex sajátértéke van. Ezek a λ_i sajátértékek meghatározzák a kinetikai rendszer N_S számú időskáláját a következő képlettel:

$$\tau_i = -\frac{1}{\text{Re}(\lambda_i)}$$

ahol Re a valós rész képzését jelenti. Az időskálák meg tudják mutatni, hogyan válaszol egy kémiai kinetikai rendszer akkor, ha egyszerre több, tetszőlegesen kiválasztott anyagfajta koncentrációját változtatjuk meg. Az egyes anyagfajták élettartama és a rendszer időskálái nem azonosak, de gyakran teljesül, hogy a legrövidebb élettartamok és a leggyorsabb időskálák közel egyenlők egymással [1].

Amikor a fizikusok először próbálták számítógép segítségével numerikusan szimulálni rugókkal összekötött gömbök mozgását, azt vették észre, hogy ha a rugóknak mind közel azonos volt a rugóállandója, akkor nem találtak numerikus problémákkal. Ha viszont a rugók egy része könnyen mozgott, más részük pedig sokkal merevebb volt (tehát rugóállandójuk nagyon eltérő volt), akkor a numerikus megoldás nehéz vagy lehetetlen volt. A fizikusok az ilyen problémát merev problémának, az azt leíró differenciálegyenlet-rendszert

pedig merev differenciálegyenlet-rendszernek nevezték. Hamarosan kiderült, hogy ehhez hasonló probléma más differenciálegyenlet-rendszereknél, így a reakciókinetikai modelleknél is előfordul. A természettudományokban (kémia, fizika, biológia) majdnem minden dinamikai modell differenciálegyenlet-rendszere merev, mert általában ezekben a modellekben egyszerre kell figyelembe venni lassú és gyors folyamatokat.

Minden folyamatnak van egy úgynevezett karakterisztikus ideje. Ez az az időtartam, amennyi idő alatt a bennünket érdeklő események lejátszódnak. Például ha egy reakciórendszerben a kiindulási anyagok koncentrációja néhány perc alatt még alig változik, de egy óra múlva a végtermékek már alig keletkeznek, akkor a kémiai rendszer karakterisztikus ideje egy óra. Látható, hogy a karakterisztikus idő szubjektív mennyiség, és egy bonyolult folyamatnál függhet attól, hogy a folyamaton belül mire vagyunk kíváncsiak. Általában a reakciókinetikai szimulációk időtartama közel azonos a kémiai rendszer T karakterisztikus idejével.

Egy modellt akkor hívunk merevnek, ha annak T karakterisztikus ideje sok nagyságrenddel (jellemzően 8–12 nagyságrenddel) hosszabb, mint a modell legrövidebb időskálája. A merevséget az alábbi merevségi hányadossal lehet jellemezni:

$$S = \frac{T}{\min_i(\tau_i)}$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a merevség a modellt, és nem a fizikai vagy kémiai rendszert jellemzi. Ugyanazt a rendszert le lehet írni hasonló pontossággal nagyon merev és kevésbé merev modellel is. Egy modell merevsége csökkenthető, ha kihagyjuk belőle a nagyon gyors folyamatok leírását, vagy ha azok hatását differenciálegyenlet helyett algebrai kapcsolatokkal írjuk le. Ez megfelel annak, ha a nagyon merev rugókat pálcikákkal helyettesítenénk. Akkor is megszűnik egy modell merevsége, ha olyan karakterisztikus időt választunk, ami összemérhető a modell legrövidebb időskálájával. A következő pontban több olyan közelítést tárgyalunk, amelyek alapja a reakciókinetikai modellekben található időskálák jelentős különbsége.

2.5.3. Kinetikai egyszerűsítő elvek

A kinetikai egyszerűsítő elvek segítségével egy bonyolult mechanizmus (vagy annak kinetikai differenciálegyenlet-rendszere) egyszerűsíthető. Ha egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszert a megmaradó mennyiségek figyelembe vételével egyszerűsítünk, akkor a kapott egyszerűsített modell eredménye pontosan azonos lesz az eredeti modellel. A következő négy kinetikai egyszerűsítő elv a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns, a gyors előegyensúly, a sebességmeghatározó lépés és a kvázistacionárius közelítés. Ezek eltérő módon, de mind a reakciókinetikai modellben levő nagyon különböző időskálák létezését használják fel mechanizmusok egyszerűsítésére. Az egyszerűsített mechanizmussal kapott szimulációs eredmények nem lesznek pontosan azonosak az eredeti mechanizmussal kapott megoldással, de a vegyészeket általában kielégíti, ha az így elkövetett hiba kicsi, például ha ilyen módon 1%-nál kisebb hibával számítjuk a bennünket érdeklő anyagfajták koncentrációját.

2.5.3.1. Megmaradó mennyiségek

Ezt a kérdést a kinetikai alapoknál már érintettük, és itt részletesebben is kifejtjük. Sok reakciómechanizmus olyan rendszert ír le, amelyben megmaradó mennyiségek vannak. Zárt rendszerben megmaradó mennyiség a rendszer összes tömege. Zárt rendszerben megmaradó

mennyiség továbbá az anyagfajták anyagmennyiségének összege, ha minden reakciólépésre teljesül, hogy az anyagmennyiség-változás („mólszám-változás”) a reakciólépés során nulla. Állandó térfogatú rendszerben ilyenkor az is igaz, hogy a moláris koncentrációk összege állandó. Zárt rendszerben kémiai reakciók nem változtathatják meg az elemek anyagmennyiségét, tehát minden elemre külön-külön teljesül, hogy az összes anyagmennyiségük megmaradó mennyiség. Megmaradó mennyiség az összes entalpia adiabatikus rendszerben, vagy a töltés elektrokémiai zárt rendszerekben. Ugyancsak megmaradó mennyiségként jelenik meg, ha egy atomcsoport nem változik meg a reakciólépések során (megmaradó atomcsoport). Ilyen megmaradó atomcsoport lehet például az adenozin-csoport; ebben az esetben az AMP, ADP és ATP összege a megfelelő zárt biokémiai reakciórendszerben állandó.

Ha egy N_S anyagfajtát tartalmazó reakciómechanizmusban N_C megmaradó mennyiséget lehet azonosítani, akkor ez azt jelenti, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszernek $N = N_S - N_C$ független változója van. Ekkor tehát elegendő N anyagfajta koncentrációját számítani a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával, és a többi N_C anyagfajta koncentrációja a megmaradó mennyiségek kezdeti értéke alapján számítható. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer változói számának csökkentése a megmaradó mennyiségek alapján nem közelítés, ilyenkor az eredetivel pontosan azonos megoldást kapunk.

Példa:

Az $A \rightarrow B \rightarrow C$ sorozatos elsőrendű reakciórendszerben mindkét reakciólépés során a reakcióegyenlet bal és jobb oldalán az anyagfajták anyagmennyisége megegyezik, ugyanannyi mól van belőlük. A reakciólépések során tehát az anyagmennyiség megőrződik, emiatt állandó térfogatú zárt rendszerben minden t időpillanatban $[A](t) + [B](t) + [C](t) = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0$. Elegendő tehát csak az A és B anyagfajták koncentráció-idő függvényét számítanunk, ebből C koncentrációja minden időpontban a $[C](t) = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 - [A](t) - [B](t)$ egyenlettel számítható.

2.5.3.2. Nagy feleslegben alkalmazott reaktáns

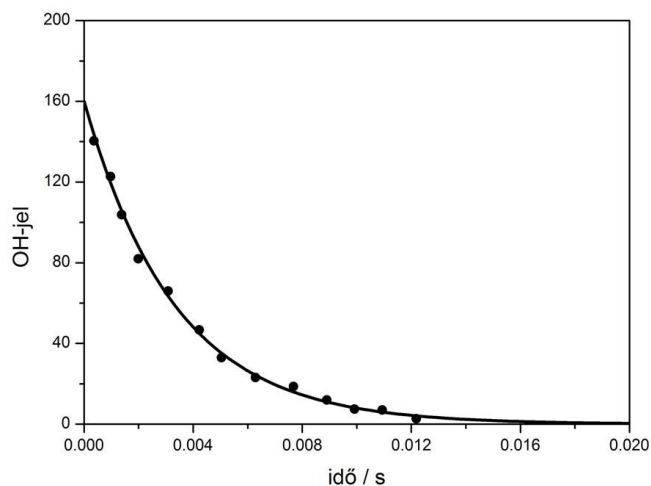
A „nagy feleslegben alkalmazott reaktáns”-közelítés akkor alkalmazható, ha az egyik reaktánsból olyan sok van jelen, hogy a reakció során koncentrációja elhanyagolható mértékben változik meg, és így állandónak tekinthető. Ennek alapján például másodrendű reakciólépés elsőrendűvé alakítható át, és ebben a speciális esetben a módszer neve pseudoelsőrendű közelítés.

