



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Villamosmérnöki és Informatikai Kar

Hőmérséklet-változtatással irányított reakciókinetikai egyenletek erős elérhetőségének vizsgálata

Készítette:
Virágh Eszter

Konzulensek:
Kiss Bálint
Drexler Dániel András
Tóth János

Budapest, 2017

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. A modell	6
3. Irányíthatóság, erős elérhetőség	9
4. Erős elérhetőség vizsgálata hőmérséklet-változtatással	13
5. Általános alakú kémiai reakciók	25
6. Az oxim képzési reakció vizsgálata	29
6.1. Erős elérhetőség vizsgálata savas közeg esetén	29
6.2. Erős elérhetőség vizsgálata gyengén lúgos közeg esetén	32
7. Egyensúlyi reakciólépést tartalmazó rendszerek	36
8. Összefoglalás	38

Ábrák jegyzéke

3.1. Az $\mathcal{R}(x^*, T)$ elérhetőségi halmaz	10
3.2. Az $\mathcal{R}(x^*, \leq T)$ elérhetőségi halmaz	10
3.3. Az $\mathcal{R}(x^*)$ elérhetőségi halmaz	10
4.1. Kétlépéses soros reakció	16
4.2. Elágazó reakciólépés hozzákapcsolása kétlépéses soros reakcióhoz	19
4.3. Csatoló reakciólépés kapcsolása kétlépéses soros reakcióhoz . .	22
6.1. Az oxim reakció savas közeg esetén	30
6.2. Az oxim reakció gyengén lúgos közeg esetén	33

1. fejezet

Bevezetés

A kémiai reakciók irányíthatósága a vegyipar számos területén nagy jelentőséggel bír. A reakciók mechanizmusa, végső kimenetele nagy mértékben függ a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációjától, az alkalmazott katalizátortól, illetve a külső környezet hőmérsékletétől, nyomásától. Ezeknek a paramétereknek a megváltoztatásával egyes anyagok esetében az eredetitől eltérő vegyületek keletkezhetnek, illetve reverzibilis reakciók esetén a reakció a kívánt irányba eltolható. Fontos az irányításként alkalmazott bemenet megfelelő megválasztása, mert ennek ismeretében dönthető el, milyen feltételeket kell biztosítani az irányíthatósághoz.

A dolgozatban kémiai reakciók hőmérséklet-változtatással való irányíthatóságát, speciálisan erős elérhetőségét vizsgálom. Mivel a hőmérséklet könnyen változtatható paraméter, a kapott eredmények kiindulásként használhatók irányítás tervezéséhez kémiai rendszerek esetében.

Reakciók hőmérsékletfüggésének vizsgálatával H. E. Kissinger foglalkozott [1]. Itt a differenciális termikus analízisről (DTA) ír, amit a hőmérséklet-növekedés hatására bekövetkező szerkezetváltozásához kapcsolódó hőjelenségeinek meghatározására használnak széles körben, azonban reakciók irányíthatóságát nem vizsgálja. Farkas Gyula a [2] cikkében munkapontbeli linearizált rendszerek irányíthatóságával foglalkozott reakciósebességi együttható bemenetek esetén. Drexler Dániel és Tóth János nemlineáris rendszerek irányíthatóságát vizsgálták a reakciósebességi együttható bemenetek mellett [3]. D. Dochain és L. Chen a hígítási arány irányítási bemenetként való alkalmazhatóságával foglalkoztak [4]. A szerzők a [5] cikkben az aceton hidroxilaminnal történő oxidációját vizsgálták Raman-spektroszkópiával (oxim kép-

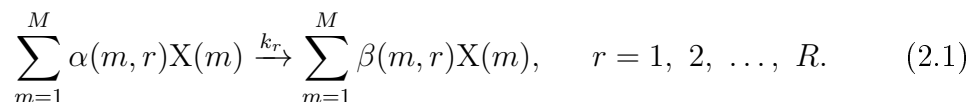
zési reakció). A folyamat erősen exoterm, balesetveszélyes, így fontos, hogy a reakciót irányítani tudjuk.

Dolgozatom felépítése a következő. A 2. fejezetben ismertetem a rendszer leírásához alkalmazott modellt ismertetem. A 3. fejezetben áttekintem az erős elérhetőség vizsgálatához szükséges fogalmakat, tételeket. A 4. fejezetben definiálom a hőmérséklet-változtatás bemenet melletti erős elérhetőség vizsgálatához szükséges további fogalmakat. Egy példán keresztül bemutatom, hogy speciális alakú reakciók esetében hogyan adhatók meg az erős elérhetőség feltételei, illetve a kiindulási reakcióhoz kapcsolt elágazó és csatló reakciólépés hogyan befolyásolja a folyamat erős elérhetőségét. Az 5. fejezetben általános alakú reakciók erős elérhetőségének elégséges feltételét vizsgálom. A 6. fejezetben az oxim képzési reakció erős elérhetőségével foglalkozom. A 6.1. alfejezetben savas közeg esetén, a 6.2. alfejezetben pedig gyengén lúgos közeg alkalmazása mellett vizsgálom a rendszer erős elérhetőségét. A 7. fejezetben megvizsgálom, hogyan pontosíthatók az erős elérhetőség feltételei, ha a rendszer egyensúlyi reakciólépést is tartalmaz. A 8. fejezet az eredmények összefoglalását tartalmazza.

2. fejezet

A modell

Tekintsünk egy R reakciólépésből álló, M anyagfajta tartalmazó kémiai rendszert. A vizsgált rendszer a következő egyenlettel írható le:



A kifejezésben $X(m)$ az m -edik anyagfajta jelöli. Az $\alpha(m, r)$ együttható megadja, hogy az r -edik reakciólépés során hány egységnyi alakul át az $X(m)$ anyagfajtaból, $\beta(m, r)$ pedig azt adja meg, hogy hány egységnyi keletkezik belőle. Az $\alpha(m, r)$ együtthatókból képezhető $\alpha(\cdot, r)$ vektort reaktánskomplex-vektornak nevezzük, a $\beta(m, r)$ együtthatókból képezhető $\beta(\cdot, r)$ vektor pedig a termékkomplex-vektor. A k_r reakciósebességi együttható a pillanatnyi reakciósebességnek és a kiindulási anyag pillanatnyi koncentrációjának arányát adja meg az r -edik reakciólépésben.

Az (2.1) egyenlettel definiált rendszer „hőmérlegét” az alábbi differenciálegyenlet-rendszer segítségével adhatjuk meg:

$$\dot{x}_m = \sum_{r=1}^R \gamma(m, r) k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T}} x^{\alpha(\cdot, r)}, \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (2.2)$$

$$\dot{T} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\beta_r} k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T}} x^{\alpha(\cdot, r)} + u, \quad (2.3)$$

ahol $x^{\alpha(\cdot, r)} = \prod_{p=1}^M x_p^{\alpha(p, r)}$.

Itt \dot{x}_m az m -edik anyagfajta koncentrációjának idő szerinti deriváltját, \dot{T} pedig a hőmérséklet idő szerinti deriváltját jelöli. Az egyenletek jobb oldalán az összegzést R -ig kell végrehajtani (itt R a reakciólépések számát jelöli). Ez kifejezi, hogy a reakciólépések hatása összeadódik, köztük keresztthatás nincs. A $\gamma(\cdot, r)$ vektor a reakcióvektort jelöli, hogy $\gamma(m, r) = \beta(m, r) - \alpha(m, r)$, ahol $m = 1, 2, \dots, M$. A $\gamma(\cdot, r)$ reakcióvektorokból képezhető mátrixot sztöchiometriai mátrixnak nevezzük és γ -val jelöljük. A γ mátrix oszlopvektorai által kifeszített altér a sztöchiometriai altér. Az r -edik reakcióhoz tartozó preexponenciális tényező $k_{r,0}$, amiből a $k_r(t)$ reakciósebességi együttható a $k_r(t) = k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T(t)}}$ összefüggés alapján kapható meg. A képletben E_r az r -edik lépéshez tartozó aktiválási energia. Az $e^{\frac{-E_r}{R_e T(t)}}$ exponenciális függvény nevezőjében szereplő R_e paraméter az egyetemes gázállandót jelöli. Ennek értéke az 2.1. táblázatban található. Az u bemenet a reakció irányítását megadó skalármennyiség [6], [7]. Az egyenletrendszerben szereplő paraméterek jelentését az 2.1. táblázatban foglaltam össze [8] alapján, feltüntetve azokat az intervallumhatárokat, amik között a paraméterek értékei általában mozognak.

A kémiai rendszerek jellemző tulajdonsága a pozitivitás [7]. Azok az anyagfajták, melyeknek a kiindulási koncentrációja pozitív, a teljes reakciófolyamat során jelen vannak a rendszerben, mennyiségük semelyik lépésben nem csökkenhet le nullára. Így ha valamely anyagfajta már kiinduláskor jelen van a rendszerben, biztos, hogy a teljes folyamat során jelen lesz.

