

Reaktionskinetik auf dem Computer

1 Wozu sind Computer gut?

In diesem Versuch sollen Sie an dem Beispiel der Reaktionskinetik lernen, wie sich die Verwendung eines Computers sinnvoll für den naturwissenschaftlichen Erkenntnisprozess einsetzen lässt. Es lassen sich bzgl. des Einsatzes von Computern (grob) drei Anwendungsbereiche trennen.

Zum einen können Computersimulationen auf mikroskopischer Ebene durchgeführt werden. In diesem Fall wird für ein vorgegebenes Molekül bzw. eine Ansammlung von Molekülen die Schrödingergleichung bzw. die Newtonsche Gleichung gelöst und somit die Dynamik des gewählten Systems im Detail auf dem Rechner nachgestellt. Im Falle der Reaktionskinetik würde man (im einfachsten Fall) einen Kasten mit einer endlichen Anzahl von Molekülen betrachten. Immer wenn sich aufgrund der durch die Newtonschen Gleichungen beschriebenen Molekülbewegungen zwei Moleküle treffen, würden diese beiden Moleküle durch ein Produktmolekül ersetzt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass im Prinzip die Vorgänge im Reaktionskolben vollständig nachgestellt werden. Gegenüber der Laborreaktion hat man hier den Vorteil, dass die vollständige mikroskopische Information bekannt ist. Durch die Begrenzung eines Praktikumsversuch auf wenige Tage oder einer Doktorarbeit auf wenige Jahre bei gleichzeitiger Endlichkeit der Prozessortaktraten sind solchen Simulationen aber natürliche zeitliche Grenzen gesetzt. De facto lassen sich daher nur ausgewählte (einfachere) Probleme vollständig nachstellen.

Die zweite Anwendungsebene von Rechnern ist die Analyse von effektiven Gleichungen, die man durch Modellbildung erhalten hat. Im obigen Fall würde man die Reaktion beschreiben durch die Reaktionsgleichung $A + A \xrightarrow{k} B$. Der Preis dieser starken Vereinfachung gegenüber dem ursprünglichen Problem ist die Tatsache, dass nun die Reaktionskonstante k als Parameter vorgegeben werden muss. Bei einer mikroskopischen Simulation hingegen hätte k zum Beispiel als Funktion von Temperatur und Druck bestimmt werden können. Wie Sie weiter unten sehen werden, ist der Einsatz von Computern auch auf dieser Ebene oft noch sehr hilfreich, da auch komplexe Reaktionen berechnet werden können, für die keine analytischen Lösungen existieren. Da sich die Reaktionen durch einen Satz von Differentialgleichungen (DGL) beschreiben lassen, besteht die Aufgabe eines Simulationsprogramms im Bereich der Reaktionskinetik darin, die entsprechenden Differentialgleichungen numerisch zu lösen. Genau das

wird in diesem Praktikumsversuch geschehen.

Auf der dritten Ebene schliesslich dient der Computer als Grafikstation, um vorgegebene kompliziertere Formeln zu visualisieren. Auch diese Anwendung kann sehr hilfreich sein.

2 Reaktionskinetik

Die Bildung eines Stoffes A_3 aus den Stoffen A_1 und A_2 wird durch die Reaktionsgleichung $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow{k} \nu_3 A_3$ beschrieben. Handelt es sich um eine Elementarreaktion, geben die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i die Ordnung der Reaktion an, die für dieses Beispiel $\nu_1 + \nu_2$ ist. Damit kann aus der Gleichung direkt die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden, die hier $k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}$ beträgt. Für die Änderungsraten der beteiligten Konzentrationen erhält man daraus die folgenden Differentialgleichungen

$$d[A_1]/dt = -\nu_1 k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}$$

$$d[A_2]/dt = -\nu_2 k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}$$

$$d[A_3]/dt = \nu_3 k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}$$

wobei das Symbol der eckigen Klammern die Konzentration des jeweiligen Stoffes angibt. Im allgemeinen sind die Konzentrationen zeitabhängig. Es wichtig, eine derartige Elementarreaktion zu unterscheiden von Reaktionsgleichungen wie zum Beispiel $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$. Diese Reaktionsgleichung drückt nur den Effekt der Gesamtreaktion aus, die sich aber aus mehreren Einzelschritten (ausgedrückt durch Elementarreaktionen) zusammensetzt.

