

## 9. ÖSSZETETT REAKCIÓMECHANIZMUSOK VIZSGÁLATA ÉRZÉKENYSÉGANALÍZISSEL

Turányi Tamás és Györgyi László

### 9.1. Az eszköztár

#### 9.1.1. Néhány szó a reakciómechanizmusokról

A legtöbb kémiai reakció lejátszódásakor a tapasztalható koncentrációváltozások csak több, egyszerre végbemenő részreakció feltételezésével értelmezhetők. Ezeket a részreakciókat úgy érdemes kiválasztani, hogy a sebességük arányos legyen a reagáló anyagok koncentrációjának szorzatával, vagyis érvényes legyen rájuk a tömeghatás törvénye. Nem biztos, hogy ezek a részreakciók vagy más néven reakciólépések valóban az egyenlet baloldalán feltüntetett komponensek közvetlen reakciójával mennek végbe. A legtöbb reakciómechanizmus reakciólépései több fizikai folyamat összevont leírásának tekinthetők.

A tömeghatás törvénye szerint a  $j$ -edik reakciólépés sebessége a következőképpen számítható:

$$R_j = k_j \prod_i c_i^{\mu_{ij}}, \quad (9.1)$$

ahol  $k_j$  a  $j$ -edik reakciólépés sebességi együtthatója,  $c_i$  az  $i$ -edik anyag koncentrációja és  $\mu_{ij}$  a  $j$ -edik reakcióegyenlet bal oldalán az  $i$ -edik anyag sztöchiometriai együtthatója. ( $\mu_{ij}$  nulla, ha az  $i$ -edik anyag nem reaktánsa a  $j$ -edik reakciónak, egyébként  $\mu_{ij}$  pozitív egész szám.) Az  $i$ -edik anyag koncentráció változási sebessége,  $f_i$  a következőképpen számolható:

$$f_i = \sum_j \nu_{ij} R_j \quad (9.2)$$

ahol  $\nu_{ij}$  a  $j$ -edik reakcióban az  $i$ -edik anyag jobboldali és baloldali sztöchiometriai együtthatójának különbsége, ami pozitív, ha a  $j$ -edik reakcióban az  $i$ -edik anyag keletkezik és negatív ha fogy. A koncentrációváltozási sebességek ismeretében felírható az alábbi kinetikai differenciálegyenlet rendszer:

$$dc/dt = f(c, k). \quad (9.3)$$

Ha ismerünk egy  $c_0$  kezdeti koncentráció-készletet, és a vizsgált rendszer térben homogén, a (9.3) differenciálegyenlet-rendszer alapján kiszámolhatjuk egy reagáló rendszer időbeni koncentrációváltozásait.

Egy kinetikai rendszert azonban nemcsak a koncentráció-idő görbékkel

lehet jellemezni, hanem a reakciórendszer egyéb kvantitatív tulajdonságaival is. Ilyen tulajdonságok például egy specieszkoncentráció maximumának értéke, a maximum eléréséig eltelt időtartam vagy egy oszcilláló reakció periódusideje. Egy kinetikai rendszernek lehetnek kvalitatív jellemzői is, például az, hogy a rendszer oszcillál, monostabilis, bistabilis, stb.. E jellemzők vizsgálata azonban kívül esik ennek a fejezetnek a témakörén.

A reakciómechanizmusok vizsgálatának klasszikus módszere szerint megvizsgálják a reakciólépések sebességének  $v_i R_i$  hozzájárulását több időpontnál minden egyes speciesz  $f_i$  koncentrációváltozási sebességéhez. Ezt az eljárást termelőési sebesség analízisnek (rate-of-production analysis) vagy rostálási módszernek (screening analysis) nevezik. A reakciólépések hozzájárulásainak táblázatai hatalmas adatmennyiséget képviselnek és áttekintésük nagy mechanizmus esetén igen nehéz.

A továbbiakban olyan újabb, az érzékenységanalízisen alapuló módszereket mutatunk be, amelyek jól használhatóak bonyolult reakciómechanizmusok vizsgálatára.

### 9.1.2. Az érzékenységanalízis

A érzékenységanalízis mindig azt vizsgálja, hogyan változik meg egy eredmény egy paraméter megváltozása hatására. Vizsgálatainkban a paraméterek a sebességi együtthatók és a kezdeti koncentrációk lesznek. (Választhatnánk további paramétereket is, például a hőmérsékletet, a sztöchiometriai együtthatókat vagy fotokémiai reakció esetén a fényerősséget.) A vizsgált eredmények a koncentrációk, a koncentrációváltozási sebességek és a megoldás egyéb kvantitatív tulajdonságai.

Az érzékenységvizsgáló módszerek globális és lokális módszerekre oszthatók fel. Globális érzékenységszámítás esetén azt vizsgálják, hogy a paraméterekre vonatkozó statisztikai jellemzőkből (például a paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvényéből) a modell eredményének milyen statisztikai jellemzői következnek. Ezek a módszerek nagyon hasznosak, ha a paraméterek bizonytalanságának, nem kielégítő ismeretének következményeit vizsgálják, de használatuk nem praktikus a reakciómechanizmusok vizsgálatára.

A lokális érzékenységvizsgáló módszerek mind valamilyen parciális differenciálhányados kiszámításán alapulnak. Ezek vagy algebrai úton (algebrai érzékenységi mutatók), vagy egy differenciálegyenlet-rendszer megoldásával (dinamikus érzékenységi mutatók) számolhatók.

### 9.1.3. Algebrai érzékenységi mutatók

Algebrai érzékenységi mutatóknak tekinthető a differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixa, tehát a koncentrációváltozási sebességek koncentráció szerinti deriváltjai:  $\partial f_i(c(t), k) / \partial c_j$ . A Jacobi-mátrixot felhasználják a kinetikai differenciálegyenletek megoldására használt ún. implicit numerikus eljárások, ezért ezt a mátrixot numerikusan vagy analitikusan minden ilyen eljárás alapján számolja. Egyes esetekben

a Jacobi-mátrix normált alakjára van szükségünk:

$$\tilde{J} = \{(c_j/f_i(t)) (\partial f_i(t)/\partial c_j)\} = \{\partial \ln f_i(t)/\partial \ln c_j\} \quad (9.4)$$

A reakciómechanizmusok analizésére igen hasznosnak bizonyult (Turányi és mtsai, 1989) az F algebrai sebességérzékenységi mátrix, ami a koncentrációváltozási sebességek sebességi együtthatók szerinti deriváltjait tartalmazza:  $\partial f_i(t)/\partial k_j$ . Az F mátrix helyett mindig a következő normált alakot használjuk:

$$\tilde{F} = \{(k_j/f_i(t)) (\partial f_i(t)/\partial k_j)\} = \{\partial \ln f_i(t)/\partial \ln k_j\} \quad (9.5)$$

A (9.1) és (9.2) képletekből kiindulva, a differenciálszámítás szabályai alapján könnyen belátható, hogy

$$\partial f_i/\partial k_j = v_{ij} R_j/k_j \quad \text{és} \quad (9.6)$$

$$\partial \ln f_i/\partial \ln k_j = v_{ij} R_j/f_i \quad (9.7)$$

A (9.7) egyenletből látható, hogy az  $\tilde{F} = \{\partial \ln f_i/\partial \ln k_j\}$  mátrix relatív sebességi mátrixnak tekinthető: a mátrix egy eleme azt mutatja meg, hogy mekkora az  $i$ -edik speciesz keletkezésének illetve fogyásának a  $j$ -edik reakciólépés okozta hányada az  $i$ -edik speciesz koncentrációjának változási sebességéhez képest. Az  $\tilde{F}$  mátrix egy eleme lehet nulla, illetve tetszőleges pozitív vagy negatív szám. Ez a mennyiség nem azonos a termelődési sebesség analízisben számolt  $0 \leq x \leq 1$  mennyiséggel, ahol  $x$  azt mutatja meg, mekkora a  $j$ -edik reakciólépés hozzájárulásának hányada az  $i$ -edik anyag termeléséhez illetve fogyásához.

A (kezdeti) koncentrációk és a paraméterek megváltoztatásának hatása a koncentrációkra és a reakció kvantitatív tulajdonságaira nem számolható algebrai úton: ezeket a mennyiségeket megfelelő differenciálegyenletek megoldásával kaphatjuk meg.