Az egyes kémiai reakciólépéseket a rendűségükkel jellemezhetjük [9], [10]. A rendűséget a reakciósebesség és a koncentráció kapcsolata adja meg. Elsőrendű reakciók esetén a reakció sebessége egyenesen arányos a koncentrációval, másodrendű reakciók esetében pedig a reakciósebesség a reaktáns koncentrációjának négyzetével, vagy két reaktáns koncentrációjának szorzatával arányos. Elsőrendű reakciók általában a fotokémiai, illetve a disszipációs, izomerizációs reakciók (pl. $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$, vagy a cisz-transz izoméria). Másodrendű reakciókra példa a nitrogén-dioxid nitrogén-monoxiddá alakulása ($2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$), vagy a nitrogén-monoxid és az ózon reakciója ($\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$). Ide sorolható sok égési reakció is.

Elnevezés	Jel	Mértékegység	Tipikus intervallum
koncentráció	x_m	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$10^{-6} - 2$
hőmérséklet	T	$^{\circ}\text{K}$	$200 - 2000$
aktiválási energia	E	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$100 - 500$
egyetemes gázállandó	R_e	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	$8,314$
reakcióentalpia és hőkapacitás hányadosa	β	$\frac{\text{mol}}{\text{K dm}^3}$	$1 - 20$
preexponenciális faktor (elsőrendű reakció esetén)	k_0	$\frac{1}{\text{s}}$	$10^{-6} - 10^{-3}$
reakciósebességi együttható (elsőrendű reakció esetén)	$k(T)$	$\frac{1}{\text{s}}$	$10^{-6} - 10^{-3}$
preexponenciális faktor (másodrendű reakció esetén)	k_0	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$	$10^{-6} - 10^{11}$
reakciósebességi együttható (másodrendű reakció esetén)	$k(T)$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$	$10^{-6} - 10^{11}$

2.1. táblázat. Paraméterek

3. fejezet

Irányíthatóság, erős elérhetőség

A kémiai reakciók irányítása fontos kérdés a vegyiparban. Célja, hogy a keletkező termékelegy minél nagyobb mennyiségben tartalmazza az előállítandó vegyületet, a melléktermékek mennyiségét pedig minimalizálni tudjuk. A megfelelő előállítási módszer kiválasztásához ismernünk kell, mely reakciók, milyen feltételek mellett irányíthatók.

Az irányíthatóság vizsgálatához a későbbiekben felhasznált fogalmak, definíciók a következők [12], [13]:

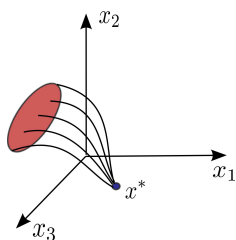
Tekintsük a következő sima, ún. bemenetaffin rendszert:

$$\dot{x}(t) = f(x(t)) + \sum_{j=1}^J g_j(x(t))u_j(t), \quad x(0) = x^* \in \mathbb{R}^N, \quad (3.1)$$

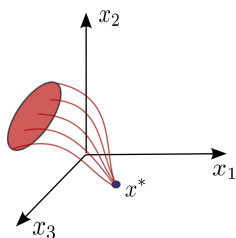
ahol $g_1, g_2, \dots, g_J, f \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ és $u \in \mathcal{L}^\infty(\mathbb{R}, \mathbb{R}^J)$ a bemenet.

1. Definíció. *Tekintsük a (3.1) rendszert. Legyenek az elérhetőségi halmazok*

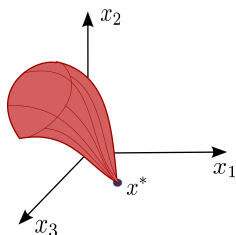
1. $\mathcal{R}(x^*, T) = \{x(T) \mid x \text{ a rendszer trajektóriája az összes megengedett } u \text{ irányítás mellett } T \text{ idő elteltével, ha } x(0) = x^* \text{ és } t < \infty\}$,
2. $\mathcal{R}(x^*, \leq T) = \bigcup_{t \in [0, T]} \mathcal{R}(x^*, t)$ és
3. $\mathcal{R}(x^*) = \bigcup_{t \geq 0} \mathcal{R}(x^*, t)$.



3.1. ábra. Az $\mathcal{R}(x^*, T)$ elérhetőségi halmaz



3.2. ábra. Az $\mathcal{R}(x^*, \leq T)$ elérhetőségi halmaz



3.3. ábra. Az $\mathcal{R}(x^*)$ elérhetőségi halmaz

Ekkor a rendszer

1. elérhető az x^* pontból, ha $\mathcal{R}(x^*)$ halmaznak van belső pontja.
2. erősen elérhető az x^* pontból, ha az $\mathcal{R}(x^*, T)$ halmaznak $\forall T > 0$ esetén van belső pontja.
3. lokálisan irányítható az x^* pontból, ha az x^* pont az $\mathcal{R}(x^*)$ halmaz belső pontja.
4. kis időben lokálisan irányítható az x^* pontból, ha $\exists T > 0$, hogy $\forall t \in [0, T]$ esetén x^* az $\mathcal{R}(x^*, \leq t)$ halmaz belső pontja.
5. globálisan irányítható az x^* pontból, ha $\mathcal{R}(x^*) = \mathbb{R}^N$.

A dolgozatban kémiai reakciók erős elérhetőségét vizsgálom.

2. Definíció. Legyen $f \in C^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ és $g \in C^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$. Ekkor az f és g vektormezők által meghatározott Lie-zárójel a következő összefüggés alapján számolható:

$$[f, g] := (Dg)f - (Df)g, \quad (3.2)$$

ahol D a differenciál operátor.

3. Definíció. Legyen V vektortér valamely F test felett. A V vektorteret Lie-algebrának nevezzük, ha értelmezve van rajta a $[\cdot, \cdot] : V \times V \rightarrow V$ kétváltozós művelet, melyre teljesülnek a következő tulajdonságok:

1. *Bilinearitás:* $\forall c_1, c_2 \in F$ és $\forall x, y, z \in V$ esetén

$$[c_1x + c_2y, z] = c_1[x, z] + c_2[y, z]; \quad (3.3)$$

$$[z, c_1x + c_2y] = c_1[z, x] + c_2[z, y]; \quad (3.4)$$

2. $\forall x \in V$ esetén $[x, x] = 0$;

3. *Jacobi-azonosság:* $\forall x, y, z \in V$

$$[x, [y, z]] + [y, [z, x]] + [z, [x, y]] = 0. \quad (3.5)$$

4. Definíció. Az $f, g \in C^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ vektormezők által generált Lie-algebrának nevezzük és $\Lambda = \text{Lie}(f, g)$ -vel jelöljük a $C^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ lineáris tér legkisebb olyan alterét, amely eleget tesz a következő feltételeknek:

1. $f, g \in \Lambda$,

2. Ha $a, b \in \Lambda$, akkor $[a, b] \in \Lambda$, azaz Λ zárt a Lie-zárójel műveletre.

5. Definíció. Azt az operátort, amely minden $x \in \mathbb{R}^N$ ponthoz egy \mathbb{R}^N -beli lineáris alteret rendel, disztribúciónak nevezzük és Δ -val jelöljük.

6. Definíció. Az f vektormező eleme a Δ disztribúciónak ($f \in \Delta$), ha $\forall x \in \mathbb{R}^N$ pontra $f(x) \in \Delta(x)$ teljesül.

7. Definíció. Tekintsük a (3.1) rendszert. A Δ_c disztribúciót irányíthatósági disztribúciónak nevezzük, ha teljesülnek a következő feltételek:

1. $\text{span}\{g_1(x), g_2(x), \dots, g_J(x)\} \subseteq \Delta_c(x)$,
2. Δ_c invariáns az f vektormezőre: $\forall \eta \in \Delta_c$ esetén $[\eta, f] \in \Delta_c$,
3. Δ_c involutív: $\forall \eta_1, \eta_2 \in \Delta_c$ esetén $[\eta_1, \eta_2] \in \Delta_c$.

8. Definíció. Egy adott pontban az irányíthatósági disztribúció képterét irányíthatósági altérnek nevezzük.

1. Tétel. [11] Ha az irányíthatósági disztribúció a reakciólépésekhez tartozó vektormezőkből és az általuk generált Lie-algebrából áll, akkor a dimenziója egy adott pontban nem lehet nagyobb a sztöchiometriai altér dimenziójánál.

1. Megjegyzés. A $g_j, [f, g_j], j = 1, 2, \dots, J$ vektormezők által generált Lie-algebra kifeszíti az irányíthatósági disztribúció egy valós alterét.

2. Tétel. [3] Legyen a Δ_c irányíthatósági disztribúció. A rendszer erősen elérhető valamely $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban akkor és csak akkor, ha $\dim \Delta_c(x^*) = N$.