Für sehr einfache Reaktionen lässt sich die Zeitentwicklung oft explizit angeben. Das Standardbeispiel ist die Reaktion erster Ordnung $A \xrightarrow{k} B$ mit der dazugehörigen Differentialgleichung $d[A]/dt = -k[A]$. Die allgemein bekannte Lösung hierzu lautet $[A](t) = [A](0) \exp(-kt)$. Bei etwas komplexeren Reaktionen ist es oft nicht mehr möglich, die Lösung explizit anzugeben. Als Beispiel sei der Michaelis-Menten Mechanismus gegeben, der die katalytische Wirkung eines Enzyms beschreibt: $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1, k_1'} ES \xrightarrow{k_2} P + E$. Beachten Sie, dass im Verlauf dieser Reaktion ein gebundener Zustand aus Enzym und Substrat gebildet wird (*Zwischenstoff*), der sich schliesslich wieder auflöst. Hier hilft die sogenannte Stationaritätsnäherung weiter. Man nimmt an, dass nach einer anfänglichen Induktionszeit die zeitliche Änderung der Konzentration des Zwischenstoffs (also $[ES]$) viel langsamer ist als die zeitliche Änderung der Konzentrationen von

Ausgangs- und Endstoffen. Interessanterweise ist es im Rahmen dieser Näherung nun möglich, auch sehr komplexe Reaktionen quantitativ zu beschreiben. Allerdings weiss man im Einzelfall oft nicht, wie gut diese Näherung wirklich ist. Schliesslich gibt es auch Reaktionen, die nur numerisch analysiert werden können. Dies betrifft insbesondere autokatalytische Reaktionen mit resultierenden periodischen Zeitabhängigkeiten. Für diese Reaktionen kann das Stationaritätsprinzip natürlich nicht angewandt werden.

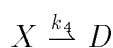
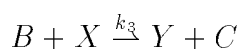
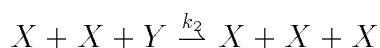
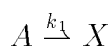
Neben einem verbesserten Verständnis verschiedener Reaktionstypen soll dieser Versuch insbesondere vermitteln, wie der Computer sinnvoll zur Analyse physikalisch chemischer Fragestellungen herangezogen werden kann. Zum einen wird dabei ausgenutzt, dass der Computer auch vor sehr komplizierten Differentialgleichungen (im Gegensatz zum menschlichen Counterpart) nicht zurückschreckt, zum anderen ist die visuelle Darstellung oft ein wichtiger Schritt zum besseren Verständnis komplizierter zeitabhängiger Prozesse. Als Grundlage der verschiedenen Reaktionen dienen dabei Kapitel 25 und 26 aus dem Standardwerk von Atkins.

3 Verwendung des Simulationsprogramms

3.1 Eingabe der Reaktion

Der erste Schritt besteht darin, dem Computer zu erklären, welche Reaktion zu untersuchen ist. Dazu müssen Sie für jede Reaktionen eine Datei erzeugen, die den Namen `inputn.dat` hat, wobei `n` eine natürliche Zahl ist (01,02,...,11), die die Nummer des Experiments beschreibt und `x` ein Buchstabe (a,b,...), der die einzelnen Inputdateien zu einem bestimmten Experiment unterscheidet (z.B. `input07a.dat`). Zum Schreiben von Dateien können Sie beliebige Editoren verwenden. Vielleicht am einfachsten ist der `xemacs` Editor, den Sie mit dem Befehl `xemacs &` aufrufen. Wegen der grafische Benutzeroberfläche ist der Editor für Ihre Zwecke selbsterklärend.

Wir betrachten als Beispiel die autokatalytische Reaktion



Wie Sie später sehen werden, führt diese Reaktion zu faszinierenden Effekten.

