

# Protokoll

## Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

---

K. B.  
Matthias Ernst  
Gruppe 11

Datum des Praktikumstags: 4.12.2007  
Protokoll-Datum: 8.12.2007  
Assistent: T. Bentz

Testat:

### AK-Versuch: Modellierung von verbrennungsrelevanten Prozessen

#### Aufgabenstellung

Die Reaktion von Allen mit Wasserstoffradikalen soll modelliert und das Ergebnis diskutiert werden.

#### Theoretischer Hintergrund

Verbrennungsreaktionen laufen unter extremen Bedingungen ab und können daher nur schwierig experimentell untersucht werden. Die Reaktionen werden häufig modelliert, um experimentelle Befunde nachzuvollziehen.

Bei der Untersuchung der Kinetik solcher Reaktionen treten aufgrund der großen Anzahl an beteiligten Elementarreaktionen gekoppelte Differentialgleichungssysteme auf, die in der Regel numerisch gelöst werden müssen.

Für eine Elementarreaktion erster Ordnung ist das Zeitgesetz

$$\frac{dc}{dt} = f(c, t) \quad (1)$$

Wenn man den Zuwachs linear approximiert, also den Differenzenquotient bildet, erhält man

$$\frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c^{k+1} - c^k}{t^{k+1} - t^k} = f(c, t) \quad (2)$$

Mit dem allgemeinen Eulerverfahren lässt sich  $c^{k+1}$  berechnen:

$$\frac{c^{k+1} - c^k}{t^{k+1} - t^k} = (1-a)f(c^k, t^k) + a f(c^{k+1}, t^{k+1}) \quad (3)$$

Beim expliziten Eulerfahren ist  $a=0$ :

$$c^{k+1} = f(c^k, t^k)(t^{k+1} - t^k) + c^k \quad (4)$$

Dabei wird also die Tangente der (unbekannten) Funktion  $f$  an der Stelle  $(c^k, t^k)$  betrachtet und der Verlauf der Kurve mittels dieser Tangente approximiert. Damit diese Näherung sinnvolle Ergebnisse liefert, darf natürlich die Schrittweite  $h = t^{k+1} - t^k$  nicht zu groß sein, sonst treten große Abweichungen vom tatsächlichen Kurvenverlauf auf. Es kann dabei bei entsprechend steilen Kurvenverläufen auch zu physikalisch nicht sinnvollen negativen Konzentrationen sowie starken Oszillationen kommen.

# Protokoll

## Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

---

Wird  $a=1$  gesetzt, erhält man das implizite Eulerverfahren:

$$c^{k+1} = f(c^{k+1}, t^{k+1})(t^{k+1} - t^k) + c^k \quad (5)$$

Dabei ist  $f(c^{k+1}, t^{k+1})$  nicht explizit gegeben, sondern muss häufig über ein Gleichungssystem gelöst werden. Die erhöhte Stabilität des impliziten gegenüber dem expliziten Verfahren ist der Grund, warum dieses trotz schwierigerer Rechnung bevorzugt wird.

Um bei mehrstufigen, also komplizierteren Reaktionsmechanismen die Bedeutung der einzelnen Teilreaktionen herauszufinden, kann einerseits eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt werden. Mit dieser bekommt man eine Gewichtung, die geschwindigkeitsbestimmende Schritte aufzeigt.

Die absolute Sensitivität gibt (hier) an, wie stark sich die Konzentration einer bestimmten Spezies  $i$  bei der mit  $r$  indizierten Reaktion ändert:

$$E_{i,r}(T, P, t) = \frac{\partial c_i(t)}{\partial k_r(T, P)} \quad (6)$$

Wenn man dies durch  $\frac{c_i(t)}{k_r(T, P)}$  teilt, erhält man die relative Sensitivität:

$$E_{i,r}^{rel}(T, P, t) = \frac{\partial \ln c_i(t)}{\partial \ln k_r(T, P)} \quad (7)$$