Kémiai reakciók esetén a tétel módosításra szorul, mivel a reakciókat leíró differenciálegyenlet-rendszerben lehetnek összefüggő egyenletek. A rendszer pontosan akkor erősen elérhető valamely $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban, ha ott az irányíthatósági disztribúció dimenziója megegyezik a sztöchiometriai altér dimenziójának és az irányított mennyiség dimenziójának összegével. Az irányított mennyiség a vizsgált rendszer bemenete. Ez a dolgozatban a hőmérséklet változtatása, melynek dimenziója 1. Mivel a sztöchiometriai altér a γ mátrix oszlopvektorai által kifeszített altér, a dimenziója megegyezik a γ mátrix rangjával. Így hőmérséklet-változtatás bemenet esetén a rendszer pontosan akkor erősen elérhető az $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban, ha $\dim \Delta_c(x^*) = \text{rang}(\gamma) + 1$.

Az 2. tétel segítségével megadható az egyes típusú kémiai reakciókra jellemző irányíthatósági altér, ez alapján pedig eldönthető, milyen feltételek esetén erősen elérhető a reakció.

4. fejezet

Erős elérhetőség vizsgálata hőmérséklet-változtatás segítségével

Kémiai rendszerek esetében a kívánt végtermék előállításához, illetve a keletkező melléktermékek mennyiségének minimalizálásához fontos, hogy a lejátszódó folyamatokat irányítani tudjuk, azonban a kémiai reakciók nem mindegyike irányítható.

Tekintsük a

$$\sum_{m=1}^M \alpha(m, r) X(m) \xrightarrow{k_r} \sum_{m=1}^M \beta(m, r) X(m), \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (4.1)$$

általános alakú rendszert, ahol $\alpha(\cdot, r)$ a reaktánskomplex-vektor, $\beta(\cdot, r)$ a termékkomplex-vektor, $X(m)$ az m -edik anyagfajta koncentrációja, k_r pedig az r -edik reakciólépéshez tartozó sebességi együttható. A (4.1) egyenlet bal (kiindulási) oldalán szereplő anyagfajtákat reaktáns anyagfajtáknak, a kifejezésben szereplő lineáris kombinációjukat reaktánskomplexnek nevezzük. Az egyenlet jobb oldalán szereplő anyagfajták a termékek, a kifejezésben szereplő lineáris kombinációjuk pedig a termékkomplex.

A $\gamma(\cdot, r) = \beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r)$ reakcióvektorokból képezhető γ sztöchiometriai mátrix ismeretében a folyamatot leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f \circ x + gu$ alakban írható. Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, hogy a folyamat irányítható-e, a g és $[g, f]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő,

lineárisan független vektormezők számát kell meghatározni. A generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők elemeinek könnyebb kezeléséhez definiáljuk az $\text{ad}_g f$ operátort és hatványait [14]:

9. Definíció. Legyen $f \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$, $g \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$. Definiáljuk az $\text{ad}_g f : \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N) \times \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N) \rightarrow \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ operátort a következőképpen:

$$\text{ad}_g^0 f = g, \quad (4.2)$$

$$\text{ad}_g f = [g, f] = (Df)g - (Dg)f, \quad (4.3)$$

$$\text{ad}_g^n f = (D \text{ad}_g^{n-1} f)g - (Dg) \text{ad}_g^{n-1} f, \quad (4.4)$$

ahol D a differenciál operátort jelöli.

Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, erősen elérhető-e a rendszer, a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő, lineárisan független vektormezők számát kell meghatározni.

Mivel az f vektormező kifejezése tartalmazza a k_r reakciósebességi együtthatót, a g és $[g, f]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő Lie-zárójelek lineáris függetlenségének vizsgálatához meg kell határozni a k_r reakciósebességi együttható megfelelő deriváltjait. Jelölje $k_r^{(1)} := \frac{\partial^1}{\partial T^1} k_r$ a reakciósebességi együttható (hőmérséklet szerinti) deriváltját. A k_r reakciósebességi együttható hőmérséklet szerinti első deriváltja:

$$k_r^{(1)}(T) = \frac{E_r}{R_e T^2} k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T}}, \quad (4.5)$$

ahol $r \in \{1, 2, \dots, M\}$.

A vektormezők lineáris függetlensége vizsgálható úgy, hogy a megfelelő Lie-zárójelekből egy mátrixot képzünk, szorzattá alakítjuk, és a tényező mátrixok rangját vizsgáljuk. Ehhez definiáljuk a reakciódinamikai mátrix fogalmát:

10. Definíció. [15] A reakciósebességi együtthatók deriváltjaiból képezhető

$$D_R = \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & \dots & k_1^{(R)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & \dots & k_2^{(R)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_R^{(1)} & k_R^{(2)} & \dots & k_R^{(R)} \end{pmatrix}_{R \times R} \quad (4.6)$$

mátrixot reakciódinamikai mátrixnak nevezzük, ahol $k_r^{(i)} := \frac{\partial^i}{\partial T^i} k_r$, $i, r \in \{1, 2, \dots, R\}$, $R \in \mathbb{N}^+$.

1. Lemma. Tekintsük a $k_r = k_{r,0} e^{\frac{E_r}{R_e T}}$, $r \in \{1, 2\}$ reakciósebességi együtt-hatók megfelelő deriváltjaiból képzett

$$D_2 = \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

reakciódinamikai mátrixot. A mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha az E_1 és E_2 aktivációs energiák különböznek.

Bizonyítás. A D_2 reakciódinamikai mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha $\nexists c \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ szám, melyre $k_1^{(2)} = ck_1^{(1)}$ és $k_2^{(2)} = ck_2^{(1)}$ teljesül, azaz ha

$$\frac{k_1^{(2)}}{k_1^{(1)}} = \frac{k_2^{(2)}}{k_2^{(1)}} (= c) \quad (4.8)$$

nem áll fenn. A k_1, k_2 reakciósebességi együtt-hatók $k_r = k_{r,0} e^{\frac{E_r}{R_e T}}$ alakban írhatók, ahol $k_{r,0}, E_r$ és R_e nem nulla konstansok, $r \in \{1, 2\}$. A $k_r^{(1)}$ derivált $k_r^{(1)} = \left(\frac{E_r}{R_e T^2}\right) k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T}}$ alakú. A második deriváltak a $k_r^{(2)} = k_{r,0} \left(\frac{E_r^2}{R_e^2 T^4} - \frac{2E_r}{R_e T^3}\right) e^{\frac{-E_r}{R_e T}}$ összefüggés alapján számíthatók ki. A deriváltak aránya:

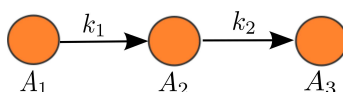
$$\frac{k_r^{(2)}}{k_r^{(1)}} = \frac{k_{r,0} \left(\frac{E_r^2}{R_e^2 T^4} - \frac{2E_r}{R_e T^3}\right) e^{\frac{-E_r}{R_e T}}}{\left(\frac{E_r}{R_e T^2}\right) k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{R_e T}}} = \frac{E_r - 2R_e T}{R_e T^2} \quad (4.9)$$

A (4.9) kifejezésből látszik, hogy (4.8) pontosan akkor áll fenn, ha $E_1 = E_2$. \square

2. Lemma. [15] Tekintsünk egy R lépéses kémiai reakciót. Tegyük fel, hogy az egyes reakciólépésekhez tartozó E_1, E_2, \dots, E_R aktivációs energiák mindegyike szigorúan pozitív és különböznek egymástól. Ekkor a D_R reakciódinamikai mátrix teljes rangú minden $T \in \mathbb{R}^+$ esetén.

Konkrét reakciók esetében (ahol az anyagfajták száma rögzített) a D_R reakciódinamikai mátrix determinánusa például Matlab vagy Mathematica program segítségével könnyen meghatározható. A determináns ismeretében eldönthető, hogy a D_R mátrix teljes rangú-e, így meg tudjuk mondani, erősen elérhető-e a hőmérséklet változtatásával az adott kémiai rendszer.

1. Példa. Tekintsük az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$ kétlépéses soros reakciót. Jelölje a_1, a_2, a_3 a megfelelő vegyületek koncentrációit.



4.1. ábra. Kétlépéses soros reakció

Első lépésben határozzuk meg, melyek az erős elérhetőség feltételei kétlépéses soros reakció esetében. A reakciófolyamatot leíró reaktáns- és termékkomplexvektorokból képzett mátrixok

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

alakúak. A folyamathoz tartozó γ sztöchiometriai mátrix az α és β mátrixok különbségeként számolható:

$$\gamma = \beta - \alpha = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Ekkor a rendszert a következő $\dot{x} = f \circ x + gu$ alakú differenciálegyenlet-

rendszer írja le:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 \\ k_2 a_2 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u, \quad (4.12)$$

ahol u a bemenetet jelöli. Az f és g vektormezők

$$f = \begin{pmatrix} -a_1 k_1 \\ a_1 k_1 - a_2 k_2 \\ a_2 k_2 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

alakúak. A rendszer erős elérhetőségének vizsgálatához a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők számát kell megvizsgálni. A rendszer a 2. tétel szerint pontosan akkor erősen elérhető, ha az irányíthatósági disztribúció dimenziója megegyezik a lineárisan független egyenletek számának és a közvetlenül irányított mennyiség, a hőmérséklet dimenziójának összegével.

