

Arrhenius-paraméterek bizonytalansága

Diplomamunka

Írta: Varga László

Alkalmazott matematikus szak

Témavezető:

Turányi Tamás, egyetemi tanár
Kémiai Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Konzulens:

Zempléni András, egyetemi docens
Valószínűségelméleti és Statisztika Tanszák

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

2009

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS.....	4
2. A SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓK BIZONYTALANSÁGA.....	6
3. A KÉTPARAMÉTERES ARRHENIUS-EGYENLET.....	9
3.1. AZ AJÁNLOTT ALGORITMUS VÉGREHAJTÁSA.....	13
3.2. AZ AJÁNLOTT ALGORITMUS A GYAKORLATBAN.....	14
5. AZ ARRHENIUS-PARAMÉTEREK SŰRŰSÉGFÜGGVÉNYÉNEK ÁBRÁZOLÁSA	21
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	23
MELLÉKLETEK	25
1. MELLÉKLET: AZ ARRHENIUS-PARAMÉTEREK KISZÁMÍTÁSA.....	25
2. MELLÉKLET: MATLAB FORRÁSKÓDOK AZ AJÁNLOTT ALGORITMUS VÉGREHAJTÁSÁRA R1 REAKCIÓ ESETÉN	26
3. MELLÉKLET: ÁBRÁK JEGYZÉKE	29
IRODALOM.....	30

Előszó

A reakciókinetikai adatbázisokban a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését Arrhenius-paraméterekkel jellemzik, de ugyanakkor nem az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát adják meg, hanem helyette a sebességi együtthatók bizonytalanságának hőmérsékletfüggését. Megvizsgáltuk, hogy a sebességi együtthatók bizonytalanságára vonatkozó adatok az Arrhenius-paraméterek milyen együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének felelnek meg. Megmutatjuk, hogy két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet esetén is lehet kielégítő pontossággal megfelelő sűrűségfüggvényt találni. A módszert a következő reakciók példáin keresztül mutatjuk be: $\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{H}_2$, $\text{O}+\text{HO}_2=\text{OH}+\text{O}_2$, és $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$. Az (A, E) , illetve (A, n, E) paraméterek minden esetben erősen korreláltak bizonyultak. Az Arrhenius-paraméterek együttes sűrűségfüggvénye pontosan jellemezheti ezen paraméterek bizonytalanságát minden reakció esetén. Ez a sűrűségfüggvény Monte-Carlo-szimulációkban felhasználható arra, hogy az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának hatását külön-külön vizsgáljuk.

Ezen a ponton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Turányi Tamásnak a szakdolgozatom, és a szakdolgozatom előzményének tekinthető OTDK-dolgozatom elkészítése során kapott rengeteg segítségért és támogatásért; valamint konzulensemnek, Zempléni Andrásnak a hasznos javaslatokért.

1. Bevezetés

A kísérleti úton és az elméleti számításokkal meghatározott reakciókinetikai sebességi együtthatókat valamilyen bizonytalansággal adják meg. Ezt a bizonytalanságot fel is tüntetik a sebességi együtthatókat tartalmazó adatbázisokban. A mért sebességi együtthatók között bizonytalansága rendszerint csak a kísérleti adatok szórására utal, míg az úgynevezett kiértékelt (“evaluated”) sebességi együtthatók számos (olykor több tucat vagy több száz) mérésen és számításon alapulnak, így figyelembe tudják venni a szisztematikus hibákat is. A kiértékelt sebességi együtthatók között bizonytalansága megmutatja, hogy milyen mélységű tudással rendelkezünk egy elemi reakcióról.

Gázkinetikai rendszerekben a k sebességi együttható hőmérsékletfüggőségét hagyományosan a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel adják meg:

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

Számos reakció esetén a hőmérséklet kitevőjében lévő n értéket nullának tekintik, és ekkor az eredeti Arrhenius-egyenletet lehet alkalmazni:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

A folyadékfázisú kinetikában kizárólag ezt a kétparaméteres Arrhenius-egyenletet használják.

Ez a dolgozat azzal a problémával foglalkozik, hogy a k sebességi együttható bizonytalanságának hőmérséklet-függését miként lehet kifejezni az A , n és E Arrhenius-paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényével.

Számos gyakorlati szempontból is fontos területen használják a gázkinetikai szimulációkat. Ilyen területek a légkörkémia, az égések leírása és sok vegyipari folyamat. A bizonytalan sebességi együtthatók következtében a szimulációs eredmények is bizonytalanok, emiatt a szimulációk eredményénél nem csak a várható érték a lényeges, hanem az eredmények becsült bizonytalansága is. Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának jó meghatározása a kiindulópontja részletes kinetikai modellek megbízható bizonytalanság-analízisének.

Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát Héberger és munkatársai [1] is vizsgálták már. Azt állapították meg, hogy a reakciókinetikai kísérletek adataiból számított Arrhenius-paraméterek általában erősen korrelálnak, amit korrelációs mátrix formájában is ki lehet fejezni. Héberger és munkatársai [1] a sebességi együtthatók bizonytalanságát a mérési adatok szórásával fejezték ki. Ettől jelentősen különbözik e dolgozat megközelítése, hiszen mi a sebességi együttható valószínűségi sűrűségfüggvénye és az Arrhenius-paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvénye közötti kapcsolatot vizsgáljuk.

2. A sebességi együtthatók bizonytalansága

Gázkinetikai sebességi együtthatók úgynevezett kiértékelt gyűjteményei mindig tartalmazzák az adott reakcióra vonatkozóan

- az ajánlott kinetikai paramétereket: A^0, n^0, E^0
- a hőmérséklettartományt, amelyben a paramétereket mérték: $\tau = [T_1, T_2]$
- az adatok pontosságát leíró, hőmérsékletfüggő bizonytalansági tényezőt: $f(T), (T \in \tau)$.

Az égési reakciók legfrissebb átfogó kiértékelését Baulch és munkatársai [2] közzölték, míg a légkörkinetikában hasonló kiértékeléseket közöltek Sanders és munkatársai [3] és Atkinson és munkatársai [4]. Konnov [5] nemrég adott átfogó elemzést a hidrogén–oxigén égési rendszer elemi reakcióiról.

Ezekben a cikkekben az $f(T)$ bizonytalansági tényezőt a következőképpen definiálták:

$$f(T) = \log_{10} \left(\frac{k^0(T)}{k^{\min}(T)} \right) = \log_{10} \left(\frac{k^{\max}(T)}{k^0(T)} \right) \quad (T \in \tau) \quad (3)$$

ahol $k^0(T)$ az adott reakció sebességi együtthatójának ajánlott értéke:

$$k^0(T) = A^0 \cdot T^{n^0} \cdot e^{-\frac{E^0}{RT}} \quad (T \in \tau);$$

$k^{\min}(T)$ és $k^{\max}(T)$ a lehetséges szélsőséges értékek; a $[k^{\min}(T), k^{\max}(T)]$ intervallumon kívül eső sebességi együtthatókat fizikailag lehetetlennek tekintik a kiértékelők. Számos dolgozatban $f(T)$ helyett $10^{f(T)}$ -nel jellemzik a sebességi együttható bizonytalanságát. Feltéve, hogy a sebességi együtthatók minimális és maximális értéke – logaritmikus skálán – az ajánlott értékek 3σ szórásán belül helyezkedik el [6], a bizonytalansági tényező segítségével kifejezhető [7] a sebességi együttható logaritmusának szórásnégyzete:

$$\sigma^2(\ln k(T)) = \left(\frac{f(T) \cdot \ln 10}{3} \right)^2 \quad (T \in \tau) \quad (4)$$

Számos cikkben (pl. [8], [9]) feltételezik, hogy $\ln k$ sűrűségfüggvénye olyan normális eloszlású, amely $\pm 3\sigma$ -nál csonkított. Ez azt jelenti, hogy a paraméterek minimális és a maximális értéke $p^0 - 3\sigma(p)$ és $p^0 + 3\sigma(p)$, illetve a paraméterek értékét ezen határokon kívül valószínűtlennek tekintik. Megjegyezzük, hogy ez a csonkolt lognormális eloszlás csak feltételezés és nincs elegendő mérési adat egyetlen reakció esetén sem, hogy ezt ellenőrizni lehessen. Ugyanakkor feltehető, hogy a k^0 ajánlott értéknek a legnagyobb a valószínűsége, hogy $\ln k$ sűrűségfüggvénye közel szimmetrikus és hogy ez a sűrűségfüggvény nullához tart, ahogy a k^{\min} és k^{\max} szélső értékekhez közelítünk. A csonkolt lognormális eloszlás megfelel ezeknek a feltételeknek.

