



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI ÉRTEKEZÉS

Az elsőrendű reakciók matematikai modellezése

KÉSZÍTETTE:

Tóbiás Roland József

Vegyész MSc. szak

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Tasi Gyula

egyetemi docens

Szeged

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	3
2. Irodalmi áttekintés	3
3. Modellezés.....	5
3.1. Alapvető fogalmak	5
3.2. A differenciálegyenlet-rendszer és a kezdeti érték feladat felállítása	7
3.3. Megoldás végtelen sorral.....	8
3.4. Az általános megoldás bemutatása	9
3.4.1. A (szemi)egzakt megoldás.....	9
3.4.2. A $\Theta(s)$ mátrix többszörös deriváltjának előállítása.....	11
3.4.3. Az $E = \{\epsilon_{im}\}$ mátrix számítása.....	12
3.4.4. A sajátértékek lokalizációjának problémája	13
3.4.5. A szimulációk eredményei	15
4. Experimentális alkalmazások	16
4.1. Paraméterbecslés a legkisebb négyzetek módszerével	16
4.2. A β -karotin Z/E-izomerizációs modelljeinek áttekintése	19
4.3. A mérés kivitelezése	20
4.4. A paraméterbecslés eredményei	21
4.4.1. Mérés benzolban, 60°C-on (háromkomponensű modell).....	21
4.4.2. Mérés hexánban, 60°C-on (háromkomponensű modell).....	21
4.4.3. Mérés benzolban, 80°C-on (négykomponensű modell)	22
5. Összefoglalás	22
6. Függelék	23
6.1. Grafikonok.....	23
6.2. Táblázatok	31
7. Köszönetnyilvánítás	52
8. Irodalomjegyzék	53

1. Tartalmi összefoglaló

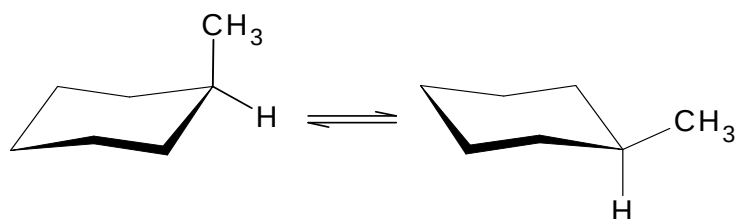
Az izomerizációs folyamatok igen nagy jelentőséggel bírnak, főleg azokban az esetekben, amikor a ligandumok elhelyezkedése is befolyásolja a vegyületek alkalmazhatóságát. Ahhoz azonban, hogy a pontos az izomereloszlást megállapítsuk, a korrekt matematikai és reakciókinetikai tárgyalásmód elengedhetetlen.

Munkánk során a szakirodalomban jól ismert, az utóbbi időben kissé elfeledett, általánosított modellt elemeztük, mellyel az összes elsőrendű reakció konzisztens módon kezelhető. Ehhez, amint azt Gerald R. Eykolt is tette az irreverzibilis reakcióhálózatok esetében¹, segítségül hívtuk a Laplace-transzformációt, illetve a mátrixalgebra és a nem-lineáris algebra eszközeit, megalkotva az N komponensű elsőrendű reakciórendszer komponensmérlegének általános (szemi)analitikus megoldását.

2. Irodalmi áttekintés

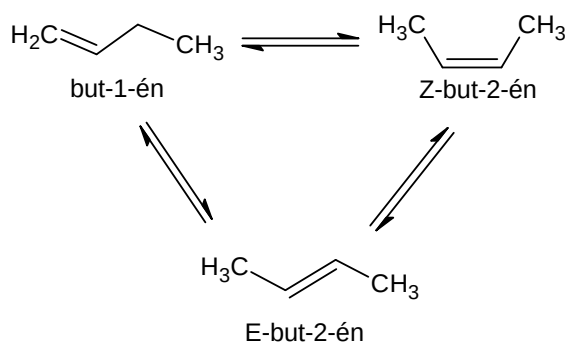
A szakirodalomban rengeteg cikket találunk, mely reverzibilis elsőrendű folyamatok modellezésével és paraméterbecslésével foglalkozik. A következőkben tekintsünk néhány példát e rendszerekre!

Az az eset, amikor két izomer alakul át egymásba ($N=2$), igen gyakori, ezzel kapcsolatban megemlítjük a metil-ciklohexán izomerizációját², melynek sémája az **1. ábrán** található. E cikloalkánnak két szé-konformációjú izomerje létezik, az egyikben a metilcsoport axiális, a másikban pedig ekvatoriális pozíciójú. A gyűrűátfordulás szobahőmérsékleten nagyon gyors, így a kétféle izomer egymástól való elkülönítése nem lehetséges. Az egyensúly a felső nyíl irányába tolódik el, mert a két konformer közül az az alacsonyabb energiájú, melyben a nagyobb méretű metilcsoport ekvatoriális helyzetű.



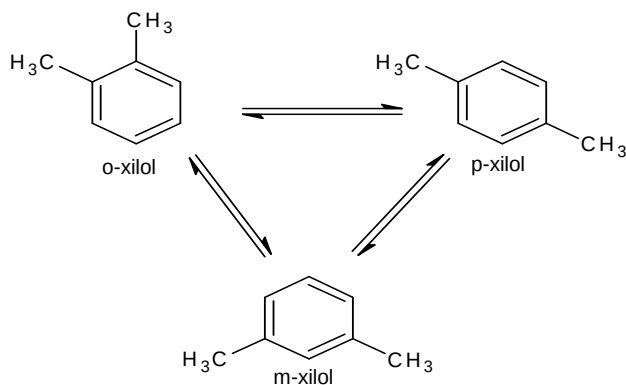
1. ábra: A metil-ciklohexán izomerizációja

A háromszögreakció is számos cikk fő témája, e modell régóta létezik a kinetikai köztudatban. A butén-izomerizáció mechanizmusát (**2. ábra**) már egy 1959-es cikkben is megtalálhatjuk, melyhez relatív sebességi együtthatókat is közöltek, az abszolút sebességi együtthatók csak 1997-re datálhatóak³.



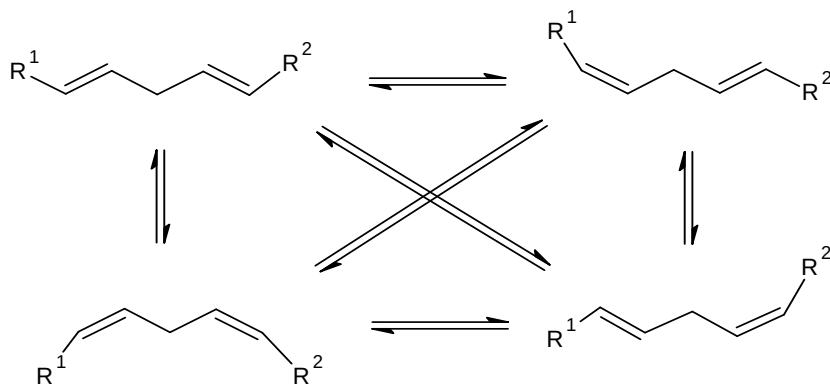
2. ábra: A butén-izomerizáció modellje

A butén-izomerizáción kívül más reakciót is találtak, mely reverzibilitást mutat mindhárom komponensre: a xilol-izomerizációt (**3. ábra**) különböző ZSM-katalizátorokon, többek között H-ZSM-5 alkalmazásával⁴.



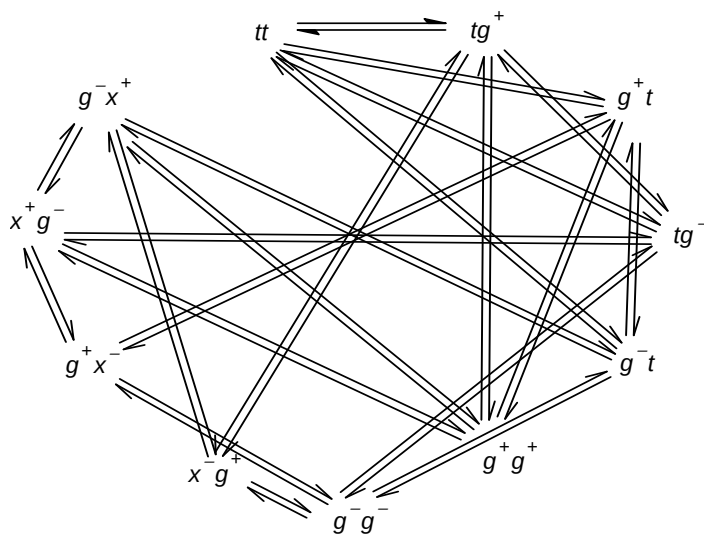
3. ábra: A xilolok izomerizációja ZSM-katalizátorokon

A négyszögreakció szemléltetésére alkalmas példa az aszimmetrikus izolált diének (Z,Z), (Z,E) (E,Z) és (E,E) izomerjeinek egymásba alakulása (**4. ábra**). A karotin-származékok esetében is hasonló modellek állíthatók fel⁵. Ezekre az 4.2. fejezetben térünk ki részletesebben.



4. ábra: Az izolált diének Z/E-izomerizációja

Nagyon jellegzetes példa elsőrendű reakcióhálózatra a pentán-konformerek izomerizációja, mely egy nagyobb rendszert, tizenegyszög-reakciót⁶ alkot. A reakció sémája az **5. ábrán** látható.



5. ábra: A pentán-konformerek kinetikai gráfja

3. Modellezés

3.1. Alapvető fogalmak

Mivel eddig nem illették összefoglaló névvel az elsőrendű reakciórendszereket, hanem szinte minden esetben „ N komponensű rendszer⁷”-ként hivatkozták, ezért ezt az egyértelműség végett érdemes megtennünk. Nevezéktanunkat gráfelméleti fogalmakra alapozzuk.

Elsőként állapodjunk meg abban, hogy minden olyan reakciórendszert, mely nem tartalmaz másodrendű reakciólépéseket, **gráfreakciónak** nevezzük. Jelöljük a reakcióban résztvevő komponensek számát N -el! Abban az esetben, ha a rendszerben $N > 2$, az adott modellre **sokszögreakciónak** (pl. $N=3$: háromszögreakció, $N=4$: négyszögreakció) is utalunk a következőkben.

Most fogalmazzunk meg néhány gráfelméleti definíciót a gráfreakciók két alapvető típusának pontos meghatározásához!

1. Legyen adott egy N elemű A halmaz, mely a P_N gráf csúcsait tartalmazza, egy $\rho: (\forall (\alpha, \beta) \in A^2) (\alpha \neq \beta \Rightarrow (\alpha, \beta) \in \rho)$ irreflexív reláció és egy olyan $f: \rho \rightarrow \mathbb{N}^+$ leképezés, amelyre igaz, hogy $(\forall (\alpha, \beta), (\gamma, \delta) \in \rho) (\alpha \neq \delta \vee \beta \neq \gamma \Rightarrow f(\alpha, \beta) \neq f(\gamma, \delta))$, és amelynek

$f(\alpha, \beta)$ értékei az élek sorszámai! Azt a $P_N = \langle A, \rho \rangle$ rendezett párral jellemezhető gráfot, melyre létezik ez az f leképezés, **teljes gráfnak** nevezzük. Abban az esetben, ha f injektív, **teljes digráfról** beszélünk. A $P_N = \langle A, \bar{\rho} \rangle$ gráf **digráf**, ha $\bar{\rho} \subset \rho$ és $\bar{\rho}$ -n értelmezhető egy g injektív leképezés $\mathbb{N}^+$ -ba.

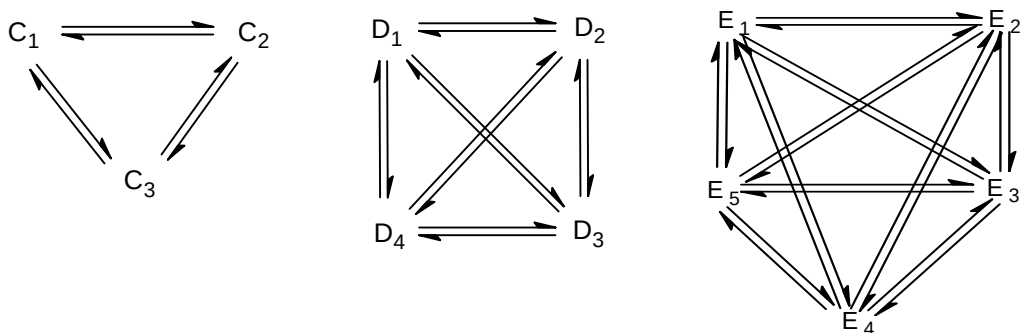
2. Definiáljunk (1) alatt egy $\chi \subseteq A^2$ tranzitív relációt a $\bar{\rho} \subset \rho$ reláció segítségével!

$$\begin{aligned} i. & \left(\forall (\alpha_1, \alpha_2) \in \bar{\rho} \wedge \forall ((\alpha_2, \alpha_3) \vee (\alpha_3, \alpha_2)) \in \bar{\rho} \right) (\alpha_3 \neq \alpha_1 \Rightarrow (\alpha_1, \alpha_3) \in \chi \wedge (\alpha_3, \alpha_1) \in \chi) \\ ii. & \left(\forall (\alpha_1, \alpha_3) \in \chi \wedge \forall ((\alpha_3, \alpha_4) \vee (\alpha_4, \alpha_3)) \in \bar{\rho} \right) (\alpha_4 \neq \alpha_1 \Rightarrow (\alpha_1, \alpha_4) \in \chi \wedge (\alpha_4, \alpha_1) \in \chi) \end{aligned} \quad (1)$$

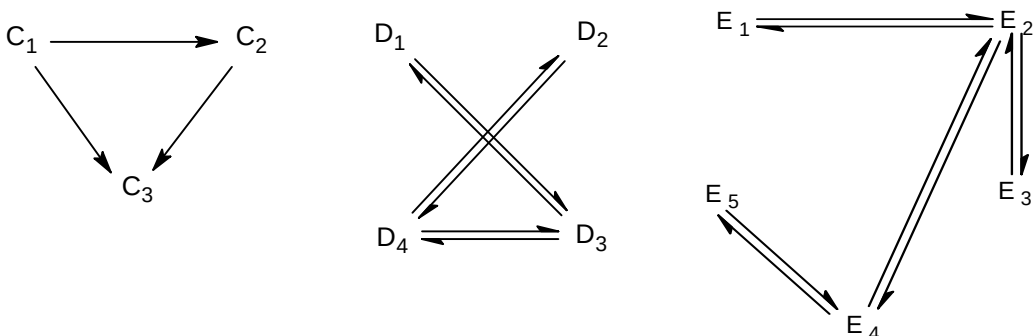
Ha a $P_N = \langle A, \bar{\rho} \rangle$ gráfunkra $(\exists \alpha, \beta \in A) ((\alpha, \beta) \notin \chi)$, akkor P_N -t **nem összefüggő gráfnak** nevezzük, ellenkező esetben pedig az **összefüggő gráf** elnevezéssel illetjük.

3. Vegyünk egy $\bar{\rho}_i = \{(\alpha_i, \beta) \in \bar{\rho} : \beta \in A\}$ és egy $\bar{\rho}'_i = \{(\beta, \alpha_i) \in \bar{\rho} : \beta \in A\}$ relációt ($i=1, 2, \dots, N$), melyek számossága $|\bar{\rho}_i|$ és $|\bar{\rho}'_i|$! Az $E_N = \langle A, \bar{\rho} \rangle$ digráf **Euler-gráf**, ha $(\forall i) (|\bar{\rho}_i| = |\bar{\rho}'_i|)$.

Ezek alapján a **speciális gráfreakciók** (S_N) teljes Euler-gráffal, az **általánosított gráfreakciók** (G_N) összefüggő digráffal jellemezhető elsőrendű reakciók. A teljes Euler-gráf esetén $R = N(N-1)$, összefüggő digráfnál pedig $R \leq N(N-1)$, ahol R az élek száma. E fogalmak szemléltetésére tekintsünk néhány példát (**1-2. ábra**)!



6. ábra: Néhány speciális gráfreakció



7. ábra: Néhány általánosított gráfreakció

3.2. A differenciálegyenlet-rendszer és a kezdeti érték feladat felállítása

Tekintsük az $S_N = \langle M, \rho \rangle$ gráffal jellemezhető speciális gráfreakciókat! M és ρ épüljön fel a következőképp: $M = \{A_1, A_2, \dots, A_N\}$ és $\rho = \{(A_i, A_j) \in M^2 : i \neq j\}$! Ezek alapján nyilvánvaló, hogy M elemei szimbolizálják a reakcióban résztvevő komponenseket, ρ elemei pedig a lejátszódó reakciókat. Adjunk meg egy $g: \rho \rightarrow \mathbb{N}^+$ és egy injektív $f: \mathbb{N}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$ leképezést! f értelmezési tartománya és g értékkészlete tartalmazza a reakciók sorszámait, f értékkészlete pedig a sebességi együtthatókat! Legyen $k = f \circ g$ és $(\forall (A_i, A_j) \in \rho) (k(A_i, A_j) = f(g(A_i, A_j)) = k_{ij})$! k_{ij} jelölje azon a folyamatnak a sebességi együtthatóját, melyben az A_j komponens A_i -vé alakul! Az A_j speciesz koncentrációját jelölje $[A_j](t)$ ($j = 1, 2, \dots, N$)!

Írjuk fel az S_N gráf által meghatározott reakciórendszer differenciális komponensmérlegét ((2) egyenlet)⁷!

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1](t)}{dt} &= -k_{21}[A_1](t) - k_{31}[A_1](t) - \dots - k_{N1}[A_1](t) + k_{12}[A_2](t) + k_{13}[A_3](t) + \dots + k_{1N}[A_N](t) \\ \frac{d[A_2](t)}{dt} &= -k_{12}[A_2](t) - k_{32}[A_2](t) - \dots - k_{N2}[A_2](t) + k_{21}[A_1](t) + k_{23}[A_3](t) + \dots + k_{2N}[A_N](t) \\ &\vdots \\ \frac{d[A_N](t)}{dt} &= -k_{1N}[A_N](t) - k_{2N}[A_N](t) - \dots - k_{(N-1)N}[A_N](t) + k_{N1}[A_1](t) + k_{N3}[A_3](t) + \dots + k_{N(N-1)}[A_{N-1}](t) \end{aligned} \quad (2)$$

(2) felírható mátrixalakban is, bevezetve a $\frac{d[A_j](t)}{dt} = [\dot{A}_j](t)$ ($j = 1, 2, \dots, N$) jelölést.

$$\begin{pmatrix} [\dot{A}_1](t) \\ [\dot{A}_2](t) \\ \vdots \\ [\dot{A}_N](t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sum_{j=2}^N k_{j1} & k_{12} & \dots & k_{1N} \\ k_{21} & -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 2}}^N k_{j2} & \dots & k_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{N1} & k_{N2} & \dots & -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq N}}^N k_{jN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A_1](t) \\ [A_2](t) \\ \vdots \\ [A_N](t) \end{pmatrix} \quad (3)$$

A (3) egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik, ha a koncentrációk vektorát $\mathbf{\Omega}(t)$ -vel, annak idő szerinti deriváltját $\dot{\mathbf{\Omega}}(t)$ -vel a koefficiensmátrixot pedig $\mathbf{K}$ -val jelöljük:

$$\dot{\Omega}(t) = \mathbf{K}\Omega(t). \quad (4)$$

A (4)-es differenciálegyenlet-rendszerhez megoldásához ismernünk kell a kezdeti feltételt, ami legyen a következő:

$$\Omega(t=0) = \left\{ \left[A_j \right] (t=0) = \left[A_j \right]_0 \geq 0 \right\} = \Omega_0. \quad (5)$$

Látható, hogy Ω_0 elemei pontosan a bemérési koncentrációk.