#### 9.1.4. Dinamikus érzékenységi mutatók

A  $k$  paraméter megváltoztatásának hatását a koncentrációkra a következő,  $k$  körüli Taylor-sorral lehet leírni:

$$c(t, k + \Delta k) = c(t, k) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \Delta k_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{l,j} \frac{\partial^2 c_i}{\partial k_l \partial k_j} \Delta k_l \Delta k_j + \dots \quad (9.8)$$

A  $\partial c_i/\partial k_j$  parciális deriváltakat elsőrendű lokális koncentrációérzékenységi együtthatóknak, a  $\partial^2 c_i/\partial k_l \partial k_j$  parciális deriváltakat másodrendű lokális koncentrációérzékenységi együtthatóknak, stb. nevezik.

Általában csak a  $\partial c_i / \partial k_j$  elsőrendű (lineáris) együttthatókat számítják ki és tanulmányozzák. Ezek alkotják az S érzékenységi mátrixot, amely a paraméterváltoztatás hatására bekövetkező koncentrációváltozás lineáris közelítésének együttthatómátrixa. Tegyük fel, hogy kiszámítjuk a (9.3) differenciálegyenlet-rendszer megoldását egy  $t = 0$  időponttól a  $t = t_1$  időpontig. Ekkor a paramétereket  $\Delta k$  értékkel megváltoztatjuk és folytatjuk a megoldást egy  $t_2$  időpontig. A kapott  $c'$  "perturbált" megoldást az alábbi módon közelíthetjük az eredeti megoldás és az érzékenységi mátrix ismeretében:

$$c'(t_2) \approx c(t_2) + S(t_1, t_2) \Delta k(t_1). \quad (9.9)$$

Tehát a koncentrációérzékenységi mátrix két időponttól függ:  $S(t_1, t_2) = \partial c(t_2) / \partial k(t_1)$ . Az érzékenységi irodalomban  $t_1$ -et általában azonosnak tekintik a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásának kezdeti időpontjával, ami többnyire nulla. A kémiai reakciók egy részéhez valóban hozzá lehet rendelni egy természetes nulla időpontot (pl. egy égési reakcióhoz a begyújtás időpontját), de például a légköri reakciók esetén semmilyen természetes nulla időpontot nem találunk.

Ha a (9.3) kinetikai differenciálegyenlet-rendszert  $k_j$  szerint deriváljuk, a következő érzékenységi differenciálegyenlet-rendszert kapjuk:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial c}{\partial k_j} = J(t) \frac{\partial c}{\partial k_j} + \frac{\partial f(t)}{\partial k_j} \quad j = 1, \dots, m, \quad (9.10)$$

ahol  $J(t) = \partial f / \partial c$  és a  $\partial c / \partial k_j$  vektor kezdeti értéke zérus vektor.

A (9.10) egyenlet közvetlen vagy közvetett megoldásán alapul a lokális koncentrációérzékenység-számoló módszerek többsége. A gyakorlatban a (9.10) egyenlet közvetlen megoldásán alapuló, úgynevezett direkt módszerek bizonyultak a leghatékonyabbaknak. A (9.10) egyenlet numerikus megoldására szolgáló eljárások felsorolása és összehasonlítása például *Turányi (1990a)* cikkében található meg.

Nemcsak a  $k$  paraméterek megváltoztatásának hatását, hanem a kezdeti koncentrációk megváltozásának hatását is lehet vizsgálni a (9.3) kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapott koncentráció-idő görbékre. Ha a (9.3) egyenletet a kezdeti koncentrációk szerint deriváljuk, a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial c(t)}{\partial c_i^0(t_1)} = J(t) \frac{\partial c(t)}{\partial c_i^0(t_1)} \quad i = 1, \dots, n. \quad (9.11)$$

Az érzékenységi együttthatók  $\partial c_i(t_1) / \partial c_j^0(t_1)$  kezdeti értéke egyenlő eggyel, ha  $i = j$  és egyenlő nullával, ha  $i \neq j$ . Az egyenletet mátrix alakba átvírva:

$$\frac{d}{dt} K(t, t_1) = J(t) K(t, t_1), \quad (9.12)$$

ahol  $K$  a kezdeti koncentráció szerinti érzékenységi mátrix vagy más néven Green-függvény:  $K(t, t_1) = \{\partial c_i(t)/\partial c_j^0(t_1)\}$ .

Mi van akkor, ha a vizsgált eredmény nem a koncentráció, hanem a koncentrációváltozási sebessége? Fentebb láttuk, hogy egy paraméter megváltoztatásának hatását a sebességekre ugyanabban az időpillanatban igen könnyen kiszámíthatjuk: ezt az információt az  $F$  mátrix tartalmazza. Arra is kíváncsiak lehetünk azonban, hogy a  $t_1$  időpillanatban megváltoztatott paraméter vagy kezdeti koncentráció hogyan változtatja meg az  $i$ -edik speciesz koncentrációváltozási sebességét a  $t_2$  időpontban. Talán nem okoz nagy meglepetést, ha eláruljuk, hogy ezek az érzékenységi mutatók már feltűntek a (9.10) és (9.11) egyenletrendszer bal oldalán, hiszen a Young-tétel szerint

$$\partial \dot{c}_i(t_2)/\partial k_j(t_1) = d/dt \partial c_i(t_2)/\partial k_j(t_1) \quad \text{és}$$

$$\partial \dot{c}_i(t_2)/\partial c_j^0(t_1) = d/dt \partial c_i(t_2)/\partial c_j^0(t_1).$$

Tehát a megfelelő koncentrációérzékenységek ismeretében a (9.10) és (9.11) egyenletekkel ezek is meghatározhatók.

Egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásának számos kvantitatív jellemzője lehet. A tulajdonságérzékenység (feature sensitivity)-analízis azt vizsgálja, hogyan változnak meg ezek a jellemzők a paraméterváltoztatás hatására. A tulajdonságérzékenységek kiszámíthatók a koncentrációérzékenységekből annak alapján, amilyen kapcsolat van a koncentrációk és a kvantitatív jellemzők között. Példaként a periódusidő-érzékenységeket mutatjuk be.

A határciklusra vezető oszcilláló reakciók egyik jellemzője a periódusuk hossza. Egy periódus,  $\tau$  időtartam elteltével a koncentrációk újból az eredeti értékek lesznek. Ennek figyelembevételével a periódusérzékenység az alábbi képlettel számolható a koncentrációérzékenységekből:

$$\frac{\partial \tau}{\partial k_j} = \frac{\frac{\partial c_i(t_2)}{\partial k_j(t_1)} - \frac{\partial c_i(t_2 + \tau)}{\partial k_j(t_1)}}{\frac{\partial c_i(t_2)}{\partial t}} + Q, \quad (9.13)$$

ahol a  $Q$  tag nullához közelít ha  $t_2 - t_1$  a végtelenhez tart. A  $t_2$  időpontot és az  $i$  specieszt úgy érdemes megválasztani, hogy az elérhető legkisebb legyen a numerikus hiba (Györgyi és mtsai, 1987). Relaxációs oszcillációk esetén a (9.13) képlet általánosított alakja használható és ezzel számítható az oszcilláló reakciók két, egymást váltó kinetikai állapota hosszának paraméterek szerinti érzékenysége (Györgyi és mtsai, 1987).

## 9.2. A reakciómechanizmusok megértése

Tegyük fel, hogy sikerült felállítani egy olyan összetett reakciómechanizmust, amelynek numerikus szimulációi jól leírják a rendelkezésre álló mérési adatokat. Ez azonban még nem jelenti azt, hogy értjük is, hogyan működik ez a mechanizmus. A mechanizmus működésének megértéséhez fogódzókat kell találni. Ilyen fogódzók a fő reakcióutak és a fontos reakciók megtalálása, a sebességmeghatározó lépések, a gyors egyensúlyok és azon specieszek megkeresése, amelyekre kvázistacionaritás feltételezhető. Ezek az ismeretek utána általában lehetővé teszik a kísérleti adatok leírását kevesebb reakcióval és speciessel.

### 9.2.1. A fő reakcióutak

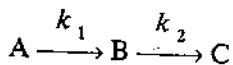
A gyors reakciólépéseket az egyes időpontokban könnyű megtalálni, de ezek csak akkor alkotják egy reakció gerincét vagy egyik fontos útját, ha valahogyan összekapcsolódnak. Ilyen összekapcsolódás lehet, ha a reakciók során egy atomcsoport (pl. benzolgyűrű) változatlan marad, vagy ha egy reakciósorozat terméke valamilyen fontos speciesz. Nem lehet általános tanácsot adni arra, hogy az  $R_i$  reakciósebességek tanulmányozásából milyen következtetést lehet levonni egy adott mechanizmus esetén.