Legyen az $X + Y \rightarrow Z$ reakció sebességi együtthatója k . A jelen fejezet első szakaszában [megtalálható](#) a megfelelő kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldása az $[X]_0 \neq [Y]_0$ esetre. A kapott, viszonylag bonyolult egyenlet megadja az X, Y és Z anyagfajták koncentrációját, mint az idő függvényét. Sokkal könnyebb dolgunk van, ha $[X]_0 \ll [Y]_0$ (például ha Y kezdeti koncentrációja tízezerszer nagyobb X kezdeti koncentrációjánál), mert ekkor az Y anyag koncentrációja a reakció végéig alig változik. Ekkor bevezethetünk egy új $k' = k [Y]_0$ sebességi együtthatót, ami az $X \rightarrow Z$ reakcióhoz tartozik. E reakció következtében az X koncentrációja elsőrendű kinetika szerint, az $[X](t) = [X]_0 \exp(-k't)$ egyenletnek megfelelően csökken. Ha másodrendű reakció sebességi együtthatóját kell meghatározni kísérletileg, akkor gyakran alkalmazzák azt a megoldást, hogy egy sorozatmérést hajtanak végre úgy, hogy az egyik reaktánst nagy feleslegben, de különböző kezdeti koncentrációval alkalmazzák. Az X koncentrációjának lecsengéséből minden Y koncentrációhoz számítják a pseudoelsőrendű k' sebességi együtthatót, majd a $[Y] - k'$ adatpárokból, egyenes illesztésével határozzák meg a k másodrendű sebességi együtthatót. A módszer előnye, hogy

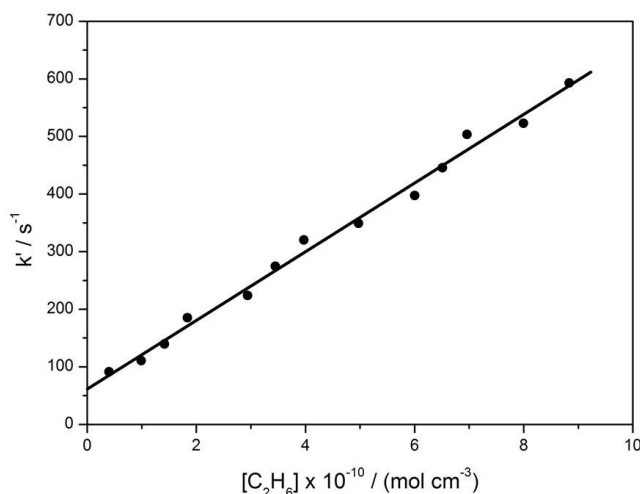
nem kell az X koncentráció abszolút értékét megmérni, mert ha X koncentrációjával arányos jelet lehet mérni a kísérletben (például fényelnyelést vagy fluoreszcens jelet), akkor az exponenciális lecsengési görbe illesztésével már meghatározható a k' együttható.

Példa:

Az $\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ gázfázisú elemi reakció sebességi együtthatóját szeretnénk meghatározni. A kezdeti reakcióelegyben C_2H_6 és HNO_3 vegyületek vannak argon hígítógázban. A szénhidrogén és a salétromsav nem reagál egymással, de a 193 nm hullámhosszú lézervény villanása a salétromsav egy részét elbontja, és a $\text{HNO}_3 + h\nu = \text{OH} + \text{NO}_2$ reakcióban OH-gyökök képződnek. Ha a lézervillanás után az OH-gyök és a C_2H_6 összemérhető koncentrációban lenne jelen, akkor az OH-gyök abszolút koncentrációját kellene mérni, ami nehéz feladat. Ehelyett az etánt változó, de ismert koncentrációban, több ezerszeres feleslegben alkalmazzák. Ekkor elegendő olyan módszer választani (pl. fluoreszcens fény erősségének mérése), amivel az OH-gyök koncentrációjával arányos jelet mérhetünk. Az „önkényes egységben” megadott OH-gyök koncentráció–idő görbére illesztéssel meghatározható az adott C_2H_6 koncentrációhoz tartozó a pszeudo-elsőrendű k' sebességi együttható (2.43. ábra). Egy sorozat C_2H_6 koncentrációnál megmérve a k' sebességi együtthatót, a $k'/[\text{C}_2\text{H}_6]$ egyenes meredeksége megadja a k másodrendű sebességi együtthatót (2.44. ábra).



2.43. ábra Az $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$ reakció sebességi együtthatójának meghatározása: az C_2H_6 -t nagy koncentrációban alkalmazzák, majd a mért exponenciális görbe illesztésével meghatározzák az adott C_2H_6 koncentrációhoz tartozó k' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót



2.44. ábra A k másodrendű sebességi együttható meghatározása: több különböző C_2H_6 koncentrációnál meghatározzák a k' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót; a $[C_2H_6] - k'$ egyenes meredeksége adja meg a keresett k együtthatót; a nem zérus tengelymetszet arra utal, hogy a kis koncentrációjú reaktáns (ebben az esetben az OH-gyök) kis mértékben fogy a feleslegben alkalmazott reaktáns (itt az etán) jelenléte nélkül is; ezt okozhatja falreakció vagy diffúzió is

2.5.3.3. Gyors előegyensúly

A „gyors előegyensúly”-közelítés akkor alkalmazható, ha egy gyors egyensúlyi reakciólépés-pár anyagfajtaikat lassú reakciók fogyasztják vagy termelik. Beállt egyensúly esetén az odairányú és a visszairányú reakciók sebessége egymással egyenlő, emiatt a résztvevő anyagfajták koncentrációinak aránya számítható a reakciólépések sztöchiometriája és az egyensúlyi állandó alapján. A „gyors előegyensúly”-közelítés szerint, ha az egyensúlyi reakciólépések sebessége sokkal nagyobb, mint az azokban résztvevő anyagfajtákat fogyasztó vagy termelő egyéb reakciólépések sebessége, akkor az egyensúlyi reakcióban résztvevő reaktánsok és termékek koncentrációaránya az egyensúly feltételezése alapján ugyanúgy számítható, mintha a lassú reakciólépések nem is lennének ott.

Példa:

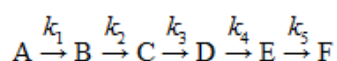
Egy $X \rightleftharpoons Y$ egyensúlyi reakció sebességi együtthatóit jelölje k_1 és k_2 , az egyensúlyi állandó pedig legyen $K = k_1/k_2$. Beállt egyensúly esetén az ellentétes irányú reakciólépések sebessége azonos: $k_1 [X] = k_2 [Y]$, és innen $[Y] = (k_1/k_2)[X] = K[X]$. Tegyük most fel, hogy az Y reaktánst egy harmadik, az előző kettőnél sokkal lassabb reakció is fogyasztja, aminek a sebességi együtthatója k_3 . A „gyors előegyensúly”-közelítés szerint ebben az $X \rightleftharpoons Y \rightarrow Z$ reakciórendszerben is jó közelítéssel igaz, hogy $[Y] = K [X]$. Ez azt jelenti, hogy $d[Z]/dt = k_3 [Y] \approx k_3 K [X] = k' [X]$. Az enzimkinetikai mechanizmusoknál különösen gyakori, hogy a termék keletkezésének $k' = k_3 K$ sebességi együtthatóját úgy adják meg, mint az enzim két (kevésbé reaktív X és nagyon reaktív Y) formája közötti átalakulást jellemző K egyensúlyi állandó és a B továbbalakulását jellemző k_3 sebességi együttható szorzatát.

2.5.3.4. Sebességmeghatározó lépés

Sebességmeghatározó lépésnek nevezik azt a reakciólépést, aminek értéke meghatározza a végtermék keletkezési sebességét. Ha a végtermék elsőrendű reakciók sorozatán keresztül keletkezik a kiindulási anyagból, akkor a legkisebb sebességi együtthatójú reakció lesz a sebességmeghatározó lépés. A sebességmeghatározó lépés azonban nem csak ilyen speciális esetben értelmezhető. Tetszőleges mechanizmus esetén az a reakciólépés a sebességmeghatározó, amelyik sebességi együtthatójának kis megváltoztatására a végtermék termelődési sebessége jelentősen megnő. Ez általában nem a legkisebb sebességi együtthatójú reakció! Ha egy végtermék koncentrációjának számítjuk a normált lokális érzékenységi együtthatóit (l. a 2.5.5.1. alpontot), akkor azt tapasztaljuk, hogy a legnagyobb érzékenységi együtthatónak megfelelő reakciólépés a sebességmeghatározó.

Példa:

Tételezzük fel, hogy az F végtermék az A kiindulási anyagból sorozatos elsőrendű reakciók útján keletkezik:



A C anyag keletkezését a B anyagból a $d[C]/dt = k_2[B]$ egyenlet írja le. Ha azonban $k_2 \ll k_1, k_3, k_4, k_5$, akkor a keletkező C anyag nagyon gyorsan tovább alakul, és hamarosan F keletkezik belőle. Ennek az F anyagnak a keletkezése is leírható tehát a $d[F]/dt = k_2 [B]$ egyenlettel. Látható, hogy amíg teljesül az, hogy k_1, k_3, k_4 és k_5 sokkal nagyobb, mint k_2 , addig az F keletkezési sebességét csak k_2 értéke szabja meg, és az nem függ k_1, k_3, k_4 és k_5 értékétől. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy F és B koncentrációváltozásának mérésével csak a k_2 sebességi együtthatót lehet meghatározni. Láthatjuk azt is, hogy egy elsőrendű reakciósorozatban nem feltétlenül az első reakció a sebességmeghatározó.

2.5.3.5. Kvázistacionárius közelítés

A kvázistacionárius közelítést annak egyik első alkalmazója után szokás Bodenstein-elvnek, illetve angol nevének (quasi steady-state approximation) rövidítése után QSSA-nak nevezni. A módszer lényege a következő. A reakciómechanizmus anyagfajtái közül kiválasztunk egyeseket, amelyeket a többitől eltérően kezelünk és amelyeket a továbbiakban kvázistacionárius (QSSA-) anyagoknak fogunk nevezni. A QSSA-anyagok általában nagy reaktivitású és kis koncentrációjú köztitermékek, mint pl. a gyökök. Az ezen anyagok koncentrációváltozását leíró differenciálegyenletekben a bal oldalt nullával tesszük egyenlővé. A kapott egyenletek egy algebrai (tehát nem differenciál-) egyenletrendszerre alakulnak, amely megadja, hogyan függ a QSSA-anyagok koncentrációja a többi (nem QSSA-) anyag koncentrációjától. A nem QSSA-anyagokra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszer és a QSSA-anyagokra vonatkozó algebrai egyenletrendszer együtt úgynevezett csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszerre ad. Ezt az egyenletrendszer megoldva az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerével csaknem azonos megoldást kaphatunk, amennyiben helyesen választottuk ki a kvázistacionárius anyagfajtákat. Szerencsés esetben az algebrai egyenletrendszer külön is megoldható, tehát az egyes QSSA-anyagfajták koncentrációját explicit algebrai egyenletekkel ki tudjuk számítani, és ezeket az explicit algebrai egyenleteket be tudjuk írni a nem QSSA-anyagok differenciálegyenlet-rendszerébe. Gyakran, de nem mindig a kapott differenciálegyenlet-rendszernek meg tudunk feleltetni egy egyszerűbb reakciómechanizmust.