Erst die relative Sensitivität lässt sich für verschiedene Teilreaktionen verschiedener Ordnung vergleichen, da sie einheitenlos ist (sonst treten verschiedene Potenzen der Konzentration auf). Andererseits kann auch eine Reaktionsflussanalyse durchgeführt werden. Bei dieser wird untersucht, wie groß der Umsatz eines bestimmten Stoffes in einer Teilreaktion ist. Damit lassen sich die Hauptreaktionswege einer Reaktion identifizieren (wobei berücksichtigt werden muss, dass andere Wege bei hoher Sensitivität dennoch wichtig sein können).

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mit der Arrheniusformel beschreiben:

$$k(T) = A T^n e^{-\frac{E_a}{k_B N_A T}} \quad (8)$$

Wichtig ist hierbei der Faktor  $n$ , der eine zum Exponentialterm zusätzliche Temperaturabhängigkeit ermöglicht.

### **Versuchsdurchführung und Zielsetzung**

Ziel des Versuches ist es, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte Reaktion von Allen mit Wasserstoffradikalen zu untersuchen.

Dabei wurden anhand der gegebenen Potentialenergiehyperfläche für diese Reaktion Modellsysteme für die beteiligten Schritte aufgestellt.

Die Isomerisierungen (Tsi1 und Tsi3) wurden nicht berücksichtigt, da sie eine sehr hohe Aktivierungsenergie aufweisen. Auch der Zwischenschritt über TS2b und  $\text{CH}_3\text{CHCH}$  wurde übersprungen und direkt die Reaktion von  $\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}$  zu  $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{H}$  betrachtet. Auch der Zwischenschritt über TS3a und  $\text{CH}_3\text{CCH}_2$  bei der Reaktion von  $\text{CH}_3\text{CCH} + \text{H}$  zu  $\text{HCCH} + \text{CH}_3$  wurde nicht berücksichtigt.

Die für die Modellierung notwendigen Arrheniusparameter wurden zunächst einer Internetdatenbank entnommen (<http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>) [s. Anhang] und die Reaktion mit den experimentellen Werten für Druck, Temperatur und Ausgangskonzentration der jeweiligen Stoffe numerisch modelliert (Anhang Nr.1 und blaue Kurve in den Schaubildern). Die berechneten Kurven für den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffradikalkonzentration wurde mit zwei experimentelle Kurven (bei hoher und niedriger Temperatur) verglichen.

Anschließend wurde die Reaktion mit vom Assistenten vorgegeben verbesserten Arrheniusparametern wiederholt (Nr. 2, grüne Kurve) und zuletzt eine vom Assistenten vorgegebene genauere Modellierung mit mehr Zwischenschritten verwendet (Nr. 3, rote Kurve).

# Protokoll

## Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

---

### **Auswertung**

Bei der hohen Temperatur spiegeln die Modellierungen 1 und 2 offenbar den tatsächlichen Mechanismus schon recht gut wieder, wenn man von der etwas zu geringen Anfangskonzentration von H absieht. Die Modellierung 3 überschätzt die Konzentration im zeitlichen Verlauf minimal, gibt allerdings den steilen Anstieg und sofortigen Abfall besser wieder.

Weitaus schlechter wird der experimentelle Befund bei niedrigerer Temperatur durch die Modellierung 1 wiedergegeben. Der Anstieg erfolgt zu flach, während der anschließende Abfall der H-Konzentration deutlich zu langsam ist. Die Verbesserung der Parameter durch Modellierung 2 verbessert das Verhalten beim Abfallen der Konzentration, während der Bereich des Anstiegs nahezu unverändert bleibt. Eine deutliche Verbesserung bringt Modellierung 3, bei der sowohl der Anstieg als auch der Abfall besser beschrieben werden. Einzig die maximale Konzentration wird leicht unterschätzt, was jedoch nicht stark ins Gewicht fällt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei hohen Temperaturen die Vernachlässigung der Isomerisierungen und der daraus entstehenden Reaktionspfade weniger ins Gewicht fällt als bei niedrig(er)en, was aus chemischer Intuition heraus nicht plausibel zu sein scheint (man würde erwarten, dass bei hohen Temperaturen derartige Isomerisierungen mit hohen Aktivierungsbarrieren aufgrund der größeren thermischen Energie leichter von statten gehen, also eher eine Rolle spielen als bei niedrigen). Klären ließe sich dies möglicherweise durch eine Sensitivitätsanalyse, die aber für die Modellierung 3 nicht durchgeführt wurde.