Az f bizonytalansági tényező fontos szerephez jutott a GRI (Gas Research Institute) mechanizmus létrehozásánál is. A GRI mechanizmus 2.11 változata [10] a földgáz égését írta le, míg a GRI mechanizmus 3.0 változata [11] emellett leírta az NO keletkezését és fogyasztását is a földgáz égése közben. A GRI mechanizmus készítésénél a nagy érzékenységu sebességi együtthatók "A" Arrhenius paramétereit úgy változtatták, hogy a megfelelő reakciósebességi együtthatók a k^{\min} és k^{\max} határok között maradjanak, ugyanakkor a mechanizmussal kapott szimulációs eredmények jól egyezzenek egyes kiválasztott kísérleti adatokkal. Wang és munkatársai az etilén égési mechanizmusra hasonló optimalizációt végeztek el [12]. Frenklach és munkatársai egy cikksorozatban [13-20] foglalkoztak reakciókinetikai adatok együttes értelmezésének és feldolgozásának kérdésével. Ez a téma fontos optimalizált reakciómechanizmusok létrehozásánál és különböző forrásokból származó mérési adatok együttes hasznosításánál is.

A fenti összes cikkben a sebességi együtthatók bizonytalanságát kizárólag az A preexponenciális tényező bizonytalanságának tulajdonították, míg a másik két Arrhenius-paramétert pontosan ismertnek tételezték fel. Ez a kezelésmód egyszerűsítette a számításokat, de ez nyilvánvalóan egy nagyon durva és fizikai háttérrel nélküli közelítés.

Az utóbbi években számos cikk foglalkozott reakciókinetikai rendszerek bizonytalanságanalízisével. Az ebben a témában megjelent cikkek részletes elemzése a [8] és [9] közleményekben olvasható. Minden eddig közzétett számításban feltételezték, hogy a k sebességi együtthatók bizonytalansága hőmérsékletfüggetlen, ami azt jelenti, hogy a k bizonytalanságát kizárólag az A preexponenciális tényező bizonytalanságával fejezték ki. Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának együttes jellemzése révén a szimulációs eredmények bizonytalanságáról is sokkal reálisabb képzet lehet majd kapni.

Az 1. táblázat a hidrogén–oxigén reakciómechanizmus három elemi reakcióját tartalmazza. Számos reakció esetén (pl. R1, R3) a bizonytalansági tényezőt függetlennek tekintik a hőmérséklettől egy hőmérsékletintervallumon belül, míg más reakcióknál (mint pl. R2 esetén) a bizonytalansági tényezőt hőmérsékletfüggőnek tekintik. A k hőmérséklet-függése egyes reakciók esetén kétparaméteres, más reakciók esetén pedig háromparaméteres Arrhenius-egyenlettel írható le. A 1. táblázatban megadott reakciók adatait fogjuk felhasználni a módszereink vizsgálatára.

A következő fejezetekben algoritmusokat adunk az Arrhenius-paraméterek olyan együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének kiszámítására, amelyek összhangban vannak a reakciókinetikai adatbázisokban lévő bizonytalansági információkkal.

	Reakció	A	n	E	T_1	T_2	Bizonytalansági paraméter	Hiv
		$\text{s}^{-1} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-	J mol^{-1}	K	K		
R1	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,69 \times 10^{12}$	-	15714	300	1000	$f=0,5$ ($T = 300\text{-}1000\text{K}$)	[2]
R2	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$	$1,63 \times 10^{13}$	-	-1862	220	1000	$f=0,1$ 220 K-en, növekszik a $f=0,5$ értékre 1000 K-en	[2]
R3	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$5,06 \times 10^{04}$	2,67	26317	297	2495	$f=0,114$ ($T = 297\text{-}2495\text{K}$)	[5]

1. táblázat. A dolgozatban példaként használt elemi reakciók és adataik

3. A kétparaméteres Arrhenius-egyenlet

Tegyük fel, hogy egy sebességi együttható hőmérséklet-függését a $[T_1, T_2]$ intervallumon a (2) kétparaméteres Arrhenius-egyenlettel adják meg és hogy a teljes $[T_1, T_2]$ intervallumon az $f(T)$ ($T \in \tau$) függvény értékei mutatják az aktuális bizonytalanságot. A *kezdeti algoritmus* az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényének kiszámításához a következő lépéseket tartalmazza:

1. r darab véletlen $k(T_1)$ és $k(T_2)$ sebességi együttható párt állítunk elő úgy, hogy mindkét hőmérsékleten a véletlen sebességi együtthatók eloszlása $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt lognormális eloszlással legyen jellemezhető és a két véletlenszám-készlet egymástól független.
2. Mivel két különböző hőmérsékletre tartozó k érték egyértelműen meghatározza az A és E paramétereket, minden egyes pontpárhoz kiszámítjuk a megfelelő Arrhenius-paraméterek értékét. Az így kapott r darab (A, E) párt használjuk az (A, E) eloszlásának statisztikai elemzéséhez.

Az egyenletek az (A, E) paraméterpár számítására két sebességi együtthatóból az 1. mellékletben található.

Ezt az algoritmust az 1. táblázatban szereplő R1 ($\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$) reakció adatait felhasználva mutatjuk be. A bizonytalansági tényező hőmérséklettől függetlenül $f(T) \equiv 0,5$. Az ajánlott hőmérséklet-tartomány alsó és felső ajánlott határai $T_1 = 300$ K és $T_2 = 1000$ K. Matlab program segítségével $r = 100000$ sebességi együttható párt állítottunk elő mindkét hőmérsékleten, egymástól függetlenül, és ezek segítségével meghatároztuk az Arrhenius-paramétereket.

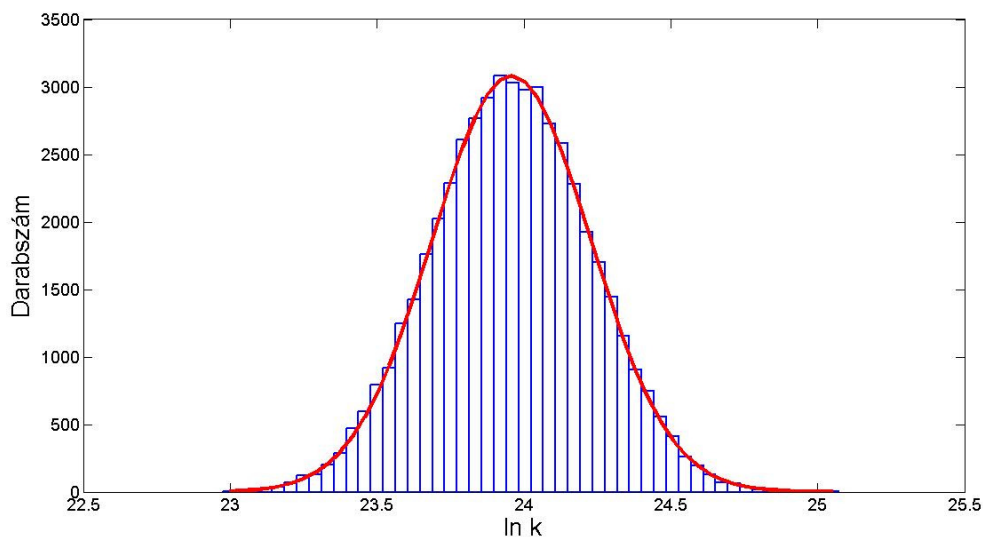
Ez az algoritmus biztosítja, hogy a kapott (A, E) párokból számított k értékek eloszlása a T_1 és T_2 hőmérsékletnél megegyezzen a sebességi együtthatók eredeti eloszlásával. Megvizsgálandó viszont, hogy az (A, E) párok halmazából számított k értékek tetszőleges közbenső T_k hőmérsékletnél is csonkolt lognormális eloszlást követnek-e és hogy ennél a közbenső hőmérsékletnél kapott k értékekből számított bizonytalansági tényező megegyezik-e a széleken beállított $f = 0,5$ értékkel.