A kvázistacionárius közelítés úgy is felfogható, hogy a nemkvázistacionárius anyagfajták koncentrációjából algebrai úton kiszámítható az összes kvázistacionárius anyagfajta

koncentrációja. Bármilyen volt kezdetben a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja, előbb-utóbb ezek a koncentrációk a QSSA-közelítésből kapott algebrai egyenletek megoldásából adódó értékek közelében lesznek. A kvázistacionárius közelítés kulcsa, hogy mely anyagokat választjuk kvázistacionárius anyagfajtának, és hogy mekkora hibát követünk el a QSSA alkalmazásával.

A szóbeli leírás után most megadjuk egy formálisabb leírását [81] a kvázistacionárius közelítésnek. Ehhez a változókat nem kvázistacionárius és kvázistacionárius változókra osztjuk fel. Ezek koncentrációja rendre $\mathbf{Y}^{(1)}$ illetve $\mathbf{Y}^{(2)}$; $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}^{(1)}, \mathbf{Y}^{(2)})$. Ennek megfelelően két részre oszthatjuk fel a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának vektorát is: $\mathbf{f} = (\mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)})$, míg a Jacobi-mátrixot négy almatrixra oszthatjuk:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{(11)} & \mathbf{J}^{(12)} \\ \mathbf{J}^{(21)} & \mathbf{J}^{(22)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \\ \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \end{pmatrix}$$

A nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az eredeti differenciálegyenlet-rendszer $\mathbf{f}^{(1)}$ részrendszerének megoldásával, míg a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az $\mathbf{f}^{(2)}$ differenciálegyenletek bal oldalának nullázásával kapott algebrai egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg:

$$d\mathbf{Y}^{(1)}/dt = \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}^{(1)}(0) = \mathbf{Y}_0^{(1)} \quad (2.74)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad (2.75)$$

A (2.74) differenciál- és a (2.75) algebrai egyenletrendszerek a közös változók miatt csatoltak, és ezért csak együtt oldhatók meg. A kvázistacionárius közelítés alkalmazása akkor sikeres, ha a (2.72) differenciálegyenlet-rendszer és a (2.74)-(2.75) csatolt algebrai- és differenciálegyenlet-rendszer megoldása közel azonos.

A reakciókinetikai szimuláció kezdetekor általában csak néhány anyagfajta koncentrációját adjuk meg, míg a többi anyagfajta koncentrációját nullának vesszük. Ekkor általában még nem alkalmazható a kvázistacionárius közelítés. Tételezzük fel, hogy a kvázistacionárius közelítést egy t_1 időponttól kezdve alkalmazzuk, amikor a koncentrációk pillanatnyi értéke $\mathbf{Y}(t_1) = (\mathbf{Y}^{(1)}(t_1), \mathbf{Y}^{(2)}(t_1))$. Ekkor kiszámítjuk a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit a (2.75) algebrai egyenletrendszer megoldásával, és eredményül az $\mathbf{y}^{(2)}(t_1)$ vektort kapjuk. A teljes koncentrációvektor ekkor $\mathbf{y}(t_1) = (\mathbf{Y}^{(1)}(t_1), \mathbf{y}^{(2)}(t_1))$.

A kvázistacionárius közelítés helyi hibája a t_1 időpontban a következő:

$$\Delta \mathbf{y}^{(2)}(t_1) = \mathbf{y}^{(2)}(t_1) - \mathbf{Y}^{(2)}(t_1)$$

Fejtsük most Taylor-sorba az $\mathbf{f}^{(2)}$ függvényeket az $\mathbf{y}(t_1)$ helyen másodrendig:

$$\frac{d\mathbf{y}^{(2)}}{dt}(t_1) = \left[\mathbf{f}_i^{(2)}(\mathbf{Y}) \right]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} + \sum_k \left[\frac{\partial \mathbf{f}_i^{(2)}(\mathbf{Y})}{\partial \mathbf{Y}_k} \right]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} \Delta \mathbf{Y}_k^{(2)}(t_1) \quad (2.76)$$

ahol a sorfejtés tehát csak a kvázistacionárius változókra vonatkozik. Mivel az $\mathbf{y}(t_1)$ vektor kielégíti a (2.75) algebrai egyenletrendszert, ezért $[\mathbf{f}_i^{(2)}(\mathbf{Y})]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} = 0$ minden i esetén.

A (2.76) egyenlet a következő vektoregyenletté írható át:

$$\frac{d\mathbf{Y}^{(2)}}{dt} = \mathbf{J}^{(22)} \Delta \mathbf{y}^{(2)} \quad (2.77)$$

ahol $d\mathbf{Y}^{(2)}/dt$ a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációváltozási sebessége a t_1 időpontban, és $\mathbf{J}^{(22)}$ a Jacobi-mátrixnak a kvázistacionárius anyagfajtáknak megfelelő almatríxa a változók $\mathbf{y}(t_1)$ értékeinél. A gyakorlatban célszerűbb a $\mathbf{J}^{(22)}$ mátrixot az $\mathbf{Y}(t_1)$ értékeknél számítani, ekkor csaknem azonos mátrixot kapunk. Ha ismerjük a kvázistacionárius anyagfajták $d\mathbf{Y}^{(2)}/dt$ koncentrációváltozási sebességét és a $\mathbf{J}^{(22)}$ Jacobi-mátrixot, akkor a (2.77) algebrai egyenletrendszer segítségével tetszőleges t_1 időpontban kiszámíthatjuk a kvázistacionárius közelítés $\Delta \mathbf{y}^{(2)}$ helyi hibáját.

A kvázistacionárius közelítés teljes hibája a (2.72) és (2.74)-(2.75) egyenletrendszerek megoldásának különbsége. Ha a helyi hiba kicsi a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának teljes időintervallumában, akkor várhatóan a teljes hiba is kicsi az egész intervallumban.

Ha a (2.77) egyenletet csak egyetlen kvázistacionárius anyagfajta helyi hibájának számítására alkalmazzuk, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{dy_i}{dt} = J_{ii} \Delta y_i$$

Ebből a Δy_i helyi hibát kifejtve:

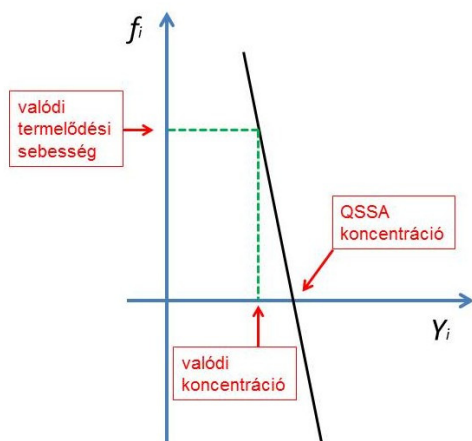
$$\Delta y_i = \left(-\frac{dy_i}{dt}\right) \left(-\frac{1}{J_{ii}}\right) \quad (2.78)$$

Az előző 2.5.2. pontban megmutattuk, hogy $(-1/J_{ii})$ azonos az anyagfajta élettartamával. A (2.78) egyenlet szerint tehát egyetlen kvázistacionárius anyagfajta esetén a kvázistacionárius közelítés helyi hibája egyenlő az anyagfajta élettartamának és a koncentrációváltozási sebessége (-1) -szeresének szorzatával. Kicsi lehet a helyi hiba, ha az anyagfajta gyors reakciókban fogy, és így az élettartama kicsi. Például robbanások modellezésekor megfigyelhető, hogy egyes nagy koncentrációváltozási sebességű anyagfajtákra jól alkalmazható a kvázistacionárius közelítés, mert ezek az anyagfajták nagyon reaktívak, és ezért az élettartamuk kicsi. Kicsi a helyi hiba akkor is, ha az anyagfajta nem nagyon reaktív és az élettartama nagy, de a koncentrációváltozási sebessége kicsi. Ez a helyzet például, ha polimerkinetikai rendszerekre alkalmazzák a kvázistacionárius közelítést.

A 2.45. ábra vázlatosan bemutatja egy kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebességét a koncentrációja függvényében. A valódi $Y_i(t_1)$ koncentrációhoz a valódi f_i koncentrációváltozási sebesség, míg az $y_i(t_1)$ kvázistacionárius koncentrációhoz nulla koncentrációváltozási sebesség tartozik. Ha az $f_i(Y_i)$ függvény nagyon meredek, akkor $|J_{ii}|$ nagy, és ekkor az anyagfajta élettartama kicsi. Ebben az esetben az $Y_i(t_1)$ és $y_i(t_1)$ koncentrációk eltérése, tehát a kvázistacionárius közelítés helyi hibája akkor is kicsi, ha a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebessége nagy. Ha a koncentrációváltozási sebesség kicsi, akkor a helyi hiba akkor is kicsi lehet, ha az $f_i(Y_i)$ függvény meredeksége kicsi. Ha a koncentrációváltozási sebesség pontosan nulla, akkor kvázistacionárius közelítés helyett a stacionárius rendszer számításáról beszélhetünk.