3.3. Megoldás végtelen sorral

A (4)-es differenciálegyenlet-rendszer megoldása zárt alakban megadható, mely a következő alakot ölti:

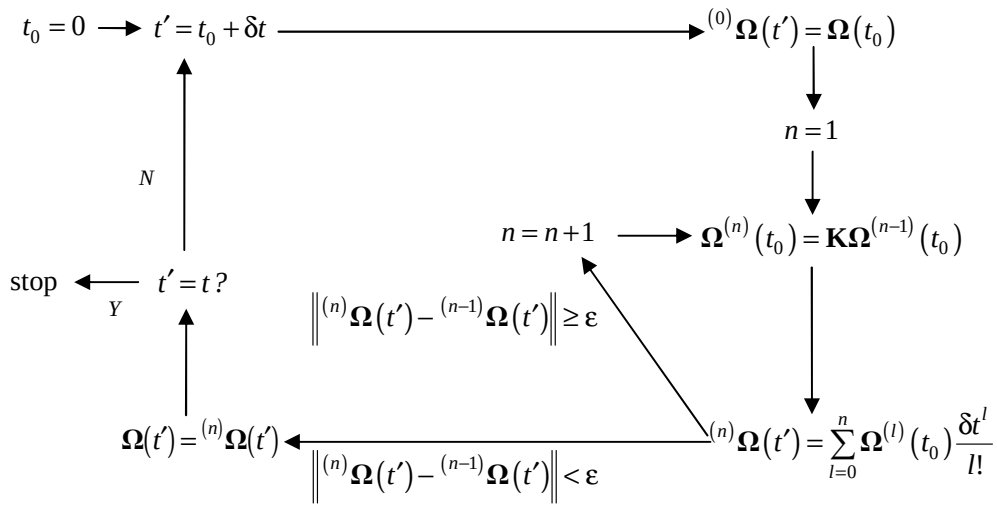
$$\Omega(t) = \Xi(t) \Omega_0, \quad (6)$$

ahol $\Xi(t) = \exp(\mathbf{K}t)$ a $\mathbf{K}t$ mátrix exponenciálisa, melyet a következő fejezetben egzakt formájában mutatunk be. (6) megoldása (4)-nek, hisz $\dot{\Omega}(t) = \mathbf{K} \exp(\mathbf{K}t) \Omega_0 = \mathbf{K}\Omega(t)$.

Most írjuk fel $\Omega(t)$ vektorfüggvény Taylor-sorát $t' = t_0 + \delta t$ -ben:

$$\Omega(t_0 + \delta t) = \sum_{i=0}^{\infty} \Omega^{(i)}(t_0) \frac{\delta t^i}{i!}, \quad (7)$$

ahol $\Omega^{(0)}(t_0) = \Omega(t_0) \wedge \Omega^{(1)}(t_0) = \dot{\Omega}(t_0) \wedge \Omega^{(i)}(t_0) = \mathbf{K}\Omega^{(i-1)}(t_0)$ ($i = 2, 3, \dots$). Figyelembe véve a kezdeti feltételt és a (4)-es egyenletet, $t_0 = 0$ és $t' = t$ között δt lépéshosszt alkalmazva egy egyszerű algoritmussal adhatók az $\Omega(t')$ függvényértékek.



A belső ciklust akkor termináljuk, ha a két egymás utáni lépésben számított vektor különbségének abszolút értéke kisebb, mint az előre megadott ϵ toleranciaérték.

3.4. Az általános megoldás bemutatása

3.4.1. A (szemi)egzakt megoldás

Alkalmazzuk a Laplace-transzformációt a (4)-es mátrixegyenletre, használva Laplace-transzformáltakra vonatkozó jól ismert szabályokat és az (5)-ös összefüggést¹:

$$s \cdot \omega(s) - \Omega_0 = K\omega(s), \quad (8)$$

ahol $\omega(s) = \left\{ \int_0^\infty [A_j](t) e^{-st} dt \right\}$ (az $\Omega(t)$ vektor Laplace-transzformáltja) és $s \in \mathbb{C}$ pedig

az $\omega: \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}^N$ leképezés független változója! Fejezzük ki $\omega(s)$ -t a (8)-os egyenletből!

$$\omega(s) = (sI - K)^{-1} \Omega_0 \quad (9)$$

A (9)-es egyenletben I -vel az $N \times N$ -es egységmátrixot jelöltük.

Legyen $\xi(s) = sI - K$ és $\xi^{-1}(s) = \frac{\text{adj } \xi(s)}{p_{[K]}(s)}$, ahol $\text{adj } \xi(s)$ a $\xi(s)$ mátrix előjeles

aldeterminánsaiból álló mátrixának transzponáltja, $p_{[K]}(s) = \det \xi(s)$ pedig a K mátrix karakterisztikus polinomja! Alkalmazva a parciális törtekre bontás módszerét, $\xi^{-1}(s)$ felbontható reguláris mátrixok összegére:

$$\xi^{-1}(s) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{1}{(n_i - j)!} \frac{d^{(n_i - j)}}{ds^{(n_i - j)}} \left(\frac{\text{adj } \xi(s)}{p_{[K]}(s)} (s - s_i)^{n_i} \right) \right) \bigg|_{s=s_i} \frac{1}{(s - s_i)^j}, \quad (10)$$

ahol n_i karakterisztikus polinom s_i gyökének multiplicitása, L pedig a különböző értékű sajátértékek száma.

A (10)-es formula alkalmazásához szükségünk van a K mátrix sajátértékeire. A teljes anyagmérleg $\left(\sum_{j=1}^N [\dot{A}_j](t) = 0 \Leftrightarrow \sum_{j=1}^N [A_j](t) = \sum_{j=1}^N [A_j]_0 \right)$ és az S_N definíciójának figyelembe vételével a K mátrix szingularitása vitathatatlan, nullitása pedig 1. Ennek következtében $p_{[K]}(s)$ -nek csupán $N - 1$ darab gyökét kell lokalizálnunk.

Ezek alapján az $N - 1$ -edfokú $p_{[K]}(s)/s$ polinom gyökei akkor adhatóak meg algebrailag a Ruffini–Ábel-tétel⁸ értelmében, ha $N - 1 \leq 4$, azaz ha $N \leq 5$.

$N \leq 5$ esetén tehát a jól ismert megoldóképletekre⁹ (első- és másodfokú egyenlet megoldóképlete, Cardano- és Ferrari-formula), $N > 5$ -nél pedig numerikus módszerre van szükségünk a $p_{[\mathbf{K}]}(s)/s$ polinom faktorizációjához. Abban az esetben, ha a gyököket numerikusan keressük meg, a továbbiakban **szemianalitikus megoldásról** beszélünk. (A sajátértékek numerikus lokalizációjával a 6.3. fejezetben részletesebben foglalkozunk.)

A sajátértékek lokalizálásához ki kell számítanunk a $p_{[\mathbf{K}]}(s)$ polinom a_k együtthatóit ($k=1,2,\dots,N$), melyeket az alábbi módon kapunk meg a $\mathbf{K}$ mátrix segítségével¹⁰:

$$a_N = (-1)^N$$

$$a_{N-k} = -\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k a_{N+i-k} \text{tr}(\mathbf{K}^i) \quad (k=1,2,\dots,N-1), \quad (11)$$

ahol $\text{tr}(\mathbf{K}^i)$ a $\mathbf{K}$ mátrix i -edik hatványának nyoma. Az a_0 együtthatóra nincs szükségünk, ugyanis annak értéke $\mathbf{K}$ szingularitása miatt zérus.

Térjünk vissza a (10)-as formulára, és vezessük be az alábbiakat: $\Theta(s) = \text{adj } \xi(s)$,

$p_i(s) = \frac{p_{[\mathbf{K}]}(s)}{(s-s_i)^{n_i}}$ ($i=1,2,\dots,N$)! Az összefüggésben szereplő (n_i-j) -szeres deriváltak a Leibnitz-formula¹¹ segítségével az alábbi alakot öltik¹²:

$$\frac{1}{(n_i-j)!} \frac{d^{(n_i-j)}}{ds^{(n_i-j)}} \left[\frac{\Theta(s)}{p_i(s)} \right] \Big|_{s=s_i} = \frac{1}{(n_i-j)!} \sum_{k=0}^{n_i-j} \binom{n_i-j}{k} \Psi_{ik} \Gamma_{i,n_i-j-k} = \sum_{k=0}^{n_i-j} \epsilon_{ik} \Delta_{i,n_i-j-k}, \quad (12)$$

$$\text{ahol } \Gamma_{i,n_i-j-k} = \frac{d^{(n_i-j-k)} \Theta(s)}{ds^{n_i-j-k}} \Big|_{s=s_i}, \quad \Delta_{i,n_i-j-k} = \frac{\Gamma_{i,n_i-j-k}}{(n_i-j-k)!}, \quad \Psi_{ik} = \frac{d^k}{ds^k} \left[\frac{1}{p_i(s)} \right] \Big|_{s=s_i} \quad \text{és} \quad \epsilon_{ik} = \frac{\Psi_{ik}}{k!}.$$

Δ_{i,n_i-j-k} és ϵ_{ik} egy kiszámítási lehetőségét a 3.4.2 és a 3.4.3 fejezetben adjuk meg.

Visszahelyettesítve (12)-et (10)-be, (10)-et pedig (9)-be és feltételezve az s_i sajátértékek ismeretét, a következő formulát kapjuk¹²:

$$\omega(s) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=0}^{n_i-j} \frac{\epsilon_{ik} \Delta_{i,n_i-j-k} \Omega_0}{(s-s_i)^j} \Leftrightarrow \Omega(t) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=0}^{n_i-j} \frac{\epsilon_{ik} \Delta_{i,n_i-j-k} \Omega_0 t^{j-1} e^{s_i t}}{(j-1)!}. \quad (13)$$

Ezek alapján bevezetve a $\Xi'(t) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=0}^{n_i-j} \frac{\varepsilon_{ik} \Delta_{i,n_i-j-k} t^{j-1} e^{s_i t}}{(j-1)!}$ mátrixot ($\xi^{-1}(s)$ inverz Laplace-transzformáltját), az $\Omega(t)$ vektorra kapott formula az alábbi alakra egyszerűsödik:

$$\Omega(t) = \Xi'(t) \Omega_0, \quad (14)$$

melyben $\Omega(t)$ időfüggését és a résztört-együtthatókat a $\Xi'(t)$ mátrix tartalmazza. A lát-szat ellenére a $\Xi'(t)$ valós és megegyezik az $\exp(\mathbf{K}t)$ mátrixszal (vö. (6)-os formula).

Végül foglalkozunk a $G_N = \langle \mathbf{M}, \rho \rangle$ gráffal jellemezhető reakciók anyagmérlegével is! Válasszuk zérusnak S_N azon reakcióinak sebességi együtthatóit, melyek G_N -ből hiányoznak! Az S_N -rendszerre ekképp felírt anyagmérleg megegyezik G_N mérlegével. Ez alapján látható, hogy G_N -reakció megoldása S_N megoldásának egy speciális esete.

3.4.2. A $\Theta(s)$ mátrix többszörös deriváltjának előállítás

Először is definiáljuk, mit értünk egy mátrixfüggvény determinánsának deriváltja alatt! Legyen egy n -edrendű $\mathbf{A}(s) = \{\mathbf{a}_i(s)\}$ ($\mathbf{a}_i: \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}^n$) mátrixunk! $\mathbf{A}(s)$ derivált determinánsa¹³ a $\frac{d}{ds}[\det \mathbf{A}(s)] = \sum_{j=1}^n \det \mathbf{A}_j(s)$, ahol az $\mathbf{A}_j(s) = \{\mathbf{a}_{ij}(s)\}$ mátrix az alábbiak szerint épül fel:

$$\mathbf{a}_{ij}(s) = \begin{cases} \mathbf{a}_i(s), & \text{ha } i \neq j \\ \frac{d\mathbf{a}_i(s)}{ds}, & \text{ha } i = j. \end{cases} \quad (15)$$

Most adjunk meg $\Theta(s) = \{(-1)^{p+q} \det \Theta_{pq}(s)\}$ m -edik deriváltjának számítását! Legyen $\Theta_{pq}(s) = \mathbf{R}(s) = \{\mathbf{r}_k(s)\}$ és $\dim \mathbf{R}(s) = n \times n$, ahol $n = N - 1$ (N a komponensek száma)! $\frac{1}{m!} \frac{d^{(m)}}{ds^{(m)}}[\det \mathbf{R}(s)]$ megadható az alábbi rekurziós képlettel:

$$\frac{1}{m!} \frac{d^{(m)}}{ds^{(m)}}[\det \mathbf{R}(s)] = \sum_{i_1=1}^{n-m+1} \sum_{i_2=i_1+1}^{n-m+2} \dots \sum_{i_k=i_{k-1}+1}^{n-m+k} \dots \sum_{i_m=i_{m-1}+1}^n \det \mathbf{R}_{i_1 i_2 \dots i_k \dots i_m}(s), \quad (16)$$

$$\text{ahol } \mathbf{R}_{i_1 i_2 \dots i_k \dots i_m}(s) = \{\mathbf{p}_w\} \wedge \mathbf{p}_w = \begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_w(s)}{ds}, & \text{ha } (\exists k \in \{1, 2, \dots, m\})(w = k) \\ \mathbf{r}_w(s), & \text{különben.} \end{cases}$$

A $\frac{d\mathbf{r}_k(s)}{ds} = \left\{ \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} \right\}$ vektorokat $\Theta_{ij}(s)$ (i, j) indexpárjának segítségével tudjunk számítani az alábbi módon $(k, q=1, 2, \dots, n)$, ahol δ_{pq} a Kronecker-deltát jelöli:

$$\begin{aligned}
 i = j: & \quad \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = \delta_{iq} \\
 i < j: & \quad \begin{cases} k = j-1 \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = 0 \\ k < i \vee k \geq j \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = \delta_{kq} \\ k < j \vee k \geq i \wedge k \neq j-1 \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = \delta_{(k+1)q} \end{cases} \\
 i > j: & \quad \begin{cases} k = j \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = 0 \\ k < j \vee k \geq i \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = \delta_{kq} \\ k < i \vee k > j \Rightarrow \frac{d\tau_{kq}(s)}{ds} = \delta_{(k-1)q} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{17}$$

(16)-(17) már közvetlenül beprogramozható.

3.4.3. Az $\mathbf{E} = \{\varepsilon_{im}\}$ mátrix számítása

Az $\varepsilon_{im}(s)$ mátrixelem definíciója (12) alatt található. A feladatunk, hogy előállítsuk az i -edik gyöktényezővel osztott polinom $(p_i(s))$ reciprokjának m -edik deriváltját az s_i helyen $(i=1, 2, \dots, L)$, melyet a következő formula alapján adhatunk meg a Leibnitz-szabály felhasználásával (jelölések: vö. 3.4.1. fejezet):

$$\begin{aligned}
 \lambda_{i0}(s) &= \frac{1}{p_i(s)} \\
 \lambda_{i1}(s) &= -\lambda_{i0}^2(s) \frac{dp_i(s)}{ds} = -\lambda_{i0}^2(s) \sum_{l=1}^L n_l \frac{p_i(s)}{s-s_l} = \lambda_{i0}(s) \left(\sum_{l=1}^L \frac{n_l}{s_l-s} \right) = \lambda_{i0}(s) \chi(s) \tag{18} \\
 \lambda_{im'}(s) &= \frac{1}{m'!} \frac{d^{(m'-1)}}{ds^{m'-1}} \frac{d\lambda_{i1}(s)}{ds} = \frac{1}{m'!} \sum_{n=0}^{m'-1} \left(\frac{(m'-1)!}{n!} \frac{d^{(n)}\chi(s)}{ds^n} \right) \lambda_{i(m'-n-1)}(s) \quad (m' > 0).
 \end{aligned}$$

$\chi(s)$ n -edik deriváltja könnyen felírható a hiperbolikus függvény deriválási szabályával:

$$\frac{1}{n!} \frac{d^{(n)}\chi(s)}{ds^n} = \sum_{l=1}^L \frac{n_l}{(s_l-s)^{n+1}}. \tag{19}$$

A (19)-es és az $\varepsilon_{im} = \lambda_{im}(s_i)$ helyettesítést és az egyszerűsítést követően az alábbi rekurziós összefüggést kapjuk:

$$\varepsilon_{im} = \begin{cases} \frac{1}{p_i(s_i)}, & \text{ha } m = 0 \\ \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{m-1} \sum_{l=1}^L \frac{n_l \varepsilon_{i(m-n-1)}}{(s_l - s_i)^{n+1}}, & \text{ha } m > 0 \end{cases} \quad (m = 0, 1, 2, \dots, n_i; i = 1, 2, \dots, L). \quad (20)$$

3.4.4. A sajátértékek lokalizációjának problémája

Vegyünk egy $p(z) = \sum_{k=0}^n p_k z^k$ komplex együtthatós komplex polinomot! Írjuk fel

$p(z) = q(z)(z - z') + r$ alakban, ahol:

$$\begin{aligned} q_{n-1} &= p_n \\ q_{n-k-1} &= p_{n-k} + z' \cdot q_{n-k} \quad (k = 1, 2, \dots, n-1)! \\ r &= p_0 + z' \cdot q_0 \end{aligned} \quad (21)$$

(21) alapján látható, hogy $p(z') = r$. Ennek segítségével $z = z'$ helyen vett helyettesítési érték egy elsőfokú polinommal való osztás következményeként $O(n)$ művelettel meghatározható. Ezt a módszert *Horner-algoritmusnak* nevezik¹⁴.

Tekintsük az $r(z) = p_0 + z \cdot q_0(z)$ függvényt és legyen $z = \eta + i \cdot \varphi$, ahol $\eta, \varphi \in \mathbb{R}$! Vegyük az $f(\eta, \varphi) = |r(\eta, \varphi)|$ kétváltozós függvényt! Belátható, hogy f -nek ott és csak ott van minimuma, ahol $r = 0$, azaz ahol $p(z) = 0$. Tehát f minimumhelyei egyértelműen meghatározzák $p(z)$ zérushelyeit.

$f(\eta, \varphi)$ kétváltozós valós függvény minimumait szimplex-módszerrel¹⁵ kerestük meg, amely nem igényli a deriváltak értékeit a különböző pontokban.

Felmerül a kérdés: milyen kezdőértékkel iniciáljuk az eljárást? A legtöbb numerikus matematika könyv az alább módszert ajánlja¹⁶:

$$|z_0| = 1 + \max_{i=1}^n \left| \frac{p_i}{p_n} \right| \wedge \varphi_0 = 1 \Rightarrow \eta_0 = \sqrt{\left(1 + \max_{i=1}^n \left| \frac{p_i}{p_n} \right| \right)^2} - 1. \quad (22)$$

(22)-vel az általunk vizsgált polinomok gyökei lokalizálhatók voltak.

A $\bar{z}$ gyök megtalálása után a $p(z)$ polinomot leosztjuk a $(z - \bar{z})$ gyöktényezővel, és a $q(z)$ kvócienspolinom gyökét lokalizáljuk, biztosítva, hogy $\bar{z}$ -t ne találjuk meg még egyszer. A gyöktényezők leválasztását addig végezzük, amíg $q(z)$ fokszáma nem lesz zérus. Ezzel $p(z)$ összes gyökét előállítottuk a számábrázolás pontosságán belül (a számítások során `real*16` típusú változókkal 10^{-32} pontossággal dolgoztunk). Az eljárás egyszeres multiplicitású gyökök és kis fokszám ($n < 30$) esetén jól működik. A számításigény némileg csökkenthető, ha a valós együtthatós polinomok esetén egy adott komplex gyök megtalálását követően annak konjugáltjával is leosztjuk a polinomot.

Nagyobb fokszámú polinomok esetén érdemes más módszer után nézni. 2010-ben közöltek egy gyors és viszonylag pontos algoritmust sajátértékek meghatározására¹⁷. Ezzel az eljárással 10^{-8} - 10^{-10} nagyságrendű hibával tudjuk lokalizálni a zérushelyeket. Ha pontosabb eredményt szeretnénk, érdemes néhány további megfontolást tennünk.

Számítsuk ki a $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$ időpillanatokban az $\mathbf{\Omega}_{num}(t)$ vektort végtelen sorral, majd pedig az $\mathbf{\Omega}_{ana}(\mathbf{s}, t)$ (szemi)analitikus vektort az előző módszerrel kapott gyököket és a $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$ értékeket behelyettesítve ($\mathbf{s}$ jelöli az $s_1, s_2, \dots, s_n$ közelítő gyökök vektorát)! Képezzük a következő függvényt:

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = \sum_{k=1}^{2n} \left\| \mathbf{\Omega}_{num}(t_k) - \mathbf{\Omega}_{ana}(\boldsymbol{\sigma}, t_k) \right\|^2, \quad (23)$$

ahol $\boldsymbol{\sigma} = \{\xi_i\} \wedge \xi_i = \begin{cases} \text{Re}(s_i), & \text{ha } i \leq n \\ \text{Im}(s_i), & \text{ha } n \leq i \leq 2n \end{cases}$! $f(\boldsymbol{\sigma})$ $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ minimumhelyének lokalizálásával

megkapjuk azt az $\tilde{\mathbf{s}}$ vektort, amely a legjobban illeszkedik az $2n$ számú pontra.