Az 1. ábra bemutatja egy közbenső hőmérsékleten, $T_k = 450$ K-nél az $\ln k$ értékek hisztogramját. A hisztogram láthatóan jól közelíti a normális eloszlást. Ez elvileg is várható volt, hiszen $\ln k(T_k)$ megadható, mint két független normális eloszlású változó, $\ln k(T_1)$ és

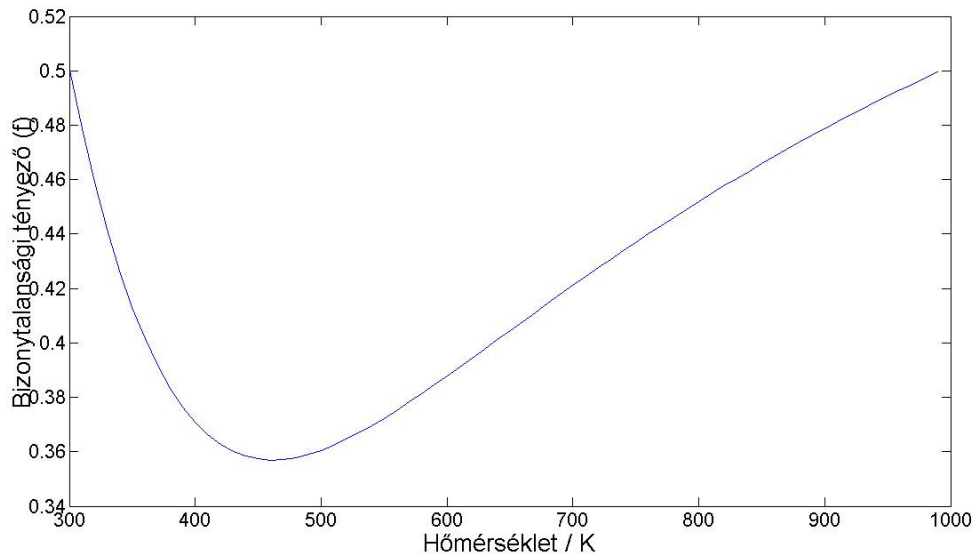
$\ln k(T_2)$ lineáris kombinációja. Ennek következtében biztos, hogy $\ln k$ a közbenső hőmérsékleteken is normális eloszlású valószínűségi változó.

Az (A, E) párokból kiszámított k érték szórásnégyzete $T_k=450$ K hőmérsékleten $\sigma(\ln k_j) = 0,2741$, ami a (4) egyenlet alapján átszámítató $f=0,3572$ bizonytalansági tényezővé. Ez sokkal kevesebb, mint a várt $f=0,50$. A sebességi együttható szórását számos közbenső hőmérsékleten kiszámítva az (A, E) adatképekből, ezeken a hőmérsékleteken megkaphatjuk az f bizonytalansági tényezőnek a (4) egyenlet alapján számítható értékét. A 2. ábra szemlélteti az f bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggését. Az elvártaknak megfelelően, a $T_1=300$ K és $T_2=1000$ K hőmérsékleten visszkapjuk a várt $f=0,5$ értéket, de a közbenső hőmérsékleteken ennél mindvégig alacsonyabb. A legalacsonyabb érték $f=0,354$, amelyet $T=460$ K hőmérsékleten kaptunk.

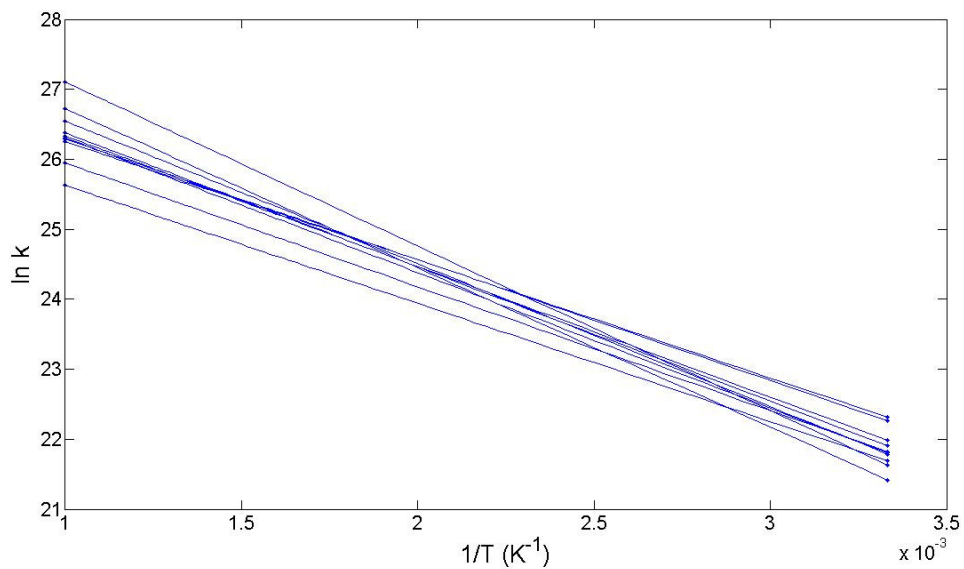
Ez a meglepő eredmény a 3. ábra alapján érthető meg. Ezen az ábrán tíz véletlenül kiválasztott (A, E) párhoz tartozó tíz $k(T)$ függvényt mutatunk be, Arrhenius-ábrázolásban. Láthatóan sok egyenes metszi egymást, így szükségszerű, hogy a közbenső hőmérsékleteken a k érték szórása kisebb, mint a hőmérsékletintervallum két szélén. A továbbiakban ezt szeretnénk kiküszöbölni, azaz megfelelő visszszámolt $f(T)$ függvény előállítására törekszünk.



1. ábra. $\ln k$ értékek hisztogramja $T=450$ K –nél az 1. reakció (R1) esetén. A piros vonal az illesztett Gauss-féle haranggörbe



2. ábra: Az f bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggése az R1 reakció esetén, a *kezdeti algoritmussal* meghatározott véletlen Arrheniusegyüttható-párokból.



3. ábra: Tíz véletlen (A , E) párhoz tartozó sebességi együttható – hőmérséklet függvény Arrhenius-ábrázolásban.

A fentebb leírt kezdeti algoritmus szerint tehát olyan (A, E) párokat kapunk, amelyek alapján számított sebességi együttható értékek a teljes $[T_1, T_2]$ hőmérséklet-intervallumban lognormális eloszlásúak; ugyanakkor a közbenső hőmérsékleteken k szórása sokkal kisebb, mint az elvárt hőmérséklet-függő érték.

Az előző példa tapasztalatai alapján egy javított algoritmust javasolunk, amelyet *ajánlott algoritmusnak* fogunk nevezni. Tegyük fel, hogy a sebességi együtthatók hőmérséklet-függése ismert a $[T_1, T_2]$ hőmérséklet-intervallumon, továbbá hogy a T_1 és T_2 hőmérsékletekhez tartozó bizonytalansági tényező f_1 illetve f_2 . Ezen bizonytalansági tényezőkre teljesül, hogy $f_1 \leq f_2$. Az *ajánlott algoritmus* a következő lépéseket tartalmazza:

1. Kiválasztunk egy T_0 hőmérsékletet ($T_0 < T_1$) és ehhez egy $f(T_0)$ bizonytalansági tényezőt. Ezeket a hőmérsékleteket egymástól függetlenül r darab véletlen sebességi együtthatópárt ($k(T_0)$ és $k(T_2)$) állítunk elő. A sebességi együttható készletek $\ln k^0$ várható értékű, $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt normális eloszlásúak, ahol σ -t a megfelelő hőmérséklethez tartozó bizonytalansági tényezőtől számítjuk.
2. A és E Arrhenius-paramétereiket számítunk minden egyes k pontpárhoz. A kapott r darab (A, E) pár alapján előállítjuk az $f(T)$ függvényt a $[T_1, T_2]$ hőmérséklet-intervallumban.
3. A T_0 hőmérsékletet és az $f(T_0)$ bizonytalansági tényező értékét addig változtatjuk, amíg teljesül, hogy a T_1 hőmérséklethez számított bizonytalansági tényező közel lesz f_1 -hez és a visszszámolt bizonytalansági tényező függvény menete megfelel a reakciókinetikai adatbázisban leírtak.

Ha az eredeti elvárás $f_1 < f_2$ volt, akkor T_0 -t és $f(T_0)$ -t meg lehet úgy meghatározni, hogy T_1 hőmérsékleten a számított bizonytalansági tényező nagyon közel legyen az f_1 -hez. Ha $f_1 = f_2$, akkor az egyedüli elvárás az, hogy f_1 közel legyen f_2 -höz (körülbelül 10%-on belül). Gázkinetikában az alacsonyabb hőmérsékleten végzett méréseknek általában kisebb a bizonytalansága, így $f_1 \leq f_2$, ha $T_1 < T_2$. Az ellenkező esetben is használható az algoritmus, ekkor azonban T_1 -et kell rögzíteni és a felső hőmérsékletet célszerű módosítani. T_0 -ra és $f(T_0)$ -ra is teljesülnie kell néhány természetes feltételnek: $T_0 \in (0, T_1]$, ugyanis 0 K és annál kisebb hőmérsékletnek fizikai szempontból nincs értelme; $f(T_0) \in (0, \infty)$, de tapasztalataink szerint elég $f(T_0)$ -t a $(0, 6f_1]$ intervallumban keresni.