### 9.2.2. A fontos reakciók megtalálása

A reakciókinetikai irodalomban gyakran előfordul olyan állítás, hogy bizonyos reakciólépések fontosak a tanulmányozott reakciómechanizmusban. Észrevehető azonban az is, hogy a reakciófontosság fogalmát kétféle értelemben használják:

- 1) Egy reakciólépés akkor fontos, ha a sebességi együtthatójának kis megváltoztatása a számolt koncentráció-idő görbék jelentős megváltozását okozza.
- 2) Egy reakciólépés akkor fontos, ha elhagyásakor a számolt koncentráció-idő görbék jelentősen megváltoznak.

Egyszerű példán megmutatható, hogy ezek a reakciófontosság-értelmezések nem egyenértékűek. Vizsgáljuk meg az alábbi reakciórendszert:



$$k_1 \ll k_2$$

Egy rövid időtartam elteltével a B specieszre kvázistacionaritást tételezhetünk fel és így  $d[C]/dt \approx k_2 [A]$ . A C speciesz számolt koncentrációja tehát nem változik meg a  $k_2$  paraméter értékének kis megváltoztatása hatására. Látható azonban az is, hogy a második reakciólépés nem hagyható el, mert ekkor a C speciesz nem keletkezik.

A reakciófontosságok pontos értelmezéséhez érdemes ezért megkülönböztetni a **hangolási reakciófontosság** [ld. a fenti 1) definíciót] és az **elhagyási**

reakciófontosság [ld. a fenti 2) definíciót] fogalmát.

A lokális koncentrációérzékenységi mutatók arról adnak információt, hogy a paraméterek infinitezimális megváltozása milyen hatással van a számolt koncentrációkra. Az ilyen vizsgálatban fontosnak bizonyuló paraméterekről azt mondhatjuk, hogy megváltoztatásukkal hatásosan hangolható a specieszek koncentrációja, ezeknek a paramétereknek nagy a hangolási fontosságuk.

Az eredeti lokális koncentrációérzékenységi mátrix alapján a reakciólépések (illetve a megfelelő paraméterek) hangolási fontossága közvetlenül általában nem hasonlítható össze. Az érzékenységi mátrix  $\partial c_i / \partial k_j$  elemeinek ugyanis fizikai dimenziói vannak: [koncentráció]/[paraméter]. Mivel a különböző rendű reakciólépéseknek különböző dimenziójú a sebességi együtthatójuk, az érzékenységi mátrix oszlopainak különböző lehet a dimenziója és így azok összehasonlíthatatlanok.

Ez a probléma a normált érzékenységek bevezetésével oldható meg:

$$\tilde{S} = \{(k_j/c_i) (\partial c_i(t_2)/\partial k_j(t_1))\} = \{\partial \ln c_i(t_2)/\partial \ln k_j(t_1)\}. \quad (9.14)$$

A normált érzékenységi mátrix elemei azt mutatják meg, hogy a  $j$ -edik paraméter egy százalékos megváltozása hány százalékos változást okoz (lineáris közelítésben) az  $i$ -edik speciesz koncentrációjában a  $t_2$  időpontban.

Vajon a kapott hangolási fontosság-információ melyik időponthoz tartozik? Ennek megvizsgálásához írjuk fel a direkt módszernek a normált mátrixokra felírt (9.10) alapegyenletével ekvivalens integrálegyenletet:

$$\tilde{S}_j = \int_{t_1}^{t_2} \tilde{J} \tilde{S}_j dt + \int_{t_1}^{t_2} \tilde{F}_j dt \quad j = 1, \dots, m. \quad (9.15)$$

Ebből jól látható, hogy az érzékenységi mátrixban két hatás tükröződik. A paraméterek megváltoztatása hatására a  $j$ -edik reakciólépés meggyorsul és így a  $j$ -edik reakciólépésben részt vevő specieszek koncentrációja megváltozik (ld. a fenti egyenlet jobb oldalának második tagját). Ezek a koncentrációváltozások továbbgyűrűznek és mint a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja is mutatja további koncentrációváltozásokat indukálnak.

Az érzékenységi mátrix ilyen összetett volta egyszerre jelent előnyt és hátrányt a mechanizmusok vizsgálatánál. Előnyös annyiban, hogy az indirekt hatások vizsgálatával olyan problémákat lehet eldönteni, amelyek nem válaszolhatók meg pusztán a reakciósebességek tanulmányozásával. Hátrányos viszont abból a szempontból, hogy az  $\tilde{S}$  mátrixban rejlő kinetikai információ egy  $(t_1, t_2)$  időtartamra vonatkozik. Ha az  $\tilde{S}(t_1, t_2)$  mátrix alapján egy reakciólépés fontosnak bizonyul, lehetséges hogy valójában csak a  $t_1$  időpont után egy rövid ideig volt fontos és utána jelentéktelen marad a  $t_2$  időpontig. Az  $\tilde{S}$  mátrix azonban egészen  $t_2$ -ig őrzi annak az emléket, hogy ez a reakciólépés egyszer fontos volt. Ezt a "memóriaeffektust" feltétlenül

tekintetbe kell venni az érzékenységi információ kiértékelésénél. A  $t_1$  és  $t_2$  időpontok alkalmas megválasztásával ugyanakkor a reakciófontosságok időtartománya behatárolható.

A koncentrációérzékenységi mátrix elemei azt mutatják meg, hogy milyen a paraméterváltoztatás hatása egy speciesz koncentrációjára. Azonban gyakran azt szeretnénk megvizsgálni, hogy milyen a paraméterek megváltoztatásának hatása a specieszek egy csoportjának koncentrációjára. Ennek szokásos módja egy skalár értékű függvény, az úgynevezett célfüggvény alkalmazása. A célfüggvényt úgy érdemes megválasztani, hogy jelezze valamennyi vizsgálni kívánt koncentráció megváltozását, így például az alábbi alakú lehet:

$$e = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i [(c_i^* - c_i)/c_i]^2, \quad (9.16)$$

ahol  $c_i^*$  a perturbált és  $c_i$  eredeti megoldás. A célfüggvény érzékenységét az alábbi képlettel kaphatjuk meg a lokális koncentrációérzékenységekből:

$$ae/\partial \ln k_j = \sum_{h=2}^l \sum_{i=1}^{n'} [\partial \ln c_i(t_h)/\partial \ln k_j(t_1)]^2, \quad (9.17)$$

amikor is egyszerre  $n'$  specieszre nézzük a paraméterváltoztatás hatását. A jobb kezelhetőség érdekében a (9.17) képletben az integrálást szummázással helyettesítettük. Az  $e$  képlettel számítható érzékenységi mutatót **bruttó érzékenységnek** nevezik (Vajda és mtsai, 1985). A célfüggvény alakjából látható, hogy ez az érzékenységi mutató szoros kapcsolatban van a legkisebb négyzetek módszerével.

Az eddigiekben a paraméterek hatását külön-külön vizsgáltuk a specieszekre vagy a specieszek egy csoportjára. Helyesebb azonban azt vizsgálni, hogy milyen paramétercsoportoknak van együttes hatása a specieszekre vagy a specieszek egy csoportjára. Ilyen információkat a főkomponens-analízis alkalmazásával kaphatunk (Vajda és mtsai, 1985). Ez igen jól használható módszer, ezért az alábbiakban részletesen tárgyaljuk.

Használjuk az  $e$  célfüggvényt a paraméter változtatás hatásának mérésére. Ha az integrált szummázással helyettesítjük és bevezetjük az  $\alpha_j = \ln k_j$ ,  $j = 1, \dots, m$  normált paramétereket, az  $e$  célfüggvény az alábbi célfüggvénnyel közelíthető:

$$e(\alpha) \approx \sum_{h=2}^l \sum_{i=1}^{n'} \{[c_i^*(t_h) - c_i(t_h)]/c_i(t_h)\}^2. \quad (9.18)$$

Levezethető (Vajda és mtsai, 1985), hogy az  $e(\alpha)$  célfüggvény az  $\tilde{S}$  normált érzékenységi mátrixsal is közelíthető:



$$e(\alpha) \approx \bar{e}(\alpha) = (\Delta\alpha)^T \tilde{S}^{-T} \tilde{S}^{-1} (\Delta\alpha), \quad (9.19)$$

ahol  $\Delta\alpha = \ln k - \ln k_0$ . Jelölje  $U$  az  $\tilde{S}^{-T} \tilde{S}^{-1}$  mátrix sajátvektorainak mátrixát,  $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m$  az  $\tilde{S}^{-T} \tilde{S}^{-1}$  mátrix sajátértékeit,  $\Delta\Psi = U^T \Delta\alpha$  azokat a paraméter kombinációkat, amelyeket főkomponenseknek fogunk nevezni és legyen  $(\Delta\Psi_j)^2 = (\Delta\Psi_j)^T (\Delta\Psi_j)$ . A fenti célfüggvény a főkomponensek függvényeként a következőképpen adható meg:

$$\bar{e}(\alpha) = \sum_{j=1}^m \lambda_j (\Delta\Psi_j)^2. \quad (9.20)$$

A képletből látható, hogy a  $\lambda_j$  sajátértékek megadják az egyes paramétercsoportok relatív fontosságát és a sajátvektorok azt, hogy mely paraméterek tartoznak egy paramétercsoportba. A főkomponens-analízis módszere tehát alkalmas arra, hogy egy mechanizmusban együttműködő reakciólépések csoportjait mutassuk ki és megadjuk ezeknek a reakciócsoportoknak a relatív fontosságát a kiválasztott specieszek koncentrációja alakulásának szempontjából.