Azért alkalmazható tehát a (2.74)-(2.75) egyenletrendszer a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációjának számítására, mert a kémiai kinetikai rendszerekben bizonyos köztitermékek koncentrációváltozási sebessége közel nulla? Ez általában nem igaz. A kvázistacionárius közelítés akkor alkalmazható, ha az algebrai egyenletrendszer $y_i(t_1)$ megoldása közel van az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből számított $Y_i(t_1)$

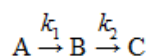
koncentrációkhoz. A 2.45. ábra mutatja, hogy ez a köztitermék nagy koncentrációváltozási sebessége mellett is teljesülhet, ha az $f_i(Y_i)$ függvény nagyon meredek.



2.45. ábra Összefüggés egy anyagfajta koncentrációja, annak koncentrációváltozási sebessége, és a QSSA- és a valódi koncentráció különbsége, tehát a kvázistacionárius közelítés hibája között

Példa:

A kvázistacionárius közelítés szokásos alappéldája az



reakció. Ha $k_2 \gg k_1$, akkor a B anyag nagyon gyorsan reagál, és alkalmazható rá a kvázistacionárius közelítés. Ekkor B koncentrációját nem a

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$$

differenciálegyenlettel, hanem a

$$0 = k_1[A] - k_2[B]$$

algebrai egyenlettel számítjuk. Ebből B koncentrációja kifejezhető:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Mivel a kiindulási feltételezésünk szerint $k_2 \gg k_1$, ezért B koncentrációjának lefutása hasonló alakú lesz, mint A-é, csak sokkal kisebb értékekkel. Ha emlékeztetbe idézzük az $A \rightarrow B \rightarrow C$ reakciórendszerben az A és B anyagfajta koncentráció-idő függvényének alakját, nyilvánvaló, hogy ha $[B]_0$ kezdeti értéke nulla volt, akkor ez csak egy bizonyos időtartam (az úgynevezett „indukciós periódus”) letelte után teljesülhet.

2.5.4. Reakciómechanizmusok redukciója

Egyre több reakciólépés esetén van már kísérleti vagy elméleti információnk a reakció sztöchiometriájáról (tehát hogy milyen termékek képződnek a reakcióban) és a sebességi együttható hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggéséről. Ennek következtében a folyadékfázisú

és biológiai reakciórendszereket gyakran több száz, a gázfázisú reakciókat gyakran több ezer reakciólépést tartalmazó mechanizmussal írják le. Térben homogén reakció esetén a számított koncentrációk csak az időben változhatnak, és ezeket a koncentráció–idő görbéket meg lehet kapni a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával. Egy megfelelő merev differenciálegyenletrendszer-megoldó programot használva, személyi számítógépen is néhány másodperc alatt megkapjuk a koncentráció–idő táblázatokat akkor is, ha a reakciómechanizmus több száz anyagfajta több ezer reakciólépését tartalmazza. Gyakori igény azonban, hogy ne csak a pontos leírását adjuk meg egy folyamatnak, de értsük is meg, hogy mi történik. Erre egy több ezer reakciólépést tartalmazó mechanizmus nem alkalmas. A reakciómechanizmus hordozta kémiai ismeretek megértésének első lépése lehet, ha az ilyen nagy mechanizmusból kihagyjuk a felesleges anyagfajtákat és a felesleges reakciólépéseket.

A valóságban nincsenek is térben tökéletesen homogén reakciók. Laboratóriumban nagy erőfeszítéssel el lehet érni, hogy a reakciókinetikai kísérletben vizsgált térrész megközelítően homogén legyen. A gyakorlati esetekben a hőmérséklet és a koncentrációk adott időpontban kissé vagy nagyon változnak a térben. A térben homogén szimulációkkal gyakran az a célunk, hogy szándékosan elhanyagolva a hőmérséklet és a koncentrációk térbeli inhomogenitását, a kémiai reakciókra koncentrálna közelítő eredményt kapjunk.

Térben inhomogén reakciók esetén a térben és időben változó koncentrációk számításához egy parciális differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. Egy ilyen rendszer numerikus szimulációja általában nagyon nagy számításigényű. Az operátorszeletelés módszerét gyakran alkalmazzák az ilyen szimulációknál. Ennek az a lényege, hogy a teret kis, homogénnek tekintett térrészekre osztják fel. Minden ilyen térrészben egymástól függetlenül, homogén kinetikát feltételezve, a közönséges kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számítják egy megfelelően rövid időlépés szerinti időtartamban a koncentrációváltozásokat. Az ezt követő lépésben a kémiai reakciók hatásával egyáltalán nem számolnak, csak a keveredés és diffúzió okozta koncentrációváltozásokat számítják a megfelelő parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldásával. A kétféle számítást váltogatják, és ezzel veszik figyelembe a keveredés, a diffúzió és a kémiai reakciók együttes hatását a koncentrációk térbeni és időbeli változására. Ez a megközelítés lehetővé teszi annak vizsgálatát, hogy a szimulációs idő mekkora hányada megy el a kémiai és mekkora a fizikai változások számítására. Az eredmény a legtöbb esetben az, hogy a kémiai számítások számítógép-igénye sokkal nagyobb, mint a fizikai számításoké. Térben inhomogén rendszereknél gyakori, hogy az eredeti részletes mechanizmussal túlságosan lassú lenne a szimuláció (pl. több évig tartana a számítás), de a redukált mechanizmus felhasználásával néhány óra alatt megkapjuk a csaknem azonos eredményt.

Reakciómechanizmusok redukciójának nevezzük azt az eljárást, amellyel egy részletes reakciómechanizmust jobban átlátható és/vagy gyorsabban számítható alakra alakítunk át az anyagfajták és a reakciók számának csökkentésével, vagy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer átalakításával olyan módon, hogy a kapott kisebb mechanizmus vagy más matematikai modell felhasználásával az eredetit jól megközelítő szimulációs eredményeket kapjunk egyes, számunkra fontos anyagfajták koncentrációjának számításánál.

Bizonyára van most olyan olvasó, aki arra gondol, hogy a reakciómechanizmusok redukciója nem „becsületes” eljárás, hiszen az eredeti „igazi” mechanizmust átalakítjuk egy kémiaiilag „nem igazi” mechanizmussá vagy modellé.

Ám az eredeti, részletes mechanizmus sem „az igazi”. Egy reakciómechanizmus összeállításakor általában arra törekednek, hogy az tartalmazza a kémiai analitika módszereivel kimutatott valamennyi anyagfajta, az anyagfajta kimutatása viszont esetleges, és függ a kiválasztott kémiai analitikai módszer érzékenységétől és pontosságától. Gyakran nem is vesznek be a mechanizmusba minden olyan anyagot, amiről tudják, hogy jelen van. Ha egy anyagfajta nem érdekes a szimuláció célja szempontjából, és kihagyása nem befolyásolja

az eredményeket, akkor az adott anyagfajta már a részletes mechanizmusba sem kerül be. Másfelől, ha egy reakciómechanizmus tartalmaz nagyon lassú reakciókat és hozzájuk tartozó anyagfajtákat, akkor azok bevétele biztosan nem okoz hibát. Ennek következtében a részletes reakciómechanizmusok készítői „biztos, ami biztos” alapon inkább betesznek a mechanizmusba olyan reakciókat is, amelyeknek a fontosságáról nincsenek meggyőződve.

Gyakran találkozunk részletes reakciómechanizmus kifejlesztését bejelentő cikkben olyan kijelentéssel, hogy a mechanizmust sikerült „validálni”, azaz „igazolni”. Ez természetesen félrevezető. Egy reakciómechanizmus igazolása azt jelentené, hogy bebizonyítottuk, hogy a mechanizmusban szereplő minden paraméter pontos, vagy legalábbis csaknem pontos. Egy reakciómechanizmust sohasem lehet igazolni, legfeljebb azt lehet kijelenteni, hogy a mechanizmus alapján kapott szimulációs eredmények összhangban vannak minden elérhető mérési adattal. A 2.5.5.3. alpontban további megjegyzések találhatók arról, mikor tekinthetők összhangban levőnek a kísérleti adatok és a szimulációs eredmények.

Részletes reakciómechanizmus készítésénél nem csak az adott kémiai folyamatot kell figyelembe venni (például metán égése levegőben), hanem meg kell adni azokat a körülményeket is, ahol a részletes mechanizmus használható lesz. Ilyen körülmények például a reaktánsok lehetséges elegyítési aránya, a legnagyobb konverzió (tehát a kiindulási anyag legnagyobb átalakulási aránya), a modell alkalmazhatóságának hőmérséklet- és nyomástartománya. Ideális esetben a részletes reakciómechanizmus összeállítását bemutató dolgozat pontosan megadja azokat a körülményeket, ahol a mechanizmus használható. Egy adott gyakorlati alkalmazásnál azonban gyakran sokkal szűkebb koncentráció-, hőmérséklet- és nyomástartományban akarunk használni egy reakciómechanizmust, mint amilyen tartományra a részletes mechanizmust készítették. A körülményeknek ebben a szűkebb tartományában a reakciólépések egy része akkor is felesleges lehet, ha az eredeti részletes mechanizmusban még minden reakciólépés szerepeltetése indokolt volt. További indoka lehet egy mechanizmusredukciónak, hogy a redukált mechanizmustól kisebb pontosságú szimulációs eredményt várunk el, vagy csak az anyagfajta egy részére kapott szimulációs eredményeket akarjuk felhasználni.

A reakciómechanizmusok redukcióját általában úgy végzik el, hogy felméri azokat a körülményeket, ahol a redukált mechanizmust alkalmazni tervezik. Ezek után megpróbálják létrehozni azt a redukált mechanizmust, amely a fenti összes körülménynél közel azonos megoldást ad a teljes mechanizmushoz képest a fontos szimulációs eredményekre.