3.1. Az ajánlott algoritmus végrehajtása

Az ajánlott algoritmus tulajdonképpen átírható egy minimumkeresési feladatra a következő módon. Célunk, hogy minimalizáljuk a négyzetes eltérést (ezt a továbbiakban $g(T)$ -vel jelöljük) a visszszámolt bizonytalansági tényező függvény ($\tilde{f}(T)$ -vel jelöljük) és az adatbázisokban megadott $f(T)$ függvény között:

$$\min_{T_0, f(T_0)} g(T_0, f(T_0)) = \int_{T_1}^{T_2} (f(T) - \tilde{f}(T, T_0, f(T_0)))^2 dT .$$

A minimalizálási feladat megoldásához mindenekelőtt elő kell állítani az $\tilde{f}(T)$ függvényt, ami az elején megadandó T_0 és $f(T_0)$ függvényeként adódik a következő három lépésben:

1. A kapott r darab (A, E) párból a (2) képlet alapján ki lehet számítani a sebességi együtthatókat:

$$k_i(T, T_0, f(T_0)) = A(T_0, f(T_0)) \cdot e^{-\frac{E(T_0, f(T_0))}{RT}} \quad (i = 1, 2, \dots, r).$$

2. A kapott r elemű mintából sima számtani átlagot és korrigált tapasztalati szórást számíthatunk:

$$m(T, T_0, f(T_0)) = \frac{\sum_{i=1}^r k_i(T, T_0, f(T_0))}{r}$$

$$s^*(T, T_0, f(T_0)) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (k_i(T, T_0, f(T_0)) - m(T, T_0, f(T_0)))^2}{r-1}} .$$

3. Felhasználva a (4) összefüggést, előállítható a visszszámolt bizonytalansági faktor függvény:

$$\tilde{f}(T, T_0, f(T_0)) = \frac{3 \cdot s^*(T, T_0, f(T_0))}{\ln(10)} .$$

A feladat nehézsége két okból fakad: egyrészt meglehetősen nagy a minimalizálandó g függvény egyes pontjai meghatározásának a számításigénye – hogy javítsak a határozott integrál számítási sebességén, összetett Simpson-formulát programoztam be; másrészt épp emiatt nehéz megfelelő módszert találni a g függvény minimumának megkeresésére. A számítási időt tovább növeli, hogy a kapott minimum megbízhatóságának növelése érdekében

– véletlen generálásból indultunk ki a módszer legelején, ld. algoritmus 1. pontja – r -et nagyinak, minimum 10000-nek kell megállapítani.

Amennyiben a bizonytalansági tényező hőmérséklet-független, azaz állandó a teljes hőmérséklettartományon ($f(T) \equiv \bar{f} (T \in \tau)$), akkor könnyű dolgunk van, mert egy 0-hoz közeli T_0 és egy \bar{f} -nál 3-4-szer nagyobb $f(T_0)$ megfelelő választás lesz.

3.2. Az ajánlott algoritmus a gyakorlatban

Amennyiben a bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggő, akkor az ajánlott algoritmus végrehajtása előtt érdemes rögzíteni egy α toleranciahatárt, azt a számot, amelynél kisebb $g(T_0, f(T_0))$ eltérésnél az algoritmus fejezze be a futást. Az optimum helyét diszkretizációval keressük meg, azaz bizonyos kitüntetett $(T_0, f(T_0))$ pontpárokkal végigpásztázzuk a $(0, T_1] \times (0, 6f_1]$ tartományt, majd szükség esetén újabb, szűkebb tartományra fókuszálva folytatjuk az optimalizálást. Programom számításigényét figyelembe véve az alábbi *gyakorlati algoritmust* alkalmaztam (vázlatosan leírva):

1. Kezdő rács megadása, amin az eltérésfüggvényt kiszámítjuk:

$$(a_i, b_j) \text{ párok, ahol } a_i = T_1 - 10 \cdot (i - 1) \text{ , ahol } i = 1, 2, \dots, \left\lfloor \frac{T_1 + 10}{10} \right\rfloor \text{ és}$$

$$b_j = \frac{j}{2} \cdot f_1 \text{ , ahol } j = 1, 2, \dots, 12$$

$$\tilde{g} := M \text{ (M nagy szám); } \tilde{a} := 0 \text{ ; } \tilde{b} := 0$$

2. ciklus i -re ($i=1, 2, \dots$)

ciklus j -re ($j=1, 2, \dots, 12$)

Ha $g((a_i, b_j)) \leq \alpha$, akkor $T_0 := a_i$, $f(T_0) := b_j$ STOP

Ha $g((a_i, b_j)) < \tilde{g}$, akkor $\tilde{g} := g((a_i, b_j))$; $\tilde{a} := a_i$; $\tilde{b} := b_j$

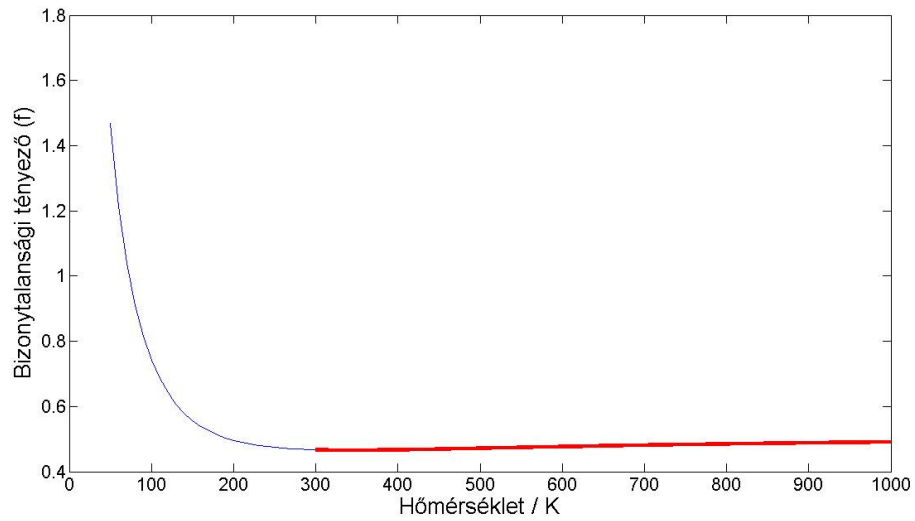
3. A rács finomítása a talált lokális minimumhely körül, majd $\rightarrow 2$.

Természetesen előfordulhat egyes reakcióknál, hogy az f függvény viselkedése miatt a kitűzött α -t el se tudjuk érni. Annak érdekében, hogy ilyen esetekben is megálljon a program, célszerű például beállítani, maximum hány rácsfinomítást végezzen el, azaz utána mindenképp álljon le.

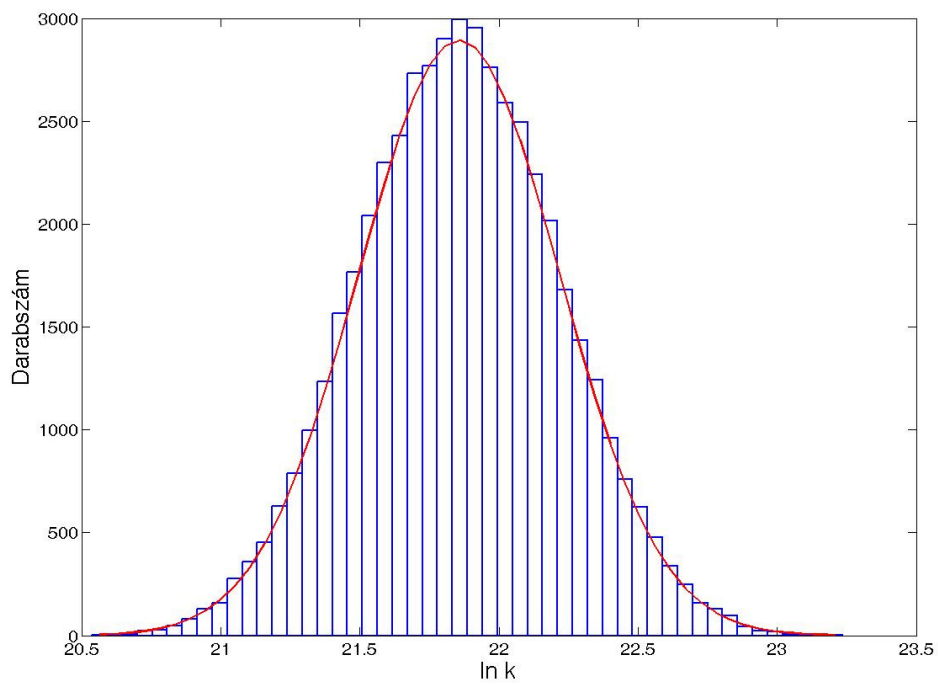
A gyakorlati algoritmust két példán mutatjuk be. Az első példa az előző, R1 reakció ($\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$), ahol a bizonytalansági tényezőről feltételeztük, hogy $f=0,5$ a hőmérséklettől függetlenül. Amennyiben α -ra 5%-ot adunk meg, a megfelelő Matlab-programot lefuttatva körülbelül 1 perc alatt optimális megoldást találunk: a $T_0 = 50$ K és $f(50 \text{ K})=1,5$ értékeket választva, a négyzetes eltérés mindössze 0,0449 lett. A 4. ábrán is láthatjuk, hogy ebben az esetben az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függése a számunkra releváns, 300 K-től 1000 K-ig terjedő hőmérséklet-tartományban közel $f=0,5$. Az 5. ábra megmutatja, hogy az $\ln k$ értékek hisztogramja $T=300$ K-nél ebben az esetben is jól megfelel a Gauss-féle haranggörbének. A 2. mellékletben található az ezen optimalizáláshoz használt három Matlab-program forráskódja. Végül meg kell jegyezni, a rács finomítását önmagába egyik programba se építettem bele, ugyanis azt célszerűbb reakcióról reakcióra külön, kézzel kezelni.