Hogyan keletkeznek ilyen reakciócsoportok? A legjellemzőbb eset, amikor a mechanizmusban egy specieszre a kvázistacionaritási vagy a gyors egyensúlyi feltételezés alkalmazható. Például ha egy speciesznek van egy gyors termelő és egy gyors fogyasztó reakciólépése, akkor ennek a speciesznek a koncentrációját csak a termelő és fogyasztó reakciólépések sebességi együtthatóinak (pl. a  $k_1$  és  $k_2$  értékeknek) a hányadosa szabja meg és az  $e$  célfüggvény értéke a  $k_1/k_2$  hányados, tehát az  $\alpha_1 - \alpha_2$  főkomponens mentén közel állandó. Ekképpen a főkomponens-analízis alapján felderíthetők egy mechanizmusban a kvázistacionárius specieszek és a gyors egyensúlyi reakciólépések.

Az  $\tilde{F}$  sebességérzékenységi mátrixból a reakciófontossági információ ugyanolyan eszközökkel tárható fel, mint a lokális koncentrációérzékenységi mátrixból (Turányi és mtsai, 1989). Így hasonló módon értelmezhetők a bruttó érzékenységek:

$$B_j = \sum_{i=1}^n [\partial \ln f_i / \partial \ln k_j]^2. \quad (9.21)$$

Az  $F$  mátrix vizsgálatára is alkalmazható a főkomponens-analízis technikája. Ebben az esetben a célfüggvény a következő alakú:

$$e(\alpha) = \sum_{i=1}^n \{ [f_i(\alpha) - f_i(\alpha^0)] / f_i(\alpha^0) \}^2, \quad (9.22)$$

ahol  $\alpha_j = \ln k_j$ ,  $\alpha_j^0 = \ln k_j^0$  és az  $e$  célfüggvény adja meg a paraméterváltoztatás hatására bekövetkező sebességváltozás mértékét.

A korábbi levezetéssel analóg módon belátható, hogy

$$e(\alpha) = (\Delta\alpha)^T \tilde{\mathbf{F}}^T \tilde{\mathbf{F}} (\Delta\alpha) \quad \text{és} \quad (9.23)$$

$$e(\alpha) = \sum_{j=1}^m \lambda_j (\Delta\Psi_j)^2. \quad (9.24)$$

A korábbiakhoz hasonlóan most is a nagy sajátértékű reakciócsoportok nagy sajátvektor elemű reakciólépéseit fogjuk fontos reakciólépéseknek tekinteni. Az algebrai sebességérzékenységi mátrix vizsgálatával kapott fontosság azonban már nem hangolási fontosság, hanem ilyen módon (mint azt a 9.3.1. pontban megmutatjuk) egy reakció elhagyási fontosságát becsülhetjük meg.

### 9.2.3. A sebességmeghatározó lépés

Az érzékenységanalízis felhasználható a sebességmeghatározó lépés azonosítására is. Azt a részreakciót szokták egy összetett reakció sebességmeghatározó lépésének tekinteni, amelyik sebességi együtthatójának kis megnövelése hatására a reakció bruttó sebessége jelentősen megnövekedik. A sebességmeghatározó lépést úgy lehet megtalálni, hogy meg kell vizsgálni a  $\{\partial \ln \dot{c}_i(t_i) / \partial \ln k(t_i)\}$  dinamikus sebességérzékenységi mátrix  $i$ -edik sorát, feltéve hogy az  $i$ -edik speciesz koncentrációváltozási sebességét azonosnak lehet tekinteni az összetett reakció sebességével. Például a propán pirolízise esetén a propán fogyási sebességét tekintik a pirolízis bruttó sebességének. Amelyik mátrixelem sokkal nagyobb, mint a sor többi eleme (az abszolút értékeket tekintve), az annak megfelelő reakciólépés az összetett reakció sebességmeghatározó lépése.

Sok összetett reakciórendszer esetén, így a legtöbb oszcilláló reakciónál is, a bruttó reakciósebesség fogalmának nincs értelme. Ezért célszerű a sebességmeghatározó lépés fogalmának olyan kiterjesztése, amikor valamennyi speciesz koncentrációváltozási sebességéhez keresünk sebességmeghatározó lépést a  $dS/dt$  mátrix valamennyi sorának megvizsgálatával. Természetesen nem feltétlenül tartozik minden specieszhez ilyen reakciólépés, hiszen nem feltétlenül találunk minden mátrixsorban kiugróan nagy elemet.

### 9.2.4. A kvázistacionárius közelítés (QSSA)

A kvázistacionárius közelítés (quasi steady state approximation, QSSA) szerint egy reakciómechanizmusban a specieszek két csoportra oszthatók: QSSA-specieszekre és nem QSSA-specieszekre; a QSSA-specieszek koncentrációja jó közelítéssel kiszámítható a nem QSSA-specieszek koncentrációjából minden időpillanatban a következő algebrai egyenletek megoldásával:

$$0 = f_i(c, k),$$

ahol az  $i$  index a QSSA-specieszekre vonatkozik.

Mi nem a QSSA? Talán nincs még egy olyan fogalom a kémiában, amelyről annyi tévhit lenne közforgalomban mint a kvázistacionaritás. Nem igaz az, hogy a QSSA azt jelenti, hogy  $dc_i/dt = 0$  a QSSA-specieszekre. A QSSA gyakran akkor is alkalmazható, ha a QSSA-specieszek koncentráció változási sebessége nem kicsi. Nem igaz, hogy a gyökök a QSSA-specieszek: valóban a legtöbb QSSA-speciesz gyök, de gyakran más speciesz is lehet QSSA speciesz és gyakran nem minden gyökre alkalmazható a kvázistacionaritás. Nem igaz, hogy azok a QSSA-specieszek, amelyek koncentrációja kicsi.

A QSSA talán legjobban *Frank-Kamenyckij* (1940) levezetéséből érthető meg. Jelölje  $c_i$  az  $i$ -edik QSSA-speciesznek a (9.3) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapott koncentrációját,  $C_i$  a QSSA alapján számolt koncentrációját,  $\Delta c_i$  pedig a két koncentráció különbségét:  $\Delta c_i = c_i - C_i$ . Ha a  $dc_i/dt$  koncentrációváltozási sebességet Taylor-sorba fejtiük  $C_i$  körül, a következő egyenletet kapjuk, ha a Taylor-sor másodrendű és magasabbrendű tagjait elhanyagoljuk:

$$dc_i/dt = [f_i(c, k)]_{c=C} + \sum_k [(df_i/dc_k)]_{c=C} \Delta c_k \quad (9.25)$$

A QSSA definíciója alapján  $[f_i(c, k)]_{c=C} = 0$  és ezért a (9.25) egyenlet az alábbi alakra rendezhető át:

$$\Delta c_i = 1/f_{ii} dc_i/dt - 1/f_{ii} \sum_{i \neq k} f_{ik} \Delta c_k \quad (9.26)$$

ahol  $f_{ik} = [(df_i/dc_k)]_{c=C}$  és  $k$  a többi QSSA-speciesz indexe. A (9.26) egyenlet tehát egy becslést ad a QSSA alkalmazásának hibájára. Az egyenlet jobb oldalának második tagja a többi QSSA-speciesz hibájának hatását mutatja az  $i$ -edik QSSA-speciesz hibájára. Egyetlen QSSA-speciesz esetén ez a tag nulla. Kevés QSSA-speciesz esetén a tapasztalat szerint a második tag hozzájárulása nem változtatja meg nagyságrenddel az első tag alapján számított hibát.

Tegyük most egy kis kitérőt. Egy speciesz koncentrációváltozási sebessége felírható az alábbi alakban:

$$dc_i/dt = P - Lc_i$$

ahol  $P$  és  $Lc_i$  a termelő illetve a fogyasztó tagok összege. Egy speciesz élettartama az mutatja meg, hogy egy speciesz keletkezése után átlagosan mennyi ideig létezik. Ezt az élettartamot a

$$t_i = 1/L$$

képlettel szokták számolni. Kimutatható, hogy ha az  $i$ -edik speciesznek nincs másodrendű fogyasztó reakciója, a fenti módon számolt élettartam egyenlő a

Jacobi-mátrix főátlójában az  $i$ -edik elem negatív reciprokéval.