Mivel a γ sztöchiometriai mátrix rangja 2, a pillanatnyi koncentrációt leíró differenciálegyenletek 2 dimenziós alteret feszítenek ki. A hőmérsékletre vonatkozó egyenletet is figyelembe véve a teljes rendszer 3 dimenziós alteret határoz meg, így $\dim \Delta_c \leq 3$. A 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3$.

Az erős elérhetőség eldöntéséhez a g , $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni. Az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ vektormezők

$$\text{ad}_g f = f'g - g'f = f'g = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(1)} \\ a_1 k_1^{(1)} - a_2 k_2^{(1)} \\ a_2 k_2^{(1)} \\ \frac{k_1^{(1)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(1)}}{\beta} a_2 \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

$$\text{ad}_g^2 f = (\text{ad}_g f)'g - g'(\text{ad}_g f) = (\text{ad}_g f)'g = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(2)} \\ a_1 k_1^{(2)} - a_2 k_2^{(2)} \\ a_2 k_2^{(2)} \\ \frac{k_1^{(2)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(2)}}{\beta} a_2 \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

módon számolhatók. Hagyjuk el az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g f_l$ és $\text{ad}_g^2 f_l$ a kapott vektormezőket. Képezzük a $\Theta = (\text{ad}_g f_l \text{ ad}_g^2 f_l)$ mátrixot:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(1)} & -a_1 k_1^{(2)} \\ a_1 k_1^{(1)} - a_2 k_2^{(1)} & a_1 k_1^{(2)} - a_2 k_2^{(2)} \\ a_2 k_2^{(1)} & a_2 k_2^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Az $\text{ad}_g f_l$ és $\text{ad}_g^2 f_l$ vektormezőik pontosan akkor lineárisan függetlenek, ha a Θ mátrix teljes rangú. A g vektormező lineárisan független az ad_g és ad_g^2 vektormezőktől, így $\dim(\Delta_c) = 3$ pontosan akkor teljesül, ha $\text{rang}(\Theta) = 2$. Bontsuk fel a Θ mátrixot két mátrix szorzatára:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 \\ a_1 & -a_2 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Az első szorzótényező-mátrixot jelölje A , a második szorzótényező mátrix pedig a D_2 reakciódinamikai mátrix:

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 \\ a_1 & -a_2 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix}, \quad D_2 = \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

A determinánsok szorzástétele miatt a $\text{rang}(\Theta) = 2$ feltétel csak abban az esetben állhat fenn, ha az A és D_2 mátrixok mindegyike teljes rangú. Az A mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha $a_1 \neq 0$ és $a_2 \neq 0$. Ekkor $\text{rang}(A) = 2$.

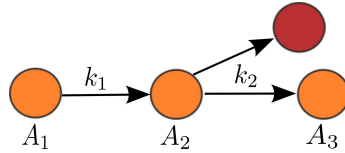
3. Tétel. [16] Ha B $m \times n$ méretű mátrix és $\text{rang}(B) = m$, akkor $\text{rang}(AB) = \text{rang}(A)$, ahol $m, n \in \mathbb{Z}^+$.

A 3. tétel szerint a $\text{rang}(\Theta) = 2$, ha $\text{rang}(D_2) = 2$. Az 1. lemma miatt a D_2 reakciódinamikai mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha az E_1 és E_2 aktiválási energiák különböznek.

Tehát a kétlépéses soros reakciók pontosan akkor erősen elérhetők a hőmérséklet változtatásával, ha az a_1 és a_2 koncentrációk pozitívak és az E_1 és E_2 aktiválási energiák különböznek.

Második lépésben vizsgáljuk meg, hogyan változik a rendszer erős elérhetősége, ha további reakciólépéseket kapcsolunk a folyamathoz. (Az új reakciólépésnek megfelelő változásokat a vizsgálat során pirossal jelölöm.)

Először kapcsoljuk az $A_2 \xrightarrow{k_x} X$ elágazó reakciólépést az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2}$ A_3 kiindulási reakcióhoz.



4.2. ábra. Elágazó reakciólépés hozzákapcsolása kétlépéses soros reakcióhoz

A folyamathoz tartozó γ sztöchiometriai mátrix ebben az esetben

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

módon számolható, a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer pedig

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \dot{x} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 - k_x a_2 \\ k_2 a_2 \\ k_x a_2 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \frac{k_x}{\beta} a_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u, \quad (4.20)$$

alakúra módosul. Az f és g vektormezők alakja:

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 - k_x a_2 \\ k_2 a_2 \\ k_x a_2 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \frac{k_x}{\beta} a_2 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja ebben az esetben 3, a teljes rendszer pedig a hőmérsékletre vonatkozó egyenletet is figyelembe véve 4 dimenziós alteret határoz meg, így $\dim \Delta_c \leq 4$. A 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 4$.

Az erős elérhetőség eldöntéséhez most a g , $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni. Az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ vektormezők

$$\text{ad}_g^i f = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(i)} \\ a_1 k_1^{(i)} - a_2 k_2^{(i)} - a_2 k_x^{(i)} \\ a_2 k_2^{(i)} \\ a_2 k_x^{(i)} \\ \frac{k_1^{(i)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(i)}}{\beta} a_2 + \frac{k_x^{(i)}}{\beta} a_2 \end{pmatrix}, \quad (4.22)$$

alakúak, ahol $i \in \{1, 2, 3\}$. Hagyjuk el az $\text{ad}_g^i f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g^i f_l$ a kapott vektormezőket, $i \in \{1, 2, 3\}$. Képezzük a

$\Theta = (\text{ad}_g f_l \text{ ad}_g^2 f_l \text{ ad}_g^3 f_l)$ mátrixot:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(1)} & -a_1 k_1^{(2)} & -a_1 k_1^{(3)} \\ a_1 k_1^{(1)} - a_2 k_2^{(1)} - a_2 k_x^{(1)} & a_1 k_1^{(2)} - a_2 k_2^{(2)} - a_2 k_x^{(2)} & a_1 k_1^{(3)} - a_2 k_2^{(3)} - a_2 k_x^{(3)} \\ a_2 k_2^{(1)} & a_2 k_2^{(2)} & a_2 k_2^{(3)} \\ a_2 k_x^{(1)} & a_2 k_x^{(2)} & a_2 k_x^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

A g vektormező lineárisan független az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelektől, így $\dim(\Delta_c) = 4$ pontosan akkor teljesül, ha $\text{rang}(\Theta_l) = 3$. Bontsuk fel a Θ mátrixot egy A mátrix és a D_3 mátrixok szorzatára:

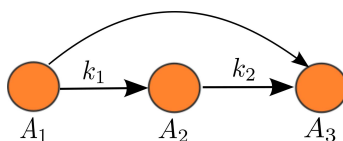
$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & 0 \\ a_1 & -a_2 & -a_2 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & k_1^{(3)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & k_2^{(3)} \\ k_x^{(1)} & k_x^{(2)} & k_x^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (4.24)$$

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & 0 \\ a_1 & -a_2 & -a_2 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}, \quad D_3 = \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & k_1^{(3)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & k_2^{(3)} \\ k_x^{(1)} & k_x^{(2)} & k_x^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

A determinánsok szorzástétele miatt a Θ mátrix teljes rangúságának feltétele, hogy az A mátrix és a D_3 reakciódinamikai mátrix is teljes rangú legyen. Az A mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha $a_1 \neq 0$ és $a_2 \neq 0$. A D_3 reakciódinamikai mátrix rangját Matlab segítségével határoztam meg. A rang 3-nak adódott. Mivel a számítást szimbolikusan végeztem, a kapott eredmény nullmértékű halmaztól eltekintve igaz. A 3. tétel miatt ekkor $\text{rang}(\Theta) = 3$, így a hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve $\dim(\Delta_c) = 4$ teljesül.

Tehát a kétlépéses soros reakcióhoz elágazó reakciólépést csatolva a folyamat továbbra is majdnem mindenütt erősen elérhető marad.

Vizsgáljuk meg, hogy a $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$ kétlépéses soros reakcióhoz az $A_1 \xrightarrow{k_x} A_3$ csatoló reakciólépést hozzákapcsolva hogyan változik a rendszer erős elérhetősége.