E dolgozatban nem tárgyaljuk részletesen az $N > 30$ esetet. Szemianalitikus szimulációkat is csak $N=11$ -re végeztünk.

3.4.5. A szimulációk eredményei

A következőkben nézzük meg néhány speciális gráfreakción a móltörtgörbék lefutását! Mielőtt azonban ezt megtennénk, helyezzük középpontba azt a három legfőbb szempontot, melyet mindenképpen teljesíteniük kell az elsőrendű kinetikai görbéknek:

$$\left(\forall t \in \mathbb{R}_0^+ \right) \left(\sum_{j=1}^N [A_j](t) = \sum_{j=1}^N [A_j]_0 \right), \quad (24)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [A_j](t) = [A_j]_\infty < \infty \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (25)$$

$$[A_j](t = 0) = [A_j]_0 \geq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N). \quad (26)$$

A szimulációkat Fortran 77 nyelven írt programokkal készítettük el. A példákat körültekintően választottuk. Bemutatjuk az S_{2-5} és az S_{11} gráfreakciókra számított görbéket valós egyszeres (i), komplex (ii) és valós többszörös (iii) gyökök esetén is. A kezdeti móltörtek, a sebességi együtthatók és a számítási eredmények külön táblázatban megtalálhatók. A S_2 reakció móltörtjeit $b_i(t)$ -vel, a háromszögreakcióét $c_i(t)$ -vel, a négyszögreakcióét $d_i(t)$ -vel, az ötszögreakcióét $e_i(t)$ -vel, a tizenegyszög-reakcióét pedig $f_i(t)$ -vel jelöljük ($i=1,2,\dots,N$). A legnagyobb kezdeti móltörtű komponensre reaktánsként, a legkisebbre termékként, a többire intermedierként fogunk utalni.

S_2 -reakció esetén a karakterisztikus egyenlet másodfokú és egyik gyöke zérus, így sem többszörös sem komplex sajátérték nem fordul elő. A görbék lefutása megfelel a várakozásnak: a móltörtösszeg minden $t > 0$ -nál 1, biztosított a kezdeti feltétel és a konvergencia is. (vö. **1. grafikon**)

Érdekesebb a helyzet az **S_{3-5} -reakcióknál**. Ezekben az esetekben már előfordul egyszeres, illetve többszörös, valós és komplex gyök is. A görbék tulajdonságait nem befolyásolja túlzottan a sajátérték típusa.

A komplex sajátértékek okozta oszcilláció sem jelentős, hiszen az exponenciális csillapítás minimálisra csökkenti az imaginárius rész hatását.

Komplex és többszörös gyököket speciálisan megválasztott sebességi együtthatókkal kaptunk: a komplex sajátértékű rendszerek esetén hol a felső, hol az alsó irányba toluk el az egyensúlyt, a degenerált sajátértékeket pedig $\forall k_{ij} = 0.1$ ($i \neq j$), sebességi együtthatók segítségével nyertük.

Az intermedierek móltörtfüggvényei maximummal rendelkeznek abban az esetben, ha az adott szpeciesz kiindulási móltörtje kisebb, mint az egyensúlyi móltört (ellenkező esetben, illetve $(N-1)$ -edrendű gyöknél nem találunk maximumhelyet). A reaktáns móltörtje monoton csökken, a terméké nő az idővel (vö. **2-10. grafikon**).

Végezetül térjünk rá egy numerikus sajátértékekkel modellezett rendszerre: a **tizenegyszögreakcióra!**

A sajátértékeket numerikusan kerestük meg az előző fejezetben leírt módszerrel. A komplex és a többszörös sajátértékeket a fentebb leírtak szerint generáltuk, azzal a kivétellel, hogy a degenerált esetben $\forall k_{ij} = 1.1$ ($i \neq j$)-et használtunk (vö. **11-13. grafikon**).

4. Experimentális alkalmazások

A dolgozatban felhasznált kísérleti eredmények Dr. Molnár Péter[†], a PTE ÁOK Farmakognóziai Tanszéke tanárának még publikálatlan mérései. Az adatok pontossága, csupán az időfüggés vizsgálatát teszi lehetővé, a termikus paraméterek ($\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$) becslése nem volt megvalósítható.

4.1. Paraméterbecslés a legkisebb négyzetek módszerével

Tekintsünk m darab (X_i, Y_i) pontot, ahol Y_i az X független változó X_i értékénél mért függvényérték! Legyen adott egy $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ matematikai modell, ahol $\mathbf{x}$ a függő változók pontjait $\mathbf{p}$ pedig az n darab meghatározandó paramétert tartalmazó vektor! Álljanak fenn az alábbi egyenlőségek:

$$\begin{aligned} X_i &= x_i + \varepsilon_{x_i} \\ Y_i &= y_i + \varepsilon_{y_i} \\ y_i &= f(x_i; \mathbf{p}) \\ Y_i &= y_i + \varepsilon_{y_i}, \end{aligned} \tag{27}$$

ahol x_i és y_i az X_i és az Y_i pont pontos értéke, ε_{x_i} és ε_{y_i} valószínűségi változó az x_i és az y_i pont hibája! Ha a **legkisebb négyzetek módszerét**¹⁸ (LS) szeretnénk alkalmazni, az ε_{x_i} és ε_{y_i} hibáknak az alábbi összefüggéseket kell kielégíteniük:

[†] peter.molnar@aok.pte.hu

$$E(\epsilon_{x_i}) = E(\epsilon_{y_i}) = 0 \quad (28)$$

$$\text{Cov}(\epsilon_{x_i}; \epsilon_{x_j}) = \begin{cases} 0, & \text{ha } i \neq j \\ \sigma_{x_i}^2, & \text{ha } i = j \end{cases} \quad (29)$$

$$\text{Cov}(\epsilon_{y_i}; \epsilon_{y_j}) = \begin{cases} 0, & \text{ha } i \neq j \\ \sigma_{y_i}^2, & \text{ha } i = j \end{cases} \quad (30)$$

Az optimális paraméterek meghatározásához az alábbi célfüggvényt kell minimalizálni: $S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m w_i (Y_i - f(x_i, \mathbf{p}))^2$. Azt a paraméterbecslési eljárást, mely az előbbi célfüggvényt használja, **súlyozott legkisebb négyzetek módszerének** (WLS) nevezzük. Legtöbbször a $w_i = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2 + f'^2(x_i, \mathbf{p}) \sigma_{x_i}^2}$ súlyokat használják a feladat során.

Tegyük fel, hogy $\bar{\mathbf{p}}$ az optimális paraméter, azaz ahol az $S(\mathbf{p})$ függvénynek globális minimuma van a paraméterek (fizikai) értelmezési tartományán, és s_{r^2} a reziduális variancia, azaz: $s_{r^2} = S(\bar{\mathbf{p}})/(m-n)$! Ebben az esetben a kovariancia-mátrix a következő alakot ölti: $\mathbf{V} = 2s_{r^2} \mathbf{H}^{-1}$, ahol $\mathbf{H}^{-1}$ a $\bar{\mathbf{p}}$ globális minimumban számított Hesse-mátrix inverze. A p_i paraméter $SE(p_i)$ standard hibái, illetve a p_i és a p_j paraméterek korrelációi az alábbi módon számíthatók, ahol V_{ij} a kovariancia mátrix i -edik sorának j -edik eleme:

$$SE(p_i) = \sqrt{V_{ii}} \quad (31)$$

$$r(p_i, p_j) = \frac{V_{ij}}{\sqrt{V_{ii} \cdot V_{jj}}} \quad (32)$$

A feladat kivitelezéséhez szükségünk van egy jó optimalizáló módszerre, a H mátrix elemeire a minimumban és annak mátrix inverzére. Az optimalizálást BFGS-eljárással, az első és a második deriváltak számítását centrális differencia formulákkal¹⁹, az invertálást pedig LU-faktorizációval oldottuk meg.

A BFGS-módszer a kvázi-Newton módszerek közé tartozik. Bemutatásához szükséges a **Newton-módszer** tárgyalása²⁰.

Vegyünk egy tetszőleges $f(\mathbf{x})$ vektor-skalár függvényt! $f(\mathbf{x})$ $\mathbf{x}_k$ pontbeli kvadratikus Taylor-polinomja a következő, ahol $\mathbf{p}$ az ellépésvektor:

$$f(\mathbf{x}) \cong f(\mathbf{x}_k) + \nabla f(\mathbf{x}_k) \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{H}(\mathbf{x}_k) \mathbf{p}. \quad (33)$$

Képezve mindkét oldal gradiensét, az alábbiakat kapjuk:

$$\nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) = \nabla f(\mathbf{x}_k) + \mathbf{H}(\mathbf{x}_k) \mathbf{p}_k. \quad (34)$$

Bevezetve a $\mathbf{g}_k = \nabla f(\mathbf{x}_k)$ és a $\mathbf{H}_k = \mathbf{H}(\mathbf{x}_k)$ jelölést, és élve a $\mathbf{g}_{k+1} \cong \mathbf{0}$ közelítéssel, a (34) alatti formula ekképp egyszerűsödik:

$$\mathbf{g}_{k+1} = \mathbf{g}_k + \mathbf{H}_k \mathbf{p}_k = \mathbf{0} \Leftrightarrow \mathbf{H}_k \mathbf{p}_k = -\mathbf{g}_k. \quad (35)$$

$\mathbf{p}_k$ meghatározásához a (35) alatti lineáris egyenletrendszert kell megoldani, ez legegyszerűbben LU-faktorizációval lehetséges. A megoldást követően kiszámítjuk az ellépést az alábbi módon $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \mathbf{p}_k$, majd pedig kiszámítjuk $\mathbf{g}_{k+1}$ -et, $\mathbf{H}_{k+1}$ -et és $\mathbf{p}_{k+1}$ -et. Az ellépéseket addig számítjuk, amíg $\|\mathbf{g}_k\| < \varepsilon$, ahol ε egy előre megadott tolerancia.

A **kvázi-Newton-módszerek** a Hesse-mátrix inverzét nem számítják ki minden lépésben, hanem a gradiensvektor segítségével fokozatosan módosítják a kiindulását, és az ellépésvektor irányában egy egyváltozós minimalizálást hajtanak végre. Az utóbbi eljárást nevezik **iránymenti keresésnek**.

A **BFGS-eljárás**²¹ a következő módon változtatja meg a $(k+1)$ -edik lépésben a Hesse-mátrixot, ahol $\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{p}_k$ és $\mathbf{I}$ az egységmátrix:

$$\mathbf{H}_{k+1} = \mathbf{H}_k - \frac{\mathbf{H}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{H}_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{H}_k \mathbf{s}_k} + \frac{\|\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k\|^2}{(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)^T \mathbf{s}_k} \mathbf{I}. \quad (36)$$

α_k -t minden lépésben meg kell határozni oly módon, hogy a $h(\beta) = f(\mathbf{x}_k + \beta \mathbf{p}_k)$ függvény minimális legyen ($\beta = \alpha_k$). Ezt a feladatot például (köbös) interpolációval oldhatjuk meg ($\beta_{j+m} = \beta_j + m\delta$, ahol δ a lépéshossz):

$$h(\beta) = f(\mathbf{x}_k + \beta \mathbf{p}_k) = v_0 + v_1(\beta - \beta_j) + v_2(\beta - \beta_j)(\beta - \beta_{j+1}) + v_3(\beta - \beta_j)(\beta - \beta_{j+1})(\beta - \beta_{j+2}). \quad (37)$$

A $h_n = h(\beta_n)$, $n = j, j+1, j+2, j+3$ összefüggés alapján az együtthatók a (38)-as alakban fejezhetők ki.

$$\begin{aligned} v_0 &= h(\beta_j) = h_j \\ v_1 &= \frac{h_{j+1} - h_j}{\delta} \\ v_2 &= \frac{h_{j+2} - 2h_{j+1} + h_j}{2\delta^2} \\ v_3 &= \frac{h_{j+3} - 3h_{j+2} + 3h_{j+1} - h_j}{6\delta^3} \end{aligned} \quad (38)$$

Mivel $h(\beta)$ -nak β szerint minimálisnak kell lennie, ezért $h'(\beta) = 0$ -nak teljesülnie kell.

Írjuk fel $h'(\beta) = h'(0) + h''(0)\beta + \frac{1}{2}h'''(0)\beta^2$ alapján $h'(\beta)$ együtthatóit!

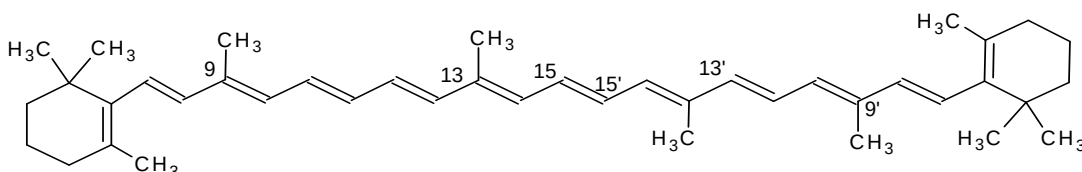
$$\begin{aligned} h'(0) &= w_0 = v_1 - v_2(\beta_j + \beta_{j+1}) + v_3(\beta_j\beta_{j+1} + \beta_j\beta_{j+2} + \beta_{j+1}\beta_{j+2}) \\ h''(0) &= w_1 = v_2 - v_3(\beta_j + \beta_{j+1} + \beta_{j+2}) \\ h'''(0) &= w_2 = v_3 \end{aligned} \quad (39)$$

(39) segítségével megadható a $h'(\beta)$ függvény két gyöke: $\beta_{1,2} = \frac{-w_1 \pm \sqrt{w_1^2 - 4w_0w_2}}{2w_0}$. A

két zérushely közül azt választjuk ki, amelyiknél $h(\beta)$ értéke kisebb. Ha $w_1^2 - 4w_0w_2 < 0$, akkor az ellépést meg kell változtatni, és újra kell számolni az előbbieket, amíg a gyökök nem lesznek valósak.

4.2. A β -karotin Z/E-izomerizációs modelljeinek áttekintése

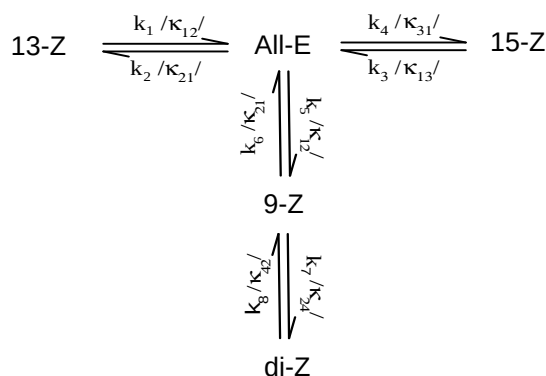
A karotinoidok a lipidek családjába tartozó vegyületek. Szerkezetükre a konjugált kettőskötések rendszere jellemző. Legtöbbjük C_{40} karotinoid. Kizárólag csak az *All-E* formájuk mutatható ki, de magasabb hőmérsékleten Z/E-izomerizációs egyensúlyok állnak fenn. A β -karotin szerkezete a **8. ábrán** látható.



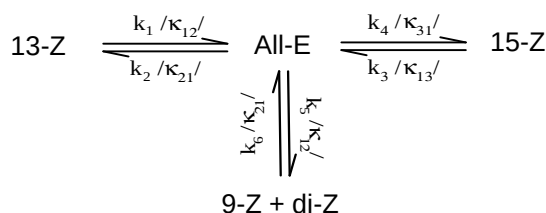
8. ábra: A β -karotin szerkezete

A Z-izomerek közül csak a 9-Z, a 13-Z, a 15-Z, a 9,13-di-Z, a 9,15-di-Z, és a 13,15-di-Z volt kimutatható, mely jelenség sztérikus okokra vezethető vissza. Mivel a di-Z komponensek mennyiségét csak együtt sikerült meghatározniuk, az alábbi három modellt állították fel a paraméterbecsléshez:

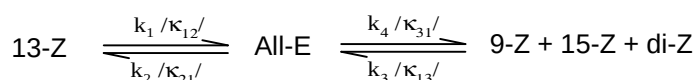
1. modell: általánosított ötszögreakció



2. modell: általánosított négyszögreakció (a 9-Z és a di-Z komponensek összegzett mennyiségét használva)



3. modell: általánosított háromszögreakció (a 9-Z, a 15-Z és a di-Z komponensek összegzett mennyiségét használva)



A mérési eredményekben di-Z nagyon kis mennyiségben szerepel, így az 1. modellt nem tudtuk használni a sebességi együtthatók becslése során.

4.3. A mérés kivitelezése

A β -karotint különböző zöldségekből (paprika, sárgarépa) extrahálták, majd oszlopkromatográfiával választották el a szennyező komponensektől. A mintát különböző oldószerekben (diklórmetán, hexán, benzol, metil-acetát/metanol elegy) oldották fel. Az izomerek mennyiségét UV-Vis spektrofotometriával határozták meg az idő függvényében. Az elegyeket termosztálták.

A méréseket a következő hőmérsékleteken ismételték meg: 25°C, 37°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C. A 25°C-os és a 37°C-os mérések nagyon bizonytalannak minősültek.

4.4. A paraméterbecslés eredményei

Az illesztéseket saját programokkal végeztük el. A kiértékelt mérések közül az alábbi hármat választottuk ki, melyeket a következő alfejezetekben részletesebben is jellemezni fogunk:

1. **Mérés:** benzolban, 60°C-on (háromkomponensű modell)
2. **Mérés:** hexánban, 60°C-on (háromkomponensű modell)
3. **Mérés:** benzolban, 80°C-on (négykomponensű modell).

Az első három mérés eredményeiből megfigyelhetjük a hőmérsékletfüggést is.

A kezdőértékeket a következőképp választottuk ki: 10^{-1} és 10^{-10} között minden nagyságrend körül M darab véletlenszámot generáltunk, mely megadja az M komponensű rendszer kezdő sebességi együttható-vektorát. Ezt tízszer megismételtük, melynek révén 100 darab kezdővektort kaptunk. Ezek közül kiválasztottuk azokat, amelyeknél a célfüggvény értéke 10-nél kisebb volt, és ezeket a vektorokat adtuk meg kezdőpontként a BFGS szubrutin számára. Ebből a 70-100 kezdőpontból elvégezve az optimalizálást, a kezdőpontoknak megfelelő számú stacionárius pontot kaptunk. A stacionárius pontok közül kiválasztottuk a legkisebbet, kihagyva közülük azokat, melyekre:

1. a Hesse-mátrix sajátértékei közül valamelyik negatív
2. a sebességi együttható az előre megadott (pl. 10^{-8} - 10^{-3}) tartományon kívül esik.

4.4.1. Mérés benzolban, 60°C-on (háromkomponensű modell)

A kísérleti eredményeket a **14. táblázatban** foglaltam össze. A sebességi együtthatók statisztikai paraméterekkel (várható értékek, standard hibák, reziduális szórások, korrelációs együtthatók) a **15. táblázatban** található.

A gradiensvektor norma ($|g|$) 10^{-10} nagyságrendű, tehát az optimum megtalálásának pontossága is megfelelő. A paraméterek hibái elfogadható nagyságrendűek. A maradékok a **14. grafikonon** található.

4.4.2. Mérés hexánban, 60°C-on (háromkomponensű modell)

A kísérleti eredmények a **16. táblázatban** szerepelnek. A sebességi együtthatók értékei és az illesztés adatai a **17. táblázatban** található.

Összevetve a benzolban végzett 60°C-os méréssel, azt tapasztaljuk, hogy nagyságrendi különbség nem mutatkozik a sebességi együtthatókban, tehát a két oldószer

hasonló módon szolvatálja az átmeneti állapotot. A maradékokat a **15. grafikonon** tekinthetjük meg.

4.4.3. Mérés benzolban, 80°C-on (négykomponensű modell)

A mérési pontokat a **18. táblázatban** foglaltuk össze. A sebességi együtthatókat a statisztikai paraméterekkel a **19. táblázat** tartalmazza.

Az eredmények megfelelnek a várakozásoknak, miszerint magasabb hőmérsékleten nagyobb sebességgel játszódnak le a reakciók Arrhenius tapasztalati törvénye és az átmenetiállapot-elmélet szerint. A kapott együtthatókat egybevetve a 60°C-on végzett mérésekből számított együtthatókkal, látszik a (néhol már) nagyságrendi változás, annak ellenére, hogy az egyik esetben három-, a másikban pedig négy szpeciesszel számoltunk.