Legyen a második példa az R2 reakció ($\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$). Baulch és munkatársai [2] szerint a bizonytalansági tényező $T_1=220$ K-en $f=0,1$, ami $f=0,5$ -ig növekszik $T_2=1000$ K-ig. Baulch és munkatársai monoton folytonos függvényt tételeznek fel a két érték között, de nem adják meg a függvény alakját, ezért feltettük, hogy az f függvény lineáris (ld. 6. ábra, kék vonal). Amennyiben α -ra 0,05-öt adunk meg, elég hamar kiderül, hogy a függvényünk nem képes ilyen jól közelíteni az $f(T)$ függvényt. A rács többszöri finomítása után megtaláltuk az optimumot: a $T_0 = 220$ K és $f(220 \text{ K})=0,03$ értékeket választva a négyzetes eltérés 4,7-re csökkent. A 6. ábrán látható piros színnel az optimális értékekhez tartozó $\tilde{f}(T)$ függvény.

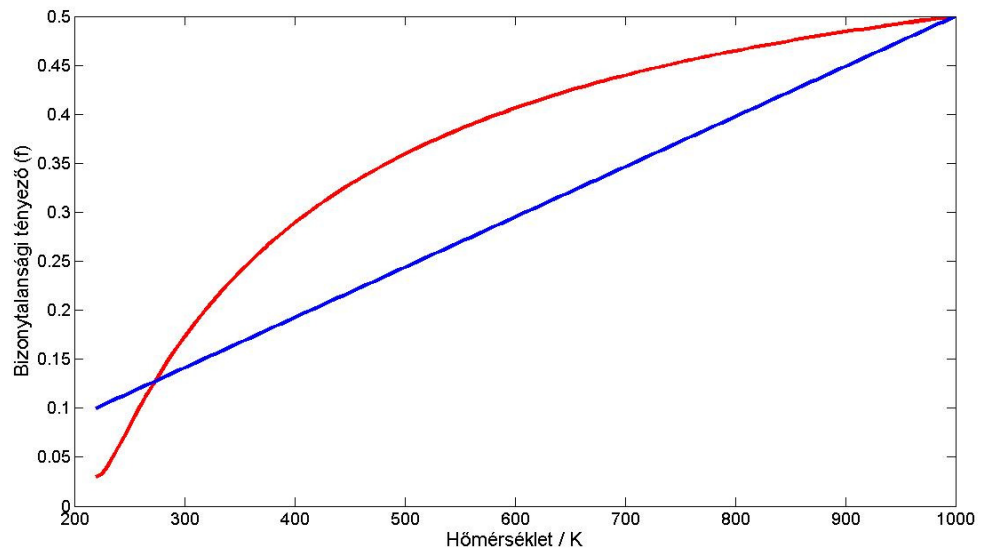
Megjegyezzük, hogy bizonyos reakciók esetén a $k = A T^n$ kétparaméteres Arrhenius-egyenletet alkalmazzák a sebességi együtthatók hőmérséklet-függőségének leírására. Ilyen reakció például a $\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$, amelyre az ajánlott Arrhenius-egyenlet $k = 1,08 \cdot 10^{14} T^{0.2} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]. Minimális módosításokkal ebben az esetben is alkalmazható a fenti ajánlott algoritmus.



4. ábra: Az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R1 esetén, kiszámítva a véletlen Arrhenius-együttható-párokból az ajánlott algoritmust alkalmazva.



5. ábra: $\ln k$ értékek hisztogramja $T=300$ K-nél az R1 reakció esetén. A piros vonal az illesztett Gauss-féle haranggörbe.



6. ábra: Az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R2 esetén, a véletlen Arrhenius-együttható párokból számítva az ajánlott algoritmust alkalmazva.

4. A háromparaméteres Arrhenius-egyenlet

A k sebességi együttható hőmérséklet-függőségét legáltalánosabban az (1) kiterjesztett Arrhenius-egyenlet írja le. A fenti algoritmus egy módosított alakja erre az esetre is alkalmazható. Tegyük fel, hogy a sebességi együtthatók hőmérséklet-függése ismert a $[T_1, T_3]$ hőmérséklet-intervallumon, továbbá hogy a T_1 , T_2 és T_3 hőmérsékletekhez tartozó bizonytalansági tényező f_1 , f_2 , illetve f_3 . A T_2 hőmérséklet megállapítása önkényes, de előnyös, ha az T_1 -től és T_3 -tól távol van, hogy ne okozzon numerikus problémákat az A , n , és E számítása során. Az egyenletek az (A, n, E) paraméterhármasszámítására három sebességi együtthatóból az 1. mellékletben található.

A kiterjesztett *ajánlott algoritmus* a következő lépéseket tartalmazza:

1. Kiválasztunk egy T_0 hőmérsékletet ($T_0 < T_1$) és ehhez egy $f(T_0)$ bizonytalansági tényezőt. A T_0 , T_2 és T_3 hőmérsékleteken egymástól függetlenül r darab véletlen sebességi együttható-hármas ($k(T_0)$, $k(T_2)$ és $k(T_3)$) állítunk elő. A sebességi együttható készletek $\ln k^0$ várható értékű, $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt normális eloszlásúak, ahol σ -t a megfelelő hőmérséklethez tartozó bizonytalansági tényezőtől számítjuk.
2. A , n és E Arrhenius-paramétereket számítunk minden egyes k ponthármashoz. A kapott r darab (A, n, E) hármas alapján kiszámítjuk az $f(T)$ függvényt a $[T_1, T_3]$ hőmérséklet-intervallumban.
3. Az T_0 hőmérsékletet és az $f(T_0)$ bizonytalansági tényező értékét addig változtatjuk, amíg teljesül, hogy a T_1 hőmérséklethez számított bizonytalansági tényező közel lesz f_1 -hez és az $\tilde{f}(T)$ függvény menete megfelel a reakciókinetikai adatbázisban leírthoz.

Az algoritmus gyakorlati alkalmazásánál jelentős nehézséget okozott az újabb dimenzió, mivel számottevően megnőtt a számítási idő. Az újonnan bejövő változó, a T_2 , értelemszerűen T_1 és T_3 közötti értékeket vehet fel.

Az ajánlott algoritmus ugyanúgy átírható egy minimumkeresési feladatra, mint a kétváltozós esetben:

$$\min_{T_0, f(T_0), T_2} g(T_0, f(T_0), T_2) = \int_{T_1}^{T_3} (f(T) - \tilde{f}(T, T_0, f(T_0), T_2))^2 dT$$

ahol az $\tilde{f}(T)$ függvény szintén azzal a módszerrel adódik, mint korábban.

Az optimum helyét diszkretizációval kerestük meg, azaz előre meghatározott $(T_0, f(T_0), T_2)$ ponthármasokkal végigpásztáztuk a $(0, T_1] \times (0, 6f_1] \times (T_1, T_3)$ tartományt, majd szükség esetén újabb, szűkebb tartományra fókuszálva folytattuk az optimalizálást. Programom számításigényét figyelembe véve az alábbi *gyakorlati algoritmust* alkalmaztam (vázlatosan leírva):

1. Kezdő rács megadása, amin az eltérésfüggvényt kiszámítjuk:

$$(a_i, b_j, c_k) \text{ hármasok, ahol } a_i = T_1 - 20 \cdot (i-1) \text{ , ahol } i = 1, 2, \dots, \left\lfloor \frac{T_1 + 20}{20} \right\rfloor \text{ és}$$

$$b_j = j \cdot f_1 \text{ , ahol } j = 1, 2, \dots, 6$$

$$c_k = T_1 + k \cdot \frac{T_3 - T_1}{20} \text{ , ahol } k = 1, 2, \dots, 19$$

$$\tilde{g} := M \text{ (M nagy szám); } \tilde{a} := 0 \text{ ; } \tilde{b} := 0 \text{ ; } \tilde{c} := 0$$

2. ciklus i-re (i=1,2,...)

ciklus j-re (j=1,2,...,6)