Wie bereits erwähnt, gibt die Anzahl der verschiedenen Reaktanten die Reaktionsordnung an. Die Reaktionsgeschwindigkeiten in den vier Gleichungen lauten somit $k_1[A]$, $k_2[X]^2[Y]$, $k_3[B][X]$ und $k_4[X]$. Die Konstanten k_1, k_2, k_3, k_4 müssen dabei vorgegeben werden. Für die zeitliche Änderung z.B. von $[X]$ folgt aus diesen Beziehungen

$$\frac{d[X]}{dt} = k_a[A] + k_b[X]^2[Y] - k_c[B][X] - k_d[X].$$

Um dem Computer das Leben einfacher zu machen sollte man die verschiedenen Stoffe von 1 bis N durchzählen, wobei N die Anzahl der in der Reaktion vorkommenden Stoffe bezeichnet. Am einfachsten ist es, wenn man den ersten Stoff mit 1 bezeichnet usw. Das würde hier zur Zuordnung $A \rightarrow 1; X \rightarrow 2; Y \rightarrow 3; B \rightarrow 4; C \rightarrow 5; D \rightarrow 6$ führen.

Desweiteren müssen die Anfangsbedingungen $[n](0)$ spezifiziert werden, wobei $[n](0)$ die Konzentration des Stoffes n zum Zeitpunkt 0 bezeichnet (also $[4](0) = 0.4$ würde hier bedeuten, dass $[B](0) = 0.4$).

Mit diesen Informationen können Sie nun Ihre Eingabedatei *schematisch* folgendermaßen schreiben

{[1](0)}{[2](0)}{[3](0)}{[4](0)}{[5](0)}{[6](0)}

(1 * 1) => (1 * 2) [k₁]

(2 * 2) + (1 * 3) => (3 * 2) [k₂]

(1 * 4) + (1 * 2) => (1 * 3) + (1 * 5) [k₃]

(1 * 2) => (1 * 6) [k₄]

Die ersten Zahlen in den Klammerausdrücken bezeichnen jeweils die stöchiometrischen Koeffizienten. Beachten Sie bitte, dass sämtliche Symbole (also insbesondere =, >, +, * und die verschiedenen Klammern) explizit angegeben werden müssen.

Im konkreten Fall könnte die Eingabedatei also folgendermaßen aussehen

{1.0}{0.3}{3.5}{3.1}{0.0}{0.1}

(1 * 1) => (1 * 2) [1.0]

(2 * 2) + (1 * 3) => (3 * 2) [2.0]

$$(1 * 4) + (1 * 2) => (1 * 3) + (1 * 5) [0.5]$$

$$(1 * 2) => (1 * 6) [1.0]$$

Folgende Feinheiten sind noch zu beachten

1.) Bei autokatalytischen Reaktionen wie zum Beispiel der obigen wird oft gefordert, dass die Konzentrationen einiger Reaktanten (hier: A und B) konstant bleiben sollen. Während im Experiment dafür aufwendige Kontrollmechanismen nötig wären, reicht es hier, hinter der Angabe der Anfangskonzentration ein Dollarzeichen zu setzen. Wenn also oben $\{3.1\}$ statt $\{3.1\}$ stehen würde, wäre die Konzentration von Stoff B während des Experiments immer gleich 3.1.

2.) Bei den Experimenten, für die von aussen ein regelmässiger Nachschub an ausgewählten Stoffen geliefert wird, besteht die Gefahr, dass sich im Lauf der Simulation gewisse Abfallprodukte (oben: C und D) immer weiter anreichern. Diese divergierenden Konzentrationen können numerische Probleme auslösen. Um dies zu vermeiden, sollte man die dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten zu Null setzt. Im obigen Beispiel könnte man statt $(1*6)$ vielmehr $(0*6)$ schreiben. Damit entstehen 0 Moleküle vom Stoff D und die Konzentration von D bleibt für alle Zeiten konstant. Die restliche Reaktion ist davon natürlich unbeeinflusst.