5. Összefoglalás

Most, hogy áttekintettük az eredményeket, összegyűjtjük a tapasztalatokat, következtetéseket, amelyek a további alkalmazási lehetőségeket is elősegíthetik.

Az általunk használt fogalmak meghatározását követően bemutattuk az elsőrendű reakciók általános (szemi)analitikus megoldását. Az analitikus megoldhatóság problémájának csupán a Ruffini–Ábel-tétel bizonyult.

Az $N > 5$ esetre speciális gyökkereső algoritmust mutattunk be, mellyel nem túl nagy ($N < 30$) rendű általános mátrixok (egyszeres és degenerált) sajátértékei meghatározhatók. Ajánlottunk módszert $N > 30$ esetére is.

Ezt követően szabadon megválasztott kezdeti koncentrációk és sebességi együtthatók segítségével néhány példán mutattuk be a módszer jóságát. A kapott kinetikai görbék a jól ismert feltételeket teljes mértékben kielégítették.

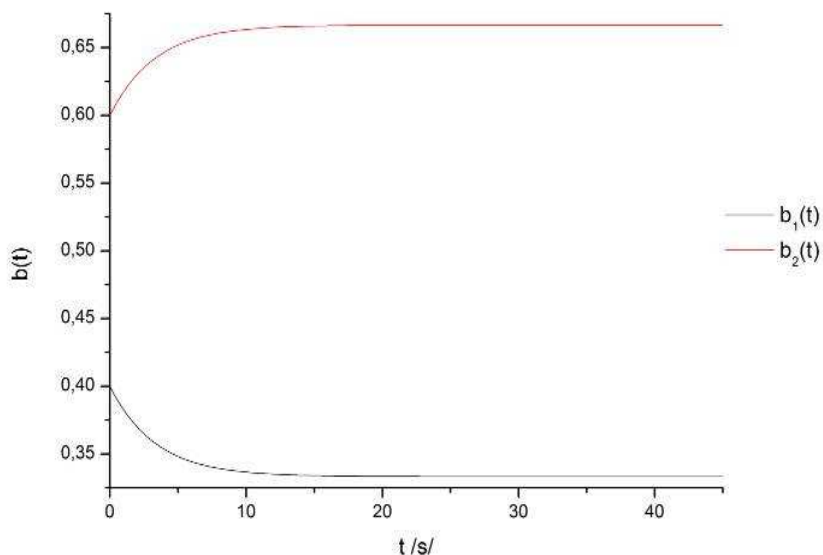
Végül egy konkrét példán, a β -karotin Z/E-izomerizációs reakciórendszerén tanulmányoztuk a megoldás alkalmazhatóságát. Illesztéseket végeztünk a G_3 és G_4 típusú reakciókra az általunk meghatározott analitikus modellfüggvényekkel.

A módszer továbbvihető (kis módosításokkal) egyensúlyban levő rendszer nem túl nagy mértékű perturbációjának modellezésére is (stabilitásvizsgálat).

A dolgozat végén felvetjük a kérdést: hogy lehetne a másodrendű reakciókat hasonló elmélet alapján kezelni? A válasz nem egyszerű. E reakciórendszerek tanulmányozása további céljaink közé tartozik.

6. Függelék

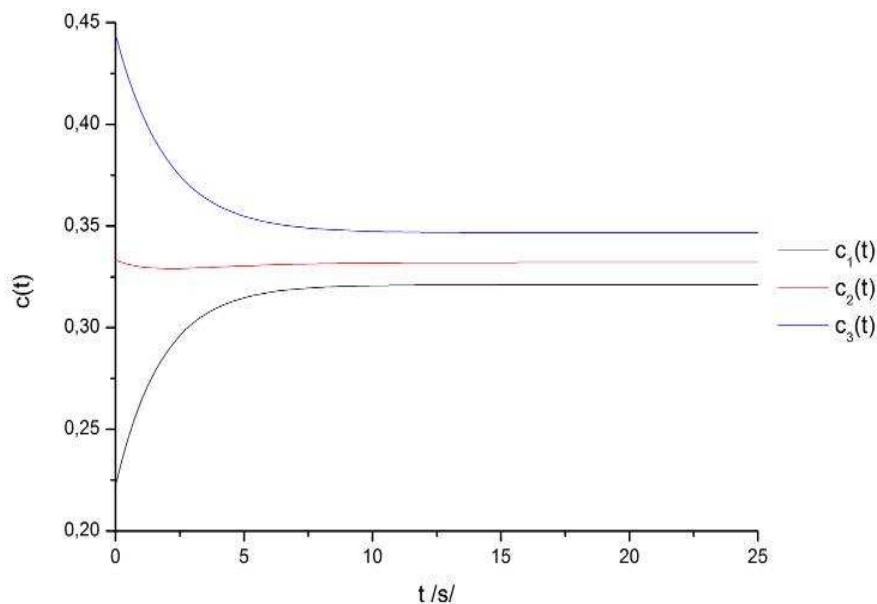
6.1. Grafikonok



1. grafikon: Az S_2 -reakció kinetikai grafikonja $b_1(0) = 0.4$ és $b_2(0) = 0.6$ kezdeti feltétellel

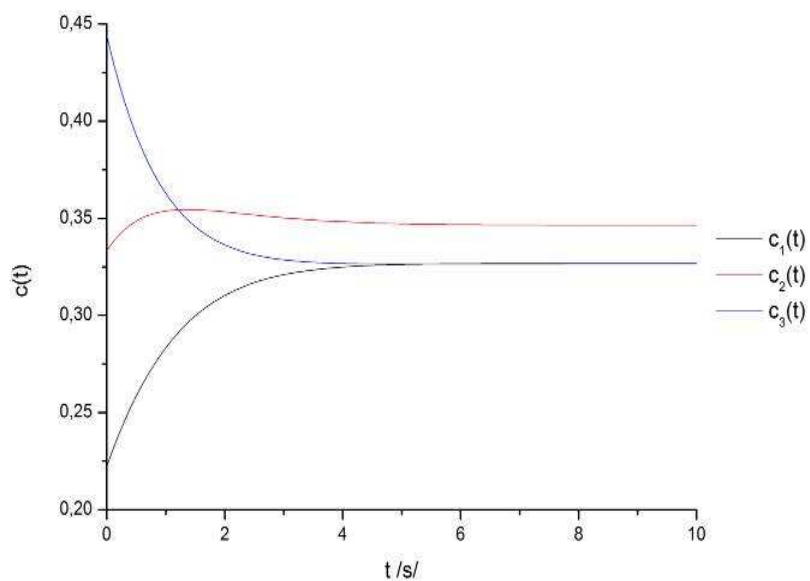
Az egyensúlyi móltörtek: $b_1(\infty) = \frac{1}{3}$ és $b_2(\infty) = \frac{2}{3}$. A karakterisztikus egyenlet gyökei:

$s_1 = 0$ és $s_2 = -0.3$. A görbékhez tartozó sebességi együtthatók és számítások az **1. táblázatban** megtalálhatóak.



2. grafikon: Az S_3 -reakció $c_1(0) \approx 0.2$, $c_2(0) = 0.3$ és $c_3(0) = 0.5$ esetén valós sajátértékekkel

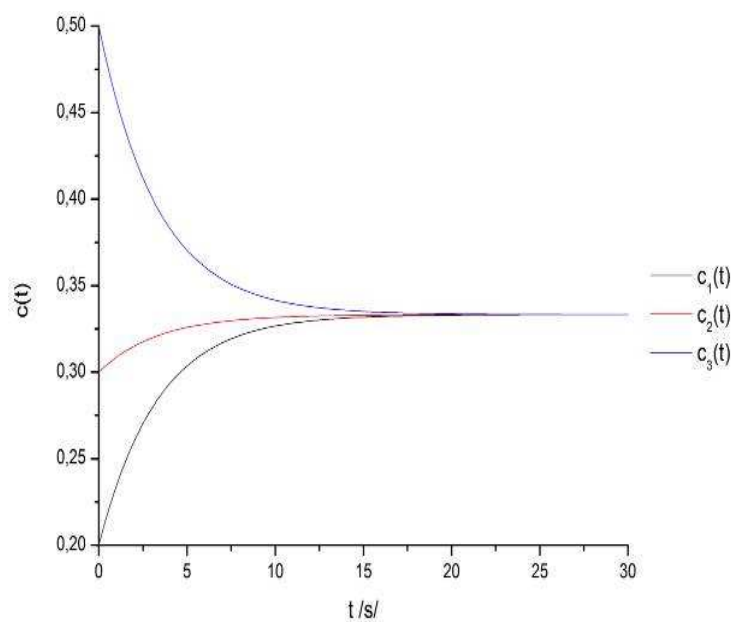
Az egyensúlyi móltörtek: $c_1(\infty) \approx 0.3211$, $c_2(\infty) \approx 0.3321$ és $c_3(\infty) \approx 0.3468$. A karakterisztikus egyenlet gyökei: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -0.565$ és $s_3 \approx -0.484$. (v.ö. **2. táblázat**)



3. grafikon: Az S_3 -reakció $c_1(0) \approx 0.2$, $c_2(0) \approx 0.3$ és $c_3(0) \approx 0.5$ esetén komplex sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtök: $c_1(\infty) \approx 0.3268$, $c_2(\infty) \approx 0.3465$ és $c_3(\infty) \approx 0.3267$. A karakterisztikus

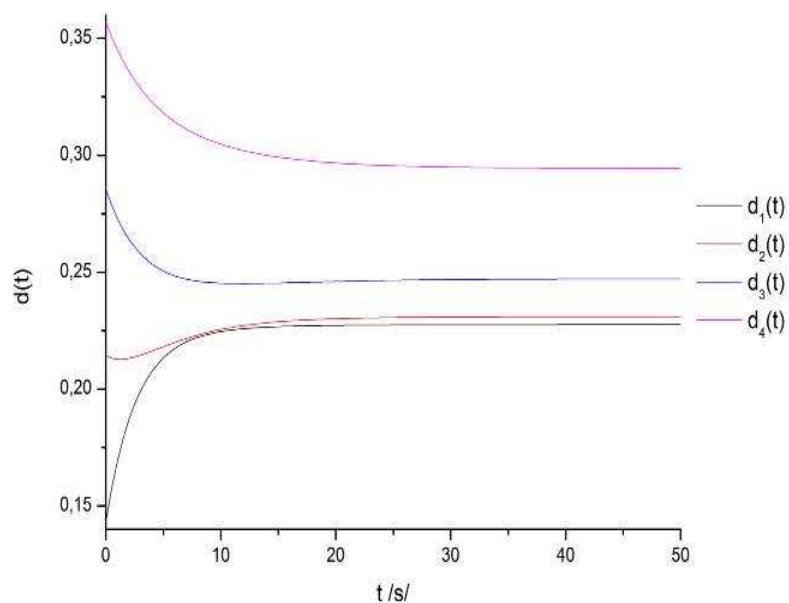
egyenlet gyökei: $s_1 = 0$ és $s_{2,3} \approx -1.015 \pm 0.279 \cdot i$ (v.ö. 3. táblázat).



4. grafikon: Az S_3 -reakció $c_1(0) = 0.2$, $c_2(0) = 0.3$ és $c_3(0) = 0.5$ esetén többszörös gyökökkel.

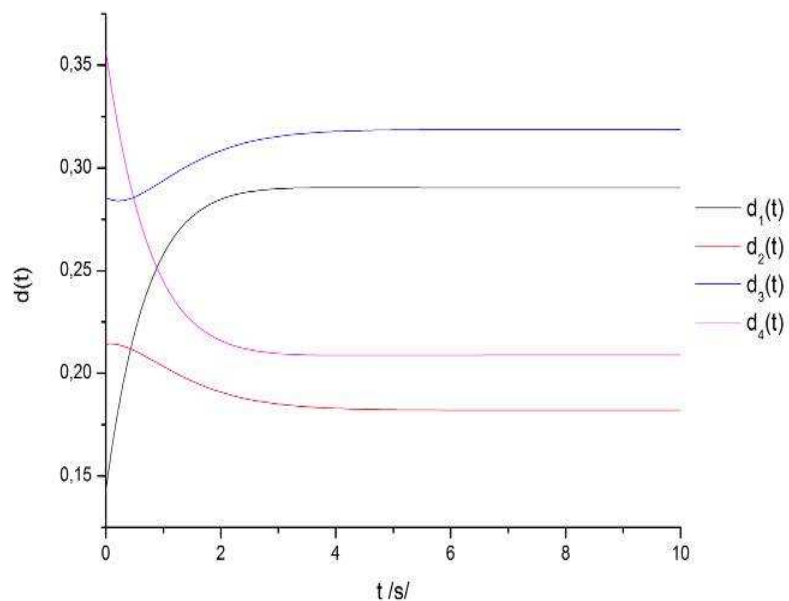
Az egyensúlyi móltörtök: $c_1(\infty) \approx 0.3333$, $c_2(\infty) \approx 0.3333$ és $c_3(\infty) \approx 0.3333$. A sajátértékek: $s_1 = 0$

és $s_{2,3} = -0.3$. (v.ö. 4. táblázat)



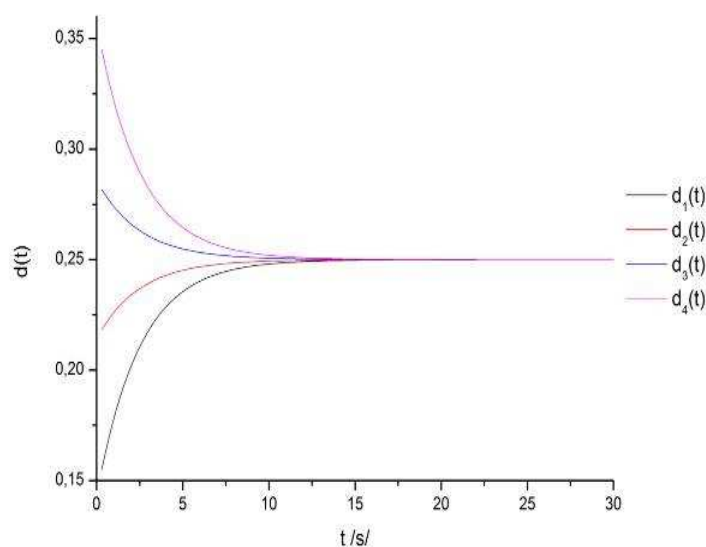
5. grafikon: Az S_4 -reakció $d_1(0) \approx 0.1$, $d_2(0) \approx 0.2$, $d_3(0) \approx 0.3$ és $d_4(0) \approx 0.4$ esetén valós sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtek: $d_1(\infty) \approx 0.2275$, $d_2(\infty) \approx 0.2309$, $d_3(\infty) \approx 0.2471$ és $d_4(\infty) \approx 0.2945$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -0.140$, $s_3 \approx -0.397$ és $s_4 \approx -0.243$. (v.ö. **5. táblázat**)



6. grafikon: Az S_4 -reakció $d_1(0) \approx 0.1$, $d_2(0) \approx 0.2$, $d_3(0) \approx 0.3$ és $d_4(0) \approx 0.4$ esetén komplex gyökökkel

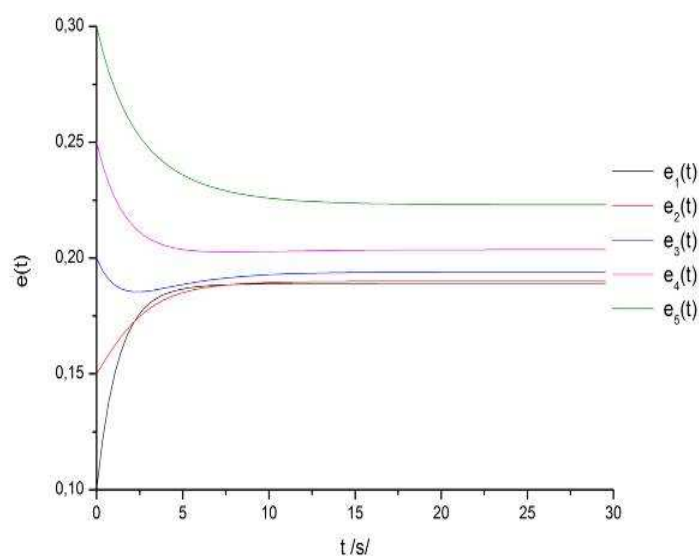
Az egyensúlyi móltörtek: $d_1(\infty) \approx 0.2903$, $d_2(\infty) \approx 0.1821$, $d_3(\infty) \approx 0.3187$ és $d_4(\infty) \approx 0.2089$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -1.326$, $s_{3,4} \approx -1.272 \pm 0.389 \cdot i$. (v.ö. **6. táblázat**)



7. grafikon: Az S_4 -reakció $d_1(0) \approx 0.1$, $d_2(0) \approx 0.2$, $d_3(0) \approx 0.3$ és $d_4(0) \approx 0.4$ esetén többszörös gyökökkel

Az egyensúlyi móltörtek: $d_1(\infty) = 0.25$, $d_2(\infty) = 0.25$, $d_3(\infty) = 0.25$ és $d_4(\infty) = 0.25$. A sajátértékek:

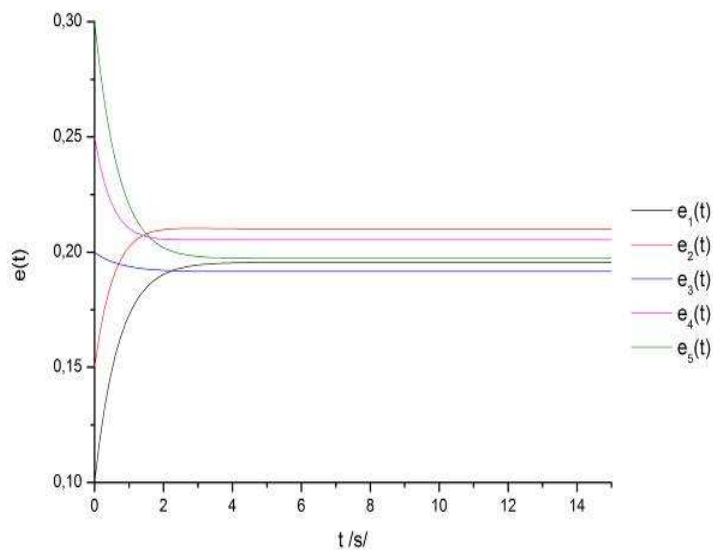
$$s_1 = 0 \text{ és } s_{2,3,4} = -0.4 \text{ (v.ö. 7. táblázat)}$$



8. grafikon: Az S_5 -reakció $e_1(0) = 0.10$, $e_2(0) = 0.15$, $e_3(0) = 0.20$, $e_4(0) = 0.25$ és $e_5(0) = 0.30$ esetén valós sajátértékekkel

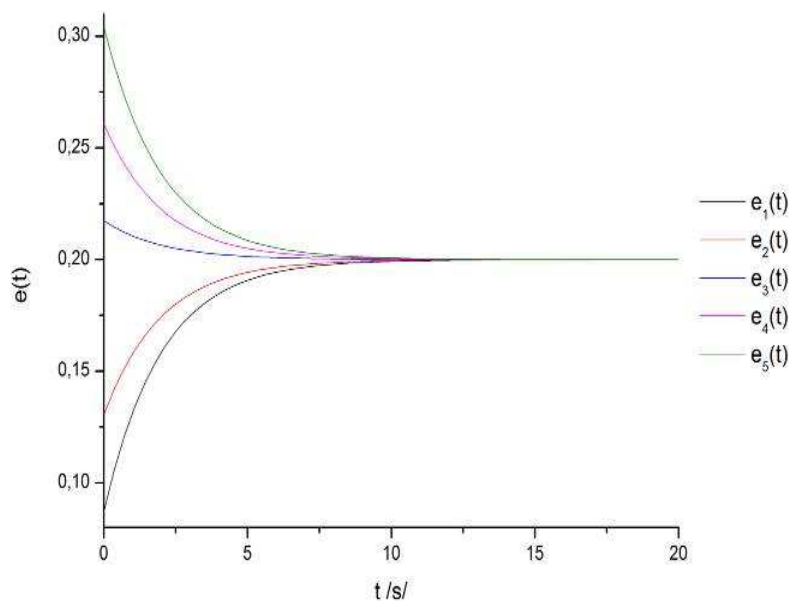
Az egyensúlyi móltörtek: $e_1(\infty) \approx 0.1892$, $e_2(\infty) \approx 0.1901$, $e_3(\infty) \approx 0.1940$, $e_4(\infty) \approx 0.2037$ és $e_5(\infty) \approx 0.2230$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -0.848$, $s_3 \approx -0.575$, $s_4 \approx -0.27644$ és $s_5 \approx -0.401$