4.3. ábra. Csatoló reakciólépés kapcsolása kétlépéses soros reakcióhoz

A folyamathoz tartozó γ sztöchiometriai mátrix

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

alakú. Az új a rendszert a következő differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 - k_x a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 \\ k_2 a_2 + k_x a_1 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \frac{k_x}{\beta} a_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u, \quad (4.27)$$

ahol az f és g vektormezőik:

$$f = \begin{pmatrix} -a_1 k_1 - k_x a_1 \\ a_1 k_1 - a_2 k_2 \\ a_2 k_2 + k_x a_1 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \frac{k_x}{\beta} a_1 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

A γ sztöchiometriai mátrix oszlopvektorai lineárisan függő rendszert alkotnak, $\text{rang}(\gamma) = 2$. Így a pillanatnyi koncentrációt leíró differenciálegyenletek 2

dimenziós alteret feszítenek ki. Ha a hőmérsékletre vonatkozó egyenletet is figyelembe vesszük, a teljes rendszer 3 dimenziós alteret határoz meg, így $\dim \Delta_c \leq 3$. A 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3$.

Az erős elérhetőség eldöntéséhez a g , $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ vektormezők lineáris függetlenségének vizsgálata helyett ebben az esetben azt érdemes vizsgálni, hogy a g , $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ vektormezők közül választható-e 3 úgy, hogy azok lineárisan függetlenek legyenek, hogy a 3. tételt alkalmazni tudjuk. Az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ vektormezők ebben az esetben

$$\text{ad}_g^{(i)} f = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(i)} - k_x^{(i)} a_1 \\ a_1 k_1^{(i)} - a_2 k_2^{(i)} \\ a_2 k_2^{(i)} + k_x^{(i)} a_1 \\ \frac{k_1^{(i)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(i)}}{\beta} a_2 + \frac{k_x^{(i)}}{\beta} a_1 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

alakúak, $i \in \{1, 2, 3\}$. Hagyjuk el az $\text{ad}_g^{(i)} f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g^{(i)} f_i$ a kapott vektormezőket, $i \in \{1, 2, 3\}$. Képezzük a $\Theta = (\text{ad}_g f_i \text{ad}_g^2 f_i \text{ad}_g^3 f_i)$ mátrixot:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 k_1^{(1)} - k_x^{(1)} a_1 & -a_1 k_1^{(2)} - k_x^{(2)} a_1 & -a_1 k_1^{(3)} - k_x^{(3)} a_1 \\ a_1 k_1^{(1)} - a_2 k_2^{(1)} & a_1 k_1^{(2)} - a_2 k_2^{(2)} & a_1 k_1^{(3)} - a_2 k_2^{(3)} \\ a_2 k_2^{(1)} + k_x^{(1)} a_1 & a_2 k_2^{(2)} + k_x^{(2)} a_1 & a_2 k_2^{(3)} + k_x^{(3)} a_1 \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

alakú. A g vektormező lineárisan független az ad_g , ad_g^2 és ad_g^3 vektormezőktől, így a $\dim(\Delta_c) = 3$ feltétel pontosan akkor teljesül, ha a Θ mátrix rangja 2. Bontsuk fel a Θ mátrixot két mátrix szorzatára:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & -a_1 \\ a_1 & -a_2 & 0 \\ 0 & a_2 & a_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & k_1^{(3)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & k_2^{(3)} \\ k_x^{(1)} & k_x^{(2)} & k_x^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

A kapott A és D_3 szorzótényező-mátrixok:

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & -a_1 \\ a_1 & -a_2 & 0 \\ 0 & a_2 & a_1 \end{pmatrix}, \quad D_3 = \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & k_1^{(3)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & k_2^{(3)} \\ k_x^{(1)} & k_x^{(2)} & k_x^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

A determinánsok szorzástétele miatt a $\text{rang}(\Theta) = 2$ feltétel csak abban az esetben állhat fenn, ha az A és D_3 mátrixok mindegyike legalább 2 rangú. Az A mátrix sorvektorai lineárisan függő rendszert alkotnak, így $\text{rang}(A) \leq 2$. Egyenlőség pontosan akkor áll fenn, ha $a_1 \neq 0$. Mivel a D_3 reakciódinamikai mátrix rangja majdnem mindenütt 3, a 3. tétel szerint $\text{rang}(\Theta) = 2$ majdnem mindenütt.

Így a kétlépéses soros reakcióhoz csatolt reakciólépést kapcsolva a rendszer továbbra is majdnem mindenütt erősen elérhető marad.

5. fejezet

Általános alakú kémiai reakciók

11. Definíció. Tekintsünk egy $R \in \mathbb{N}^+$ reakciólépést és $M \in \mathbb{N}^+$ kémiai anyagfajta tartalmazó rendszert, melyek koncentrációi x_1, x_2, \dots, x_M . Jelölje A a koncentrációk hatását leíró

$$A := \gamma \operatorname{diag}(x^\alpha) \quad (5.1)$$

mátrixot. Itt $x^\alpha = (x^{\alpha(\cdot, 1)} \ x^{\alpha(\cdot, 2)} \ \dots \ x^{\alpha(\cdot, R)})$ a reaktánskomplex-vektorokból képzett mátrix, ahol $x^{\alpha(\cdot, r)} = \prod_{m=1}^M x_m^{\alpha(m, r)}$, γ pedig a folyamathoz tartozó sztöchiometriai mátrix.

12. Definíció. Tekintsünk egy $M \in \mathbb{N}^+$ kémiai anyagfajta és $R \in \mathbb{N}^+$ számú köztük lejátszódó reakciólépést tartalmazó kémiai rendszert. Legyenek $k_1, k_2, \dots, k_R > 0$ a rendszerben lejátszódó folyamatok reakciósebességi együtthatói, $k = (k_1 \ k_2 \ \dots \ k_R)^T$ a belőlük képezhető vektor és γ a rendszerhez tartozó sztöchiometriai mátrix. Ekkor jelölje D a reakciósebességi együtthatók deriváltjaiból képzett következő mátrixot:

$$D := (k^{(1)} \ k^{(2)} \ \dots \ k^{(\operatorname{rang}(\gamma))}). \quad (5.2)$$

3. Lemma. Egy kémiai reakció a hőmérséklet változásával pontosan akkor erősen elérhető, ha $\operatorname{rang}(\gamma) = \operatorname{rang}(AD)$, ahol γ a folyamathoz tartozó sztöchiometriai mátrix, A a koncentrációk hatását leíró mátrix, D pedig a reakciósebességi együtthatók deriváltjaiból képzett mátrix.

Bizonyítás. Tekintsünk egy R reakciólépésből álló M anyagfajtát tartalmazó kémiai rendszert. A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva:

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ \sum_{r=1}^R \frac{k_r}{\beta} x^{\alpha(\cdot, r)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} u, \quad (5.3)$$

ahol u az irányítást adja meg, a v vektormező az egyenletek hatását írja le, az $\dot{x} = \begin{pmatrix} \dot{x}_1 & \dot{x}_2 & \dots & \dot{x}_M \end{pmatrix}^T$ vektormező a reakcióban részt vevő anyagfajták koncentrációjának változását adja meg, 0 pedig az $M \times 1$ méretű nullvektormezőt jelöli.

Az erős elérhetőség eldöntéséhez a Δ_c irányíthatósági disztribúció dimenzióját kell meghatározni. A közvetlenül irányított mennyiség, a hőmérséklet dimenziója 1, így a 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim(\Delta_c) = \text{rang}(\gamma) + 1$. Az erős elérhetőség vizsgálatához az $ad_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő $g, ad_g f, ad_g^2 f, \dots, ad_g^{\text{rang}(\gamma)} f$ vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni. Hagyjuk el az $ad_g^i f$ Lie-zárójel utolsó koordinátáit, jelölje $ad_g^i f_l$ az így kapott vektormezőket, $i \in \{1, 2, \dots, \text{rang}(\gamma)\}$. Az $ad_g^i f_l$ Lie-zárójel $\forall i \in \{1, 2, \dots, \text{rang}(\gamma)\}$ esetén felbontható egy $M \times R$ és egy $R \times 1$ méretű mátrix szorzatára:

$$ad_g^i f_l = (v^{(i)}) = Ak. \quad (5.4)$$

Ekkor az $ad_g^i f_l, i \in \{1, 2, \dots, \text{rang}(\gamma)\}$ vektormezőkből képezhető Θ mátrix előáll az $A M \times R$ és $D R \times \text{rang}(\gamma)$ méretű mátrixok szorzataként:

$$\Theta = \begin{pmatrix} ad_g f_l & ad_g^2 f_l & \dots & ad_g^{\text{rang}(\gamma)} f_l \end{pmatrix} = AD. \quad (5.5)$$

Az 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim(\Delta_c) = \text{rang}(\gamma) + 1$. A hőmérséklet változására vonatkozó egyenletet is figyelembe véve a g és $ad_g f$ vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim(\Delta_c) = \text{rang}(\Theta) + 1$, így a folyamat pontosan akkor erősen elérhető, ha $\text{rang}(\gamma) = \text{rang}(\Theta)$, azaz ha $\text{rang}(\gamma) = \text{rang}(AD)$. \square

Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, hogy egy kémiai folyamat erősen elérhető-e, az AD mátrix rangját kell vizsgálni. A szorzatmátrix rangjára a következő tétel felhasználásával tudunk szükséges feltételt adni:

4. Tétel. [16] *Legyenek A, B tetszőleges mátrixok. Ekkor*

$$\text{rang}(AB) \leq \min(\text{rang}(A), \text{rang}(B)). \quad (5.6)$$

A 4. tétel szerint a $\text{rang}(AD) = \text{rang}(\gamma)$ feltétel csak abban az esetben állhat fenn, ha a $\text{rang}(A) \geq \text{rang}(\gamma)$ és $\text{rang}(D) \geq \text{rang}(\gamma)$ feltételek is teljesülnek. Tudjuk, hogy $\text{rang}(A) \leq \text{rang}(\gamma)$, a D mátrix pedig $R \times \text{rang}(\gamma)$ méretű, így a $\text{rang}(AD) = \text{rang}(\gamma)$ akkor állhat fenn, ha a $\text{rang}(A) = \text{rang}(\gamma)$ és $\text{rang}(D) = \text{rang}(\gamma)$.