Insgesamt lässt sich aber durch Berücksichtigung dieser Isomerisierungen und der expliziten Beschreibung aller Teilschritte das Ergebnis nochmal deutlich verbessern.

### **Fehlerbetrachtung und Diskussion**

Ein grundlegender Faktor, der nicht berücksichtigt wurde, sind Reaktionspfade, bei denen das System die Potentialhyperfläche verlässt, also z.B. Rekombinationen verschiedener radikalischer Fragmente. Wenn diese Pfade wichtige Schritte enthalten, fehlen diese völlig und lassen sich auch durch verbesserte Parameterwahl oder genauerer Betrachtung sämtlicher Zwischenschritte nicht modellieren.

Weiterhin ist möglicherweise die berechnete Potentialhyperfläche nicht exakt. Wenn es hierauf bei energetisch dicht beisammenliegenden Übergangszuständen Abweichungen gibt, werden möglicherweise Reaktionspfade angenommen, die in realiter nicht auftreten, dafür andere nicht gefunden. Hierbei spielen die zur Berechnung verwendeten Verfahren und deren inhärente Fehler eine Rolle (bedingt durch die prinzipielle Unlösbarkeit der Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme und alle damit zusammenhängenden Probleme, z.B. die Born-Oppenheimer-Näherung, die ja die Grundlage für die Berechnung von Potentialhyperflächen darstellt).

Deutlich zu sehen ist auch der Einfluss der Arrheniusparameter, die teils experimentell, teils theoretisch bestimmt wurden. Wenn diese Abweichungen aufweisen, verschiebt sich unter Umständen die modellierten Kurven bei sonst gleicher Modellierung (siehe Kurven 1 und 2).

Schließlich treten natürlich auch bei der numerischen Lösung der Differentialgleichungssysteme Fehler auf. Diese lassen sich aber durch entsprechende Rechengenauigkeit (kleine Schrittweiten) und Vergleich mehrerer Methoden für die numerische Integration und dann Auswahl der geeigneten minimieren.

Vorausgesetzt wird dabei, dass die experimentellen Werte von hoher Genauigkeit sind. Wenn ungenau gemessen wurde, kann man möglicherweise nur Teile der Gesamtreaktion erfolgreich

# Protokoll

## Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

modellieren, wobei dann dieses Modell Fehler birgt, ohne dass sie direkt zu Tage treten (dies würde erst bei Anwendung des Modells auf andere Reaktionen sichtbar). Eine „korrekte“, im Sinne tatsächlich die Realität wiedergebende Modellierung könnte nur zufällig, wenn überhaupt, erhalten werden (wobei dabei dann die Frage zu stellen ist, wie genau man die Realität überhaupt wiedergeben kann bzw. wie man sie erkennen kann, wenn man die maximale Messgenauigkeit verwendet).

Hiermit bestätige ich, dass ich das Protokoll eigenständig geschrieben habe.