Térjünk vissza a QSSA hibabecsléséhez. Egyetlen QSSA-speciesz esetén az alábbi érdekes egyenletet kapjuk a QSSA hibájának becslésére:

$$-\Delta c_i = (-1/f_{ii})(dc_i/dt). \quad (9.27)$$

A (9.27) egyenlet jobb oldalának első tagja a speciesz élettartama, a második tagja pedig a speciesz koncentrációváltozási sebessége. Ez azt jelenti, hogy a QSSA-közelítés hibája kicsi, tehát a QSSA alkalmazható az  $i$ -edik specieszre, ha a speciesz élettartamának és koncentrációváltozási sebességének szorzata kicsi (Turányi és mtsai, 1992). Ha a speciesz koncentrációja gyakorlatilag állandó, a QSSA helyett valódi stacionaritásról beszélhetünk és nem érdekes, mekkora a speciesz élettartama. Másfelől ha a speciesz élettartama igen kicsi, a QSSA hibája akkor is kicsi, ha  $dc_i/dt$  nagy! Ez is azt mutatja, hogy a QSSA megértéséhez nem onnét kell elindulni, hogy feltételezzük, hogy  $dc_i/dt$  tényleg közel nulla.

Még egy tévhit a QSSA-val kapcsolatban: Nem igaz az, hogy a QSSA múzeumi darab a reakciókinetikai eszköztárban. A QSSA az 1920-as évektől kezdve az összetett reakciók megértésének alapvető fontosságú eszköze volt, és napjainkban is jól alkalmazható erre a célra.

Jelenleg a számítógépek sebessége és a numerikus algoritmusok lehetővé teszik a térben inhomogén kémiai folyamatok szimulációját, de csak akkor, ha ezeknek a kémiai folyamatoknak a lényegét sikerül néhány kémiai egyenlettel leírni. Az ebben a fejezetben leírt eszközök, így a QSSA segítségével lehet ilyen nagy mértékben tömöríteni reakciómechanizmusokat. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek numerikus megoldását megnehezíti, ha a specieszek élettartama között jelentős különbségek vannak. A QSSA alkalmazásakor éppen a legrövidebb élettartamú specieszeket tüntetjük el a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből és ennek következtében a differenciálegyenlet-megoldó program nagyobb lépéshosszakkal tud haladni. Így a kinetikai egyenletek megoldására fordított számítógépidő igény sokkal kisebb.

Annak bizonyítása, hogy egy speciesz QSSA-speciesz, úgy történhet, hogy megpróbáljuk alkalmazni a kvázistacionaritási feltételezést az illető anyagra. A QSSA-specieszek azonosíthatók a főkomponens-analízis eredménye alapján, de egyszerűbb a (9.27) képlet alkalmazása azon specieszek megtalálására, amelyekre feltehetően alkalmazható a QSSA. Megjegyezzük azonban, hogy nem a QSSA-anyagok koncentrációját, hanem hogy egyes fontosnak tekintett anyagok koncentrációváltozásait kívánjuk pontosan számolni. A QSSA alkalmazásával okozott hiba áttekintését a fontos specieszek koncentráció-idő görbéire a kezdeti koncentráció szerinti érzékenységi mátrix alapján becsülhetjük meg (Turányi és mtsai, 1992).

### 9.2.5. Gyors egyensúlyok

A gyors egyensúlyok szoros kapcsolatban vannak a QSSA-val, hiszen gyakran

egy QSSA-speciesz gyors termelő és fogyasztó reakciója egy gyors reverzibilis reakciópár. Ennek megfelelően a gyors egyensúlyi kapcsolatok megjelennek a főkomponens-analízis eredményében és azonosíthatók az élettartam vizsgálatokkal is.

Ha két speciesz gyors reverzibilis reakciókkal alakul át egymásba és a specieszek egyéb reakciói ezekhez képest lassúak, a két speciesz koncentrációjának aránya jó közelítéssel azonos az egyensúlyi állandóval.

### 9.3. Reakciómechanizmusok redukciója

A reakciómechanizmusok redukcióját két lépésben hajtjuk végre. Először módszereket fogunk bemutatni olyan részmechanizmus keresésére, amely kevesebb reakciólépéssel csaknem azonos koncentráció-idő görbékkel ad valamennyi specieszre vagy a specieszek egy részére. Ebben az esetben a meghagyott reakciólépések azonosak a teljes és a redukált mechanizmusban. Utána a 9.3.4. pontban további módszereket tárgyalunk, amelyek segítségével a kapott redukált modell átalakítható egy kevesebb és eltérő reakciókat, sőt esetleg kevesebb és eltérő specieszeket tartalmazó, de ugyancsak tömeghatás-kinetikájú modellé.

#### 9.3.1. Reakciók elhagyása valamennyi speciesz megtartásával

Mechanizmusok redukációjához a paraméterek (illetve reakciólépések) elhagyási fontosságát kell meghatározni. A lokális koncentrációérzékenységek nem hordoznak közvetlen információt az elhagyási fontosságokra. Ez nem jelenti azt, hogy a lokális koncentrációérzékenységi mátrix alapján nem lehet mechanizmust redukálni. Mint *Hwang* (1982) megállapította, a  $j$ -edik reakciólépés akkor hagyható el egy reakciómechanizmusból, ha annak a normált lokális koncentráció-érzékenysége valamennyi specieszre valamennyi  $t_2, \dots, t_1$  időpontban kicsi.

A főkomponens-analízis is felhasználható mechanizmusok redukációjára (*Vajda és Turányi*, 1986). Amennyiben valamennyi specieszt feltüntetjük a főkomponens-analízis célfüggvényében, a nagy sajátértékű reakciócsoportok abszolút értékben nagy sajátvektor elemű tagjai adják a nem elhagyható reakciólépéseket. Mi több, a főkomponens-analízis alkalmasabb eszköz mechanizmus-redukcióra, mint azok a módszerek, amelyek külön-külön vizsgálják a reakciók fontosságát. Előfordulhat ugyanis, hogy két reakciólépés egyike sem hagyható el külön, míg együtt elhagyhatók a számolt koncentrációk jelentős megváltozása nélkül.

A koncentrációérzékenységeknél egyszerűbben és hatékonyabban becsülhetők az elhagyási fontosságok az  $F$  mátrix alapján. Az  $F$  mátrix főkomponens-analízise (valamennyi speciessel a célfüggvényében) megadja, hogy egy időpontban mely reakcióknak nagy az elhagyási fontosságuk. Ha több egymást követő időpontban elvégezzük ezt az elemzést, megkapjuk az erre az intervallumra vonatkozó elhagyási reakciófontosságokat, tehát az elhagyható reakciók listáját.

Mind a koncentrációérzékenységi, mind az algebrai sebességérzékenységi

mátrix analízisével kapott redukált modell alapján közel ugyanolyan koncentráció-idő görbéket kapunk valamennyi specieszre, mint a teljes modell megoldásával. Gyakran azonban szeretnénk specieszeket is kihagyni a modellünkből.

### 9.3.2. Specieszek elhagyása

Általában egy összetett kémiai reakciórendszer mechanizmusának megszerkesztésekor nem cél valamennyi tekintetbe vett speciesz koncentráció-idő görbéjének leírása, mivel csak néhány speciesz koncentrációját tudjuk mérni, vagy a modell alkalmazása szempontjából csak néhány speciesznek van gyakorlati fontossága. Csak a modell felhasználójától függ, mely specieszeket tekint egy mechanizmusban fontosnak. Még ugyanabban a reakciómechanizmusban is különböző specieszeket tekinthetnek fontosnak, ha a mechanizmust eltérő célokra alkalmazzák. Esetleg éppen egyik speciesz koncentrációjának reprodukálása sem fontos, csak a reakció valamilyen tulajdonságáé (pl. indukciós periódus hossza, oszcilláló reakció periódusideje).

A fentiek alapján egy mechanizmus specieszeit fontosság szerint három csoportba oszthatjuk (Turányi, 1990b).

**Fontos specieszek:** E specieszek koncentráció-idő görbéinek pontos leírása a modellezés célja.

**Szükséges specieszek:** E specieszek koncentráció-idő görbéit (is) számolnunk kell, hogy a fontos specieszek koncentráció változását és/vagy a reakció modellezendő jellemzőjét leírassuk.