3.2 Lösung der Differentialgleichung

Diesen Part übernimmt der Computer (fast) selbständig. Das Simulationsprogramm starten Sie mit dem Aufruf `sim n`, wobei `n` die Nummer der Eingabedatei bezeichnet (s.o.). Die numerische Lösung einer oder mehrerer Differentialgleichung (DGL) geschieht schrittweise. Den einfachsten Algorithmus zur Lösung der DGL $y'(t) = f(y(t))$ erhält man dadurch, dass man die Ableitung durch den Differenzenquotienten

$$y'(t) \approx \frac{y(t + \Delta t) - y(t)}{\Delta t}$$

ersetzt. Diese Näherung ist im allgemeinen nur sinnvoll für sehr kleine Zeitdifferenzen Δt . Damit lässt sich die Differentialgleichung umschreiben gemäss

$$y(t + \Delta t) = y(t) + \Delta t f(y(t)).$$

Aus Kenntnis von $y(t)$ kann man somit $y(t + \Delta t)$ bestimmen. Man hangelt sich quasi um Δt in der Zeit fort. Sukzessive Anwendung dieser Formel erlaubt dann die Berechnung

von $y(t)$ für beliebige Zeiten.

Auch wenn dieser Algorithmus häufig vernünftige Ergebnisse liefert, so gibt es doch deutlich bessere Verfahren. Das Standardverfahren ist der sogenannte *Runge-Kutta-Algorithmus*, der auf der folgenden Formel basiert (s. Numerical Recipes von Press et al., Cambridge oder jedes andere gute Numerikbuch für weitere Einzelheiten)

$$y(t + \Delta t) = y(t) + \Delta t \left(\frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} \right),$$

wobei

$$k_1 = \Delta t f(y(t)), \quad k_2 = \Delta t f(y + k_1/2), \quad k_3 = \Delta t f(y + k_2/2), \quad k_4 = \Delta t f(y + k_3).$$

Folgende Eigenschaften der Ihnen im Versuch vorliegenden Implementierung des Algorithmus sind für das Verständnis der Ergebnisse wichtig:

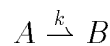
1. Bei jedem Algorithmus ist die Wahl der Schrittweite Δt ein kritischer Schritt. Bei zu kleiner Schrittweite kommt man nicht vom Fleck, bei zu grosser Schrittweite werden die numerischen Fehler zu gross. Der Runge-Kutta Algorithmus bestimmt nun selbstständig eine optimale Schrittweite. Das Kriterium lautet dafür dass die Schrittweite möglichst gross sein soll unter der Zusatzbedingung, dass der Fehler in der Bestimmung von $y(t + \Delta t)$ kleiner als ein vorgegebener (sehr kleiner) Wert sein soll.
2. Für die anschliessende Datenanalyse wäre es nicht sehr sinnvoll, wenn jeder berechnete Wert wirklich ausgegeben würde (damit wäre bald die Festplatte vollgeschrieben). Als Kriterium wurde eingeführt, dass genau dann ein Datenpunkt für Ihre anschliessende Untersuchung gespeichert wird, wenn sich die Konzentrationen relativ zum letzten gespeicherten Datenpunkt um mindestens 1 % verändert haben.
3. Die Simulation bricht ab, wenn mindestens eine der drei folgenden Bedingungen erfüllt ist:
 - (a) Es sind bereits 3000 Datenpunkte abgespeichert worden.
 - (b) Es sind bereits 300000 Simulationsschritte durchgeführt worden.
 - (c) Die Konzentrationen sind praktisch zeitunabhängig geworden.

Während für nicht-periodische Reaktionen typischerweise das letzte Kriterium relevant ist, werden periodische Reaktionen in der Regel durch das zweite Kriterium abgebrochen.

4. Die Ausgabedaten finden Sie in der entsprechenden Datei `outputnx.dat`. Diese Datei enthält mehrere Spalten. In der ersten Spalte finden Sie die Zeit, in den restlichen Spalten die Konzentrationen aller in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe zu der jeweiligen Zeit.
5. Die Auswertung der Daten erfolgt entweder durch direkte Analyse der ausgegebenen Konzentrationswerte oder (meistens) mittels des Grafikprogramms *xmgrace*. Sowohl eine elementare Einführung als auch eine ausführliche Dokumentation liegt während des Versuchs vor.