A $\text{rang}(A) = \text{rang}(\gamma)$ feltétel a következő lemmaszerinti esetben áll fenn:

4. Lemma. *Ha a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak, a $\text{rang}(A) = \text{rang}(\gamma)$ feltétel teljesül.*

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak. Az A mátrix pontosan azon elemei nem azonosan nullák, ahol a γ mátrixban a nem nulla elemek szerepeltek, mivel A -t az $A = \gamma \text{diag}(x^\alpha)$ összefüggéssel definiáltuk. Az A mátrixban szereplő nem nulla elemek mindegyike megegyezik valamely anyagfajta koncentrációjának konstansszorosával. Ha a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak, $\text{rang}(A) = \text{rang}(\gamma)$ teljesül. \square

A D mátrix rangját a legnagyobb négyzetes részmátrixának segítségével tudjuk vizsgálni. A D mátrix

$$D = \begin{pmatrix} D_{\text{rang}(\gamma)} \\ \tilde{D} \end{pmatrix}_{R \times \text{rang}(\gamma)} \quad (5.7)$$

alakú, ahol $D_{\text{rang}(\gamma)}$ a $\text{rang}(\gamma) \times \text{rang}(\gamma)$ méretű reakciódinamikai mátrix, \tilde{D} pedig a további reakciósebességi együtthatók megfelelő deriváltjait tartalmazó mátrix. A $\text{rang}(D) = \text{rang}(\gamma)$ feltétel teljesül, ha a $D_{\text{rang}(\gamma)}$ reakciódinamikai mátrix teljes rangú. Abban az esetben, ha $D_{\text{rang}(\gamma)}$ nem teljes rangú, a D mátrix rangját a rendszer ismeretében tudjuk meghatározni.

A 4. lemma és az 2. lemma segítségével a kémiai reakciók erős elérhetőségére vonatkozóan a következő általános feltételt fogalmazhatjuk meg:

5. Tétel. *Tekintsünk egy M anyagfajta tartalmazó és R reakciólépésből álló folyamatot. Tegyük fel, hogy az egyes reakciólépésekhez tartozó E_1, E_2, \dots, E_R aktivációs energiák szigorúan pozitívak és különböznek. A reakció erősen elérhető a hőmérséklet változtatásával, ha a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak.*

Bizonyítás. A reakciófolyamathoz tartozó γ sztöchiometriai mátrix $M \times R$, a D mátrix pedig $R \times \text{rang}(\gamma)$ méretű. Jelölje l a γ mátrix rangját. Ekkor

$l \leq M, l \leq R$, azaz létezik D -nek $l \times l$ méretű D_l részmátrixa. Feltettük, hogy az aktivációs energiák szigorúan pozitívak és különböznek egymástól, így a 2. lemma szerint D_l teljes rangú. Szintén feltettük, hogy a reaktáns koncentrációk kezdetben pozitívak, ezért a 4. lemma miatt $\text{rang}(A) = \text{rang}(\gamma) = l$. Jelölje A_l az A mátrix egy teljes rangú, $l \times l$ méretű részmátrixát. Mivel az $A_l D_l$ szorzatmátrix részmátrixa AD -nek, $\text{rang}(A_l D_l) \leq \text{rang}(AD)$. Az AD mátrix $M \times l$ méretű, így $\text{rang}(AD) \leq l$. Mivel A_l és D_l teljes rangúak, $\det(A_l) \neq 0$ és $\det(D_l) \neq 0$. A determinánsok szorzástétele miatt ekkor $\det(A_l D_l) \neq 0$, azaz az $A_l D_l$ szorzatmátrix is teljes rangú, $\text{rang}(A_l D_l) = l$. A $\text{rang}(A_l D_l) \leq \text{rang}(AD) \leq \text{rang}(\gamma)$ feltétel miatt $\text{rang}(AD) = l$. Így a 3 lemma szerint a rendszer erősen elérhető. \square

2. Megjegyzés. Az erős elérhetőség általános esetben szükséges, de nem elégséges feltétele a lokális irányíthatóságnak.

Tekintsük a



reakciólépést, jelölje a_1, a_2 a megfelelő vegyületek koncentrációit, $k > 0$ a folyamathoz tartozó reakciósebességi együttható. Tegyük fel, hogy $a_1 > 0$ és az E aktiválási energia is pozitív. Legyen az u bemenet a hőmérséklet változása. A reakció a következő kinetikai differenciálegyenletekkel írható le:

$$\dot{a}_1 = -ka_1^2 \quad (5.9)$$

$$\dot{a}_2 = ka_1^2 \quad (5.10)$$

$$\dot{T} = \frac{k}{\beta} a_1^2 + u \quad (5.11)$$

A 5. tétel szerint a reakció erősen elérhető.

Vizsgáljuk meg a reakció lokális irányíthatóságát. Az (5.9) egyenlet jobb oldalán szereplő kifejezés minden $T > 0$ esetén negatív, így az A_1 vegyület koncentrációja a reakció során csak csökkenhet. Az (5.10) egyenlet bal oldalán szereplő kifejezés pedig minden $T > 0$ esetén pozitív, így az a_2 koncentráció a folyamat során csak növekedhet. Így a rendszer nem vihető el az állapottér tetszőleges pontjába, azaz a reakció nem lokálisan irányítható. Tehát kémiai reakciók a hőmérséklet változtatásával általános esetben nem lokálisan irányíthatók.

6. fejezet

Az oxim képzési reakció vizsgálata

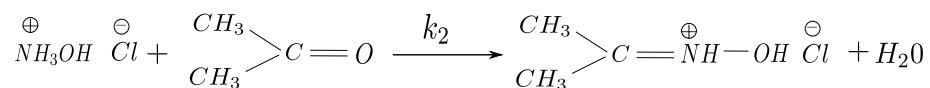
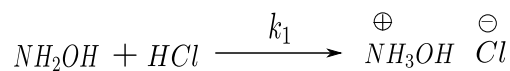
A 5. tétel általános alakú reakciók erős elérhetőségére ad feltételt. Speciális alakú reakciók vizsgálatakor sok esetben a tétel feltételeinél kevesebbet is elegendő feltenni az erős elérhetőséghez. A fejezetben egy speciális alakú reakció, az oxim képzési reakció esetében vizsgálom, hogyan pontosíthatók az erős elérhetőség feltételei.

A szerzők a [5] cikkben az aceton hidroxil-aminnal történő oxidációját vizsgálták Raman-spektroszkópiával. A reakció erősen exoterm, az első lépésben felhalmozódó köztes termék koncentrációja nagymértékben függ a pH-tól illetve a hőmérséklettől. A folyamat balesetveszélyes, azonban alacsony koncentrációk esetén, laboratóriumi körülmények között, megfelelő szabályozást és irányítást alkalmazva biztonságossá tehető. A reakció irányíthatóságához szükséges, hogy a folyamat erősen elérhető legyen.

6.1. Erős elérhetőség vizsgálata savas közeg esetén

Az oxim képzési reakció során végbemenő reakciólépések függenek a pH-tól, a rendszert leíró reakcióegyenletek savas, illetve gyengén lúgos közegben különböznek.

Savas közeg esetén a folyamat az alábbi egyenletek szerint megy végbe:



6.1. ábra. Az oxim reakció savas közeg esetén

A folyamat könnyebb kezeléséhez vezessük be az A, B, C, D, E, F elnevezéseket az egyes vegyületek jelölésére. Ekkor a lejátszódó reakciók a következő alakban írhatók:



Jelölje $a, b, c, d, e, f \geq 0$ a megfelelő vegyületek koncentrációit, $k_1, k_2 > 0$ pedig az egyes lépések reakciósebességi együtthatóit.