**Felesleges specieszek:** Ezek a specieszek elhagyhatók a mechanizusból a modellezési célok csorbulása nélkül. Amennyiben a felesleges speciesz reaktáns egy reakciólépésben, akkor ez a reakciólépés is biztosan felesleges. Ha a felesleges speciesz egy reakciólépésben termék, ez a reakciólépés lehet nem elhagyható, de a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer felírásakor ennek a speciesznek nem kell változót megfeleltetni.

A modellezési célok tehát meghatározzák a fontos specieszeket. Az alábbiakban leírunk két módszert, amellyel kiválaszthatók a felesleges specieszek. A fontos és a felesleges specieszek meghatározzák, melyek a szükséges specieszek. (Természetesen a fontos specieszeket is feltétlenül tartalmaznia kell a redukált mechanizmusnak.)

#### Felesleges specieszek kiválasztása redukált modellek alapján

Egy speciesz koncentrációváltozása egy másik speciesz koncentrációját közvetlenül csak olyan reakciólépéseken keresztül befolyásolhatja, amelyben a vizsgált speciesz reaktáns és a másik speciesz pedig reaktáns vagy termék. Természetesen a koncentrációváltozások továbbgyűrűznek és más specieszek koncentrációja is megváltozhat. Ha egy speciesz valamennyi fogyasztó lépését töröljük a mechanizusból, és ez elhanyagolható hatással van a fontos specieszek koncentráció-idő görbéire és/vagy a reakció fontos tulajdonságaira,

akkor a speciesz koncentrációjának nagysága nem befolyásolja a modellezési eredményeket, tehát a speciesz felesleges. Ezt a próbát el kell végeznünk valamennyi nem fontos specieszre.

Egy mechanizmusban előfordulhatnak olyan nem fontos specieszek, amelyek gyors reverzibilis reakciólépésekben képződnek és koncentrációjuk kicsi, így a reakció anyagmérlege szempontjából nem jelentősek. Az ilyen specieszek fogyasztó lépéseinek elhagyása jelentős változást okoz, mivel a magára maradt gyors termelő reakciólépés "anyagot szív el" a többi specieszből és megváltoztatja az anyagmérleget. Ezért az előbbi tesztben nem elhagyhatónak bizonyuló specieszeket egyenként újra meg kell vizsgálni úgy, hogy elhagyjuk a vizsgált speciesz valamennyi fogyasztó lépése mellett a fenti tulajdonságú gyors termelő lépését is. Ha ennek hatására a fontos specieszek koncentráció-idő görbéi nem változnak meg, a vizsgált speciesz felesleges.

#### Felesleges specieszek kiválasztása a Jacobi-mátrix alapján

A felesleges specieszek kiválasztásának egy másik módszere a Jacobi mátrix vizsgálatán alapul. A módszer alapja az, hogy egy speciesz felesleges, ha koncentrációjának változása nincs jelentős hatással a fontos specieszek koncentráció változási sebességére. Egyik speciesznek egy másikra gyakorolt ilyen hatását a normált Jacobi-mátrix egy elemével mérhetjük. Több ( $N$  számú) fontos speciesz esetén a hatást egy bruttó érzékenységi mutatóval jellemezzük:

$$B_i = \sum_{n=1}^N (\partial \ln f_n / \partial \ln c_i)^2. \quad (9.28)$$

Ez a mérőszám azonban csak a közvetlen hatásokat mutatja. A közvetett hatásokat iterációs eljárással becsüljük meg. A fontos specieszek koncentrációjának változási sebességére nagy hatással levő specieszeket is figyelembe vesszük a szummázásnál, és a kapott új  $B_i$  sorozat alapján jó helyezést elért specieszeket ugyancsak bevesszük a szummázásba stb.. Az eljárás néhány lépésen belül konvergál és végül a szummázásba be nem vett specieszeket tekintjük feleslegesnek.

Az eljárás könnyen programozható és elhanyagolható gépidőt igényel. A módszer ugyanakkor kevésbé hatékony, mert nem fedezhetők fel általa a gyors reverzibilis reakciólépésekben szükséges vagy fontos specieszekből keletkező felesleges specieszek, mivel ezek nagy sebességű reakciólépésekkel kapcsolódnak az előbbi specieszekhez. További hátránya a módszernek, hogy ilyen módon nem lehet a reakció fontos tulajdonságai és a felesleges specieszek között kapcsolatot teremteni.

A két módszer ugyanakkor kiegészítheti egymást. Az előbbi módszer hatékonyabb, azonban nem vagy csak nehézkesen alkalmas annak nyomon követésére, hogyan válnak egyes specieszek szükségessé vagy éppen feleslegessé a reakció előrehaladása során. Ilyen információt az utóbbi módszer tud adni, amely egy koncentrációkészlethez (és nem időintervallumhoz) adja meg a

felesleges specieszek listáját.

Megjegyezzük, hogy bizonyos analógia fedezhető fel a koncentráció-érzékenységanalízis és az első módszer, illetve a sebesség-érzékenységanalízis és a második módszer között. Az előbbi módszerek perturbált mechanizmusok újraszámolása útján azonosítják a felesleges reakciólépéseket illetve specieszeket, míg az utóbbi módszerek a koncentrációváltozási sebességek paraméterek illetve koncentrációk szerinti deriváltjainak vizsgálatán alapulnak.

### 9.3.3. Részmechanizmus keresése

A fontos és szükséges specieszek kiválasztásának előző fejezetben leírt módszerei azért jelentősek, mert a főkomponens-analízis segítségével lehetőség van egy specieszcsoport fontos reakciólépéseit megkeresni. Ha ez a specieszcsoport a fontos és szükséges specieszekből áll, megkapjuk azt a minimális reakciókészletet, amely a fontos specieszek koncentráció-idő görbéinek pontos leírásához szükséges. Mivel mechanizmusredukció céljára az  $F$  mátrix főkomponens-analízise bizonyult hatékonyabbnak, ezért egy  $e$  módszeren alapuló eljárást írunk le részletesen.

Induljunk ki egy olyan teljes modelltől, amely jól leírja a modellezendő jelenséget. A modellezési céljainknak megfelelően meghatározzuk, mely specieszek koncentráció-idő görbéit, illetve a reakció mely tulajdonságait kell reprodukálnia a redukált modellnek. Ez adja meg a fontos specieszek listáját. Az előző fejezetben elsőként leírt módszerrel kiválasztjuk a felesleges specieszeket. A szükséges és fontos specieszekkel a főkomponens-analízis célfüggvényében végrehajtjuk az  $\tilde{F}$  mátrix analízist. Az eljárás során feleslegesnek bizonyuló reakciólépéseket töröljük a mechanizmusból és a redukált mechanizmust összehasonlítjuk a teljes mechanizmussal.

### 9.3.4. Reakciók és specieszek összevonása

A fentebb leírt algoritmus arra alkalmazható, hogy a teljes mechanizmusnak olyan részmechanizmusát keresse meg, amely a modellezés céljait ugyancsak kielégíti. A mechanizmus redukciójának feladatát tágabban is lehet értelmezni: ez olyan tömeghatás-kinetikájú modell keresése, amely ugyan nem része az eredeti teljes mechanizmusnak, de ugyancsak alkalmazható a modellezési célokra. Ilyen modellhez például úgy lehet eljutni, hogy a fentebb kapott részmechanizmusban reakciókat vonunk össze a felderített kinetikai struktúrák alapján. Erre néhány példa:

A párhuzamos reakciók reaktánsai azonosak, de a termékeik eltérők. Ezek olyan egyetlen reakcióvá vonhatók össze, amely termékeinek sztöchiometriai együtthatói általában tört számok, és az eredeti sebességi együtthatók arányát tükrözik.

Ha egy reakciósorozat első tagja a sebességmeghatározó lépés, a



reakciósorozat egyetlen reakcióvá vonható össze. Az összevont reakció sebességi együtthatója és reaktánsai azonosak az első reakcióéval, a termékeit pedig úgy kell felírni, hogy az összevont reakció és az eredeti reakciósorozat anyagmérlege azonos legyen. Ennek következtében azok a specieszek, amelyek a reakciósorozatban keletkeztek és ugyanolyan mennyiségben fogytak is, nem szerepelnek az összevont egyenletben. Ha egy speciesz a reakciósorozatban fogy, de nem reaktáns, akkor a reakcióegyenlet jobb oldalán negatív sztöchiometriai együtthatóval fog szerepelni.

A kvázistacionárius specieszek koncentrációit gyakran explicit módon meg lehet adni a nem QSSA-specieszek koncentrációinak függvényeként. Hasonló algebrai összefüggéseket lehet kapni a gyors egyensúlyok figyelembe vételével is. A reakciómechanizmust lehet ezeknek az algebrai összefüggéseknek a figyelembevételével módosítani, ekkor a QSSA és az egyensúlyi koncentrációjú specieszek eltűnnek a modellből, viszont gyakran a sebességi együtthatók a specieszek koncentrációjának függvényei lesznek.