A mechanizmusredukció módszereit két csoportra lehet felosztani. Az egyik csoport esetén nem vesszük figyelembe a rendszer időskálát, míg a másik esetben a mechanizmusredukció alapja éppen a jelentősen különböző időskálák létezése az adott reakciókinetikai rendszerben.

2.5.4.1. Redukció időskála-analízis nélkül

A kémiai kinetikai modellezés célja, hogy leírja a számunkra fontos anyagfajta koncentrációprofiljait, illetve, hogy leírjon egyéb, számunkra szintén fontos jellemzőket. Fontos anyagfajta bármi lehet, amit a modellező fontosnak tekint; fontos jellemzőre példa a gyulladási idő, a lamináris lángsebesség, vagy egy oszcilláló reakció periódusideje. A fontos anyagfajta koncentrációjának, illetve a fontos jellemzőknek pontos számításához a fontos anyagokon túl általában további, úgynevezett szükséges anyagfajta jelenléte is szükséges egy mechanizmusban. Minden más anyagfajta jelenléte felesleges a mechanizmusban. A felesleges anyagfajta azonosítására több módszert javasoltak, részletes leírásuk a [80] könyvben olvasható. Ezek a módszerek azon alapulnak, hogy kiindulnak a fontos anyagfajtákból és megvizsgálják, hogy mely további anyagok reakciói szükségesek a mechanizmusban.

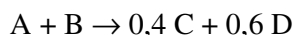
A vázolt módszerek segítségével kiválasztható egy olyan legkevesebb anyagfajtát és legkevesebb reakciólépést tartalmazó mechanizmus, amely az eredeti reakciómechanizmussal egy adott hibahatáron belül egyező szimulációs eredményeket ad a fontos anyagfajták és fontos reakciótulajdonságok (pl. égési folyamat gyulladási ideje, oszcilláló reakció periódusideje) számításánál. A kapott redukált mechanizmus ekkor az eredeti teljes mechanizmusnak egy része, és nincs benne olyan anyagfajta vagy reakciólépés, ami az eredetiben ne lett volna benne.

Készíthetünk redukált mechanizmust úgy is, hogy reakciólépések összevonásával új reakciólépéseket, anyagfajták összevonásával pedig új anyagfajtákat írunk be a mechanizmusba. A reakciólépések összevonásával kapott kémiai egyenletekben a jobb oldalon előfordulhatnak tört vagy negatív sztöchiometria együtthatók. Reakciólépések összevonhatók például úgy, hogy párhuzamos reakciókat egyetlen összevont reakciólépésben egyesítünk.

Példa:



A két reakciólépés összevonható az



sztöchiometria egyenletű, $k = k_1 + k_2$ sebességi együtthatójú reakciólépéssé. Az ennek alapján számított koncentrációk pontosan azonosak lesznek a fenti két egyenletből számítottakkal.

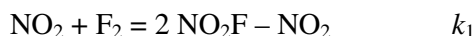
Reakciólépések ugyancsak összevonhatók a sebességmeghatározó lépés alapján, bár ekkor már figyelembe vesszük a folyamatok időskáláit is. Ekkor az összevont reakciólépés bal oldalán a sebességmeghatározó reakciólépés bal oldali anyagfajtái szerepelnek, és ehhez úgy választjuk meg a jobb oldali anyagfajtákat, hogy helyesen kapjuk meg az anyagmennyiség-változásokat a reakciók lezajlásakor. Könnyen előfordulhat, hogy ennek az elvnek az alkalmazása negatív sztöchiometria együtthatóhoz vezet. Ilyen összevont reakciólépéseket különösen szívesen alkalmaznak a légkörkémiában.

Példa:

Az NO_2 és az elemi fluor között reakció mechanizmusa:



Ha nem akarjuk számítani a F-atom koncentrációját, akkor ez a két reakciólépés helyettesíthető a következővel:



Az összevont reakciólépés alapján, a fenti két reakcióval összhangban a reakció sebessége a tömeghatás-kinetika feltételezésével a $w = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ képlettel számítható, és teljesül az is, hogy egy mól F_2 elreagálásakor két mól NO_2 fogy el, és két mól NO_2F keletkezik.

Az anyagfajták száma csökkenthető az anyagfajták összevonásával is. A troposzférakémiában (l. a 2.3.7.2. alpontot) és az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidációnál (2.3.6.3. alpont) nagyon sok hasonló kémiai jellegű és hasonló reaktivitású

szerves vegyület fordul elő a használt mechanizmusokban. Az egyébként kémiai analitikai módszerekkel jól elkülöníthető szerves anyagfajták helyett gyakran bevezetnek egy közös szerves anyagfajta kategóriát. Ennek az új anyagfajtának a reakciólépései valamennyi hasonló reakciólépést képviselik, és az új, összevont (angolul: lumped) anyagnak a koncentrációja az általa képviselt anyagfajták koncentrációinak összege. Például az illékony szerves anyagok légkörkémiái átalakulásait leíró összevont mechanizmusokban általában háromféle alifás aldehid szerepel: HCHO , CH_3CHO és RCHO . Ez utóbbi az összes, több mint kettő szénatomot tartalmazó alifás aldehid képviselője, és ennek koncentrációja a redukált modellben az összes ilyen anyagfajta koncentrációinak összege.

2.5.4.2. Redukció nagyon különböző időskálák alapján

A mechanizmusredukció másik irányzata a folyamatok időskáláinak figyelembe vétele. A klasszikus kinetikai egyszerűsítő elvek (2.5.3. pont) is ezen alapulnak. Ez különösen nyilvánvaló a kvázistacionárius közelítés alkalmazásánál. Ekkor a legreaktívabb, legrövidebb élettartamú anyagfajtáknak megfelelő változókat távolítjuk el a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből (a koncentrációikat algebrai egyenlettel fogjuk számítani) és emiatt a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer merevsége jelentősen csökkenhet (l. a 2.5.2. pontot).

A kvázistacionárius közelítés egyik hátránya, hogy az alkalmazásával levezetett algebrai egyenleteknek a szimuláció teljes időtartományában teljesülniük kell. Egy másik hátrány, hogy a kvázistacionárius anyagfajták kiválasztása az anyagfajták élettartama, tehát a tulajdonképpen a Jacobi-mátrix főátlójának értékei alapján történik. A 2.5.2. pontban láttuk, hogy az anyagfajták élettartama helyett informatívabb a kinetikai rendszer időskáláinak vizsgálata. Az előbbi a Jacobi-mátrix főátlója elemeiből, az utóbbit a Jacobi-mátrix sajátértékeiből számíthatjuk. Az elmúlt évtizedekben számos olyan módszert javasoltak, amelyek a Jacobi-mátrix sajátérték–sajátvektor analízise alapján készítenek a kvázistacionárius közelítéssel kapott modellnél hatékonyabb és pontosabb redukált reakciókinetikai modellt. Ilyen módszerek például a számítógépes szinguláris perturbáció (computational singular perturbation, CSP) [82], az alacsony dimenziójú sokaság (intrinsic low-dimensional manifolds, ILDM) [83] és a helyi adaptív táblázatosítás (*in situ* adaptive tabulation, ISAT) [84]. Több tucat ilyen módszert dolgoztak ki, az érdeklődő olvasó ezek rövid leírását megtalálja a [80] könyvben.

2.5.5. Érzékenység- és bizonytalanságanalízis

Érzékenységanalízisnek nevezik azokat a matematikai módszereket, amelyek azt vizsgálják, hogy milyen összefüggés van egy matematikai modell paraméterei és megoldása között. A leggyakrabban alkalmazott ilyen módszer a lokális érzékenységanalízis. A lokális érzékenységanalízisnél minden paramétert azonos mértékben változtatunk meg, tehát az érzékenységanalízishez nem kell tudnunk, hogy maguk a paraméterek mennyire bizonytalanok.

Egy modell minden egyes paramétere mérés vagy számítás eredménye, és ezért minden paraméter bizonytalan. Egy modellparaméter bizonytalanságát lehet jellemezni azzal, hogy milyen alsó és felső határok között változhat a paraméter értéke, vagy meg lehet adni a paraméter várható értékével és szórásával. A legteljesebb információt a paraméterek bizonytalanságáról a paraméterek közös valószínűségi sűrűségfüggvényének ismerete jelenti. Bizonytalanságanalízisnek azt fogjuk nevezni, amikor a paraméterek ismert bizonytalansága

alapján azt vizsgáljuk, hogy ennek következtében mekkora lesz a modell számított eredményének bizonytalansága.

2.5.5.1. Lokális érzékenység- és bizonytalanságanalízis

A $\mathbf{p}$ paramétervektor megváltoztatásának hatását a számított Y_i koncentrációkra egy adott időpontban a következő, $\mathbf{p}$ körüli Taylor-sorral lehet leírni:

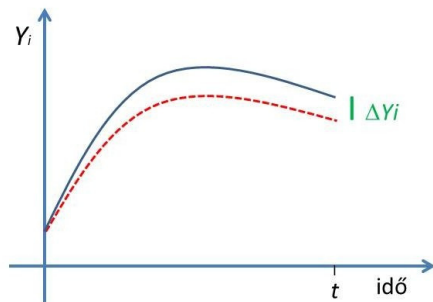
$$Y_i(t, \mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) = Y_i(t, \mathbf{p}) + \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \Delta p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial p_k \partial p_j} \Delta p_k \Delta p_j + \dots$$

A $\partial Y_i / \partial p_j$ parciális deriváltat elsőrendű lokális érzékenységi együtthatónak nevezik. A lokális érzékenységi együttható tehát azt mutatja meg, hogy a p_j paraméter kis megváltoztatása hatására hogyan változik meg a modell Y_i megoldása. Ezért nevezik ezt az érzékenységi együtthatót lokálisnak, ugyanis ezek a modell paramétereinek kis tartományában jellemzik pontosan a paraméterváltoztatás hatását. A lokális érzékenységi együtthatókból áll össze az $\mathbf{S}$ lokális érzékenységi mátrix: $S_{ij} = \partial Y_i / \partial p_j$. Az $\mathbf{S}$ érzékenységi mátrix tehát a paraméterváltoztatás hatására bekövetkező koncentrációváltozás lineáris közelítésének együtthatómátrixa.