6. Tétel. *Savas közegben esetén az oxim képzési reakció pontosan akkor erősen elérhető, ha az egyes reakciólépésekhez tartozó aktiválási energiák különböznek és a hidroxilamin (A), a sósav (B), a hidroxilamin-hidroklorid (C) és az acetone (D) koncentrációja pozitív.*

Bizonyítás. A 5. tétel szerint az erős elérhetőség elégséges feltétele, hogy az a, b, c, d, e, f koncentrációk mindegyike pozitív legyen és az aktiválási energiák páronként különbözzenek (kémia reakciók esetében az aktiválási energiák pozitívak, így ezt a feltételt nem kell vizsgálni). Nézzük meg, ez szükséges feltétel-e egyben az oxim képzési reakció esetében.

Tegyük fel, hogy a rendszer erősen elérhető.

A folyamathoz tartozó 6×2 -es méretű sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

A rendszer a következő differenciálegyenlet-rendszerrel írható le:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{d} \\ \dot{e} \\ \dot{f} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 ab \\ -k_1 ab \\ k_1 ab - k_2 cd \\ -k_2 cd \\ k_2 cd \\ k_2 cd \\ \frac{k_1}{\beta} ab + \frac{k_2}{\beta} cd \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u, \quad (6.4)$$

$$(\dot{x} = f(x) + gu)$$

ahol u az irányítást jelöli.

A γ sztöchiometriai mátrix rangja 2, a hőmérséklet dimenziója pedig 1, így az 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 2 + 1 = 3$. Az erős elérhetőség vizsgálatához az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

Az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelek

$$\text{ad}_g^{(i)} f = \begin{pmatrix} -k_1^{(i)} ab \\ -k_1^{(i)} ab \\ k_1^{(i)} ab - k_2^{(i)} cd \\ -k_2^{(i)} cd \\ k_2^{(i)} cd \\ k_2^{(i)} cd \\ \frac{k_1^{(i)}}{\beta} ab + \frac{k_2^{(i)}}{\beta} cd \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

alakban írhatók, ahol $i \in \{1, 2\}$.

Hagyjuk el az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g f_i$, illetve $\text{ad}_g^2 f_i$ az így kapott vektormezőket. Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_i$, $s = 1, 2$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \left(\begin{array}{cc} \text{ad}_g f_i & \text{ad}_g^2 f_i \end{array} \right)_{6 \times 2}. \quad (6.6)$$

Ekkor Θ felbontható a következő alakú 6×3 és 3×3 méretű mátrixok szorzatává:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -ab & 0 \\ -ab & 0 \\ ab & -cd \\ 0 & -cd \\ 0 & cd \\ 0 & cd \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

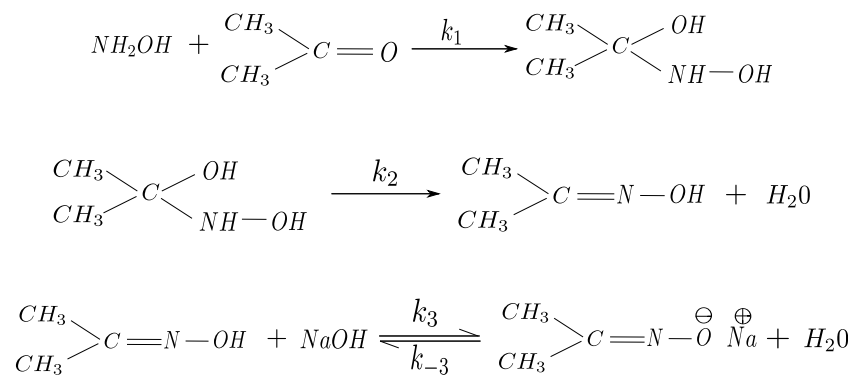
$$(\Theta = \quad A \quad \cdot \quad D_2 \quad).$$

A hőmérséklet dimenziója 1, így $\dim(\Delta_c) = 3$ pontosan akkor teljesül, ha $\text{rang}(\Theta) = 2$. A determinánsok szorzástétele miatt a $\text{rang}(\Theta) = 2$ feltétel csak abban az esetben állhat fenn, ha az A és D_2 mátrixok mindegyike teljes rangú. Az A mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha $a \neq 0$, $b \neq 0$, $c \neq 0$ és $d \neq 0$. Ekkor $\text{rang}(A) = 2$. A 1. lemma szerint a D_2 reakciódinamikai mátrix pontosan akkor teljes rangú, ha $E_1 \neq E_2$.

Beláttuk, hogy ha a rendszer erősen elérhető, az a , b , c és d koncentrációk pozitívak és $E_1 \neq E_2$. Így az oxim képzési reakció esetében savas közeget alkalmazva a 5. tétel feltételei szükséges feltételek is egyben az erős elérhetőséghez. \square

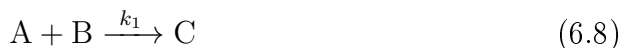
6.2. Erős elérhetőség vizsgálata gyengén lúgos közeg esetén

Vizsgáljuk meg, hogy gyengén lúgos közeg esetében hogyan lehet az oxim képzési reakció erős elérhetőségének feltételeit pontosítani! Gyengén lúgos közegben a folyamat a következő reakcióegyenletekkel írható le:



6.2. ábra. Az oxim reakció gyengén lúgos közeg esetén

A folyamat könnyebb kezeléséhez legyenek A, B, C, D, E, F, G a megfelelő vegyületek. Ekkor a lejátszódó reakciók a következők:



Jelölje $a, b, c, d, e, f, g \geq 0$ az egyes anyagfajták koncentrációit, $k_1, k_2, k_3, k_{-3} > 0$ pedig a megfelelő folyamatok reakciósebességi együtthatóit.

7. Tétel. *Gyengén lúgos közeg esetén az oxim képzési reakció erősen elérhető, ha a reakciósebességi együtthatók közül legalább 3 különböző és a hidroxilamin (A), az aceton (B) és az aceton-hidroxilamin adduktum (C), valamint az acetoxim (D) és a nátrium-hidroxid (F) vagy az acetoxim nátriumsója (G) és a víz (E) koncentrációja pozitív.*

Bizonyítás. A 5. tétel szerint a rendszer erősen elérhető, ha az a, b, c, d, e, f és g koncentrációk mindegyike pozitív és az egyes reakciólépésekhez tartozó aktiválási energiák páronként különböznek. Vizsgáljuk meg, szükséges feltétel-e ez a rendszer erős elérhetőségéhez.

A folyamathoz tartozó sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

alakú. A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{d} \\ \dot{e} \\ \dot{f} \\ \dot{g} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 ab \\ -k_1 ab \\ k_1 ab - k_2 c \\ k_2 c - k_3 df + k_{-3} ge \\ k_2 c + k_3 df - k_{-3} ge \\ -k_3 df + k_{-3} ge \\ k_3 df - k_{-3} ge \\ \frac{k_1}{\beta} ab + \frac{k_2}{\beta} c + \frac{k_3}{\beta} df + \frac{k_{-3}}{\beta} ge \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u \quad (6.12)$$

$$(\dot{x} = f(x) + gu).$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja 3, a hőmérséklet dimenziója pedig 1, így az 2. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3 + 1 = 4$.

Az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelek

$$\text{ad}_g^i f = \begin{pmatrix} -k_1^{(i)} ab \\ -k_1^{(i)} ab \\ k_1^{(i)} ab - k_2^{(i)} c \\ k_2^{(i)} c - k_3^{(i)} df + k_{-3}^{(i)} ge \\ k_2^{(i)} c + k_3^{(i)} df - k_{-3}^{(i)} ge \\ -k_3^{(i)} df + k_{-3}^{(i)} ge \\ k_3^{(i)} df - k_{-3}^{(i)} ge \\ \frac{k_1^{(i)}}{\beta} ab + \frac{k_2^{(i)}}{\beta} c + \frac{k_3^{(i)}}{\beta} df + \frac{k_{-3}^{(i)}}{\beta} ge \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

alakúak, ahol $i \in \{1, 2, 3\}$.

Hagyjuk el az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g f_l$, $\text{ad}_g^2 f_l$, illetve $\text{ad}_g^3 f_l$ az így kapott vektormezőket. Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_l$, $s = 1, 2, 3$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \begin{pmatrix} \text{ad}_g f_l & \text{ad}_g^2 f_l & \text{ad}_g^3 f_l \end{pmatrix}_{7 \times 3}. \quad (6.14)$$

A rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha a Θ mátrix teljes rangú, azaz $\text{rang}(\Theta) = 3$. A Θ mátrix felbontható a következő mátrixok szorzatára:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -ab & 0 & 0 & 0 \\ -ab & 0 & 0 & 0 \\ ab & -c & 0 & 0 \\ 0 & c & -df & ge \\ 0 & c & df & -ge \\ 0 & 0 & -df & ge \\ 0 & 0 & df & -ge \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1^{(1)} & k_1^{(2)} & k_1^{(3)} \\ k_2^{(1)} & k_2^{(2)} & k_2^{(3)} \\ k_3^{(1)} & k_3^{(2)} & k_3^{(3)} \\ k_{-3}^{(1)} & k_{-3}^{(2)} & k_{-3}^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (6.15)$$

$$(\Theta = \begin{matrix} & A & \cdot & D \end{matrix}).$$

A Θ mátrix teljes rangúságához szükséges, hogy a $\text{rang}(A) \geq 3$ és $\text{rang}(D) \geq 3$ feltételek teljesüljenek. Az A mátrix harmadik és negyedik oszlopvektora lineárisan összefüggő, így $\text{rang}(A) \leq 3$. A $\text{rang}(A) = 3$ feltétel csak akkor állhat fenn, ha az a , b , c koncentrációk, illetve a d és f vagy a g és e koncentrációk pozitívak. A D mátrix rangja 3, azaz tartalmaz 3×3 méretű teljes rangú részmátrixot. A 10. lemma szerint a D_3 mátrix teljes rangú, ha az aktiválási energiák páronként különbözők. Így a D mátrix teljes rangú, ha az aktiválási energiák közül kiválasztható 3, amelyek páronként különbözők.