(v.ö. 8. táblázat)



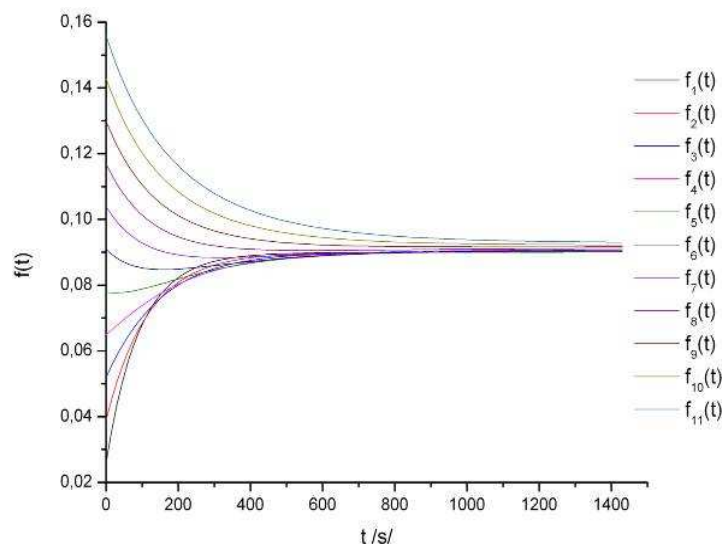
9. grafikon: Az S_5 -reakció $e_1(0) = 0.10$, $e_2(0) = 0.15$, $e_3(0) = 0.20$, $e_4(0) = 0.25$ és $e_5(0) = 0.30$ esetén komplex sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtek: $e_1(\infty) \approx 0.1956$, $e_2(\infty) \approx 0.2101$, $e_3(\infty) \approx 0.1917$ és $e_4(\infty) \approx 0.2053$ és $e_5(\infty) \approx 0.1973$. A gyökök: $s_1 = 0$, $s_{2,3} \approx -1.542 \pm 0.145 \cdot i$ és $s_{4,5} \approx -1.482 \pm 0.595 \cdot i$ (v.ö. **9. táblázat**)



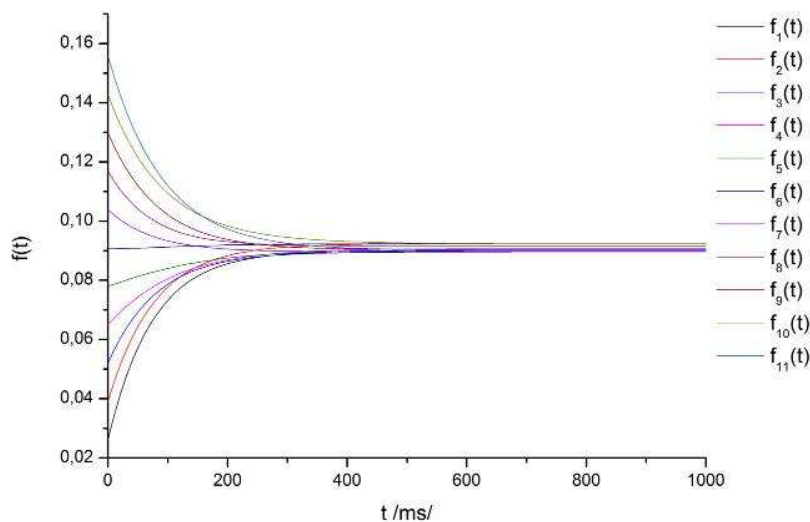
10. grafikon: Az S_5 -reakció $e_1(0) = 0.10$, $e_2(0) = 0.15$, $e_3(0) = 0.20$, $e_4(0) = 0.25$ és $e_5(0) = 0.30$ esetén többszörös sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtek: $e_1(\infty) = 0.2$, $e_2(\infty) = 0.2$, $e_3(\infty) = 0.2$ és $e_4(\infty) \approx 0.2$ és $e_5(\infty) \approx 0.2$. A sajátértékek: $s_1 = 0$ és $s_{2,3,4,5} = -0.5$ (v.ö. **10. táblázat**)



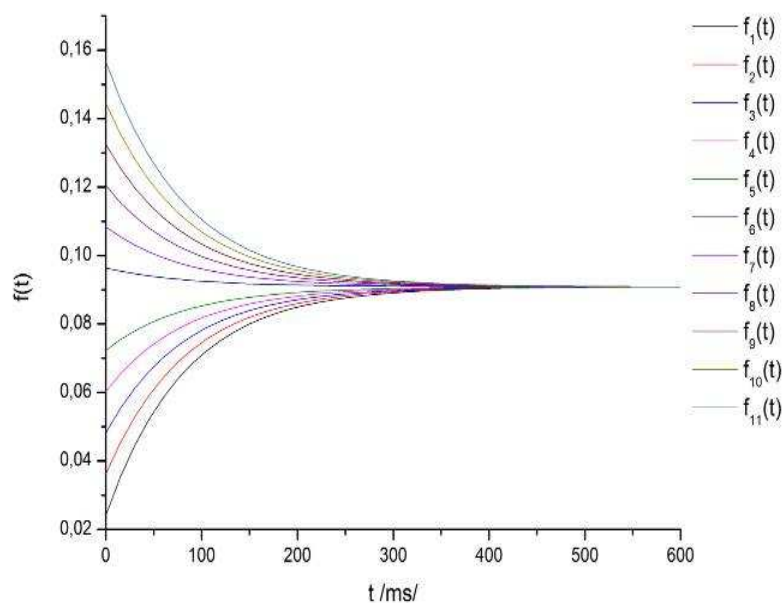
11. grafikon: Az S_{11} -reakció $f_1(0) \approx 0.03$, $f_2(0) = 0.04$, $f_3(0) = 0.05$, $f_4(0) \approx 0.06$, $f_5(0) \approx 0.08$, $f_6(0) \approx 0.09$, $f_7(0) \approx 0.10$, $f_8(0) \approx 0.12$, $f_9(0) \approx 0.13$, $f_{10}(0) \approx 0.14$ és $f_{11}(0) \approx 0.16$ esetén valós sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtek: $f_1(\infty) \approx 0.0900$, $f_2(\infty) \approx 0.0901$, $f_3(\infty) \approx 0.0901$ és $f_4(\infty) \approx 0.0902$, $f_5(\infty) \approx 0.0903$, $f_6(\infty) \approx 0.0904$, $f_7(\infty) \approx 0.0907$, $f_8(\infty) \approx 0.0912$, $f_9(\infty) \approx 0.0917$, $f_{10}(\infty) \approx 0.0923$ és $f_{11}(\infty) \approx 0.0930$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -11.111$, $s_3 \approx -3473$, $s_4 \approx -9.278$, $s_5 \approx -6.596$, $s_6 \approx -4.424$, $s_7 \approx -7.787$, $s_8 \approx -3.730$, $s_9 \approx -5.666$, $s_{10} \approx -4.955$ és $s_{11} \approx -4.030$ (v.ö. **11. táblázat**)



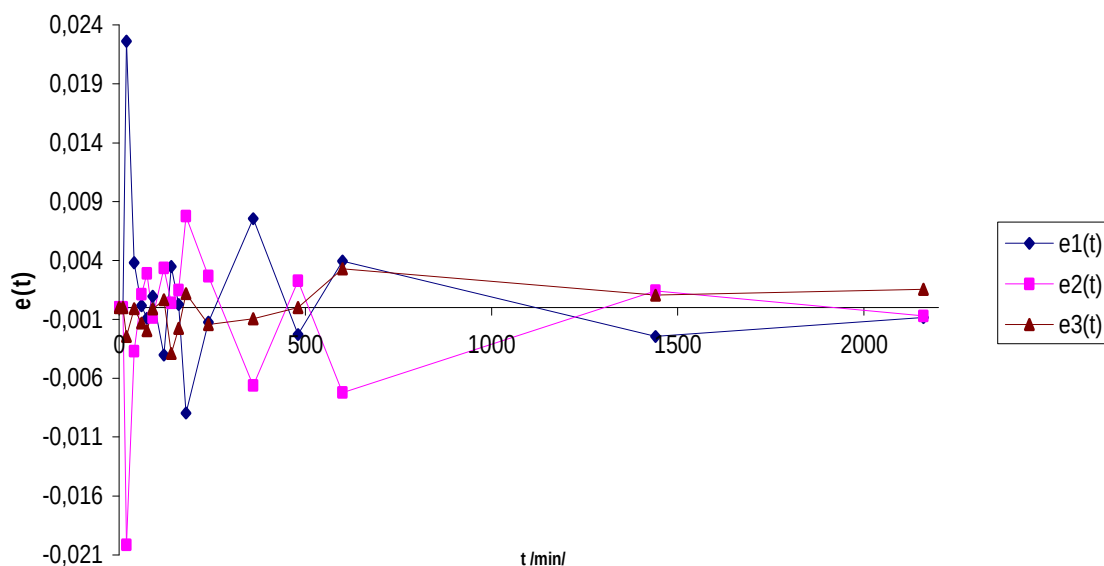
12. grafikon: Az S_{11} -reakció $f_1(0) \approx 0.03$, $f_2(0) = 0.04$, $f_3(0) = 0.05$, $f_4(0) \approx 0.06$, $f_5(0) \approx 0.08$, $f_6(0) \approx 0.09$, $f_7(0) \approx 0.10$, $f_8(0) \approx 0.12$, $f_9(0) \approx 0.13$, $f_{10}(0) \approx 0.14$ és $f_{11}(0) \approx 0.16$ esetén komplex sajátértékekkel

Az egyensúlyi móltörtek: $f_1(\infty) \approx 0.0901$, $f_2(\infty) \approx 0.0924$, $f_3(\infty) \approx 0.0897$ és $f_4(\infty) \approx 0.0907$, $f_5(\infty) \approx 0.0903$, $f_6(\infty) \approx 0.0924$, $f_7(\infty) \approx 0.0898$, $f_8(\infty) \approx 0.0917$, $f_9(\infty) \approx 0.0903$, $f_{10}(\infty) \approx 0.0924$ és $f_{11}(\infty) \approx 0.0902$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_2 \approx -13.679$, $s_3 \approx -12.665$, $s_{4,5} \approx -10.671 \pm 3.723 \cdot i$, $s_{6,7} \approx -10.389 \pm 0.579 \cdot i$, $s_{8,9} \approx -11.622 \pm 0.420 \cdot i$ és $s_{10,11} \approx -10.660 \pm 0.742 \cdot i$ (v.ö. **12. táblázat**)



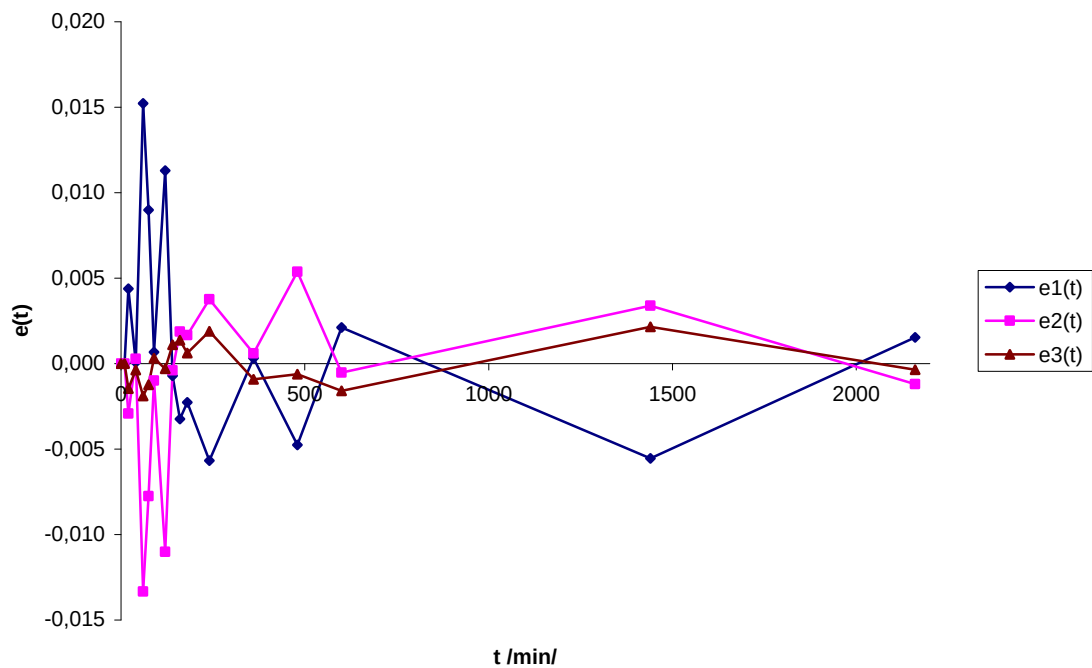
13. grafikon: Az S_{11} -reakció $f_1(0) \approx 0.03$, $f_2(0) = 0.04$, $f_3(0) = 0.05$, $f_4(0) \approx 0.06$,
 $f_5(0) \approx 0.08$, $f_6(0) \approx 0.09$, $f_7(0) \approx 0.10$, $f_8(0) \approx 0.12$, $f_9(0) \approx 0.13$, $f_{10}(0) \approx 0.14$
és $f_{11}(0) \approx 0.16$ esetén degenerált sajátértékkel

Az egyensúlyi móltörtök: $f_1(\infty) \approx 0.0908$, $f_2(\infty) \approx 0.0908$, $f_3(\infty) \approx 0.0908$ és $f_4(\infty) \approx 0.0909$,
 $f_5(\infty) \approx 0.0909$, $f_6(\infty) \approx 0.0909$, $f_7(\infty) \approx 0.0909$, $f_8(\infty) \approx 0.0910$, $f_9(\infty) \approx 0.0910$, $f_{10}(\infty) \approx 0.0910$ és
 $f_{11}(\infty) \approx 0.0910$. A sajátértékek: $s_1 = 0$, $s_{2-11} \approx -12.1$. (v.ö. 13. táblázat)



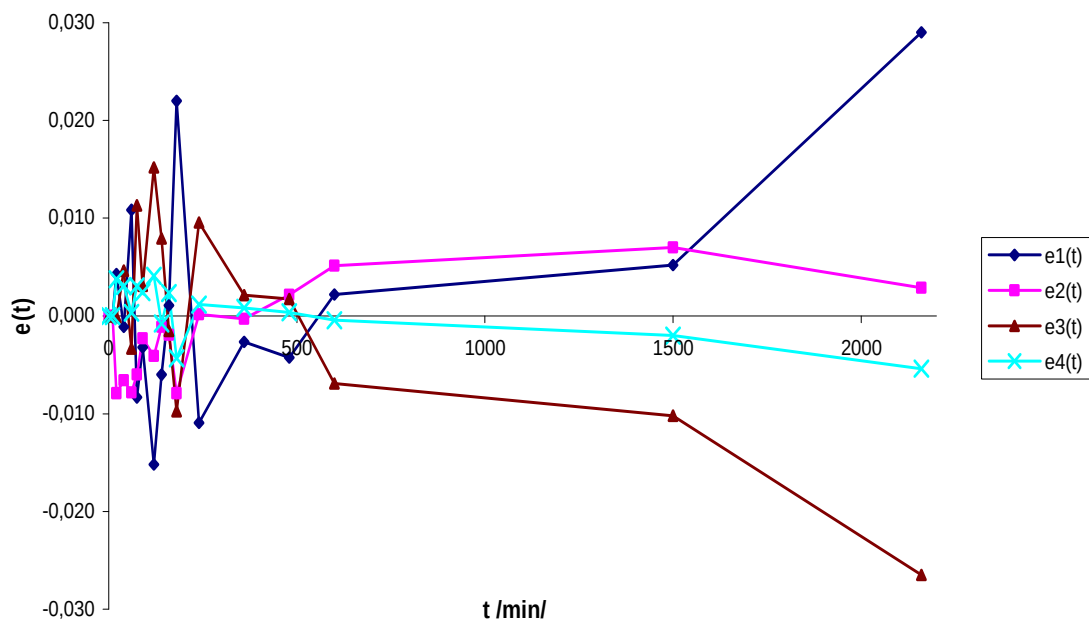
14. grafikon: Maradékok az első mérés esetén (vö. 4.4.1. fejezet)

(A diszkrét pontok szaggatott vonallal vannak összekötve a jobb átláthatóság végett)



15. grafikon: Maradékok a második mérés esetén (vö. 4.4.2. fejezet)

(A diszkrét pontok szaggatott vonallal vannak összekötve a jobb átláthatóság végett)



16. grafikon: Maradékok a harmadik mérés esetén (vö. 4.4.3. fejezet)

(A diszkrét pontok szaggatott vonallal vannak összekötve a jobb átláthatóság végett)

6.2. Táblázatok

<i>Kezdeti koncentrációk</i>		<i>Sebességi együtthatók</i>	
$[B_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1}/$	0.2
$[B_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{21} / \text{s}^{-1}/$	0.1
$t / \text{s/}$	$b_1(t)$	$b_2(t)$	$\sum_{j=1}^2 b_j(t)$
0.00	0.400000	0.600000	1.000000
1.50	0.375842	0.624158	1.000000
3.00	0.360438	0.639562	1.000000
4.50	0.350616	0.649384	1.000000
6.00	0.344353	0.655647	1.000000
7.50	0.340360	0.659640	1.000000
9.00	0.337814	0.662186	1.000000
10.50	0.336190	0.663810	1.000000
12.00	0.335155	0.664845	1.000000
13.50	0.334495	0.665505	1.000000
15.00	0.334074	0.665926	1.000000
16.50	0.333806	0.666194	1.000000
18.00	0.333634	0.666366	1.000000
19.50	0.333525	0.666475	1.000000
21.00	0.333456	0.666544	1.000000
22.50	0.333411	0.666589	1.000000
24.00	0.333383	0.666617	1.000000
25.50	0.333365	0.666635	1.000000
27.00	0.333354	0.666646	1.000000
28.50	0.333346	0.666654	1.000000
30.00	0.333342	0.666658	1.000000
31.50	0.333339	0.666661	1.000000
33.00	0.333337	0.666663	1.000000
34.50	0.333335	0.666665	1.000000
36.00	0.333335	0.666665	1.000000
37.50	0.333334	0.666666	1.000000
39.00	0.333334	0.666666	1.000000
40.50	0.333334	0.666666	1.000000
42.00	0.333334	0.666666	1.000000
43.50	0.333333	0.666667	1.000000
45.00	0.333333	0.666667	1.000000

1. táblázat: Az 1. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

<i>Kezdeti koncentrációk</i>		<i>Sebességi együtthatók</i>			
$[C_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1} /$	0.20	$k_{23} / \text{s}^{-1} /$	0.17
$[C_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{13} / \text{s}^{-1} /$	0.19	$k_{31} / \text{s}^{-1} /$	0.16
$[C_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$k_{21} / \text{s}^{-1} /$	0.18	$k_{32} / \text{s}^{-1} /$	0.15
$t / \text{s/}$	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$	$\sum_{j=1}^3 c_j(t)$	
0.00	0.222222	0.333333	0.444444	1.000000	
0.83	0.258592	0.330257	0.411151	1.000000	
1.67	0.281565	0.329206	0.389229	1.000000	
2.50	0.296085	0.329132	0.374783	1.000000	
3.33	0.305270	0.329473	0.365257	1.000000	
4.17	0.311083	0.329946	0.358971	1.000000	
5.00	0.314765	0.330414	0.354821	1.000000	
5.83	0.317099	0.330821	0.352079	1.000000	
6.67	0.318580	0.331153	0.350267	1.000000	
7.50	0.319521	0.331412	0.349068	1.000000	
8.33	0.320118	0.331607	0.348274	1.000000	
9.17	0.320499	0.331753	0.347749	1.000000	
10.00	0.320741	0.331859	0.347401	1.000000	
10.83	0.320895	0.331935	0.347170	1.000000	
11.67	0.320993	0.331990	0.347017	1.000000	
12.50	0.321056	0.332028	0.346916	1.000000	
13.33	0.321096	0.332055	0.346848	1.000000	
14.17	0.321122	0.332074	0.346804	1.000000	
15.00	0.321138	0.332088	0.346774	1.000000	
15.83	0.321149	0.332097	0.346754	1.000000	
16.67	0.321156	0.332103	0.346741	1.000000	
17.50	0.321160	0.332107	0.346733	1.000000	
18.33	0.321163	0.332110	0.346727	1.000000	
19.17	0.321165	0.332112	0.346723	1.000000	
20.00	0.321166	0.332114	0.346720	1.000000	
20.83	0.321167	0.332115	0.346719	1.000000	
21.67	0.321167	0.332115	0.346718	1.000000	
22.50	0.321167	0.332116	0.346717	1.000000	
23.33	0.321168	0.332116	0.346716	1.000000	
24.17	0.321168	0.332116	0.346716	1.000000	
25.00	0.321168	0.332117	0.346716	1.000000	