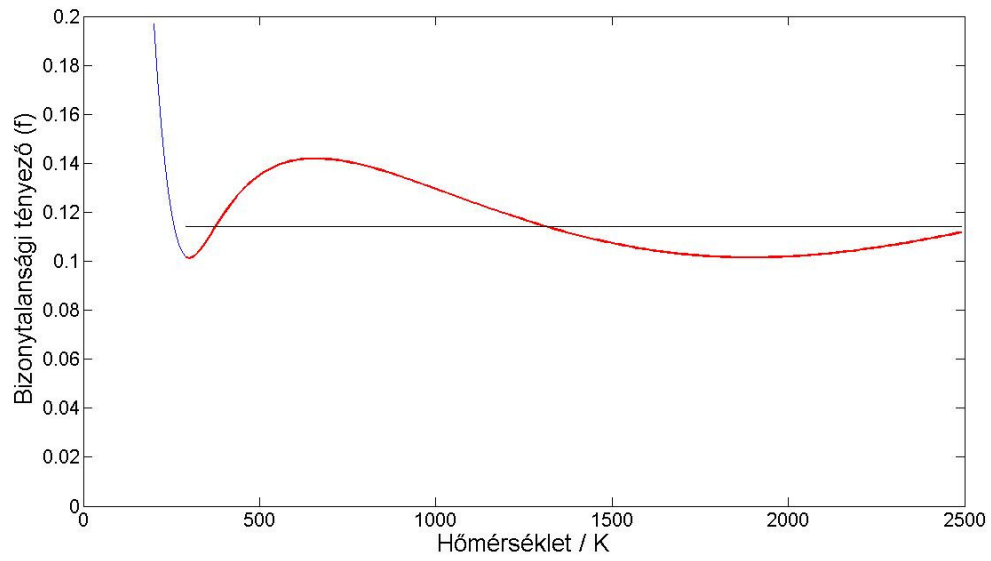
ciklus k-ra (k=1,2,...,19)

$$\text{Ha } g((a_i, b_j, c_k)) < \tilde{g} \text{ , akkor } \tilde{g} := g((a_i, b_j, c_k)) ; \tilde{a} := a_i ; \tilde{b} := b_j ; \tilde{c} := c_k$$

3. A rács finomítása a talált lokális minimumhely körül, majd $\rightarrow 2$.

A módszert az R3 reakció példáján ($\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$) mutatjuk be. Az [5] összefoglaló cikk szerint a bizonytalansági tényező $f=0,114$ független a hőmérséklettől a $T=297\text{--}2495$ K tartományon belül.

A példának megfelelő hőmérsékletek tehát $T_1=297$ K és $T_3=2495$ K. A háromváltozós esetre átalakított Matlab-programmal 7 percmbe tellett (két rácsfinomítással) az optimum megtalálása, az optimális értékekre $T_0=200$ K, $T_2=370$ K és $f(200\text{ K})=0,2$ értékek adódtak. A 7. ábrán látható, hogy a kérdéses $T=297\text{--}2495$ K hőmérséklettartományban $\tilde{f}(T)$ valóban viszonylag jól közelíti az $f(T) \equiv 0,114$ értéket. Az ajánlott értéktől való legkisebb és legnagyobb eltérések -11.14% és $+24.64\%$.



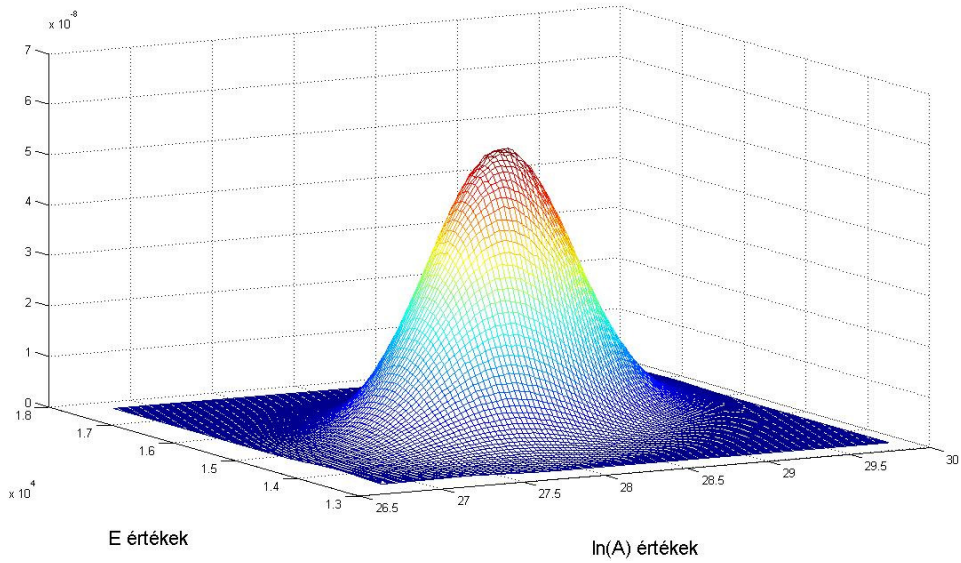
7. ábra: Az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R3 esetében, a véletlen Arrhenius-együtthatók-hármasokból kiszámítva az ajánlott algoritmus alkalmazásával

5. Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényének ábrázolása

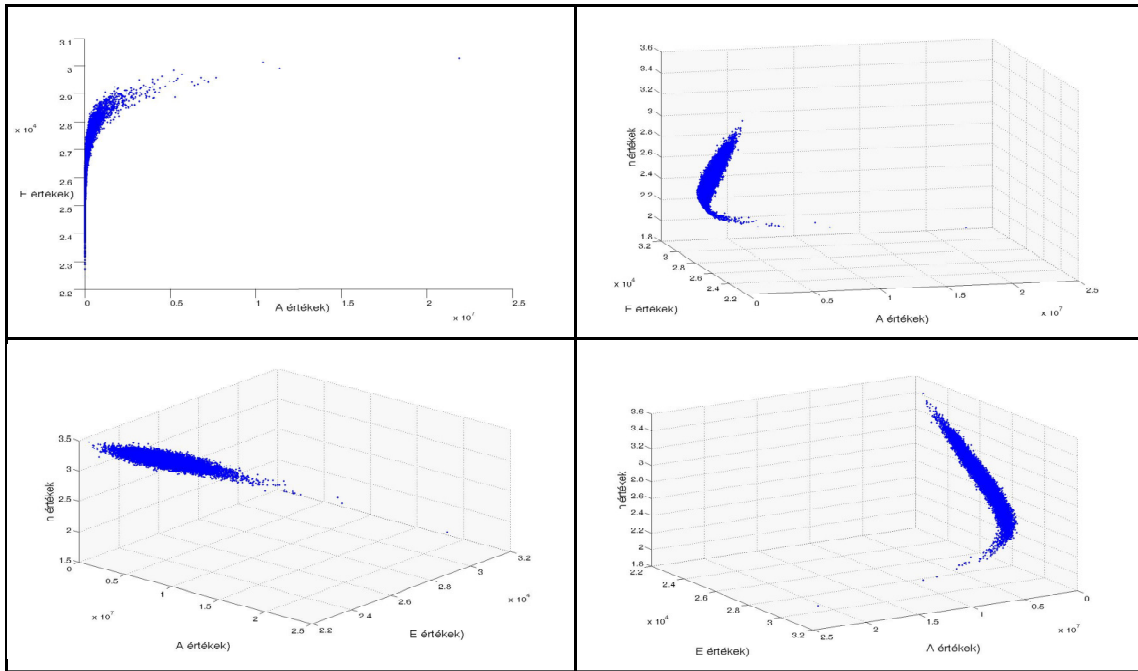
Az előző fejezetekben leírt algoritmus eredménye (A, E) vagy (A, n, E) paraméterek r elemű készlete, amely széles hőmérséklet-tartományban megadja a sebességi együtthatók együttes sűrűségfüggvényét. Ezeket az adatokat látványos formában is be lehet mutatni. A sűrűségfüggvény előállításánál az A értékek logaritmusával dolgozunk tovább, mert így elérhető, hogy az együttes eloszlás normális legyen, megkönnyítve későbbi munkáinkat. Első lépésként $\min(\ln(A))$ - $\max(\ln(A))$ és $\min(E)$ - $\max(E)$ között felvesszünk egy 100×100 -as rácsot. Megszámoljuk, hány $(\ln(A), E)$ pár esik egy rácselem téglalapon belül, majd ehhez a darabszámhoz hozzárendeljük a rács geometriai közepét (középső koordinátáját). Az így kapott hisztogramból a sűrűségfüggvény egy közelítését úgy kaphatjuk meg, ha lenormáljuk, azaz ha minden téglalapba eső darabszámot elosztunk m -mel (a pontok darabszámával), és téglalapok területével. Ezzel biztosítjuk, hogy a függvény integrálja egységnyi legyen.