Karlsruhe, den \_\_\_\_\_ 2007

\_\_\_\_\_  
Matthias Ernst

### Anhang

- Potentialhyperfläche der Reaktion von H mit Allen
- Aufstellung der Elementarreaktionen mit verschiedenen Parametern (Nr 1 bis 3)
- Diagramme mit Messwerten und modellierten Kurven bei hoher und niedriger Temperatur

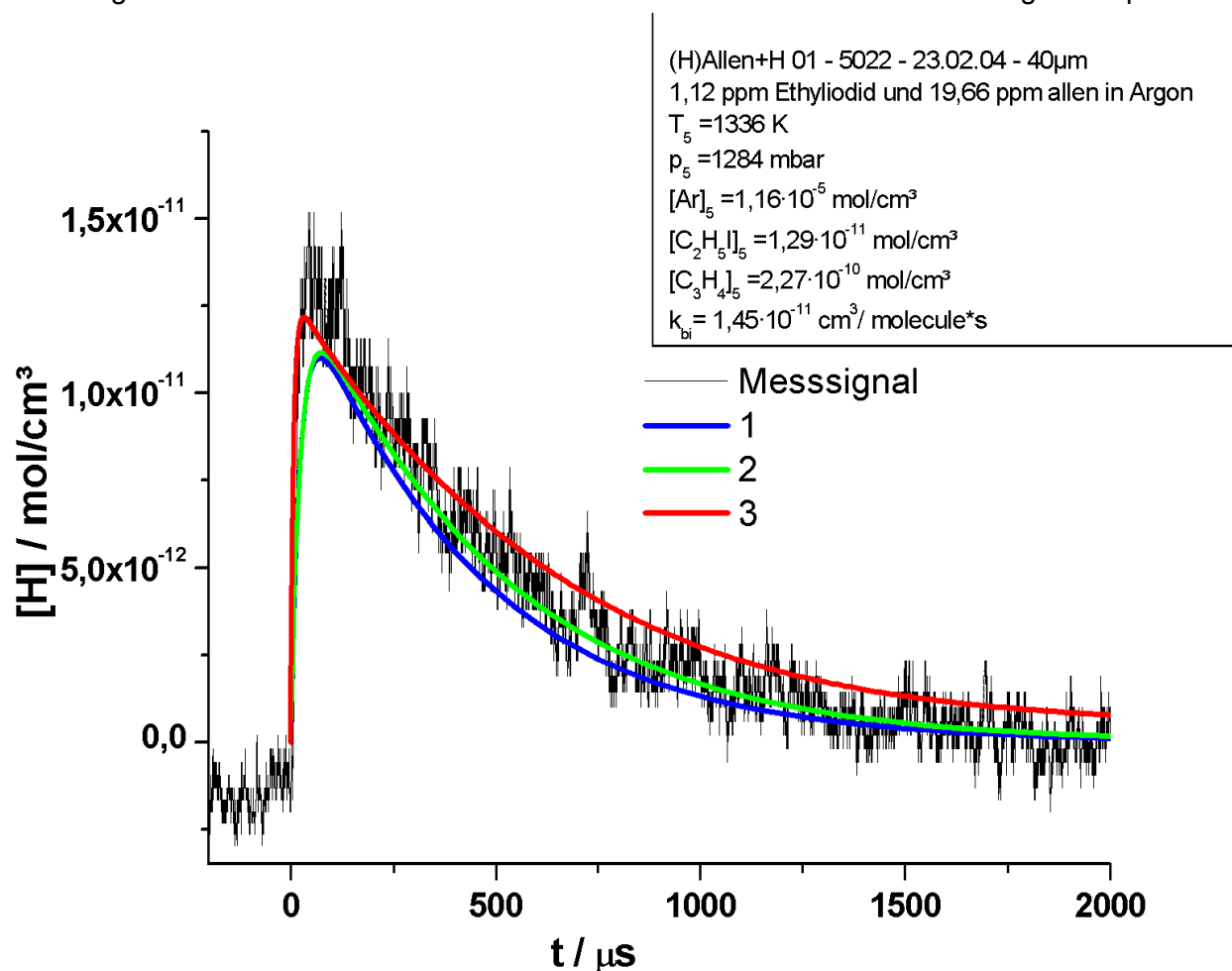


Abbildung 1: Experimenteller und modellierter Konzentrationsverlauf bei hoher Temperatur