2. táblázat: A 2. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[C_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1} /$	0.20	$k_{23} / \text{s}^{-1} /$	0.16
$[C_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{13} / \text{s}^{-1} /$	0.50	$k_{31} / \text{s}^{-1} /$	0.17
$[C_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$k_{21} / \text{s}^{-1} /$	0.50	$k_{32} / \text{s}^{-1} /$	0.50
$t / \text{s/}$	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$	$\sum_{j=1}^3 c_j(t)$	
0.00	0.222222	0.333333	0.444444	1.000000	
0.33	0.247942	0.345057	0.407001	1.000000	
0.67	0.268003	0.351144	0.380852	1.000000	
1.00	0.283411	0.353828	0.362761	1.000000	
1.33	0.295089	0.354544	0.350367	1.000000	
1.67	0.303837	0.354196	0.341967	1.000000	
2.00	0.31032	0.353338	0.336341	1.000000	
2.33	0.315079	0.352297	0.332624	1.000000	
2.67	0.318539	0.351256	0.330206	1.000000	
3.00	0.321032	0.350305	0.328662	1.000000	
3.33	0.322814	0.349486	0.327700	1.000000	
3.67	0.324076	0.348806	0.327118	1.000000	
4.00	0.324962	0.348257	0.326782	1.000000	
4.33	0.325578	0.347823	0.326599	1.000000	
4.67	0.326003	0.347485	0.326512	1.000000	
5.00	0.326292	0.347228	0.326480	1.000000	
5.33	0.326488	0.347033	0.326479	1.000000	
5.67	0.326618	0.346887	0.326495	1.000000	
6.00	0.326704	0.346780	0.326517	1.000000	
6.33	0.326759	0.346701	0.326540	1.000000	
6.67	0.326794	0.346644	0.326563	1.000000	
7.00	0.326815	0.346603	0.326582	1.000000	
7.33	0.326828	0.346573	0.326599	1.000000	
7.67	0.326835	0.346553	0.326612	1.000000	
8.00	0.326839	0.346538	0.326623	1.000000	
8.33	0.326841	0.346528	0.326631	1.000000	
8.67	0.326841	0.346521	0.326638	1.000000	
9.00	0.326841	0.346517	0.326642	1.000000	
9.33	0.32684	0.346513	0.326646	1.000000	
9.67	0.32684	0.346511	0.326649	1.000000	
10.00	0.326839	0.346510	0.326651	1.000000	

3. táblázat: A 3. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

<i>Kezdeti koncentrációk</i>		<i>Sebességi együtthatók</i>			
$[C_1]_0 / M /$	1.0	$k_{12} / s^{-1} /$	0.10	$k_{23} / s^{-1} /$	0.10
$[C_2]_0 / M /$	1.5	$k_{13} / s^{-1} /$	0.10	$k_{31} / s^{-1} /$	0.10
$[C_3]_0 / M /$	2.5	$k_{21} / s^{-1} /$	0.10	$k_{32} / s^{-1} /$	0.10
$t / s /$	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$	$\sum_{j=1}^3 c_j(t)$	
0.00	0.200000	0.300000	0.500000	1.000000	
0.67	0.224169	0.306042	0.469788	1.000000	
1.33	0.243957	0.310989	0.445053	1.000000	
2.00	0.260158	0.315040	0.424802	1.000000	
2.67	0.273423	0.318356	0.408221	1.000000	
3.33	0.284283	0.321071	0.394647	1.000000	
4.00	0.293174	0.323294	0.383532	1.000000	
4.67	0.300454	0.325113	0.374433	1.000000	
5.33	0.306414	0.326603	0.366983	1.000000	
6.00	0.311293	0.327823	0.360883	1.000000	
6.67	0.315289	0.328822	0.355889	1.000000	
7.33	0.318560	0.329640	0.351801	1.000000	
8.00	0.321238	0.330309	0.348453	1.000000	
8.67	0.323430	0.330858	0.345712	1.000000	
9.33	0.325225	0.331306	0.343468	1.000000	
10.00	0.326695	0.331674	0.341631	1.000000	
10.67	0.327898	0.331975	0.340127	1.000000	
11.33	0.328884	0.332221	0.338896	1.000000	
12.00	0.329690	0.332423	0.337887	1.000000	
12.67	0.330351	0.332588	0.337062	1.000000	
13.33	0.330891	0.332723	0.336386	1.000000	
14.00	0.331334	0.332833	0.335833	1.000000	
14.67	0.331696	0.332924	0.335380	1.000000	
15.33	0.331993	0.332998	0.335009	1.000000	
16.00	0.332236	0.333059	0.334705	1.000000	
16.67	0.332435	0.333109	0.334456	1.000000	
17.33	0.332598	0.333149	0.334253	1.000000	
18.00	0.332731	0.333183	0.334086	1.000000	
18.67	0.332840	0.333210	0.333950	1.000000	
19.33	0.33293	0.333232	0.333838	1.000000	
20.00	0.333003	0.333251	0.333746	1.000000	

4. táblázat: A 4. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[D_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1} /$	0.12	$k_{31} / \text{s}^{-1} /$	0.09
$[D_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{13} / \text{s}^{-1} /$	0.10	$k_{32} / \text{s}^{-1} /$	0.05
$[D_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$k_{14} / \text{s}^{-1} /$	0.08	$k_{34} / \text{s}^{-1} /$	0.02
$[D_4]_0 / \text{M/}$	2.5	$k_{21} / \text{s}^{-1} /$	0.11	$k_{41} / \text{s}^{-1} /$	0.07
		$k_{23} / \text{s}^{-1} /$	0.06	$k_{42} / \text{s}^{-1} /$	0.03
		$k_{24} / \text{s}^{-1} /$	0.04	$k_{43} / \text{s}^{-1} /$	0.01
$t / \text{s/}$	$d_1(t)$	$d_2(t)$	$d_3(t)$	$d_4(t)$	$\sum_{j=1}^4 d_j(t)$
0.00	0.142857	0.214286	0.285714	0.357143	1.000000
1.67	0.181608	0.212863	0.266771	0.338758	1.000000
3.33	0.202220	0.215000	0.256252	0.326529	1.000000
5.00	0.213293	0.218076	0.250503	0.318128	1.000000
6.67	0.219319	0.221027	0.247461	0.312192	1.000000
8.33	0.222653	0.223497	0.245952	0.307898	1.000000
10.00	0.224536	0.225432	0.245300	0.304732	1.000000
11.67	0.225626	0.226894	0.245118	0.302362	1.000000
13.33	0.226275	0.227977	0.245182	0.300567	1.000000
15.00	0.226674	0.228769	0.245363	0.299194	1.000000
16.67	0.226928	0.229344	0.245589	0.298138	1.000000
18.33	0.227095	0.229761	0.245822	0.297321	1.000000
20.00	0.227209	0.230064	0.246041	0.296686	1.000000
21.67	0.227288	0.230284	0.246237	0.296191	1.000000
23.33	0.227344	0.230445	0.246407	0.295804	1.000000
25.00	0.227385	0.230563	0.246551	0.295501	1.000000
26.67	0.227415	0.230650	0.246671	0.295263	1.000000
28.33	0.227438	0.230715	0.246771	0.295076	1.000000
30.00	0.227456	0.230763	0.246853	0.294929	1.000000
31.67	0.227469	0.230799	0.246919	0.294813	1.000000
33.33	0.227479	0.230826	0.246973	0.294722	1.000000
35.00	0.227487	0.230847	0.247017	0.294650	1.000000
36.67	0.227493	0.230863	0.247052	0.294593	1.000000
38.33	0.227498	0.230875	0.247080	0.294548	1.000000
40.00	0.227501	0.230884	0.247102	0.294512	1.000000
41.67	0.227504	0.230892	0.247120	0.294484	1.000000
43.33	0.227506	0.230897	0.247134	0.294462	1.000000
45.00	0.227508	0.230901	0.247146	0.294445	1.000000
46.67	0.227510	0.230905	0.247155	0.294431	1.000000
48.33	0.227511	0.230908	0.247162	0.294420	1.000000
50.00	0.227512	0.230910	0.247167	0.294411	1.000000

5. táblázat: Az 5. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[D_1]_0 / M /$	1.0	$k_{12} / s^{-1} /$	0.20	$k_{31} / s^{-1} /$	0.17
$[D_2]_0 / M /$	1.5	$k_{13} / s^{-1} /$	0.50	$k_{32} / s^{-1} /$	0.13
$[D_3]_0 / M /$	2.0	$k_{14} / s^{-1} /$	0.16	$k_{34} / s^{-1} /$	0.50
$[D_4]_0 / M /$	2.5	$k_{21} / s^{-1} /$	0.50	$k_{41} / s^{-1} /$	0.50
		$k_{23} / s^{-1} /$	0.50	$k_{42} / s^{-1} /$	0.50
		$k_{24} / s^{-1} /$	0.12	$k_{43} / s^{-1} /$	0.09
$t / s /$	$d_1(t)$	$d_2(t)$	$d_3(t)$	$d_4(t)$	$\sum_{j=1}^4 d_j(t)$
0.00	0.142857	0.214286	0.285714	0.357143	1.000000
0.33	0.199647	0.212972	0.284303	0.303078	1.000000
0.67	0.235574	0.208573	0.288212	0.267641	1.000000
1.00	0.257959	0.203358	0.293881	0.244803	1.000000
1.33	0.271674	0.198430	0.299559	0.230337	1.000000
1.67	0.279920	0.194239	0.304498	0.221343	1.000000
2.00	0.284769	0.190891	0.308475	0.215865	1.000000
2.33	0.287544	0.188330	0.311519	0.212607	1.000000
2.67	0.289077	0.186432	0.313766	0.210725	1.000000
3.00	0.289884	0.185061	0.315378	0.209677	1.000000
3.33	0.290278	0.184091	0.316507	0.209123	1.000000
3.67	0.290447	0.183417	0.317283	0.208853	1.000000
4.00	0.290498	0.182957	0.317805	0.208740	1.000000
4.33	0.290493	0.182648	0.318151	0.208708	1.000000
4.67	0.290465	0.182442	0.318376	0.208716	1.000000
5.00	0.290432	0.182308	0.318520	0.208740	1.000000
5.33	0.290401	0.182222	0.318611	0.208767	1.000000
5.67	0.290375	0.182167	0.318666	0.208792	1.000000
6.00	0.290354	0.182133	0.318700	0.208813	1.000000
6.33	0.290339	0.182111	0.318720	0.208830	1.000000
6.67	0.290328	0.182099	0.318731	0.208842	1.000000
7.00	0.290320	0.182091	0.318737	0.208851	1.000000
7.33	0.290315	0.182087	0.318740	0.208858	1.000000
7.67	0.290312	0.182085	0.318741	0.208862	1.000000
8.00	0.290309	0.182083	0.318742	0.208865	1.000000
8.33	0.290308	0.182083	0.318742	0.208867	1.000000
8.67	0.290307	0.182083	0.318742	0.208869	1.000000
9.00	0.290306	0.182083	0.318742	0.208869	1.000000
9.33	0.290306	0.182083	0.318741	0.208870	1.000000
9.67	0.290306	0.182083	0.318741	0.208870	1.000000
10.00	0.290306	0.182083	0.318741	0.208871	1.000000

6. táblázat: A 6. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[D_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{31} / \text{s}^{-1}/$	0.10
$[D_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{13} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{32} / \text{s}^{-1}/$	0.10
$[D_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$k_{14} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{34} / \text{s}^{-1}/$	0.10
$[D_4]_0 / \text{M/}$	2.5	$k_{21} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{41} / \text{s}^{-1}/$	0.10
		$k_{23} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{42} / \text{s}^{-1}/$	0.10
		$k_{24} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{43} / \text{s}^{-1}/$	0.10
$t / \text{s/}$	$d_1(t)$	$d_2(t)$	$d_3(t)$	$d_4(t)$	$\sum_{j=1}^4 d_j(t)$
0.00	0.142857	0.214286	0.285714	0.357143	1.000000
1.00	0.178180	0.226060	0.273940	0.321820	1.000000
2.00	0.201858	0.233953	0.266047	0.298142	1.000000
3.00	0.217729	0.239243	0.260757	0.282271	1.000000
4.00	0.228368	0.242789	0.257211	0.271632	1.000000
5.00	0.235500	0.245167	0.254833	0.264500	1.000000
6.00	0.240280	0.246760	0.253240	0.259720	1.000000
7.00	0.243485	0.247828	0.252172	0.256515	1.000000
8.00	0.245633	0.248544	0.251456	0.254367	1.000000
9.00	0.247072	0.249024	0.250976	0.252928	1.000000
10.00	0.248038	0.249346	0.250654	0.251962	1.000000
11.00	0.248685	0.249562	0.250438	0.251315	1.000000
12.00	0.249118	0.249706	0.250294	0.250882	1.000000
13.00	0.249409	0.249803	0.250197	0.250591	1.000000
14.00	0.249604	0.249868	0.250132	0.250396	1.000000
15.00	0.249734	0.249911	0.250089	0.250266	1.000000
16.00	0.249822	0.249941	0.250059	0.250178	1.000000
17.00	0.249881	0.249960	0.250040	0.250119	1.000000
18.00	0.249920	0.249973	0.250027	0.250080	1.000000
19.00	0.249946	0.249982	0.250018	0.250054	1.000000
20.00	0.249964	0.249988	0.250012	0.250036	1.000000
21.00	0.249976	0.249992	0.250008	0.250024	1.000000
22.00	0.249984	0.249995	0.250005	0.250016	1.000000
23.00	0.249989	0.249996	0.250004	0.250011	1.000000
24.00	0.249993	0.249998	0.250002	0.250007	1.000000
25.00	0.249995	0.249998	0.250002	0.250005	1.000000
26.00	0.249997	0.249999	0.250001	0.250003	1.000000
27.00	0.249998	0.249999	0.250001	0.250002	1.000000
28.00	0.249999	0.250000	0.250000	0.250001	1.000000
29.00	0.249999	0.250000	0.250000	0.250001	1.000000
30.00	0.249999	0.250000	0.250000	0.250001	1.000000

7. táblázat: A 7. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk			Sebességi együtthatók			
$[E_1]_0 / \text{M/}$	1.0		$k_{12} / \text{s}^{-1}/$	0.20	$k_{34} / \text{s}^{-1}/$	0.06
$[E_2]_0 / \text{M/}$	1.5		$k_{13} / \text{s}^{-1}/$	0.18	$k_{35} / \text{s}^{-1}/$	0.04
$[E_3]_0 / \text{M/}$	2.0		$k_{14} / \text{s}^{-1}/$	0.16	$k_{41} / \text{s}^{-1}/$	0.15
$[E_4]_0 / \text{M/}$	2.5		$k_{15} / \text{s}^{-1}/$	0.14	$k_{42} / \text{s}^{-1}/$	0.09
$[E_5]_0 / \text{M/}$	3.0		$k_{21} / \text{s}^{-1}/$	0.19	$k_{43} / \text{s}^{-1}/$	0.05
			$k_{23} / \text{s}^{-1}/$	0.12	$k_{45} / \text{s}^{-1}/$	0.02
			$k_{24} / \text{s}^{-1}/$	0.10	$k_{51} / \text{s}^{-1}/$	0.13
			$k_{25} / \text{s}^{-1}/$	0.08	$k_{52} / \text{s}^{-1}/$	0.07
			$k_{31} / \text{s}^{-1}/$	0.17	$k_{53} / \text{s}^{-1}/$	0.03
			$k_{32} / \text{s}^{-1}/$	0.11	$k_{54} / \text{s}^{-1}/$	0.01
$t / \text{s/}$	$e_1(t)$	$e_2(t)$	$e_3(t)$	$e_4(t)$	$e_5(t)$	$\sum_{j=1}^5 e_j(t)$
0.00	0.100000	0.150000	0.200000	0.250000	0.300000	1.000000
1.17	0.153446	0.163485	0.187765	0.224341	0.270963	1.000000
2.33	0.174324	0.173665	0.185483	0.212329	0.254198	1.000000
3.50	0.182681	0.180264	0.186430	0.206704	0.243922	1.000000
4.67	0.186145	0.184271	0.188117	0.204139	0.237328	1.000000
5.83	0.187653	0.186634	0.189701	0.203056	0.232956	1.000000
7.00	0.188351	0.188012	0.190962	0.202686	0.229989	1.000000
8.17	0.188698	0.188817	0.191894	0.202648	0.227943	1.000000
9.33	0.188885	0.189291	0.192559	0.202750	0.226516	1.000000
10.50	0.188992	0.189574	0.193023	0.202900	0.225512	1.000000
11.67	0.189057	0.189746	0.193343	0.203052	0.224802	1.000000
12.83	0.189098	0.189852	0.193562	0.203190	0.224298	1.000000
14.00	0.189125	0.189920	0.193712	0.203305	0.223938	1.000000
15.17	0.189143	0.189963	0.193815	0.203399	0.223681	1.000000
16.33	0.189155	0.189992	0.193885	0.203472	0.223496	1.000000
17.50	0.189164	0.190010	0.193932	0.203530	0.223364	1.000000
18.67	0.189169	0.190023	0.193965	0.203573	0.223269	1.000000
19.83	0.189174	0.190032	0.193988	0.203606	0.223200	1.000000
21.00	0.189177	0.190038	0.194004	0.203631	0.223151	1.000000
22.17	0.189179	0.190042	0.194014	0.203649	0.223115	1.000000
23.33	0.189180	0.190045	0.194022	0.203663	0.223090	1.000000
24.50	0.189181	0.190047	0.194027	0.203673	0.223071	1.000000
25.67	0.189182	0.190049	0.194031	0.203680	0.223058	1.000000
26.83	0.189182	0.190050	0.194033	0.203686	0.223048	1.000000
28.00	0.189183	0.190051	0.194035	0.203690	0.223041	1.000000
29.17	0.189183	0.190051	0.194037	0.203693	0.223036	1.000000
30.33	0.189183	0.190052	0.194037	0.203695	0.223033	1.000000
31.50	0.189183	0.190052	0.194038	0.203697	0.223030	1.000000
32.67	0.189183	0.190052	0.194039	0.203698	0.223028	1.000000
33.83	0.189183	0.190052	0.194039	0.203699	0.223027	1.000000
35.00	0.189184	0.190052	0.194039	0.203699	0.223026	1.000000