A 8. ábra mutatja be az $(\ln(A), E)$ Arrhenius-paraméterpárok kétdimenziós sűrűségfüggvényét az R1 ($O + HO_2 = OH + O_2$) reakció esetén, az ajánlott algoritmust alkalmazva (vö. 4. ábra). A sűrűségfüggvény csúcsa (a legvalószínűbb érték) $A=2,05 \times 10^{12}$ -nél és $E=15602$ -nél található, ami közel van az ajánlott $A=1,69 \times 10^{12}$ és $E=15714$ értékekhez. Az $(\ln(A), E)$ értékek nyilvánvalóan korreláltak, így A kis megváltoztatását az E érték megfelelő mértékű módosításával kompenzálni lehet, hogy $k(T)$ egy széles hőmérséklet-tartományban változatlan maradjon.

A háromparaméteres Arrhenius-egyenlet paramétereinek sűrűségfüggvényét más módszerrel vizualizáltuk. Az $A-E-n$ tengelyek által megadott 3D térben pont jelöl minden (A, E, n) adathármaszt. A 9. ábra mutatja be a kapott eredményeket az R3 reakció ($H+O_2=O+OH$) esetén. Jól látható, hogy az adatpontok egy jellegzetes tűzcsóva alakot adnak meg a háromdimenziós térben. Ebben az esetben is igaz, hogy az Arrhenius-paraméterek nagyon erősen korreláltak.



8. ábra: Az $\ln(A)$ és E Arrhenius-paraméterek kétdimenziós együttes sűrűségfüggvénye az R1 reakció esetén (vö. 4. ábrával)



9. ábra: Az (A, n, E) pontok elhelyezkedése a háromdimenziós térben, négy különböző látószögből.

6. Összefoglalás

Az utóbbi években az összetett reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise népszerű téma lett (lásd [8] and [9] cikkeket és az abban található hivatkozásokat). Ennek az az oka, hogy a kísérleti és szimulációs adatok közötti egyezést csak akkor lehet jól megítélni, ha a kísérleti és a szimulációs adatok bizonytalansága is ismert. A kinetikai paraméterek bizonytalansága fontos az illesztett mechanizmusok előállítására [11] és az adatokon alapuló együttműködés (*data collaboration*) [20] során is.

A reakciókinetikai adatbázisokban a reakciósebességi együtthatók hőmérsékletfüggését Arrhenius-paraméterekkel adják meg, de ugyanakkor nem az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát adják meg, hanem helyette a sebességi együtthatók bizonytalanságának hőmérsékletfüggését. Megvizsgáltuk, hogy a sebességi együtthatók bizonytalanságára vonatkozó adatok az Arrhenius-paraméterek milyen együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének felelnek meg. Megmutattuk, hogy két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet esetén is lehet kielégítő pontossággal megfelelő sűrűségfüggvényt találni. A módszert a következő reakciók példáin keresztül mutattuk be: $\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{H}_2$, $\text{O}+\text{HO}_2=\text{OH}+\text{O}_2$, és $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$. Az (A, E) , illetve (A, n, E) paraméterek minden esetben erősen korreláltak bizonyultak.

Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényét tömörebb formában célszerű tárolni a további hasznosítás céljából. A tárolás talán legkézenfekvő módja a felületillesztés, majd a paraméterek feljegyzése, amivel projektünk keretében többen is foglalkoztak és foglalkoznak jelenleg is; a másik tárolási mód pedig egy megfelelően sok pontra előállított hisztogram, amiből már visszagenerálhatunk (A, E) értékeket. Algoritmusom fejlesztésével elértem, hogy 100 millió pontos, már gyakorlatilag teljesen sima hisztogramot (ld 8. ábra) hozzávetőlegesen 6 óra alatt elő tudjon állítani a Matlab.

Vizsgálataink során sikerült olyan $(\ln(A), E)$ illetve $(\ln(A), n, E)$ sűrűségfüggvényt találni, amely megfelel az $\ln k$ sűrűségfüggvényének és annak hőmérséklet szerinti változásának. Megvizsgálendő, hogy ezek az $(\ln(A), E)$ illetve $(\ln(A), n, E)$ sűrűségfüggvények mennyire unikálisak, tehát más alakú ilyen sűrűségfüggvényből is következhet-e az $\ln k$ sűrűségfüggvényének ilyen hőmérsékletfüggése. A kapott $(\ln(A), E)$ illetve $(\ln(A), n, E)$ sűrűségfüggvény biztosan nem unikális, hiszen a hőmérséklet-független $\ln k$ eloszlást úgy is meg lehet kapni, ha csak az A változhat, az n és E értékét ugyanakkor nem tekintjük valószínűségi változónak. Az általunk kapott $(\ln(A), E)$ sűrűségfüggvény és az utóbbi módon kapott A sűrűségfüggvények között az a fő különbség, hogy az utóbbi esetben A szórása

sokkal nagyobb, valamint hogy az utóbbi esetben a legalsó és legfelső hőmérsékletre számított $\ln k$ értékek korreláltak. Úgy tűnik, hogy az $\ln k$ értékek korreláltsága szabja meg az $(\ln(A), E)$ sűrűségfüggvény alakját.

Az Arrhenius-paraméterek együttes sűrűségfüggvényének meghatározása fontos és azt két fő területen lehet alkalmazni. Feltéve, hogy az adatbázisokban található Arrhenius-paraméterek ajánlott értéke és a sebességi együtthatóhoz tartozó bizonytalansági információk pontosak, az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvénye jól jellemzi ezen paraméterek bizonytalanságát. Az alkalmazás egy másik területe az összetett kinetikai rendszerek pontosabb bizonytalanságanalízise. Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvénye ugyanis Monte-Carlo-szimulációkban felhasználható arra, hogy az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának hatását külön-külön vizsgáljuk

Mellékletek

1. Melléklet: Az Arrhenius-paraméterek kiszámítása

Az 1. melléklet tartalmazza a két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet paramétereinek kiszámítását 2 illetve 3 különböző hőmérséklethez tartozó sebességi együtthatókból. Mindkét esetben az $L=E/R$ jelölést használtuk.

Két paraméteres Arrhenius-egyenlet

Adott két hőmérséklet, T_1 és T_2 , valamint az ezekhez tartozó k_1 és k_2 sebességi együttható értékek. Az alábbi egyenletrendszert kell megoldani A -ra és E -re:

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-L/T_1} \\ k_2 = Ae^{-L/T_2} \end{cases}$$

A -ra és E -re kifejezve az egyenletrendszert, a következő kifejezéseket kapjuk:

$$L = (\ln k_1 - \ln k_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$A = k_1 e^{L/T_1}$$

Három paraméteres Arrhenius-egyenlet

Adott három hőmérséklet, T_1 , T_2 és T_3 , valamint az ezekhez tartozó k_1 , k_2 és k_3 sebességi együttható értékek. Az alábbi egyenletrendszert kell megoldani A -ra, n -re és E -re:

$$\begin{cases} k_1 = AT_1^n e^{-L/T_1} \\ k_2 = AT_2^n e^{-L/T_2} \\ k_3 = AT_3^n e^{-L/T_3} \end{cases}$$

A -ra, n -re és E -re kifejezve az egyenletrendszert, a következő kifejezéseket kapjuk:

$$L = \frac{\ln k_2 - \ln k_3 + (\ln T_2 - \ln T_3) \frac{\ln k_3 - \ln k_1}{\ln T_1 - \ln T_3}}{\frac{\ln T_2 - \ln T_3}{\ln T_1 - \ln T_3} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) - \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_3}}$$

$$n = \frac{\ln k_1 - \ln k_3 + L \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)}{\ln T_1 - \ln T_3}$$

$$A = \frac{k_1 e^{L/T_1}}{T_1^n}$$

2. Melléklet: Matlab forráskódok az ajánlott algoritmus végrehajtására R1 reakció esetén

A melléklet az R1 reakciónál alkalmazott három m-fájl forráskódját tartalmazza:

1. Simpson.m – a beadott függvény határozott integrálját számítja ki összetett Simpson-módszert alkalmazva;
2. Fves.m – inputként beadjuk neki T_0 -t és $f(T_0)$ -t, és a Simpson.m segítségével kiszámítja a $g(T_0, f(T_0))$ négyzetes eltérés értékét;
3. Optim.m – definiáltam benne egy rácsot, majd a T_1 hőmérséklettől lefelé haladva megkeresi (közben minden javító lépést ki is ír a képernyőre) azt a T_0 -t és $f(T_0)$ -t, amelyeknél $g(T_0, f(T_0))$ négyzetes eltérése a megadott α -nál kisebb lesz. Amennyiben nincs ilyen pár, akkor ezt közli velünk, és a rácson elérhető legkisebb négyzetes hibát előállító pontpárokat feljegyzi a képernyőre.