Tehát gyengén lúgos közeg esetén az oxim képzési reakció erős elérhetőségének feltételei pontosíthatók, a rendszer erősen elérhető, ha az a , b , c , koncentrációk, illetve a d , f vagy a g , e koncentrációk pozitívak és az aktiválási energiák között létezik 3, amelyek páronként különbözők. \square

7. fejezet

Egyensúlyi reakciólépést tartalmazó rendszerek

Általános alakú reakciók esetében a 5. tétel elégséges feltételt ad a reakciók erős elérhetőségére, ha azonban a rendszer egyensúlyi reakciólépést is tartalmaz, a tétel feltételeinél gyengébb feltételek is elegendőek az erős elérhetőséghez. Vizsgáljuk meg, általános alakú, egyensúlyi reakciólépést tartalmazó rendszerek esetében hogyan pontosíthatók az erős elérhetőség feltételei.

8. Tétel. *Tekintsünk egy M anyagfajtát tartalmazó és R reakciólépésből álló folyamatot, ahol az egyes reakciólépésekhez tartozó E_1, E_2, \dots, E_R aktivációs energiák pozitívak és páronként különböznek. Tegyük fel, hogy egyirányú reakciólépések esetében a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak, egyensúlyi reakciólépések esetén pedig a reakció egyik irányához tartozó reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak. Ekkor a hőmérséklet változtatásával a reakció erősen elérhető.*

Bizonyítás. Amennyiben a rendszer nem tartalmaz egyensúlyi reakciólépést, a 5. tételt kapjuk vissza.

Tegyük fel, hogy található a rendszerben egyensúlyra vezető reakciólépés. Jelölje a reakciósebességi együtthatókat k_e és k_{-e} . A k_e -hez és k_{-e} -hez tartozó folyamatok során ugyanazon anyagfajták koncentrációi változnak meg ellentétes irányban, így a γ mátrixban a két reakciólépésnek megfelelő oszlopvektor lineárisan összefüggő lesz. A 3. lemma szerint a rendszer pontosan

akkor erősen elérhető, ha $\text{rang}(\gamma) = \text{rang}(AD)$. Ha az aktiválási energiák pozitívak és páronként különböznek, a D mátrix teljes rangú a 10. lemma miatt. Az A szorzótényező-mátrix az $A = \gamma \text{diag}(x^\alpha)$ összefüggés alapján számolható, így a γ mátrix-beli k_e -hez és k_{-e} -hez tartozó reakciólépéseknek megfelelő oszlopvektorok szintén lineárisan összefüggők lesznek. A k_e -nek megfelelő oszlopvektor az odaalakulás iránya szerinti reaktáns anyagfajták koncentrációinak szorzatát, a k_{-e} -hez tartozó oszlopvektor pedig a visszaalakulásnak megfelelő reaktáns anyagfajták koncentrációinak szorzatát tartalmazza a nem nulla elemek helyén a megfelelő előjellel. A két vektormező valamelyikét nullvektormezővel helyettesítve az A mátrix rangja nem változik, így egyensúlyi reakció esetén elegendő feltenni az erős elérhetőséghez, hogy az egyik reakcióirányhoz tartozó reaktáns vegyületek koncentrációi pozitívak legyenek, illetve hogy az aktiválási energiák pozitívak legyenek és páronként különbözzenek. \square

8. fejezet

Összefoglalás

A dolgozatban a reakciók hőmérséklet-sváltoztatással való irányíthatóságával, speciálisan erős elérhetőségével foglalkoztam. Megvizsgáltam, milyen feltételeket kell biztosítani ahhoz, hogy egy kémiai reakció erősen elérhető legyen. Az erős elérhetőség vizsgálatához a 2. tételt alkalmaztam a modellben szereplő egyenletek és a bemenet által generált Lie-algebrára. A vizsgált rendszerek bemenetének a hőmérséklet változtatását tekintettem.

A dolgozat elején ismertettem a folyamatok leírásához alkalmazott modellt és áttekintettem az erős elérhetőséghez szükséges fogalmakat, tételeket. Definiáltam a reakciósebességi együtthatók megfelelő deriváltjait tartalmazó D_n reakciódinamikai mátrixot, majd segítségével egy példán keresztül bemutattam, hogyan határozhatók meg az erősen elérhetőség feltételei speciális alakú reakciók esetében és megvizsgáltam milyen hatással van a rendszer erős elérhetőségére, ha a reakcióhoz elágazó vagy csatoló reakciólépéseket kapcsolunk.

Ezt követően általános alakú reakciók erős elérhetőségével foglalkoztam. A 5. tételben elégséges feltételt adtam a reakciók erős elérhetőségére. Beláttam, hogy a kémiai reakciók a hőmérséklet változtatásával erősen elérhetőek, ha a reaktáns anyagfajták koncentrációi pozitívak és az egyes reakciólépésekhez tartozó aktivációs energiák pozitívak és különböznek.

Ezután az oxim képzési reakció esetében vizsgáltam, pontosíthatók-e a 5. tétel feltételei. Mivel az oxim képzési reakció esetében a végbemenő folyamatok függenek a pH-tól, savas és gyengén lúgos közeg esetén is megvizsgáltam a rendszer erős elérhetőségét. Beláttam, hogy savas közeg esetén a 5. tétel feltételei szükséges feltételek is egyben az oxim képzési reakció erős elérhe-

tőségére. Gyengén lúgos közeg esetén a rendszer egyensúlyi reakciólépést is tartalmazott, itt pontosítani tudtam a tétel feltételeit.

Végül egyensúlyi reakciólépést tartalmazó folyamatok erős elérhetőségével foglalkoztam. Beláttam, hogy egyensúlyi reakciólépés esetén nem szükséges, hogy a reakció mindkét irányához tartozó reaktáns vegyületek koncentrációja pozitív legyen, elegendő az egyik irányhoz tartozó reaktáns vegyületek koncentrációira megkövetelni a pozitivitást az erős elérhetőséghez.

A dolgozatban szereplő eredmények részben szerepelnek a Controllability and reachability of reactions with temperature and inflow control cikkünkben a Fuel-ben [15].

Irodalomjegyzék

- [1] H. E. Kissinger, „Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *JACS*, vol. 29, pp. 1702–1706, 1957.
- [2] F. Gyula, „Local controllability of reactions,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 24, pp. 1–14, 1998.
- [3] D. A. Drexler and J. Tóth, „Global controllability of chemical reactions,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 54, pp. 1327–1350, 2016.
- [4] D. Dochain and L. Chen, „Local observability and controllability of stirred tank reactors,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 2, pp. 139–144, 1992.
- [5] I. Csontos, H. Pataki, A. Farkas, H. Bata, B. Vajna, Z. K. Nagy, G. Keglevich, and G. J. Marosi, „Feedback control of oximation reaction by inline raman spectroscopy,” *Organic Process Research & Development*, vol. 19, pp. 189–195, 2014.
- [6] A. Schubert, *Homogén reakciók kinetikája*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
- [7] P. Érdi and J. Tóth, *Mathematical models of chemical reactions. Theory and applications of deterministic and stochastic models*. Princeton University Press, 1989.
- [8] P. W. Atkins, *Fizikai kémia 3*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [9] T. Turányi, *Reakciómechanizmusok vizsgálata*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2010.

- [10] T. Erdey-Grúz and G. Schay, *Elméleti fizikai kémia 2.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.
- [11] A. Isidori, *Nonlinear Control Systems.* Springer Verlag, London, 1995.
- [12] D. A. Drexler, *Nemlineáris és robotus irányítások.* Kézirat, 2015.
- [13] D. Drexler, „Polinomiális rendszerek analízise és irányítása,” Master’s thesis, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2014.
- [14] J.-M. Coron, *Control and nonlinearity.* American Mathematical Society, 2007.
- [15] D. A. Drexler, E. Virágh, and J. Tóth, „Controllability and reachability of reactions with temperature and inflow control,” *Fuel*, vol. 211, pp. 906–911, 2017.
- [16] P. Rózsa, *Lineáris algebra és alkalmazásai.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.