4 Numerische Analyse verschiedenen Reaktionsmechanismen

1. Reaktion erster Ordnung:



Dieser Reaktionstyp tritt zum Beispiel beim radioaktiven Zerfall auf.

Theoretische Erwartung:

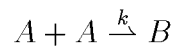
$$[A](t) = [A](0) \exp(-kt)$$

$$[B](t) = [A](0)(1 - \exp(-kt))$$

Parameterwahl: $[A](0) = 2$, $[B](0) = 0$ und $k = 1.5$

- Zeigen Sie durch Wahl einer halb-logarithmischen Darstellung, dass tatsächlich eine Exponentialfunktion für $[A](t)$ resultiert (**Ausdruck**)
- Überprüfen Sie durch einen Fit mit zwei Parametern, dass die theoretische Formel für $[A](t)$ von der Simulation reproduziert wurde.

2. Reaktion zweiter Ordnung:



Ein konkretes Beispiel hierfür ist die Reaktion $I + I \xrightarrow{k} I_2$.

Theoretische Erwartung:

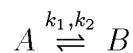
$$[A](t) = \frac{[A](0)}{1 + 2kt[A](0)}$$

Parameterwahl: $[A](0) = 2$, $[B](0) = 0$ und $k = 0.375$

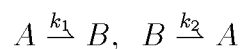
- Zeichnen Sie $1/[A](t)$ in Abhängigkeit von t (**Ausdruck**). Wieso erhält man eine Gerade?
- Schätzen Sie aufgrund des Ausdrucks die Geradenparameter (y-Achsenabschnitt und Steigung) ab und bestimmen Sie damit die ungefähren Werte von $[A](0)$ und k . Wie gut ist die Übereinstimmung mit den von Ihnen verwendeten Parametern?
- Zeichnen Sie in einem Bild die $[A](t)$ -Abhängigkeiten, die sich aus der Reaktion erster Ordnung und der Reaktion zweiter Ordnung ergeben. Wie sehen die qualitativen Unterschiede zwischen beiden Zeitabhängigkeiten aus (**Ausdruck**)?

Beachten Sie jeweils, dass Sie einen geeigneten Bereich für die x-Achse auswählen.

3. Gleichgewichtsreaktionen



was eine Abkürzung für die folgenden beiden Reaktionsgleichungen darstellt



Bei den bisherigen Reaktionen wurde vernachlässigt, dass in der Nähe des Gleichgewichts auch die Rückreaktion möglich ist. Die hier berücksichtigte Rückreaktion sorgt dafür, dass es auch für sehr grosse Zeiten noch Moleküle von beiden Stoffen A und B geben wird.

Theoretische Erwartung:

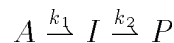
$$[A](t) = \frac{k_2 + k_1 \exp(-(k_1 + k_2)t)}{k_1 + k_2} [A](0)$$

$$[B](t) = \frac{k_1 - k_1 \exp(-(k_1 + k_2)t)}{k_1 + k_2} [A](0)$$

Parameterwahl: $k_1 = 1.5$, $k_2 = 0.75$

- Vergleichen Sie den Verlauf von $[A](t)$ für die Anfangsbedingung $[A](0) = 2$, $[B](0) = 0$ mit der obigen Reaktion erster Ordnung (**Ausdruck**). Woher resultieren die Unterschiede?
- Was erwarten Sie theoretisch für das Verhältnis der Endkonzentrationen $[A](t \rightarrow \infty)$ und $[B](t \rightarrow \infty)$?
- Zeigen Sie durch Vergleich der beiden Anfangsbedingungen $[A](0) = 2$, $[B](0) = 0$ und $[A](0) = 0$, $[B](0) = 2$, dass das Verhältnis der Endkonzentrationen unabhängig von den Anfangsbedingungen ist und mit Ihrer theoretischen Erwartung (hoffentlich) übereinstimmt.