Amennyiben egyes specieszek koncentrációja nem változik meg jelentősen a szimuláció során, akkor ezek a specieszek kihagyhatók a modellből. Ha egy reakció termékei voltak, akkor egyszerűen törölendők a reakcióegyenlet jobb oldaláról. Azoknál a reakcióknál, amelyeknél reaktánsok voltak, ezen felül a reakció sebességi együtthatóját meg kell szorozni a speciesz rögzített (többnyire kezdeti) koncentrációjával.

A reakciók összevonására egyéb módszereket is kidolgoztak. Ezek kevésbé magától értetődő, viszont jól programozható eljárások, amelyek automatikusan, emberi megfontolások nélkül vonják össze a reakciókat. Ilyen eljárások leírása például *Lam és Goussis* (1988) cikkében található.

A reakciók összevonásánál sokkal nehezebb probléma az, hogy hogyan lehet egy modellbe új specieszeket bevezetni több régebbi helyett úgy, hogy a modell megoldása az össze nem vont specieszekre változatlan maradjon. Ezt speciesz összevonásnak nevezik (species lumping). Az általánosan alkalmazható módszer eléggé összetett, ezért ismertetése helyett az érdeklődő Olvasónak *Li és Rabitz* (1991) cikkét ajánljuk.

A redukált mechanizmus megoldása sokkal kevesebb gépidőt igényel, mint a teljes mechanizmusé. A gépidő csökkenésének három forrása van: A legkisebb tétel, hogy a kevesebb kinetikai egyenlet miatt a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer bal oldala kevesebb tag összeadásával állítható elő. Sokkal jelentősebb, hogy ha csökkentjük a specieszek számát, a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer változóinak száma és így a Jacobi-mátrix dimenziója csökken. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek numerikus megoldására használható implicit algoritmusok minden lépésben elvégzik a rendszer Jacobi-mátrixának dekompozícióját, ami sok gépidőt igényel és a gépidőigény a Jacobi-mátrix dimenziójának harmadik hatványával arányos. További gépidőt takarítunk meg akkor, ha a mechanizmusból igen rövid élettartamú specieszt vagy specieszeket is el tudunk hagyni. Ekkor a megoldó program nagyobb lépéshosszakkal tud dolgozni azonos pontosság mellett és így a megoldáshoz kevesebb gépidő szükséges.

#### 9.4. A Briggs-Rauscher oszcilláló reakció egy modelljének vizsgálata

Ebben a fejezetben egy példán bemutatjuk az előbbieken leírt módszerek nagy részének alkalmazását.

A Briggs-Rauscher oszcilláló reakciót két középiskolai tanár fedezte fel (Briggs és Rauscher, 1973), amikor látványos tanári kísérletet kerestek az oszcilláló reakciók bemutatására. Ez a híres jódiraktsérlet, amelyet magyar iskolákban is gyakran látni. A reakció során malonsavat jódióionok oxidálnak  $Mn^{2+}$ -ionok és hidrogén-peroxid jelenlétében. A reakció során számos anyag, így többek között a jódió koncentrációja is periodikusan változik, az utóbbit keményítő hozzáadásával lehet látványossá tenni.

##### 9.1. táblázat

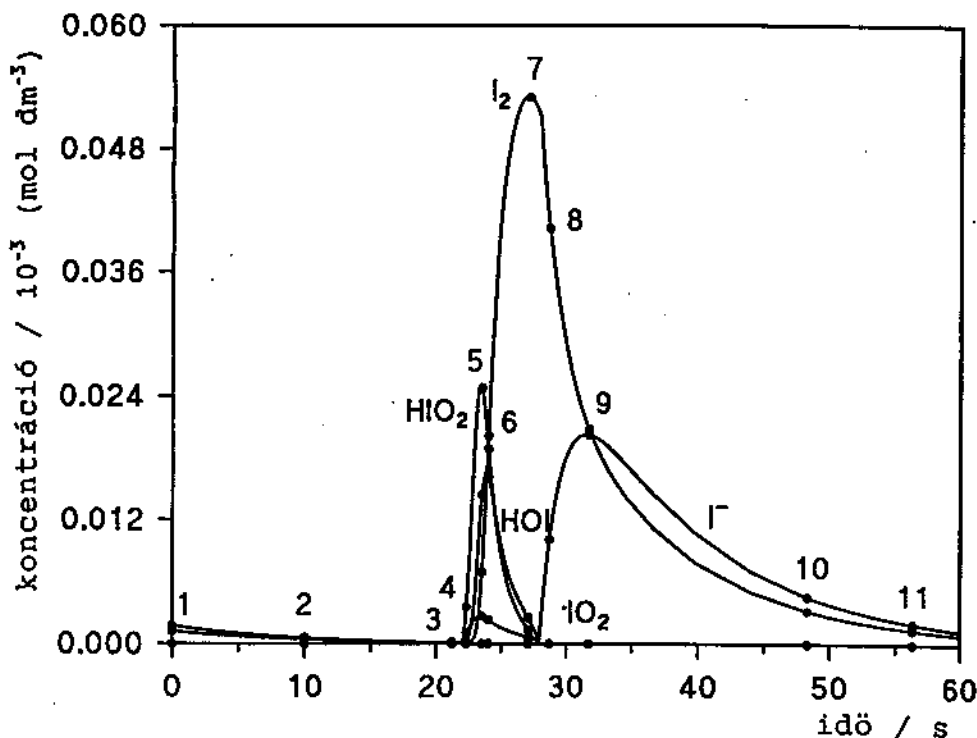
##### A Briggs-Rauscher-reakció mechanizmusa

1.  $HOI + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$
2.  $I_2 + H_2O \rightarrow HOI + I^- + H^+$
3.  $HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2 HOI$
4.  $I^- + IO_3^- + 2H^+ \rightarrow HIO_2 + HOI$
5.  $HIO_2 + HOI \rightarrow I^- + IO_3^- + 2H^+$
6.  $2HIO_2 \rightarrow HOI + IO_3^- + H^+$
7.  $HIO_2 + IO_3^- + H^+ \rightarrow 2 \cdot IO_2 + H_2O$
8.  $2 \cdot IO_2 + H_2O \rightarrow HIO_2 + IO_3^- + H^+$
9.  $2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
10.  $HOI + H_2O_2 \rightarrow I^- + O_2 + H^+ + H_2O$
11.  $\cdot IO_2 + Mn^{++} + H_2O \rightarrow HIO_2 + (MnOH)^{++}$
12.  $(MnOH)^{++} + H_2O_2 \rightarrow \cdot HO_2 + Mn^{++} + H_2O$
13.  $RH \rightarrow enol$
14.  $enol \rightarrow RH$
15.  $I_2 + enol \rightarrow I^- + RI + H^+$

Több, újabban közölt cikk alapján a 9.1. táblázatban bemutatott mechanizmust lehet felírni a Briggs–Rauscher-reakcióra. A megfelelő sebességi együtthatók Turányi (1991) cikkében találhatóak meg. Ugyanebben a cikkben olvasható az alábbi analízis részletesebb leírása. A számolásokat a KINAL programcsomaggal (Turányi, 1990c) végeztük, amely a szerzőktől megkapható.

A számolások során feltételeztük, hogy a következő anyagok koncentrációja állandó:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  és malonsav (ez utóbbit RH-val jelöljük). (Lásd az állandó koncentráció feltételezést a 9.3.4. pontban). A mechanizmust a következő kezdeti koncentráció-készletnél vizsgáltuk:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,019 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,057 \text{ M}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0,004 \text{ M}$ ,  $[\text{RH}]_0 = 0,013 \text{ M}$ ,  $[\text{I}^-]_0 = 10^{-10} \text{ M}$ .

A mechanizmust 11 időpontnál vizsgáltuk meg, ezeket úgy választottuk ki, hogy lefedjenek egy teljes periódust. Az időpontok kiválasztása a 9.1. ábrából érthető meg.



9.1. ábra

Öt jód tartalmú szpecies koncentrációváltozása a Briggs–Rauscher oszcilláló reakció egy periódusa alatt. A mechanizmus analízisét az 1–11 számozású időpontokban hajtottuk végre.