# Protokoll

## Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

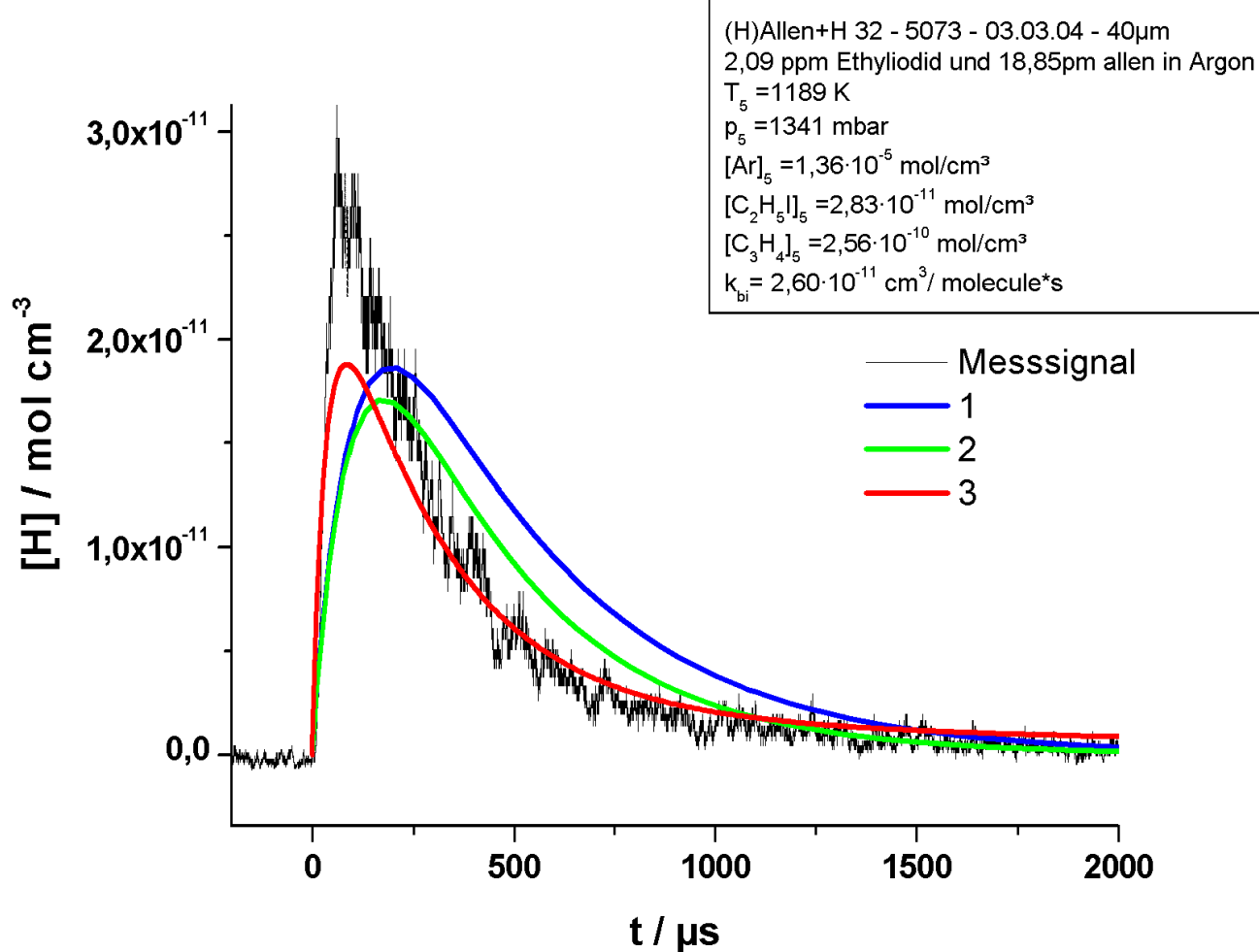


Abbildung 2: Experimenteller und modellierter Konzentrationsverlauf bei niedriger Temperatur