4. Folgereaktionen



Einige Reaktionen benötigen mehr als einen Schritt, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

Theoretische Erwartung (für $[I](0) = [P](0) = 0$):

$$[I](t) = k_1 \frac{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} [A](0).$$

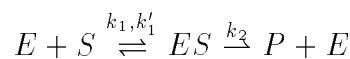
$$[P](t) = \left\{ 1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} [A](0)$$

Parameterwahl: $[A](0) = 2$, $[I](0) = [P](0) = 0$, $k_1 = 1.5$

- Beschreiben und begründen Sie für die Wahl $k_2 = 10$ qualitativ das zeitliche Verhalten der drei Stoffe (**gemeinsamer Ausdruck aller 3 Kurven**).

- Überlegen Sie sich aufgrund der theoretischen Formel, für welche Zeit die Konzentration von I ein Maximum aufweist und testen Sie diese Vorhersage durch Vergleich mit Ihrem Simulationsergebnis.
- Unter Verwendung der Stationaritätsannahme $d[I]/dt = 0$ erhält man $[P](t) = (1 - \exp(-k_1 t))[A](0)$. Zeichnen Sie diese Funktion zusammen mit der berechneten Funktion $[P](t)$. Wie gut ist die Übereinstimmung? (**Ausdruck**)
- Führen Sie diesen Vergleich auch für den Fall $k_2 = 0.1$ durch (**Ausdruck**). Gilt die Stationaritätsannahme somit eher im Fall $k_2 \gg k_1$ (limitierender Schritt: erste Reaktion) oder $k_2 \ll k_1$ (limitierender Schritt: zweite Reaktion)?

5. Michaelis-Menten Mechanismus



Die Rate der durch das Enzym katalysierten Reaktion vom Substrat S zum Produkt P hängt stark von der Enzymkonzentration ab.

Theoretische Erwartung (mittels Stationaritätsnäherung für $[ES]$)

$$\frac{d[P]}{dt} = k[E](0)$$

mit

$$k = \frac{k_2[S]}{k_M + [S]}$$

und der sogenannten Michaelis Konstanten

$$k_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1}.$$

Insbesondere gilt für $[P](0) = 0$

$$[P](t) = k[E](0)t.$$

Für sehr grosse Substratkonzentrationen $[S]$ sind k und k_2 quasi identisch, so dass k nicht mehr von der Substratkonzentration abhängt.

Parameterwahl: $k_1 = k'_1 = k_2 = 1$, $[E](0) = 1$, $[P](0) = 0$, $[S](0) = 100$

Berechnen Sie $[P](t)$ und vergleichen Sie die berechnete Kurve mit der theoretischen Erwartung. (**Ausdruck**).

6. Kettenreaktion / Rice-Herzfeld Mechanismus

Kettenstart: $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} -CH_3 + -CHO$

Kettenfortpflanzung: $CH_3CHO + -CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO-$

Kettenfortpflanzung: $CH_3CO- \xrightarrow{k_3} -CH_3 + CO$

Abbruch: $-CH_3 + -CH_3 \xrightarrow{k_4} CH_3CH_3$

Effektiv beschreibt diese Reaktion die Umwandlung von CH_3CHO in CH_4 (Eingabefile input06x.dat liegt zur weiteren Bearbeitung bereits vor).

Theoretische Erwartung (mittels Stationaritätsnäherung für $-CH_3$ und CH_3CO-):

$$\frac{d[CH_4](t)}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{0.5} [CH_3CHO](t)^{1.5}$$

Parameterwahl: $k_1 = 10^{-3}$, $k_2 = k_3 = 10$, $k_4 = 1000$, zu Beginn liege nur CH_3CHO vor.

- Berechnen Sie den Reaktionsverlauf für die Wahl $[CH_3CHO](0) = 1$. Welche Stoffe bleiben am Ende der Reaktion übrig? Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit der obigen Bemerkung über die Stationaritätsnäherung.
- Vergleichen Sie für die beiden Anfangsbedingungen $[CH_3CHO](0) = 1$ und $[CH_3CHO](0) = 4$ den Verlauf der CH_4 -Konzentration für kleine Zeiten. Zeichnen Sie jeweils zusätzlich die theoretische Vorhersage für $[CH_4](t)$, die sie unter der (für kurze Zeiten vernünftigen) Annahme erhalten, dass sich die Konzentration von $[CH_3CHO]$ noch nicht signifikant geändert hat. (**Ausdruck aller 4 Kurven für kurze Zeiten**).