Simpson.m tartalma:

```
function [integr feloszam]=Simpson(fv,a,b,megenghiba)
n=10; elteres=10^10; integr1=0;
lepes=10;

h=(b-a)/n;
for i=1:n
    me1(i)=fv(a+(i-0.5)*h);
end
for i=1:(n-1)
    me2(i)=fv(a+i*h);
end
integr1(n)=(h/6)*(fv(a)+4*sum(me1)+2*sum(me2)+fv(b));

while (elteres>megenghiba)
    n=n+lepes;
    h=(b-a)/n;
    for i=1:n
        me1(i)=fv(a+(i-0.5)*h);
    end
    for i=1:(n-1)
        me2(i)=fv(a+i*h);
    end
    integr1(n)=(h/6)*(fv(a)+4*sum(me1)+2*sum(me2)+fv(b));
    elteres(n)=integr1(n)-integr1(n-lepes);
end

integr=integr1(n-lepes);
feloszam=n-lepes;
```

Fves.m tartalma:

```
function [hiba Ae Ee] = Fves(T0,f0);
T1=T0;
TT1=300;
T2=1000;
A=1.69*(10^12);
Tn=0;
E=15714;
fu=@(T)T+0.5-T;
fu1=f0; fu2=0.5;
R=8.314;
cikl=10^4;

T=0;
T(1)=T1;
T(2)=T2;
for i=1:2
    k(i)= A*(T(i)^Tn)*exp(-E/(R*T(i)));
    sznlogk(1) = (fu1*log(10)/3)^2;
    sznlogk(2) = (fu2*log(10)/3)^2;
end

genmatr=0;
for j=1:cikl
    for i=1:2
        genmatr(j,i)= sqrt(sznlogk(i))*randn + log(k(i));
        while (genmatr(j,i) > log(k(i))+3*sqrt(sznlogk(i)))
            genmatr(j,i)= sqrt(sznlogk(i))*randn + log(k(i));
        end
        while (genmatr(j,i) < log(k(i))-3*sqrt(sznlogk(i)))
            genmatr(j,i)= sqrt(sznlogk(i))*randn + log(k(i));
        end
    end
end

Ee=0; Ae=0;
for u=1:cikl
    f1= genmatr(u,1);
    f2= genmatr(u,2);
    a1= log(T(1));
    a2= log(T(2));
    Ee(u)= (f1-f2-Tn*a1+Tn*a2)/( 1/T(2)-1/T(1));
    Ae(u)= exp( f2-Tn*a2+Ee(u)/T(2) );
    Ee(u)=Ee(u)*R;
end
Ae=log(Ae);

lnka=@(T)Ae-Ee/(R*T);
atlaglnka=@(T)sum(lnka(T))./cikl;
szoraslnka=@(T)std(lnka(T));
fsznegyzet=@(T)3*szoraslnka(T)/log(10);

falso=fsznegyzet(TT1)-fu(TT1);
ffalso=fsznegyzet(T2)-fu(T2);
fsznegyzet=@(T)fsznegyzet(T)-(falso+ffalso)/2;

integralando=@(T)(fu(T)-fsznegyzet(T)).^2;
[integr feloszam]=Simpson(integralando,TT1,T2,10^(-4));
hiba=integr;
```

Optim.m tartalma:

```
alfa=0.05;
hibak=0; ophiba=10^20; T0opt=0; f0opt=0;
T0=10:10:300; size1=size(T0);
f0=0.5:0.5:3; size2=size(f0);
for i=1:size1(2)
    T0(size1(2)-i+1)
    for j=1:size2(2)
        hibak(i,j)=Fves(T0(size1(2)-i+1),f0(j));
        if hibak(i,j)<alfa
            ophiba=hibak(i,j)
            T0opt=T0(size1(2)-i+1)
            f0opt=f0(j)
            disp('Találtam a beadott alfának megfelelő értékeket.')
            return
        end
        if hibak(i,j)<ophiba
            ophiba=hibak(i,j)
            T0opt=T0(size1(2)-i+1)
            f0opt=f0(j)
        end
    end
end
disp('Nem találtam a beadott alfának megfelelő értékeket, de a
következők eddig a legjobbak:')
ophiba
T0opt
f0opt
```

3. Melléklet: Ábrák jegyzéke

1. ábra: k értékek hisztogramja $T=450$ K –nél az 1. reakció (R1) esetén
2. ábra: az f bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggése az R1 reakció esetén, a *kezdeti algoritmussal* meghatározott véletlen Arrheniusegyüttható-párokból
3. ábra: tíz véletlen (A, E) párhoz tartozó sebességi együttható – hőmérséklet függvény Arrhenius-ábrázolásban
4. ábra: az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R1 esetén, kiszámítva a véletlen Arrhenius-együttható-párokból az ajánlott algoritmust alkalmazva
5. ábra: $\ln k$ értékek hisztogramja $T=300$ K-nél az R1 reakció esetén
6. ábra: az f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R2 esetén, a véletlen Arrhenius-együttható párokból számítva az ajánlott algoritmust alkalmazva
7. ábra: f bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R3 esetében, a véletlen Arrhenius-együtthatók-hármasokból kiszámítva az ajánlott algoritmus alkalmazásával
8. ábra: Az $\ln(A)$ és E Arrhenius-paraméterek kétdimenziós együttes sűrűségfüggvénye az R1 reakció esetén
9. ábra: Az (A, n, E) pontok elhelyezkedése a háromdimenziós térben, négy különböző látószögéből

Irodalom

- [1] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy,
On the errors of Arrhenius parameters and estimated rate-constant values
Int.J.Chem.Kinet., **19**, 171-181 (1987)
- [2] D. L. Baulch; C. T. Bowman; C. J. Cobos; R. A. Cox; T. Just; J. A. Kerr;
M. J. Pilling; D. Stocker; J. Troe; W. Tsang; R. W. Walker; J. Warnatz
Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II
J. Phys. Chem. Ref. Data., **34**, 757-1397 (2005)
- [3] S. P. Sander; R. R. Friedl; A. R. Ravishankara; D. M. Golden; C. E. Kolb;
M. J. Kurylo; R. E. Huie; V. L. Orkin; M. J. Molina; G. K. Moortgat;
B. Finlayson-Pitts
Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies
Evaluation number 15
J. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, **14**,
02-25 (2003)
- [4] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes,
M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, T. J. Wallington
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry:
Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species
Atmos. Chem. Phys., **8**, 4141–4496 (2008)
- [5] A. A. Konnov
Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion
Combust. Flame, **152**, 507-528 (2008)
- [6] D.L. Baulch, személyes közlés, 1995
- [7] T. Turányi, L. Zalotai, S. Dóbbé, T. Bérces
Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data
on methane flame simulation results
Phys.Chem.Chem.Phys., **4**, 2568-2578 (2002)
- [8] J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi, M. Ratto, S. Tarantola, A. Saltelli
Local and global uncertainty analyses of a methane flame model
J. Phys. Chem. A, **109**, 9795-9807 (2005)
- [9] I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi
Uncertainty analysis of NO production during methane combustion
Int.J.Chem.Kinet., **40**, 754-768 (2008)
- [10] C.T. Bowman, R.K. Hanson, D.F. Davidson, W.C. Gardiner, Jr., V. Lissianski,
G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, M. Goldenberg
GRI-Mech 2.11
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

- [11] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, Zhiwei Qin
GRI-Mech 3.0,
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [12] David A. Sheen, Xiaoqing You, Hai Wang, Terese Lovas
Spectral Uncertainty Quantification, Propagation and Optimization
of a Detailed Kinetic Model for Ethylene Combustion
Proc. Combust. Inst., **32**, 535–542(2009)
- [13] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler
Prediction uncertainty from models and data.
Proceedings of the American Control Conference, Anchorage, Alaska, 2002.
- [14] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler, R. Feeley
Collaborative data processing in developing predictive models
of complex reaction systems.
Int. J. Chem. Kinet., **36**, 57-66 (2004)
- [15] R. Feeley, P. Seiler, A. Packard, M. Frenklach
Consistency of a reaction dataset.
J. Phys. Chem. A, **108**, 9573-9583 (2004)
- [16] R. Feeley, M. Frenklach, M. Onsum, T. Russi, A. Arkin, A. Packard
Model discrimination using data collaboration.
J. Phys. Chem. A, **110**, 6803-6813 (2006)
- [17] Michael Frenklach
Transforming data into knowledge—
Process Informatics for combustion chemistry
Proceedings of the Combustion Institute, **31**, 125–140 (2007)
- [18] Pete Seiler, Michael Frenklach, Andrew Packard, Ryan Feeley
Numerical Approaches for Collaborative Data Processing
Optimization Engineering, **7**, 459 (2006)
- [19] T. Russi, A. Packard, R. Feeley, and M. Frenklach
Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction
2007 Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute
Sandia National Laboratories, Livermore, CA, October 16 & 17, 2007.
- [20] T. Russi; A. Packard; R. Feeley; M. Frenklach.
Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction
J. Phys. Chem. A, **112**, 2579-2588 (2008)