A $\partial Y_i / \partial p_j$ érzékenységi együttható dimenziója a modellszámítás dimenziójának és a paraméter dimenziójának hányadosa. Ha például egy elsőrendű sebességi együttható megváltoztatásának hatását vizsgáljuk a számított koncentrációra, akkor az érzékenységi együttható dimenziója koncentráció/(idő⁻¹), és a megfelelő mértékegységek például (mol dm⁻³)/(s⁻¹). Az érzékenységi együttható számértéke azt mutatja meg, hogy egységnyi paraméterváltoztatás hány egységnyi változást okozza a modell eredményének, és ez a számérték természetesen függ a megoldás és a paraméter mértékegységétől is. Lehetséges, hogy az egyes érzékenységi együtthatók mértékegysége eltérő, és emiatt ezek az érzékenységi együtthatók közvetlenül nem összehasonlíthatók. Ez az egyik oka a (p_j/Y_i) $(\partial Y_i / \partial p_j)$ normált érzékenységi együttható bevezetésének. Mint látható, a normált érzékenységi együttható dimenziómentes, a számértéke független a megoldás és a paraméter mértékegységétől, és emiatt a normált érzékenységi együtthatók számértéke egymással közvetlenül összehasonlítható. Ez a számérték azt mutatja meg, hogy 1% paraméterváltoztatás hány % változást okozza a modell eredményének. Ha a megoldás és a paraméter számértéke is pozitív, akkor a normált érzékenységi együttható felírható $\partial \ln\{Y_i\} / \partial \ln\{p_j\}$ alakban, ahol a kapcsos zárójel adott mértékegység melletti számértéket jelöl. Ha az Y_i megoldás lehet nulla is, akkor a p_j $(\partial Y_i / \partial p_j)$ félig normált érzékenységi együtthatót szokták alkalmazni.

Tegyük fel, hogy kiszámítjuk a (2.72) differenciálegyenlet-rendszer megoldását az eredeti paraméterkészlettel egy t időpontig. A j -edik paramétert ezután Δp_j értékkel megváltoztatjuk, és újra előről elvégezzük a számítást. Jelölje $Y_i(t)$ az eredeti és $Y_i'(t)$ a megváltoztatott paraméterkészlettel számított megoldást a t időpontban. Az érzékenységi együtthatót közelítően kiszámíthatjuk végesdifferencia-közelítéssel (l. 2.46. ábra):

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t) \approx \frac{\Delta Y_i(t)}{\Delta p_j} = \frac{Y_i'(t) - Y_i(t)}{\Delta p_j} \quad (2.79)$$



2.46. ábra Egy kinetikai szimuláció megoldása (folytonos vonal) és annak hatása, ha az egyik paramétert megváltoztatjuk, és újra elvégezzük a szimulációt (szaggatott vonal); a két megoldás eltérése a t időpontban ΔY_i

A (2.79) egyenlet alapján látszik, hogy az érzékenységi együttható ismeretében megbecsülhetjük egy adott paraméter megváltoztatásának hatását egy adott időpontban:

$$Y_i'(t) \approx Y_i(t) + \frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t) \Delta p_j$$

Ha a (2.72) kinetikai differenciálegyenlet-rendszert a láncszabály alkalmazásával $\mathbf{p}$ szerint deriváljuk, a következő érzékenységi differenciálegyenlet-rendszert kapjuk:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} = \mathbf{J} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_j}, \quad \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j}(t_0) = \mathbf{0}, \quad j = 1, 2, \dots, N_p.$$

Ezt a differenciálegyenlet-rendszert mátrixokkal a következőképpen lehet felírni:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{J} \mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(t_0) = \mathbf{0} \quad (2.80)$$

ahol $\mathbf{J} = \partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{Y}$ a Jacobi-mátrix és $\mathbf{F} = \partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{p}$. Nagyon sok reakciókinetikai szimulációs program képes számítani a lokális érzékenységi együtthatókat. Ha a program az érzékenységi együtthatókat (2.79) véges differenciák alapján számítja, akkor az eredmény kissé pontatlan lesz és a számítás hosszadalmas. A (2.80) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával a lokális érzékenységi együtthatók számítása gyors és az eredmény pontos.

A (2.80) egyenletből látható, hogy az érzékenységi mátrixban két hatás tükröződik. Egy adott paraméter megváltoztatásának hatására az egyik reakciólépés sebessége megváltozik, és így a reakciólépésben részt vevő anyagfajták koncentrációja is megváltozik (l. a fenti egyenlet jobb oldalának második tagját). Ezek a koncentrációváltozások, mint a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja is mutatja, további koncentrációváltozásokat váltanak ki.

A lokális érzékenységanalízis előnye, hogy a lokális érzékenységi együtthatók gyorsan számíthatók, és ezek az együtthatók sok információt hordoznak. Hátránya, hogy minden információ a modell névleges paraméterkészletéhez tartozik. A névleges paraméterkészlet az, amit a modell alkotói a legjobbnak tartanak, és a modellhez eredetileg megadtak. Ezzel szemben a globális bizonytalanságanalízis (2.5.5.2. alpont) képes annak hatását vizsgálni, hogy ha a paraméterek értéke egy bizonytalansági tartományba esik.

Már említettük, hogy a lokális érzékenységanalízisnél minden paramétert (abszolút vagy relatív skálán) azonos mértékben változtatunk meg. Ez a számítási eljárás nem igényli a paraméterek bizonytalansági tartományának ismeretét. Ha azonban ismerjük az egyes paraméterek szórását (vagy akár a paraméterek kovarianciamátrixát), akkor a Gauss-féle

hibaterjedés módszerével közelítően számítható a szimulációs eredmények szórása. Ezt a megközelítést lokális bizonytalanságanalízisnek nevezik.

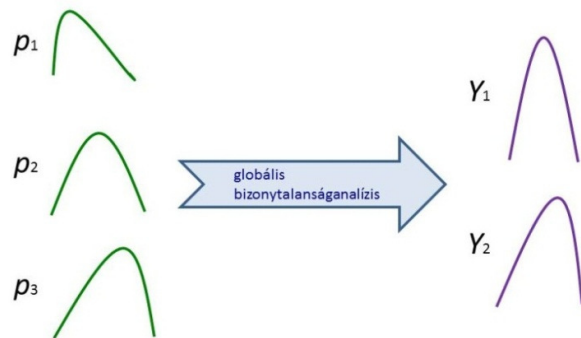
Izoterm rendszerben a kinetikai modell paraméterei a k_j sebességi együtthatók. A (2.80) egyenlettel kiszámíthatók a $\partial Y_i / \partial k_j$ lokális érzékenységi együtthatók. Ezekből a $\partial Y_i / \partial \ln k_j = k_j \times \partial Y_i / \partial k_j$ egyenlettel számíthatók a félig normált lokális érzékenységi együtthatók. Ha a sebességi együtthatók bizonytalansága nem korrelált és ismerjük a sebességi együtthatók logaritmusának $\sigma(\ln k_j)$ szórását, akkor a Gauss-féle hibaterjedéssel a következő módon számítható a reakciókinetikai modell szimulációs eredményének szórásnégyzete:

$$\begin{aligned}\sigma_j^2(Y_i) &= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j} \right)^2 \sigma^2(\ln k_j) \\ \sigma^2(Y_i) &= \sum_j \sigma_j^2(Y_i) \\ S\%_{ij} &= \frac{\sigma_j^2(Y_i)}{\sigma^2(Y_i)} \times 100\end{aligned}$$

Ezekben az egyenletekben $\sigma_j^2(Y_i)$ a j -edik reakciólépés sebességi együtthatója bizonytalanságának hozzájárulása az Y_i modelleredményhez, $\sigma^2(Y_i)$ az összes sebességi együttható bizonytalanságának hozzájárulása ugyanahhoz, $S\%_{ij}$ pedig megmutatja $\sigma_j^2(Y_i)$ százalékos hozzájárulását $\sigma^2(Y_i)$ -hez. Az ilyen vizsgálatokkal nem csak az határozható meg, hogy mekkora a szimuláció eredményének bizonytalansága, de azt is megkapjuk, hogy mekkora az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulása a modell eredményének bizonytalanságához. A különféle reakciókinetikai modellek vizsgálata azt mutatta, hogy általában mindössze néhány paraméter bizonytalansága okozza a számított eredmény bizonytalanságának túlnyomó részét.

2.5.5.2. Globális bizonytalanságanalízis

Globális bizonytalanságanalízis-vizsgálat esetén feltételezzük, hogy a modell paraméterei egy tartományon belül bizonytalanok a paraméterterben. A globális bizonytalanságanalízis általános feladata, hogy a modell paramétereinek közös valószínűségi sűrűségfüggvénye ismeretében meghatározzuk a modell szimulációs eredményeinek közös valószínűségi sűrűségfüggvényét és ahhoz az egyes paraméterek hozzájárulását (2.47. ábra). Egyes globális bizonytalanságanalízis-módszerek ezt csak részben, vagy bizonyos korlátozásokkal tudják teljesíteni.