9.2. táblázat

A Briggs-Rauscher-reakció vizsgálata: A fontos részreakciók ("o"-val jelölve) az egyes időpontokban.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
2.								o			
3.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
4.	o	o	o					o	o	o	o
5.											
6.											
7.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
8.				o	o	o	o				
9.											
10.				o	o	o					
11.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
12.											
13.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
14.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
15.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

9.3. táblázat

Az eredeti és az egyes redukált modellek megoldásának összehasonlítása a Briggs-Rauscher-reakciónál. A koncentrációk mértékegysége mol dm<sup>-3</sup>.

	eredeti	RED1	RED2	RED3
Specieszek száma	8	6	6	5
Reakciók száma	15	11	10	8
$t_{\text{periódus}}$	57,4 s	57,4 s	58,5 s	53,3 s
[I <sup>-</sup> ] min.	$9,16 \times 10^{-11}$	$9,16 \times 10^{-11}$	$8,69 \times 10^{-11}$	$8,68 \times 10^{-11}$
[I <sup>-</sup> ] max.	$2,03 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$
[I <sub>2</sub> ] min.	$1,58 \times 10^{-7}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$
[I <sub>2</sub> ] max.	$5,30 \times 10^{-5}$	$5,32 \times 10^{-5}$	$5,52 \times 10^{-5}$	$4,58 \times 10^{-5}$

A mechanizmus redukciója során fontos specieszeknek a jodidiont és a I<sub>2</sub>-molekulát tekintettük. A 9.3.2. pontban leírt első módszer alapján megállapíthattuk, hogy a Mn(OH)<sup>2+</sup> és HO<sub>2</sub> specieszek koncentrációjának számolása nem szükséges ahhoz, hogy a modellben a I<sub>2</sub> és I<sup>-</sup> koncentrációja oszcillációkat mutasson. A főkomponens-analízis célfüggvényében ezért nem tüntettük fel ezt a két specieszt. A főkomponens-analízis eredményét a 9.2. táblázatban adjuk meg, amit a 9.1. ábrával összevetve úgy értelmezhetünk, hogy a 4-es reakció csak kis [HIO<sub>2</sub>]-nál fontos, míg a 8-as és 10-es reakciók csak nagy [HIO<sub>2</sub>]-nál. Az 5-ös, 6-os, 9-es, és 12-es reakciók elhagyhatók, és az

elhagyásukkal kapott redukált modell (RED1) megoldása csaknem azonos a teljes modellével. A 2-es reakció csak a 8-adik időpont közelében fontos és ha ezt a reakciót is elhagyjuk (RED2), a periódusidő csak kissé növekszik meg. A modellt tovább lehet redukálni (RED3), ha feltételezzük, hogy a malonsav dikarbonsav és enol formája egyensúlyban vannak (lásd a 9.2.5. pontot). Az eredeti és a különböző redukált modellek koncentrációjának összehasonlítása a 9.3. táblázatban található.

Ha összehasonlítjuk az egyes specieszek legfontosabb termelő és fogyasztó lépéseit (9.2. ábra) és a reakciófontosságokat az egyes időpontokban (9.2. táblázat) megérthetjük a mechanizmus működését.

species	megfigyelési időpontok										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I <sup>-</sup>	15/1(3,4)			10/3		10/3,1		15,10 /1,3	15/1	15/1(3,4)	
I <sub>2</sub>	1/15										
HOI	3(4)/1				3/10,1			3,2/1	3(4)/1		
HIO <sub>2</sub>	4/3	4(11)/3	11/3,7		8/7				4/3		
·IO <sub>2</sub>	7/11				7/8				7/11		
·HO <sub>2</sub>	12/9										
Mn(OH) <sup>+</sup>	11/12										
enol	13/14										

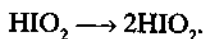
9.2. ábra

Az egyes specieszek legfontosabb termelő (a ferde vonal előtt) és fogyasztó (a vonal után) lépései az egyes időpontokban, a Briggs–Rauscher-reakciónál.

A Briggs–Rauscher-reakció során két állapot váltogatja egymást. Ezt a két állapotot a kis illetve nagy [HIO<sub>2</sub>]-koncentráció jellemzi.

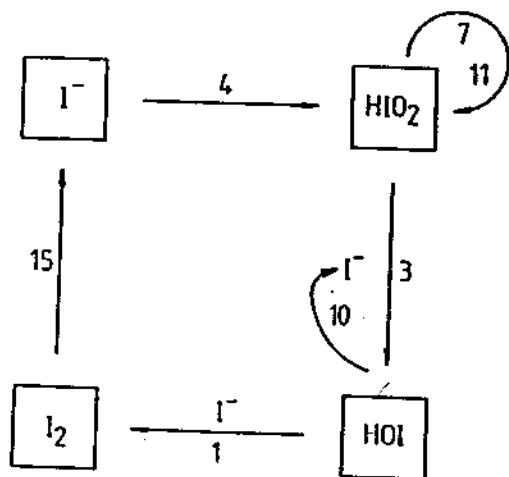
**Első állapot:** A 15-ös reakcióban a I<sub>2</sub> átalakul jodidionná, majd a jodidion a 4-es reakcióval HIO<sub>2</sub>-molekulává alakul. (8–11 és 1–3 időpontok)

**Második állapot:** A HIO<sub>2</sub> koncentrációja nagy, és még több HIO<sub>2</sub> termelődik a 7-es és 11-es reakciókon keresztül. A két reakció együttes hatása:



A  $\text{HIO}_2$  a 3-as és a 10-es reakciókkal autokatalitikus úton  $\text{HOI}$ -vá alakul, ami viszont tovább alakul  $\text{I}_2$ -dá az 1-es reakcióval. (4–7 időpontok)

A fenti folyamatokat a 9.3. ábrán foglaltuk össze.



9.3. ábra

A Briggs–Rauscher-reakció alapvető részreakciói.

Ezeket a reakciókat lehet úgy tekinteni, mint négy jódtartalmú speciesz ciklikus egymásba alakulását. A reakciók eredményeképpen minden periódusban a  $\text{HIO}_2$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{I}_2$  és  $\text{I}^-$  specieszek koncentrációmaximuma egymás után, kis időeltolódással következnek be. E specieszek maximális koncentrációja nem egyenlő, mert a négy speciesz jódtartalmának összege növekszik a 4-es és 7-es reakcióban és csökken a 15-ös reakcióban.

### 9.5. Irodalom

Briggs, T. S., Rauscher, W. C. *On Oscillating Iodine Clock*, J. Chem. Educ. 50, 496 (1973).

Frank-Kamenyckij, D. A. *A Bodenstein-módszer alkalmazásának feltételei a kémiai kinetikában* (oroszul), Zs. Fiz. Him., 14, 695–700 (1940).

(A cikk angol fordítása a következő közlemény függelékéként jelenik meg:  
Turányi, T., Tóth, J. *Comments to an Article of Frank-Kamenetskii on the Quasi Steady-State Approximation*, Acta Chim. Hung.–Models in Chem., in press).

Györgyi, L., Deutsch, T., Kőrös, E. *Sensitivity Analysis of the Two Kinetic States of the Belousov–Zhabotinsky Reaction*, Int. J. Chem. Kinet. 19, 35–48 (1987).

- Hwang, J-T. *On the Proper Usage of Sensitivities of Chemical Kinetics. Models to the Uncertainties in Rate Coefficients*, Proc. Natl. Sci. Council. B. ROC. 6, 270-278 (1982).
- Lam, S. H., Goussis, D. A. *Understanding Complex Chemical Kinetics with Computational Singular Perturbation*, Proc. of the 22nd Int. Symp. on Combustion, p. 931 (1988).
- Li, G., Rabitz, H. *A General Analysis of Lumping in Chemical Kinetics* in: Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures (Eds. Astarita, G., Sandler, S. I.) (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- Turányi, T., Bérces, T., Vajda, S. *Reaction Rate Analysis of Complex Kinetic Systems*, Int. J. Chem. Kinet. 21, 83 (1989).
- Turányi, T. *Sensitivity Analysis: Tools and Applications*, J. Math. Chem. 5, 203 (1990). (a)
- Turányi, T. *Reduction of Complex Reaction Mechanisms*, New. J. Chem. 14, 795-803 (1990). (b)
- Turányi, T. *KINAL: A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms*, Comp. Chem. 14, 253-254 (1990). (c)
- Turányi, T. *Rate Sensitivity Analysis of a Model of the Briggs-Rauscher Reaction*, React. Kinet. Catal. Lett., 45, 235-241 (1991).
- Turányi, T., Tomlin, A. S., Pilling, M. J. *On the Error of the Quasi Steady-State Approximation*, J. Phys. Chem., in press (1992).
- Vajda, S., Valkó, P., Turányi, T. *Principal Component Analysis of Kinetic Models*, Int. J. Chem. Kinet. 17, 55-81 (1985).
- Vajda, S., Turányi, T. *Principal Component Analysis for Reducing the Edelson-Field-Noyes Model of the Belousov-Zhabotinsky Reaction*, J. Phys. Chem. 90, 1664-1670 (1986).