8. táblázat: A 8. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk			Sebességi együtthatók			
$[E_1]_0 / \text{M/}$	1.0		$k_{12} / \text{s}^{-1}/$	0.20	$k_{34} / \text{s}^{-1}/$	0.50
$[E_2]_0 / \text{M/}$	1.5		$k_{13} / \text{s}^{-1}/$	0.50	$k_{35} / \text{s}^{-1}/$	0.04
$[E_3]_0 / \text{M/}$	2.0		$k_{14} / \text{s}^{-1}/$	0.16	$k_{41} / \text{s}^{-1}/$	0.50
$[E_4]_0 / \text{M/}$	2.5		$k_{15} / \text{s}^{-1}/$	0.50	$k_{42} / \text{s}^{-1}/$	0.09
$[E_5]_0 / \text{M/}$	3.0		$k_{21} / \text{s}^{-1}/$	0.50	$k_{43} / \text{s}^{-1}/$	0.05
			$k_{23} / \text{s}^{-1}/$	0.12	$k_{45} / \text{s}^{-1}/$	0.50
			$k_{24} / \text{s}^{-1}/$	0.50	$k_{51} / \text{s}^{-1}/$	0.13
			$k_{25} / \text{s}^{-1}/$	0.08	$k_{52} / \text{s}^{-1}/$	0.50
			$k_{31} / \text{s}^{-1}/$	0.17	$k_{53} / \text{s}^{-1}/$	0.50
			$k_{32} / \text{s}^{-1}/$	0.50	$k_{54} / \text{s}^{-1}/$	0.01
$t / \text{s/}$	$e_1(t)$	$e_2(t)$	$e_3(t)$	$e_4(t)$	$e_5(t)$	$\sum_{j=1}^5 e_j(t)$
0.00	0.100000	0.150000	0.200000	0.250000	0.300000	1.000000
0.50	0.148921	0.187391	0.195923	0.220946	0.246819	1.000000
1.00	0.172890	0.202376	0.193827	0.210383	0.220524	1.000000
1.50	0.184633	0.207964	0.192703	0.206808	0.207891	1.000000
2.00	0.190358	0.209817	0.192114	0.205715	0.201996	1.000000
2.50	0.193122	0.210295	0.191827	0.205430	0.199326	1.000000
3.00	0.194439	0.210329	0.191700	0.205378	0.198153	1.000000
3.50	0.195056	0.210258	0.191654	0.205378	0.197655	1.000000
4.00	0.195339	0.210185	0.191644	0.205383	0.197449	1.000000
4.50	0.195466	0.210135	0.191646	0.205384	0.197368	1.000000
5.00	0.195521	0.210106	0.191652	0.205384	0.197337	1.000000
5.50	0.195545	0.210090	0.191658	0.205383	0.197325	1.000000
6.00	0.195554	0.210081	0.191661	0.205382	0.197321	1.000000
6.50	0.195558	0.210077	0.191664	0.205381	0.197319	1.000000
7.00	0.195560	0.210076	0.191665	0.205381	0.197319	1.000000
7.50	0.195560	0.210075	0.191666	0.205380	0.197319	1.000000
8.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
8.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
9.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
9.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
10.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
10.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
11.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
11.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
12.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
12.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
13.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
13.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
14.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
14.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
15.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000

9. táblázat: A 9. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk			Sebességi együtthatók			
$[E_1]_0 / M/$	1.0		$k_{12} / s^{-1}/$	0.20	$k_{34} / s^{-1}/$	0.50
$[E_2]_0 / M/$	1.5		$k_{13} / s^{-1}/$	0.50	$k_{35} / s^{-1}/$	0.04
$[E_3]_0 / M/$	2.0		$k_{14} / s^{-1}/$	0.16	$k_{41} / s^{-1}/$	0.50
$[E_4]_0 / M/$	2.5		$k_{15} / s^{-1}/$	0.50	$k_{42} / s^{-1}/$	0.09
$[E_5]_0 / M/$	3.0		$k_{21} / s^{-1}/$	0.50	$k_{43} / s^{-1}/$	0.05
			$k_{23} / s^{-1}/$	0.12	$k_{45} / s^{-1}/$	0.50
			$k_{24} / s^{-1}/$	0.50	$k_{51} / s^{-1}/$	0.13
			$k_{25} / s^{-1}/$	0.08	$k_{52} / s^{-1}/$	0.50
			$k_{31} / s^{-1}/$	0.17	$k_{53} / s^{-1}/$	0.50
			$k_{32} / s^{-1}/$	0.50	$k_{54} / s^{-1}/$	0.01
$t / s/$	$e_1(t)$	$e_2(t)$	$e_3(t)$	$e_4(t)$	$e_5(t)$	$\sum_{j=1}^5 e_j(t)$
0.00	0.100000	0.150000	0.200000	0.250000	0.300000	1.000000
0.50	0.148921	0.187391	0.195923	0.220946	0.246819	1.000000
1.00	0.172890	0.202376	0.193827	0.210383	0.220524	1.000000
1.50	0.184633	0.207964	0.192703	0.206808	0.207891	1.000000
2.00	0.190358	0.209817	0.192114	0.205715	0.201996	1.000000
2.50	0.193122	0.210295	0.191827	0.205430	0.199326	1.000000
3.00	0.194439	0.210329	0.191700	0.205378	0.198153	1.000000
3.50	0.195056	0.210258	0.191654	0.205378	0.197655	1.000000
4.00	0.195339	0.210185	0.191644	0.205383	0.197449	1.000000
4.50	0.195466	0.210135	0.191646	0.205384	0.197368	1.000000
5.00	0.195521	0.210106	0.191652	0.205384	0.197337	1.000000
5.50	0.195545	0.210090	0.191658	0.205383	0.197325	1.000000
6.00	0.195554	0.210081	0.191661	0.205382	0.197321	1.000000
6.50	0.195558	0.210077	0.191664	0.205381	0.197319	1.000000
7.00	0.195560	0.210076	0.191665	0.205381	0.197319	1.000000
7.50	0.195560	0.210075	0.191666	0.205380	0.197319	1.000000
8.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
8.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
9.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
9.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
10.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
10.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
11.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
11.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
12.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
12.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
13.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
13.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
14.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
14.50	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000
15.00	0.195560	0.210074	0.191667	0.205380	0.197318	1.000000

10. táblázat: A 10. grafikonhoz tartozó input paraméterek és számítási eredmények

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[F_1]_0 / M/$	1.0	$k_{12} / s^{-1}/$	1.10	$k_{21} / s^{-1}/$	1.09
$[F_2]_0 / M/$	1.5	$k_{13} / s^{-1}/$	1.08	$k_{23} / s^{-1}/$	0.90
$[F_3]_0 / M/$	2.0	$k_{14} / s^{-1}/$	1.06	$k_{24} / s^{-1}/$	0.88
$[F_4]_0 / M/$	2.5	$k_{15} / s^{-1}/$	1.04	$k_{25} / s^{-1}/$	0.86
$[F_5]_0 / M/$	3.0	$k_{16} / s^{-1}/$	1.02	$k_{26} / s^{-1}/$	0.84
$[F_6]_0 / M/$	3.5	$k_{17} / s^{-1}/$	1.00	$k_{27} / s^{-1}/$	0.82
$[F_7]_0 / M/$	4.0	$k_{18} / s^{-1}/$	0.98	$k_{28} / s^{-1}/$	0.80
$[F_8]_0 / M/$	4.5	$k_{19} / s^{-1}/$	0.96	$k_{29} / s^{-1}/$	0.78
$[F_9]_0 / M/$	5.0	$k_{1,10} / s^{-1}/$	0.94	$k_{2,10} / s^{-1}/$	0.76
$[F_{10}]_0 / M/$	5.5	$k_{1,11} / s^{-1}/$	0.92	$k_{2,11} / s^{-1}/$	0.74
$[F_{11}]_0 / M/$	6.0	$k_{31} / s^{-1}/$	1.07	$k_{41} / s^{-1}/$	1.09
$k_{91} / s^{-1}/$	0.95	$k_{32} / s^{-1}/$	0.89	$k_{42} / s^{-1}/$	1.05
$k_{92} / s^{-1}/$	0.77	$k_{34} / s^{-1}/$	0.72	$k_{43} / s^{-1}/$	0.87
$k_{93} / s^{-1}/$	0.61	$k_{35} / s^{-1}/$	0.70	$k_{45} / s^{-1}/$	0.71
$k_{94} / s^{-1}/$	0.47	$k_{36} / s^{-1}/$	0.68	$k_{46} / s^{-1}/$	0.56
$k_{95} / s^{-1}/$	0.35	$k_{37} / s^{-1}/$	0.66	$k_{47} / s^{-1}/$	0.54
$k_{96} / s^{-1}/$	0.25	$k_{38} / s^{-1}/$	0.64	$k_{48} / s^{-1}/$	0.52
$k_{97} / s^{-1}/$	0.17	$k_{39} / s^{-1}/$	0.62	$k_{49} / s^{-1}/$	0.50
$k_{98} / s^{-1}/$	0.11	$k_{3,10} / s^{-1}/$	0.60	$k_{4,10} / s^{-1}/$	0.48
$k_{9,10} / s^{-1}/$	0.06	$k_{3,11} / s^{-1}/$	0.58	$k_{4,11} / s^{-1}/$	0.46
$k_{9,11} / s^{-1}/$	0.04	$k_{51} / s^{-1}/$	1.03	$k_{61} / s^{-1}/$	1.01
$k_{10,1} / s^{-1}/$	0.93	$k_{52} / s^{-1}/$	0.85	$k_{62} / s^{-1}/$	0.83
$k_{10,2} / s^{-1}/$	0.75	$k_{53} / s^{-1}/$	0.69	$k_{63} / s^{-1}/$	0.67
$k_{10,3} / s^{-1}/$	0.59	$k_{54} / s^{-1}/$	0.55	$k_{64} / s^{-1}/$	0.53
$k_{10,4} / s^{-1}/$	0.45	$k_{56} / s^{-1}/$	0.42	$k_{65} / s^{-1}/$	0.41
$k_{10,5} / s^{-1}/$	0.33	$k_{57} / s^{-1}/$	0.40	$k_{67} / s^{-1}/$	0.30
$k_{10,6} / s^{-1}/$	0.23	$k_{58} / s^{-1}/$	0.38	$k_{68} / s^{-1}/$	0.28
$k_{10,7} / s^{-1}/$	0.15	$k_{59} / s^{-1}/$	0.36	$k_{69} / s^{-1}/$	0.26
$k_{10,8} / s^{-1}/$	0.09	$k_{5,10} / s^{-1}/$	0.34	$k_{6,10} / s^{-1}/$	0.24
$k_{10,9} / s^{-1}/$	0.05	$k_{5,11} / s^{-1}/$	0.32	$k_{6,11} / s^{-1}/$	0.22
$k_{10,11} / s^{-1}/$	0.02	$k_{71} / s^{-1}/$	0.99	$k_{81} / s^{-1}/$	0.97
$k_{11,1} / s^{-1}/$	0.91	$k_{72} / s^{-1}/$	0.81	$k_{82} / s^{-1}/$	0.79
$k_{11,2} / s^{-1}/$	0.73	$k_{73} / s^{-1}/$	0.65	$k_{83} / s^{-1}/$	0.63
$k_{11,3} / s^{-1}/$	0.57	$k_{74} / s^{-1}/$	0.51	$k_{84} / s^{-1}/$	0.49
$k_{11,4} / s^{-1}/$	0.43	$k_{75} / s^{-1}/$	0.39	$k_{85} / s^{-1}/$	0.37
$k_{11,5} / s^{-1}/$	0.31	$k_{76} / s^{-1}/$	0.29	$k_{86} / s^{-1}/$	0.27
$k_{11,6} / s^{-1}/$	0.21	$k_{78} / s^{-1}/$	0.20	$k_{87} / s^{-1}/$	0.19
$k_{11,7} / s^{-1}/$	0.13	$k_{79} / s^{-1}/$	0.18	$k_{89} / s^{-1}/$	0.12
$k_{11,8} / s^{-1}/$	0.07	$k_{7,10} / s^{-1}/$	0.16	$k_{8,10} / s^{-1}/$	0.10
$k_{11,9} / s^{-1}/$	0.03	$k_{7,11} / s^{-1}/$	0.14	$k_{8,11} / s^{-1}/$	0.08
$k_{11,10} / s^{-1}/$	0.01				

11.a. táblázat: A 11. grafikonhoz tartozó input paraméterek

t /ms/	$f_1(t)$	$f_2(t)$	$f_3(t)$ /s/	$f_4(t)$	$f_5(t)$	$f_6(t)$
0.	0.025974	0.038961	0.051948	0.064935	0.077922	0.090909
50.	0.052586	0.056841	0.062551	0.069596	0.077803	0.086976
100.	0.068046	0.068442	0.070334	0.073811	0.078827	0.085229
150.	0.077052	0.075966	0.075982	0.077386	0.080306	0.084714
200.	0.082316	0.080848	0.080047	0.080300	0.081873	0.084861
250.	0.085406	0.084018	0.082954	0.082617	0.083346	0.085335
300.	0.087229	0.086079	0.085024	0.084426	0.084648	0.085944
350.	0.088313	0.087422	0.086493	0.085822	0.085755	0.086579
400.	0.088962	0.088300	0.087534	0.086889	0.086676	0.087182
450.	0.089355	0.088877	0.088270	0.087700	0.087427	0.087728
500.	0.089596	0.089256	0.088792	0.088313	0.088033	0.088206
550.	0.089746	0.089508	0.089161	0.088774	0.088517	0.088615
600.	0.089841	0.089677	0.089423	0.089121	0.088902	0.088960
650.	0.089903	0.089790	0.089609	0.089381	0.089206	0.089248
700.	0.089943	0.089867	0.089741	0.089576	0.089446	0.089486
750.	0.089971	0.089919	0.089836	0.089723	0.089634	0.089682
800.	0.089990	0.089956	0.089904	0.089832	0.089781	0.089842
850.	0.090003	0.089982	0.089953	0.089915	0.089896	0.089973
900.	0.090013	0.090000	0.089988	0.089976	0.089986	0.090079
950.	0.090020	0.090013	0.090014	0.090023	0.090057	0.090165
1000.	0.090025	0.090023	0.090033	0.090058	0.090111	0.090234
1050.	0.090029	0.090030	0.090047	0.090084	0.090154	0.090290
1100.	0.090032	0.090035	0.090057	0.090104	0.090188	0.090335
1150.	0.090035	0.090039	0.090065	0.090120	0.090214	0.090372
1200.	0.090037	0.090042	0.090071	0.090131	0.090234	0.090401
1250.	0.090038	0.090045	0.090075	0.090140	0.090250	0.090424
1300.	0.090039	0.090046	0.090079	0.090147	0.090262	0.090443
1350.	0.090040	0.090048	0.090081	0.090152	0.090272	0.090459
1400.	0.090041	0.090049	0.090083	0.090156	0.090280	0.090471
1450.	0.090042	0.090050	0.090085	0.090159	0.090286	0.090481
1500.	0.090042	0.090051	0.090086	0.090161	0.090290	0.090488

11.b. táblázat: A 11. grafikonhoz tartozó számítási eredmények I.

$t / \text{ms} /$	$f_7(t)$	$f_8(t)$	$f_9(t)$	$f_{10}(t)$	$f_{11}(t)$	$\sum_{j=1}^{11} f_j(t)$
0.	0.103896	0.116883	0.129870	0.142857	0.155844	1.000000
50.	0.096916	0.107441	0.118398	0.129676	0.141217	1.000000
100.	0.092799	0.101298	0.110506	0.120255	0.130451	1.000000
150.	0.090454	0.097302	0.105021	0.113422	0.122395	1.000000
200.	0.089199	0.094710	0.101174	0.108398	0.116275	1.000000
250.	0.088607	0.093042	0.098453	0.104661	0.111564	1.000000
300.	0.088408	0.091982	0.096515	0.101850	0.107895	1.000000
350.	0.088437	0.091324	0.095128	0.099716	0.105011	1.000000
400.	0.088589	0.090930	0.094131	0.098083	0.102723	1.000000
450.	0.088800	0.090709	0.093413	0.096825	0.100897	1.000000
500.	0.089032	0.090600	0.092894	0.095849	0.099429	1.000000
550.	0.089262	0.090563	0.092520	0.095088	0.098244	1.000000
600.	0.089479	0.090569	0.092251	0.094493	0.097283	1.000000
650.	0.089676	0.090602	0.092058	0.094026	0.096501	1.000000
700.	0.089851	0.090649	0.091921	0.093657	0.095863	1.000000
750.	0.090003	0.090703	0.091823	0.093366	0.095340	1.000000
800.	0.090135	0.090757	0.091756	0.093136	0.094911	1.000000
850.	0.090248	0.090811	0.091709	0.092953	0.094559	1.000000
900.	0.090343	0.090861	0.091678	0.092808	0.094268	1.000000
950.	0.090424	0.090907	0.091658	0.092692	0.094029	1.000000
1000.	0.090491	0.090948	0.091646	0.092600	0.093831	1.000000
1050.	0.090548	0.090985	0.091639	0.092526	0.093667	1.000000
1100.	0.090595	0.091017	0.091636	0.092468	0.093532	1.000000
1150.	0.090634	0.091045	0.091636	0.092421	0.093420	1.000000
1200.	0.090667	0.091070	0.091637	0.092384	0.093327	1.000000
1250.	0.090694	0.091091	0.091640	0.092354	0.093250	1.000000
1300.	0.090716	0.091109	0.091643	0.092330	0.093185	1.000000
1350.	0.090734	0.091124	0.091646	0.092311	0.093132	1.000000
1400.	0.090750	0.091137	0.091650	0.092296	0.093088	1.000000
1450.	0.090762	0.091149	0.091653	0.092283	0.093051	1.000000
1500.	0.090772	0.091158	0.091657	0.092274	0.093020	1.000000

11.c. táblázat: A 11. grafikonhoz tartozó számítási eredmények II.

Kezdeti koncentrációk		Sebességi együtthatók			
$[F_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$k_{12} / \text{s}^{-1}/$	1.10	$k_{21} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$[F_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$k_{13} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{23} / \text{s}^{-1}/$	0.90
$[F_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$k_{14} / \text{s}^{-1}/$	1.06	$k_{24} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$[F_4]_0 / \text{M/}$	2.5	$k_{15} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{25} / \text{s}^{-1}/$	0.86
$[F_5]_0 / \text{M/}$	3.0	$k_{16} / \text{s}^{-1}/$	1.02	$k_{26} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$[F_6]_0 / \text{M/}$	3.5	$k_{17} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{27} / \text{s}^{-1}/$	0.82
$[F_7]_0 / \text{M/}$	4.0	$k_{18} / \text{s}^{-1}/$	0.98	$k_{28} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$[F_8]_0 / \text{M/}$	4.5	$k_{19} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{29} / \text{s}^{-1}/$	0.78
$[F_9]_0 / \text{M/}$	5.0	$k_{1,10} / \text{s}^{-1}/$	0.94	$k_{2,10} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$[F_{10}]_0 / \text{M/}$	5.5	$k_{1,11} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{2,11} / \text{s}^{-1}/$	0.74
$[F_{11}]_0 / \text{M/}$	6.0	$k_{31} / \text{s}^{-1}/$	1.07	$k_{41} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{91} / \text{s}^{-1}/$	0.95	$k_{32} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{42} / \text{s}^{-1}/$	0.87
$k_{92} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{34} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{43} / \text{s}^{-1}/$	0.71
$k_{93} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{35} / \text{s}^{-1}/$	0.70	$k_{45} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{94} / \text{s}^{-1}/$	0.47	$k_{36} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{46} / \text{s}^{-1}/$	0.54
$k_{95} / \text{s}^{-1}/$	0.35	$k_{37} / \text{s}^{-1}/$	0.66	$k_{47} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{96} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{38} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{48} / \text{s}^{-1}/$	0.50
$k_{97} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{39} / \text{s}^{-1}/$	0.62	$k_{49} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{98} / \text{s}^{-1}/$	0.11	$k_{3,10} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{4,10} / \text{s}^{-1}/$	0.46
$k_{9,10} / \text{s}^{-1}/$	0.06	$k_{3,11} / \text{s}^{-1}/$	0.58	$k_{4,11} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{9,11} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{51} / \text{s}^{-1}/$	1.03	$k_{61} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{10,1} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{52} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{62} / \text{s}^{-1}/$	0.83
$k_{10,2} / \text{s}^{-1}/$	0.75	$k_{53} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{63} / \text{s}^{-1}/$	0.67
$k_{10,3} / \text{s}^{-1}/$	0.59	$k_{54} / \text{s}^{-1}/$	0.55	$k_{64} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{10,4} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{56} / \text{s}^{-1}/$	0.42	$k_{65} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{10,5} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{57} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{67} / \text{s}^{-1}/$	0.30
$k_{10,6} / \text{s}^{-1}/$	0.23	$k_{58} / \text{s}^{-1}/$	0.38	$k_{68} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{10,7} / \text{s}^{-1}/$	0.15	$k_{59} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{69} / \text{s}^{-1}/$	0.26
$k_{10,8} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{5,10} / \text{s}^{-1}/$	0.34	$k_{6,10} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{10,9} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{5,11} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{6,11} / \text{s}^{-1}/$	0.22
$k_{10,11} / \text{s}^{-1}/$	0.02	$k_{71} / \text{s}^{-1}/$	0.99	$k_{81} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{11,1} / \text{s}^{-1}/$	0.91	$k_{72} / \text{s}^{-1}/$	0.81	$k_{82} / \text{s}^{-1}/$	0.79
$k_{11,2} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{73} / \text{s}^{-1}/$	0.65	$k_{83} / \text{s}^{-1}/$	0.63
$k_{11,3} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{74} / \text{s}^{-1}/$	0.51	$k_{84} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{11,4} / \text{s}^{-1}/$	0.43	$k_{75} / \text{s}^{-1}/$	0.39	$k_{85} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{11,5} / \text{s}^{-1}/$	0.31	$k_{76} / \text{s}^{-1}/$	0.29	$k_{86} / \text{s}^{-1}/$	0.27
$k_{11,6} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{78} / \text{s}^{-1}/$	0.20	$k_{87} / \text{s}^{-1}/$	0.19
$k_{11,7} / \text{s}^{-1}/$	1.50	$k_{79} / \text{s}^{-1}/$	0.18	$k_{89} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{11,8} / \text{s}^{-1}/$	0.07	$k_{7,10} / \text{s}^{-1}/$	0.16	$k_{8,10} / \text{s}^{-1}/$	0.10
$k_{11,9} / \text{s}^{-1}/$	0.03	$k_{7,11} / \text{s}^{-1}/$	0.14	$k_{8,11} / \text{s}^{-1}/$	1.50
$k_{11,10} / \text{s}^{-1}/$	1.50				