2.47. ábra A globális bizonytalanságanalízis módszerei az egyes paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvényei ismeretében számítják a szimulációs eredmények valószínűségi sűrűségfüggvényét

A legegyszerűbb globális bizonytalanságanalízis-módszer a Monte Carlo-módszer. Ennél a módszernél sok paraméterkészletet állítunk elő véletlenszerűen úgy, hogy azok megfeleljenek a paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének. Minden paraméterkészlettel külön elvégezzük a szimulációt, és a matematikai statisztika módszereivel meghatározzuk a számított eredmények jellemzőit (pl. várható érték, szórás, a valószínűségi sűrűségfüggvény közelítése hisztogrammal, regresszió-, és korrelációanalízis). Ilyen számított eredmény lehet például egy anyagfajta koncentrációja egy adott időpontban.

A Monte Carlo-módszer előnye, hogy a legbonyolultabb reakciókinetikai modell esetén is könnyen alkalmazható, és torzítatlan eredményt ad. Hátránya, hogy az egyes paraméterek hozzájárulását a végeredmény bizonytalanságához csak nagyon sok paraméterkészlet alapján tudjuk megkapni, és a számításigény pedig ennek megfelelően rendkívül nagy lehet.

A Monte Carlo-módszer gyenge pontja a véletlen paraméterkészletek alkalmazása. A kifinomultabb globális érzékenységszámítási módszerek nem valódi, hanem különféle algoritmusokkal előállított álvéletlen-számokat használnak. Ha ezeket az álvéletlen-számokat jól választjuk meg, akkor ugyancsak torzítatlan eredményt kapunk, de felhasználásukkal sokkal kevesebb számítással megkaphatjuk a szimulációs eredmény bizonytalanságát, és ehhez az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulását. Ilyen álvéletlen-számokat használ például a latin hiperkocka-módszer (Latin Hypercube Sampling, LHS) [85], a Fourier-amplitúdó érzékenységvizsgálat (Fourier Amplitude Sensitivity Test, FAST) [86], és a Szobol-féle módszer [87]. További hasonló módszerek leírása olvasható a [80] könyvben.

2.5.5.3. Miért fontos a bizonytalanság-analízis?

A bizonytalanságanalízis segíthet annak eldöntésében, hogy jó-e a modellünk. Ha a mérési adataink pontosságát jól ismerjük, és a modellben minden paraméter bizonytalansági tartományát pontosan ismerjük, akkor a modell segítségével számított adatpontok bizonytalanságának átfedést kell mutatnia a mérési hibahatárokkal. Ha a mérési hibahatárok és a modell eredményének bizonytalansági határai nem fedik át egymást az előbbi feltételek teljesülése esetén sem, akkor a modellünk biztosan rossz. Ez jelentheti azt, hogy egyes fontos paraméterek értéke nagyon rossz, tehát valódi értékük kívül van a becsült bizonytalansági tartományon. Lehetséges az is, hogy a modell szerkezet rossz, például a mechanizmusból egy fontos reakció hiányzik. Ennek a megközelítésnek a következménye, hogy nem baj az, ha egy mérési adat hibás, ha a mérési adathoz pontos hibahatárt tudunk megadni. Ennek a hibahatárnak nem csak a mérési pontok szórását kell figyelembe vennie, de a módszer szisztematikus hibáját is.

Bizonytalanságanalízissel eldönthetjük azt is, hogy a modellünk jól megalapozott-e. Ha a modell paramétereit a bizonytalansági tartományukon belül változtatva jelentősen változik a modell eredménye, akkor ez a modell nem használható prediktív modellként. Prediktív modelltől elvárjuk azt, hogy ne csak a korábbi mérési eredményeket tudjuk vele számítani, de más körülmények között is helyes eredményeket adjon. Gyakori eset, hogy egy modell egy mérési adatsort jól leír, de a modell paramétereit a bizonytalansági tartományukon belül megváltoztatva teljesen eltérő eredményeket is kaphatunk. Egy modell ilyen jellegű hiányossága csak bizonytalanságanalízissel mutatható ki.

Tegyük fel, hogy a mérési adatok és a számítási eredmények bizonytalansági tartománya egybeesik, és a számítási eredmények bizonytalansági tartománya sem túlságosan tág, tehát a modellt alapjában véve jónak és megbízhatónak tarthatjuk. Egy ilyen modell is tovább javítható, mert a bizonytalanságanalízis segítségével azonosíthatók azok a paraméterek, amelyek leginkább okozzák a számított eredmények bizonytalanságát. Az eddigi tapasztalatok szerint egy több száz, vagy akár ezer paraméteret tartalmazó, részletes reakciókinetikai modell esetén is a legfontosabb eredmények bizonytalanságának nagy részét mindössze néhány paraméter okozza. Ha ezeket a paramétereket pontosabban ismernénk, akkor a modell is pontosabb lehetne. Érdemes tehát erőfeszítéseket tenni a paraméterek pontosabb megmérésére. A paraméterek (például reakciókinetikai sebességi együtthatók, képződési entalpiák) pontosabb értéke újabb, pontosabb mérésekkel, vagy kifinomultabb módszert és több számítógép-időt felhasználó elméleti számításokkal kapható meg.

2.6. Feladatok és megoldások

[Kattintásra](#) Moodle-környezetben kérdésekre válaszolhatunk, feladatokat oldhatunk meg.

A következő feladatok több erőfeszítést és önállóságot kívánnak meg.

1. Legyen a nyílt Autocatalator-modellben $a = 0,6$. Határozzuk meg numerikusan az oszcilláció közelítő periódusidejét, ha (a) $\rho = 9$; (b) $\rho = 40$.
2. Két sorba kapcsolt CSTR-ban észtert (X) lúg (Y) hozzáadásával hidrolizálunk. A reakció $X + Y \rightarrow$ termékek alakú, mindkét reaktánsra elsőrendű, a sebességi együtthatója $0,11 \text{ dm}^{-3}\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$. A két tartály térfogata és hőmérséklete ugyanaz. A lúg nagy fölöslegével dolgozunk, az észter és a lúg betáplálási sebessége rendre 3 és $5 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, a tápárambeli koncentrációk pedig rendre $0,01$ és $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Becsülje meg, hogy mekkora összes reaktortérfogat szükséges 90% -os konverzió eléréséhez.
3. A $2A \rightarrow B$ gázreakció 1 bar nyomású és 600 K hőmérsékletű csőreaktorban játszódik le. Ismeretes, hogy a homogén esetben $(1/V) d([A]V)/dt = -k[A]$, ahol $k = 15 \text{ s}^{-1}$. (a) A (2.20) egyenlet alapján határozzuk meg, hogy $n_0 = 5 \text{ mol s}^{-1}$ moláris bemenő áram esetén mekkora V reaktortérfogat szükséges ahhoz, hogy A 95% -a elfogyjon? (b) Hány %-ban fogyna el A a reaktorban, ha a reaktor térfogata 25 dm^3 volna?
4. Határozza meg, hogy mekkora k sebességi együttható esetén éri el az autokatalitikus front terjedési sebessége a gyalogos emberét. A diffúziókontrollált limitet figyelembe véve lehetséges-e oldatban, szobahőmérsékleten ekkora k érték? Legyen $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ és $a_0 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.
5. Számítsa ki O_2 és M koncentrációját $30,0 \text{ km}$ magasságban, ahol a hőmérséklet legyen $-45,0^\circ \text{C}$. Használja a következő közelítő barometrikus egyenletet: $\log_{10} p = 5 - h/15500$. Itt a magasságot méterben kell megadni, a nyomást Pa-ban kapjuk meg.
6. Számítsa a Chapman-mechanizmus alapján az O-atomok és az O_3 -molekula koncentrációját. Vegye figyelembe, hogy az R1 és R4 lánckezdő illetve lánczáró reakciólépések sebessége közel egyenlő. Ugyancsak közel egyenlő egymással az R2 és R3 láncfolytató reakciólépések sebessége.

$t_{1/2}, \tau_{1/2}$:	felezési idő
$\exp(x)$:	e^x , az exponenciális függvény
τ_i :	az i -edik anyagfajta élettartama
λ_i :	mátrix i -edik sajátértéke
Re, Im:	rendre komplex szám valós és képzetes része
S :	merevségi hányados
QSSA:	Quasi Steady-State Approximation, kvázistacionárius közelítés

2.10. Irodalom

- [1] G. Alexits and I. Fenyő, *Matematika vegyészek számára*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1966.
- [2] J. B. Zeldovics, *Ismerkedés a felsőbb matematikával és fizikai alkalmazásaival. Kezdők számára*, Budapest: Gondolat, 1981.
- [3] P. W. Atkins, *Fizikai kémia I-III*, Budapest: NTK, 2002.
- [4] A. Schubert, *Homogén reakciók kinetikája*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1976.
- [5] K. Denbigh, *Chemical Reactor Theory - An Introduction*, Cambridge: Cambridge University Press, 1966.
- [6] G. Gavalas, *Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems*, Berlin: Springer-Verlag, 1968.
- [7] J. Tóth and P. Simon, *Differenciálegyenletek - Bevezetés az elméletbe és az alkalmazásokba*, Budapest: Typotex, 2005.
- [8] O. Kis and M. Kovács, *Numerikus módszerek*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1973.
- [9] P. Henrici, *Numerikus analízis*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1985.
- [10] G. Bazsa and M. Beck, "Autokatalízis-autoinhibíció, sajátkatalízis-sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai," *Kémiai közlemények*, vol. 36, pp. 167-183, 1971.
- [11] G. Bazsa, „Autokatalízis,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 144-165.
- [12] J. H. Merkin, D. J. Needham and S. K. Scott, "Oscillatory chemical reactions in closed vessels," *Proc. R. Soc. London*, vol. 406, pp. 299-323, 1986.
- [13] P. Gray and S. K. Scott, "A new model for oscillatory behaviour in closed systems: the Autocatalator," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 985-996, 1986.
- [14] P. Gray, "Instabilities and oscillations in chemical reactions in closed and open systems," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 415, pp. 1-34, 1988.
- [15] P. Gray, S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of an exothermic reaction in a closed system I. Approximate (exponential) representation of Arrhenius temperature-dependence," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 321-341, 1988.
- [16] S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of simple exothermic reactions in a closed system. II. Exact Arrhenius kinetics," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 343-359, 1988.
- [17] H. Farkas, L. Györgyi, G. Póta és J. Tóth, „Az egzotikus kinetikai rendszerek matematikájának alapjai,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 13-116.
- [18] W. Hirsch és S. Smale, *Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra*, Academic Press, 1974.