7. Explosionen

Start: $A \xrightarrow{k_1} X$ (Es wird permanent Stoff A zugeführt, so dass $[A]$ zeitlich konstant bleibt und Stoff X somit permanent produziert wird (Reaktion 0. Ordnung))

Propagation: $X \xrightarrow{k_2} \epsilon X + B$

Abbruch: $X \xrightarrow{k_3} C$

Im Falle der Uran-Kernspaltung würden mittels der ersten Gleichung die ersten Neutronen zur Verfügung gestellt. Die zweite Reaktion beschreibt dann die Änderung der Neutronenanzahl aufgrund der dadurch induzierten Kernspaltungsprozesse, die dritte Gleichung dem Entweichen der Neutronen aus dem Reaktionsvolumen.

Parameterwahl: $k_1 = k_3 = 1$, $k_2 = 2$, $[A](0) = 1$, $[B](0) = [C](0) = 0$. Da B und C nicht weiter interessierende Abfallprodukte sind, können die dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten im Programm zu Null gesetzt werden (s.o.). Um den Effekt zu beschreiben, dass die Neutronen kontinuierlich nachgeliefert werden, setzen Sie $[A]$ für alle Zeiten konstant (durch Hinzufügen eines Dollarzeichens in der Eingabedatei, s.o.).

- Testen Sie durch systematische Variation von ϵ zwischen 1 und 5, wie gross der Mindestwert von ϵ ist, damit die Konzentration von X explodiert.
- Versuchen Sie, dieses Ergebnis durch Analyse der Ableitung $d[X](t)/dt$ auf der Basis der obigen Reaktionsgleichungen herzuleiten.

8. Radikalische Polymerisation

Start: $I \xrightarrow{k_1} R - + R -$

$M + -R \xrightarrow{k_2} -M_1$

Kettenwachstum: $M + -M_1 \xrightarrow{k_3} -M_2$

$M + -M_2 \xrightarrow{k_3} -M_3$

Abbruch: $-M_1 + -M_1 \xrightarrow{k_4} M_2$

$-M_1 + -M_2 \xrightarrow{k_4} M_3$

$-M_1 + -M_3 \xrightarrow{k_4} M_4$

$-M_2 + -M_2 \xrightarrow{k_4} M_4$

$-M_2 + -M_3 \xrightarrow{k_4} M_5$

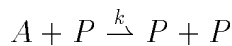
$-M_3 + -M_3 \xrightarrow{k_4} M_6$

Hierdurch wird ein Polymerisationsprozess beschrieben, der maximal Polymerradikale der Länge 3 (und somit Ketten mit maximal 6 Monomeren) hervorbringen kann. In Wirklichkeit können natürlich auch längere Ketten gebildet werden (Basis-Inputdatei liegt wieder vor: input08x.dat).

Parameterwahl: $k_1 = 0.01$, $k_2 = 10$, $k_3 = 1$, $k_4 = 10$, $[I](0) = 1$, alle sonstigen Stoffe mit Ausnahme von $[M](0)$ liegen zu Beginn nicht vor

- Beschreiben Sie für den Fall $[M](0) = 2$ das zeitliche Verhalten der Reaktion. Was passiert zur Zeit $t \approx 70$? (**Ausdruck aller Kurven in halb-logarithmischer Darstellung mit linearer Zeitachse**)
- Wie ändert sich das Endresultat, wenn man die Anfangskonzentration der Monomere, d.h. $[M](0)$ verzehnfacht? Womit kann man somit die gewünschte Polymerlänge steuern? Beschreiben Sie den qualitativen Unterschied zur vorherigen Reaktion.

9. Autokatalytische Reaktion



Autokatalytische Reaktionen zeichnen Sie dadurch aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Konzentration der Produkte abhängt.