12.a. táblázat: A 12. grafikonhoz tartozó input paraméterek

t /ms/	$f_1(t)$	$f_2(t)$	$f_3(t)$ /s/	$f_4(t)$	$f_5(t)$	$f_6(t)$
0.	0.025974	0.038961	0.051948	0.064935	0.077922	0.090909
33.	0.049035	0.057600	0.064613	0.071588	0.080208	0.090823
67.	0.063776	0.069748	0.073047	0.076658	0.082274	0.091003
100.	0.073208	0.077659	0.078652	0.080470	0.084036	0.091267
133.	0.079250	0.082809	0.082371	0.083303	0.085484	0.091527
167.	0.083125	0.086160	0.084835	0.085389	0.086642	0.091749
200.	0.085611	0.088339	0.086466	0.086912	0.087550	0.091925
233.	0.087209	0.089756	0.087544	0.088016	0.088250	0.092058
267.	0.088236	0.090678	0.088256	0.088810	0.088783	0.092155
300.	0.088897	0.091278	0.088727	0.089379	0.089185	0.092224
333.	0.089323	0.091668	0.089039	0.089784	0.089484	0.092273
367.	0.089597	0.091922	0.089245	0.090071	0.089706	0.092306
400.	0.089773	0.092088	0.089382	0.090273	0.089868	0.092329
433.	0.089887	0.092197	0.089473	0.090414	0.089987	0.092345
467.	0.089960	0.092268	0.089533	0.090513	0.090073	0.092356
500.	0.090007	0.092315	0.089574	0.090582	0.090135	0.092363
533.	0.090037	0.092346	0.089601	0.090630	0.090179	0.092368
567.	0.090056	0.092366	0.089619	0.090662	0.090211	0.092372
600.	0.090069	0.092380	0.089632	0.090685	0.090233	0.092375
633.	0.090077	0.092389	0.089640	0.090700	0.090249	0.092377
667.	0.090082	0.092395	0.089646	0.090711	0.090260	0.092378
700.	0.090085	0.092399	0.089650	0.090718	0.090268	0.092379
733.	0.090087	0.092402	0.089653	0.090723	0.090274	0.092380
767.	0.090088	0.092404	0.089654	0.090726	0.090277	0.092381
800.	0.090089	0.092405	0.089656	0.090728	0.090280	0.092382
833.	0.090089	0.092406	0.089657	0.090730	0.090282	0.092382
867.	0.090090	0.092407	0.089657	0.090731	0.090283	0.092382
900.	0.090090	0.092407	0.089658	0.090731	0.090284	0.092383
933.	0.090090	0.092407	0.089658	0.090732	0.090284	0.092383
967.	0.090090	0.092408	0.089658	0.090732	0.090285	0.092383
1000.	0.090090	0.092408	0.089659	0.090732	0.090285	0.092383

12.b. táblázat: A 12. grafikonhoz tartozó számítási eredmények I.

$t / \text{ms/}$	$f_7(t)$	$f_8(t)$	$f_9(t)$	$f_{10}(t)$	$f_{11}(t)$	$\sum_{j=1}^{11} f_j(t)$
0.	0.103896	0.116883	0.129870	0.142857	0.155844	1.000000
33.	0.098773	0.107450	0.116830	0.127393	0.135687	1.000000
67.	0.095472	0.101491	0.108055	0.116778	0.121699	1.000000
100.	0.093348	0.097746	0.102162	0.109456	0.111994	1.000000
133.	0.091986	0.095406	0.098214	0.104382	0.105266	1.000000
167.	0.091117	0.093953	0.095575	0.100849	0.100606	1.000000
200.	0.090567	0.093055	0.093816	0.098376	0.097382	1.000000
233.	0.090222	0.092505	0.092648	0.096638	0.095154	1.000000
267.	0.090009	0.092170	0.091874	0.095411	0.093616	1.000000
300.	0.089880	0.091968	0.091362	0.094542	0.092557	1.000000
333.	0.089805	0.091847	0.091026	0.093923	0.091829	1.000000
367.	0.089763	0.091775	0.090805	0.093482	0.091329	1.000000
400.	0.089741	0.091733	0.090660	0.093166	0.090987	1.000000
433.	0.089732	0.091708	0.090566	0.092940	0.090753	1.000000
467.	0.089729	0.091694	0.090504	0.092777	0.090593	1.000000
500.	0.089730	0.091685	0.090464	0.092660	0.090485	1.000000
533.	0.089733	0.091681	0.090438	0.092576	0.090411	1.000000
567.	0.089737	0.091678	0.090422	0.092515	0.090361	1.000000
600.	0.089741	0.091677	0.090411	0.092472	0.090327	1.000000
633.	0.089745	0.091676	0.090403	0.092440	0.090304	1.000000
667.	0.089748	0.091676	0.090399	0.092418	0.090289	1.000000
700.	0.089750	0.091675	0.090396	0.092401	0.090278	1.000000
733.	0.089752	0.091675	0.090393	0.092390	0.090271	1.000000
767.	0.089754	0.091675	0.090392	0.092381	0.090267	1.000000
800.	0.089755	0.091675	0.090391	0.092375	0.090264	1.000000
833.	0.089757	0.091675	0.090390	0.092371	0.090261	1.000000
867.	0.089757	0.091675	0.090390	0.092368	0.090260	1.000000
900.	0.089758	0.091675	0.090390	0.092366	0.090259	1.000000
933.	0.089758	0.091675	0.090389	0.092364	0.090259	1.000000
967.	0.089759	0.091675	0.090389	0.092363	0.090258	1.000000
1000.	0.089759	0.091675	0.090389	0.092362	0.090258	1.000000

12.c. táblázat: A 12. grafikonhoz tartozó számítási eredmények II.

Kezdeti koncentrációk			
$[F_1]_0 / \text{M/}$	1.0	$[F_6]_0 / \text{M/}$	3.5
$[F_2]_0 / \text{M/}$	1.5	$[F_7]_0 / \text{M/}$	4.0
$[F_3]_0 / \text{M/}$	2.0	$[F_8]_0 / \text{M/}$	4.5
$[F_4]_0 / \text{M/}$	2.5	$[F_9]_0 / \text{M/}$	5.0
$[F_5]_0 / \text{M/}$	3.0	$[F_{10}]_0 / \text{M/}$	5.5
	$[F_{11}]_0 / \text{M/}$	6.0	
Sebességi együtthatók: $i \neq j \Rightarrow k_{ij} = 1.1 \text{ s}^{-1}$ ($i = 1, 2, \dots, 11; j = 1, 2, \dots, 11$)			

13.a. táblázat: A 13. grafikonhoz tartozó input paraméterek

$t / \text{ms/}$	$f_1(t)$	$f_2(t)$	$f_3(t) / \text{s/}$	$f_4(t)$	$f_5(t)$	$f_6(t)$
0.	0.024096	0.036145	0.048193	0.060241	0.072289	0.096386
50.	0.054424	0.061004	0.067583	0.074162	0.080741	0.093900
100.	0.070986	0.074578	0.078171	0.081764	0.085357	0.092542
150.	0.080029	0.081991	0.083953	0.085915	0.087877	0.091801
200.	0.084968	0.086039	0.087111	0.088182	0.089253	0.091396
250.	0.087665	0.088250	0.088835	0.089420	0.090005	0.091175
300.	0.089137	0.089457	0.089776	0.090096	0.090415	0.091054
350.	0.089942	0.090116	0.090291	0.090465	0.090639	0.090988
400.	0.090381	0.090476	0.090571	0.090667	0.090762	0.090952
450.	0.090621	0.090673	0.090725	0.090777	0.090829	0.090933
500.	0.090752	0.090780	0.090808	0.090837	0.090865	0.090922
550.	0.090823	0.090839	0.090854	0.090870	0.090885	0.090916
600.	0.090862	0.090871	0.090879	0.090888	0.090896	0.090913
650.	0.090883	0.090888	0.090893	0.090897	0.090902	0.090911
700.	0.090895	0.090898	0.090900	0.090903	0.090905	0.090910
750.	0.090901	0.090903	0.090904	0.090906	0.090907	0.090910
800.	0.090905	0.090906	0.090906	0.090907	0.090908	0.090909
850.	0.090907	0.090907	0.090908	0.090908	0.090908	0.090909
900.	0.090908	0.090908	0.090908	0.090909	0.090909	0.090909
950.	0.090908	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1000.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1050.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1100.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1150.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1200.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1250.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1300.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1350.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1400.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1450.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909
1500.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909

13.b. táblázat: A 13. grafikonhoz tartozó számítási eredmények I.

$t / \text{ms} /$	$f_7(t)$	$f_8(t)$	$f_9(t)$	$f_{10}(t)$	$f_{11}(t)$	$\sum_{j=1}^{11} f_j(t)$
0.	0.108434	0.120482	0.132530	0.144578	0.156627	1.000000
50.	0.100479	0.107058	0.113637	0.120216	0.126796	1.000000
100.	0.096135	0.099728	0.103320	0.106913	0.110506	1.000000
150.	0.093763	0.095725	0.097687	0.099648	0.101610	1.000000
200.	0.092467	0.093539	0.094610	0.095681	0.096753	1.000000
250.	0.091760	0.092345	0.092930	0.093515	0.094100	1.000000
300.	0.091374	0.091693	0.092013	0.092332	0.092652	1.000000
350.	0.091163	0.091337	0.091512	0.091686	0.091861	1.000000
400.	0.091048	0.091143	0.091238	0.091333	0.091429	1.000000
450.	0.090985	0.091037	0.091089	0.091141	0.091193	1.000000
500.	0.090950	0.090979	0.091007	0.091036	0.091064	1.000000
550.	0.090932	0.090947	0.090963	0.090978	0.090994	1.000000
600.	0.090921	0.090930	0.090938	0.090947	0.090955	1.000000
650.	0.090916	0.090920	0.090925	0.090930	0.090934	1.000000
700.	0.090913	0.090915	0.090918	0.090920	0.090923	1.000000
750.	0.090911	0.090912	0.090914	0.090915	0.090917	1.000000
800.	0.090910	0.090911	0.090912	0.090912	0.090913	1.000000
850.	0.090910	0.090910	0.090911	0.090911	0.090911	1.000000
900.	0.090909	0.090910	0.090910	0.090910	0.090910	1.000000
950.	0.090909	0.090909	0.090910	0.090910	0.090910	1.000000
1000.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1050.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1100.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1150.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1200.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1250.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1300.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1350.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1400.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1450.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000
1500.	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	0.090909	1.000000

13.c. táblázat: A 13. grafikonhoz tartozó számítási eredmények II.

komponensek száma: 3	reakciók száma: 4		mérési pontok száma: 17
t /min/	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$
0	98,57	0,99	0,28
10	95,36	3,81	0,62
20	96,32	2,95	0,48
40	95,07	3,97	0,78
60	93,55	5,20	1,02
75	92,21	6,57	0,96
90	91,67	7,11	1,00
120	88,81	9,18	1,68
140	87,87	10,17	1,61
160	87,62	10,58	1,45
180	85,68	12,05	1,84
240	81,76	15,54	2,14
360	78,17	18,56	2,62
480	74,41	22,21	2,73
600	72,84	23,21	3,29
1440	67,60	27,04	4,22
2160	67,19	27,04	4,80

14. táblázat: Mérés benzolban, 60°C-on (háromkomponensű modell)

(az i -edik komponens móltörtje $c_i(t)$ -vel van jelölve ($i=1,2,3$))

Kiindulási pontok száma: 82				
i	k_i /s ⁻¹ /	j	m	$r(k_i, k_m)$
1	$(1,424 \pm 0,035) \cdot 10^{-5}$	2	1	0,8835
2	$(3,514 \pm 0,131) \cdot 10^{-5}$	3	1	-0,3927
3	$(1,718 \pm 0,278) \cdot 10^{-6}$	3	2	-0,3280
4	$(2,466 \pm 0,626) \cdot 10^{-5}$	4	1	-0,3539
s_r	0,0104	4	2	-0,3477
$ g $ /s/	$7,510532 \cdot 10^{-10}$	4	3	0,9046

15. táblázat: A becsült paraméterek értékei az 14. táblázat adataira

(a sebességi együtthatók jelöléseit ld.: 4.2. fejezet)

komponensek száma: 3	reakciók száma: 4		mérési pontok száma: 16
t /min/	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$
0	99,17	0,66	0,17
10	97,78	1,81	0,41
20	97,27	2,32	0,41
40	93,85	5,26	0,89
60	92,8	6,19	1,01
75	92,47	6,57	0,96
90	90,22	8,57	1,21
120	89,29	9,38	1,33
140	88,29	10,31	1,4
160	86,95	11,41	1,64
180	86,19	12,22	1,59
240	82,56	15,22	2,22
360	78,55	18,81	2,64
480	74,71	22,16	3,13
600	73,42	23,69	2,89
1440	68,29	27,92	3,79

16. táblázat: Mérés hexánban, 60°C-on (háromkomponensű modell)

(az i -edik komponens móltörtje $c_i(t)$ -vel van jelölve ($i=1,2,3$))

Kiindulási pontok száma: 82				
i	$k_i /s^{-1}/$	j	m	$r(k_i, k_m)$
1	$(1,525 \pm 0,039) \cdot 10^{-5}$	2	1	0,8902
2	$(3,713 \pm 0,147) \cdot 10^{-5}$	3	1	-0,4279
3	$(2,072 \pm 0,460) \cdot 10^{-6}$	3	2	-0,3947
4	$(4,559 \pm 1,526) \cdot 10^{-5}$	4	1	-0,3718
s_r	0,0110	4	2	-0,3930
$ g /s/$	$6,5131485 \cdot 10^{-9}$	4	3	0,9207

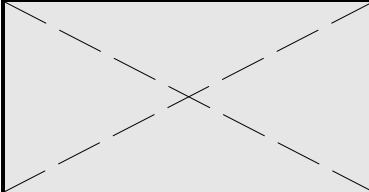
17. táblázat: A becsült paraméterek értékei a 16. táblázat adataira

(a sebességi együtthatók jelöléseit ld.: 4.2. fejezet)

komponensek száma: 3	reakciók száma: 4		mérési pontok száma: 16	
t /min/	d ₁ (t)	d ₂ (t)	d ₃ (t)	d ₄ (t)
0	98,57	0,16	0,99	0,28
10	82,06	1,04	14,62	2,28
20	74,79	0,98	20,91	3,32
40	67,89	1,24	26,78	4,09
60	68,37	1,18	26,59	3,85
75	67,49	0,90	27,68	3,89
90	68,55	1,17	26,56	3,71
120	67,47	1,05	27,30	4,18
140	66,67	1,24	28,22	3,86
160	64,73	1,96	29,11	4,54
180	67,73	1,25	27,05	3,97
240	66,70	1,61	27,71	3,99
360	65,12	1,90	27,02	3,93
480	65,49	2,15	28,30	4,07
600	64,89	2,41	28,50	4,21
1500	61,11	4,89	29,53	4,46
2160	64,76	5,92	25,61	3,71

18. táblázat: Mérés benzolban, 80°C-on (négykomponensű modell)

(az *i*-edik komponens móltörtje $d_i(t)$ -vel van jelölve ($i=1,2,3,4$))

Kiindulási pontok száma: 91				
i	k_i /s ⁻¹ /	j	m	$r(k_i, k_m)$
1	$(3,284 \pm 0,246) \cdot 10^{-4}$	2	1	0,9429
2	$(7,823 \pm 0,625) \cdot 10^{-4}$	3	1	-0,3406
3	$(6,309 \pm 2,980) \cdot 10^{-5}$	3	2	-0,3250
4	$(1,030 \pm 0,510) \cdot 10^{-3}$	4	1	-0,3125
5	$(1,652 \pm 0,536) \cdot 10^{-6}$	4	2	-0,3201
6	$(1,591 \pm 0,907) \cdot 10^{-5}$	4	3	0,9560
s_r	0,0197	5	1	0,9839
$ g $ /s/	$2,184447471 \cdot 10^{-7}$	5	2	-0,3121
		5	3	-0,3102
		5	4	-0,3017
		6	1	-0,3041
		6	2	0,9867
		6	3	0,0135
		6	4	0,0358
		6	5	0,0207

19. táblázat: A becsült paraméterek értékei a 18. táblázat adataira

(a sebességi együtthatók jelöléseit ld.: 4.2. fejezet)

7. Köszönetnyilvánítás

Hálásan köszönöm témavezetőmnek, dr. Tasi Gyulának és Gyevi-Nagy Lászlónak a programozásban nyújtott segítségét és minden hasznos észrevételét, mellyel munkámat elősegítették. Továbbá köszönettel tartozom Prof. Dr. Molnár Péternek és dr. Körtvélyesi Tamásnak a kísérleti eredményekért.

8. Irodalomjegyzék

-
- ¹ G. R. Eykholdt, *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, No. 3, 814-826
- ² Furka Árpád: Szerves kémia, 139-140, Nemzeti Tankönyvkiadó, Bp., 1998
- ³ Genyuan Li, Herschel Rabitz, *J. Chem. Phys.*, 1997, Vol. 107, 2845-2852
- ⁴ K. Beschmann, L. Riekert, *J. Cat.*, 1993, Vol. 141, 548-565
- ⁵ P. Molnár, T. Körtvélyesi, Z. Matus and J. Szabolcs, *J. Chem. Res.*, 1997, Vol. 4, 801-841
- ⁶ G. Tasi et al, *J. Phys. Chem. A*, 1998, Vol. 102, 7698
- ⁷ J. Wei, C. Prater, *Adv. Catal.*, 1962, Vol. 13, 203-390
- ⁸ Dr. Szendrei János: *Algebra és számelmélet*, 283-284, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001
- ⁹ Dr. Szendrei János: *Algebra és számelmélet*, 321-332, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001
- ¹⁰ Victor Pan, *J. Inf. Proc. Lett.*, 1988, Vol. 28, 71-75
- ¹¹ Tasi Gyula: Matematikai kémia 289, JatePress Kiadó, Szeged, 2009
- ¹² Hanka László–Zalay Miklós: Komplex függvénytan, 374-375, Műszaki Kiadó, Bp., 2003
- ¹³ Obádovics J. Gyula: Lineáris Algebra példákkal, 90-91, Scholar Kiadó, Budapest, 2001
- ¹⁴ Virág János: Numerikus matematika, 156-157, JatePress Kiadó, Szeged, 2003
- ¹⁵ Tasi Gyula: Számítógépes kémia, 109-116, JatePress Kiadó, Szeged, 2010
- ¹⁶ Virág János: Numerikus matematika, 161-162, JatePress Kiadó, Szeged, 2003
- ¹⁷ D. Bini, P. Boito, Y. Eidelman, L. Gemignani, I. Gohberg, *Lin. Alg. Appl.*, 2010, Vol. 432, 2006-2031
- ¹⁸ Gyula Tasi, Dóra Barna, *J. Math. Chem.*, 2011, Vol. 49, 1322-1329; Barna Dóra – Gyevi-Nagy László – Tasi Gyula: Linearizálni vagy nem linearizálni: paraméterek hibaterjedésének analitikus és numerikus számítása, MKL, LXVI. évf., 12. szám, 383-388, 2011. december
- ¹⁹ W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling és B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- ²⁰ Tasi Gyula: Számítógépes kémia, 121-122, JatePress Kiadó, Szeged, 2010
- ²¹ P. E. Gill–W. Murray–M.H.Wright: *Practical optimization*, 116-153, Academic Press, 1981