- [19] M. Orbán és G. Rábai, „Az oszcilláló kémiai rendszerek áttekintése,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 206-260.
- [20] E. Körös és M. Varga, „A bromátoszillátorok,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 166-205.
- [21] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in chemical systems. Part 4. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, pp. 1877-84, 1974.
- [22] G. Vilmos, „Nemlineáris kémiai dinamika,” [Online]. Available: <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/eloado/gaspar/kemdin.html>.
- [23] A. J. Lotka, *Elements of Physical Biology*, Baltimore: Williams and Williams, 1925.
- [24] V. Volterra, *Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie*, Paris: Gauthier-Villars, 1931.
- [25] A. Horváth, G. Póta and G. Stedman, "Bistability in the nitric acid-hydroxylamine CSTR system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 26, pp. 991-996, 1994.
- [26] I. Hanazaki and G. Rábai, "Origin of chemical instability in the bromate-sulfite flow system," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, pp. 9912-9920, 1996.
- [27] P. Gray and S. K. Scott, "Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, pp. 1087-1097, 1984.
- [28] L. F. Razón and R. A. Schmitz, "Multiplicities and instabilities in chemically reacting systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 1005-1047, 1987.
- [29] Z. Noszticzius és M. Wittmann, „Nemlineáris jelenségek kísérletes vizsgálata,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 261-276.
- [30] N. N. Szmirmov and A. I. Volzsinszkij, *Kémiai reaktorok számítása*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1980.
- [31] L. D. Schmidt, *The Engineering of Chemical Reactions*, 2nd Ed., New York, Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [32] G. Póta, *Kémiai hullámok és térbeli szerkezetek reakció-diffúzió rendszerekben*, Debrecen: Egyetemi jegyzet, 1996.
- [33] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, 2nd ed., Springer-Verlag, 1993.
- [34] F. Fazekas, *Műszaki matematikai gyakorlatok - Vektoranalízis*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1967.
- [35] M. T. Beck and Z. B. Várad, „One- two- and three-dimensional spatially periodic chemical reactions,” *Nature Phys. Sci.*, vol. 235, pp. 15-16, 1972.
- [36] K. Showalter and J. J. Tyson, "Luther's 1906 Discovery and Analysis of Chemical Waves," *J. Chem. Educ.*, vol. 64, pp. 742-744, 1987.
- [37] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Travelling waves in the acidic nitrate ferroin reaction," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, vol. 85, pp. 3871-3877, 1989.
- [38] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Traveling waves in the acidic nitrate-iron(II) system: analytical description of the wave velocity," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 4379-4381, 1991.
- [39] E. Jones, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-hydroxylamine system: analytical description of the wave velocity," *Catalysis Letters*, vol. 24, pp. 211-214, 1994.
- [40] A. Komlósi, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-formaldehyde system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 27, pp. 911-917, 1995.

- [41] I. R. Epstein and J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [42] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in Chemical Systems V. A Quantitative Model of the Spatial Inhomogeneities in the Belousov Reaction," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 2001, 1974.
- [43] C. Vidal and P. Hanusse, "Non-equilibrium behaviour in isothermal liquid chemical systems," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 5, pp. 1-55, 1986.
- [44] G. Bazsa, I. Nagypál and I. R. Epstein, "Gravity-Induced Anisotropies in Chemical Waves," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 3635-3640, 1986.
- [45] F. C. Frank, "On spontaneous asymmetric synthesis," *Biochim. et Biophys. Acta*, vol. 11, pp. 459-463, 1953.
- [46] I. Gutman, D. Todorovic and M. Vukovic, "A variant of the Frank chiral amplification model," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 216, pp. 447-452, 1993.
- [47] I. Országh and M. Beck, "Kémiai erősítés," *Magyar Kémiai Folyóirat*, vol. 86, pp. 248-252, 1980.
- [48] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka and K. Choji, "Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule," *Nature*, vol. 378, pp. 767-768, 1995.
- [49] D. Blackmond, "Mechanistic study of the Soai reaction informed by kinetic analysis," *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 17, pp. 584-589, 2006.
- [50] D. Gillespie, "Stochastic simulation of chemical kinetics," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 35-55, 2007.
- [51] J. Tóth és P. Érdi, „A sztochasztikus kinetikai modellek nélkülözhetetlensége,” in Bazsa Gy. (szerk.), *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 117-143.
- [52] É. Dóka and G. Lente, "Mechanism-based Chemical Understanding of Chiral Symmetry Breaking in the Soai Reaction. A Combined Probabilistic and Deterministic Description of Chemical Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 17878-17881, 2011.
- [53] L. Balázs, *A kémia története I-II.*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002.
- [54] A. Van Maaren, D. S. Thung and L. R. H. De Goey, "Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 327-344, 1994.
- [55] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 4th edition, Springer, 2006.
- [56] S. Turns, *An introduction to combustion: Concepts and applications*, 3d Ed., McGraw-Hill, 2011.
- [57] I. Glassman and R. A. Yetter, *Combustion*, 4th Edition, Academic Press, 2008.
- [58] M. J. Pilling, *Reakciókinetika*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.
- [59] T. Turányi, T. Nagy, I. G. Zsély et al. "Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 284-302, 2012.
- [60] R. X. Fernandes, K. Luther, J. Troe et al. "Experimental and modelling study of the recombination reaction $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$ between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases $M = He, Ar$ and N_2 ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 4313-4321, 2008.
- [61] M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie et al. "A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, pp. 603-622, 2004.
- [62] A. A. Konnov, "Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion," *Combust. Flame*, vol. 152, pp. 507-528, 2008.

- [63] Z. Hong, D. F. Davidson and R. K. Hanson, "An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements," *Combust. Flame*, vol. 158, pp. 633-644, 2011.
- [64] M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju et al. "Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 444-474, 2012.
- [65] J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes, "Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 371-421, 2011.
- [66] H. K. Ciezki and G. Adomeit, "Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions," *Combust. Flame*, vol. 93, pp. 421-433, 1993.
- [67] I. G. Zsély, J. Zádor and T. Turányi, "Uncertainty analysis of NO production during methane combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, pp. 754-768, 2008.
- [68] C. P. Fenimore, "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 13, pp. 373-380, 1971.
- [69] E. Mészáros, *Levegőkémia*, Veszprém: Egyetemi Kiadó, 1997.
- [70] J. C. Farman, B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction," *Nature*, vol. 315, pp. 207-210, 1985.
- [71] L. Haszpra, "Az ózonlyuk jelenség," *Légkör*, vol. 56, pp. 111-115, 2012.
- [72] R. Vidal and A. C. West, „A. C. Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid .1. experimental findings,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2682-2689, 1995.
R. Vidal and A. C. West, „Copper Electropolishing In Concentrated Phosphoric-Acid . 2. Theoretical Interpretation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2689-2694, 1995.
- [73] M. Schell and F. N. Albahadily, „Mixed-Mode Oscillations In An Electrochemical System .2. A Periodic Chaotic Sequence,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 822-828, 1989.
- [74] J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, „Electrochemical Reaction Dynamics - A Review,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, pp. 1493-1572, 1994.
- [75] M. T. M. Koper, „Oscillation and complex dynamical bifurcation in electrochemical systems,” in *Adv. Chem. Phys.* vol. 92, I. Prigogine and S.A. Rice, Eds. New York: Wiley, 1996, pp. 161-298.
- [76] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, New York: Wiley, 1980.
- [77] I. Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos et al. „Controlling Electrochemical Chaos in the Copper-Phosphoric Acid System,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, pp. 8668-8674, 1997.
- [78] M. G. Lee and J. Jorne, „On the kinetic mechanism of zinc electrodeposition in the region of negative polarization resistance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 2841-2844, 1992.
- [79] I. Kiss, T. Nagy and V. Gáspár, „Dynamical instabilities in electrochemical processes,” *Handbook of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, V. V. Kharton, Ed. Wiley VCH, 2011, pp. 125-178.
- [80] T. Turányi, *Reakciómechanizmusok vizsgálata*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 2010.
- [81] T. Turányi, A. S. Tomlin and M. Pilling, "On the error of the quasi-steady-state approximation," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 163-172, 1993.
- [82] S. Lam and D. Goussis, "Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 22, pp. 931-941, 1988.
- [83] U. Maas and S. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space," *Combust. Flame*, vol. 88, pp. 239-264, 1992.
- [84] S. Pope, "Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation," *Combust. Theory Modell.*, vol. 1, pp. 41-63, 1997.
- [85] A. Saltelli, S. Tarantola, F. Campolongo et al. *Sensitivity analysis in practice. A guide to assessing scientific models*, Wiley, 2004.

- [86] R. Cukier, H. Levine and K. Shuler, "Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 2365-2366, 1977.
- [87] I. Sobol', "Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models," *Mat. Model.*, vol. 2, pp. 112-118, 1990.
- [88] G. Póta, G. Bazsa and M.T. Beck, „Study of Pseudo-Waves in Periodic Reactions” *Acta Chim. Hung.*, vol. 110, p. 277, 1982.