Theoretische Erwartung:

$$p(t) \equiv \frac{[P](t) - [P](0)}{[P](0)} = \frac{\exp(at) - 1}{1 + b \exp(at)}$$

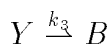
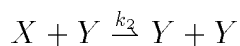
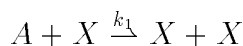
mit

$$a = k([A](0) + [P](0)) \text{ und } b = [P](0)/[A](0).$$

Parameterwahl: $k = 10$, $[A](0) = 1$, $[P](0) = 10^{-6}$

- Beschreiben Sie qualitativ das Verhalten von $[P](t)$ (**Ausdruck**).
- Zeigen Sie mittels der theoretischen Lösungsformel, dass für $t = -(1/a) \ln b$ die Reaktionsrate maximal ist (Hinweis: setzen Sie die zweite Ableitung von $p(t)$ nach der Zeit gleich null). Wie vergleicht sich dieses Ergebnis mit der Simulation?

10. Oszillierende Reaktion: Lotka-Volterra Mechanismus

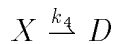
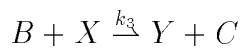
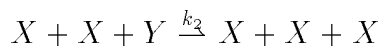
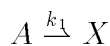


Die Autokatalyse führt hier dazu, dass die Konzentrationen der Zwischenstoffe X und Y sich periodisch mit der Zeit verändern können.

Parameterwahl: $k_1 = k_2 = k_3 = 1$, $[A] = 1$ (A bleibt konstant während der Reaktion), $[B](0) = 0$ (Wählen Sie den stöchiometrischen Faktor von B im Eingabefile wieder zu Null), $[X](0) = 1$, $[Y](0) = 0.5$

- Drucken Sie die Zeitabhängigkeit von $[X]$ und $[Y]$ (**Ausdruck**) und erklären Sie qualitativ die Ursache für die Periodizität.
- Wiederholen Sie die Simulation zum einen für $[Y](0) = 2$ und zum anderen für $[A] = 2$ (wieder konstant für alle Zeiten) bei sonst unveränderten Anfangsbedingungen. Drucken Sie für alle drei Experimente die Konzentration $[Y]$ in Abhängigkeit von $[X]$ (**Ausdruck der 3 Kurven in einer Zeichnung**). Was bedeutet die Tatsache, dass sie jeweils einfache geschlossene Objekte bekommen?

11. Oszillierende Reaktion: Brusselator



Auch hier führt die Autokatalyse im zweiten Reaktionsschritt dazu, dass die Konzentrationen der Zwischenstoffe X und Y sich periodisch mit der Zeit verändern können. Wie Sie aber gleich sehen werden, ist hier das Verhalten vielfältiger als zuvor.

Parameterwahl: $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$, A und B bleiben konstant während der Reaktion (Werte folgen, Dollarzeichen!), $[C](0) = [D](0) = 0$ (Wählen Sie die stöchiometrischen Faktoren von C und D im Eingabefile wieder zu Null).

- Wählen Sie $[B] = 2$, $[X] = 1$ und $[Y] = 2$ und führen Sie das Computer-Experiment jeweils für die Werte von $[A] = 0.6, 0.9, 1.1, 1.5$ durch. Für die letzten drei Werte benutzen Sie bitte das Programm **simf** anstelle des Programms **sim** (Grund: höhere Auflösung der Daten). Drucken Sie die $[Y]$ vs. $[X]$ Kurven jeweils aus (**Ausdruck**). Was beobachten Sie (in der Fachliteratur findet sich dafür der Ausdruck *Grenzzzyklus*)?
- Reproduzieren Sie den Grenzwert in der $[X], [Y]$ -Ebene, den Sie zum Beispiel für $[A] = 1.5$ beobachtet haben, durch Analyse der Reaktionsgleichungen. Hinweis: setzen Sie $d[X](t)/dt = d[Y](t)/dt = 0$ und lösen Sie die resultierenden Gleichungen nach $[X]$ und $[Y]$ auf.
- Für $[A] = 0.6$ beginnen Sie nun mit den Anfangskonzentrationen $[X](0) = 0.5$ und $[Y](0) = 0.5$ und vergleichen Sie das Ergebnis mit der entsprechenden Kurve aus der vorherigen Simulation (**gemeinsamer Ausdruck der**

2 Kurven). Wie Sie sehen, hängt der Grenzyklus nicht von den Anfangsbedingungen ab.