

F 42

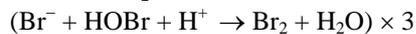
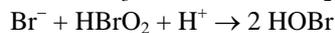
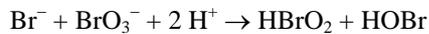
Oszillierende Reaktionen

Grundlagen

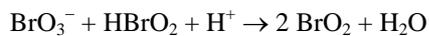
Unter einer oszillierenden, chemischen Reaktion versteht man ein Reaktionssystem, bei dem die Konzentration einiger oder aller auftretenden Spezies oszillatorisches Zeitverhalten zeigen [1-3]. Obwohl es unter den homogenen Reaktionen nicht allzu viele Beispiele dafür gibt, besitzen diese Reaktionen große Bedeutung für die Entwicklung und Anwendung von Methoden der nichtlinearen Dynamik im Grenzbereich zwischen Theoretischer Physik und Physikalischer Chemie [4]. Die durch Cer(IV) katalysierte Oxidation von Malonsäure durch Bromat in schwefelsaurem Medium (Belousov-Zhabotinskii-Reaktion) ist dabei der bekannteste und am besten untersuchte Fall. In Anlehnung an [5] wird im folgenden eine qualitative Erklärung für das oszillatorische Verhalten gegeben. Es ist der prinzipielle Mechanismus dargestellt. Den konkreten chemischen Reaktionsschritten sind die entsprechenden Schritte des verwendeten Modells (M) gegenübergestellt. Dabei gelten folgende Entsprechungen: A = B = BrO_3^- , X = HBrO_2 , Y = Br^- , Z = Ce(IV) und P = Q = HOBr .

Mechanismus

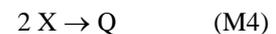
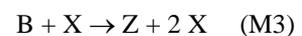
TEILPROZESS A



TEILPROZESS B



Modell



Der Modellmechanismus, auch als Oregonator bezeichnet (Field und Noyes waren während der Entwicklung an der Universität von Oregon tätig), ist prinzipiell in der Lage, oszillatorisches Verhalten zu beschreiben. Er gestattet eine Modellierung mit realistischen kinetischen Parametern.

Das Reaktionssystem zerfällt in zwei Teilprozesse A und B, von denen A bei hoher Br^- -Konzentration abläuft und Br^- verbraucht. Prozess B hingegen dominiert bei niedriger Br^- -Konzentration und erzeugt Bromid. Damit einher geht die Oxidation von Ce(III) bzw. die Reduktion von Ce(IV), wodurch über das Redox-Potential der zeitliche Reaktionsverlauf gut

verfolgt werden kann. Im Versuch ist das System Ce(III)/Ce(IV) durch das System Ferriin/Ferriin ersetzt, welches einen besseren Farbumschlag hervorruft. Y und B konkurrieren um X. Die Konzentration von Y sinkt, und zu einem bestimmten Zeitpunkt entspricht der Verbrauch von X in Reaktion (M2) der Bildung von X in Reaktion (M3). Da [Y] weiter sinkt, wächst [X] über Reaktion (M3) sprunghaft an (Autokatalyse) und produziert dabei schnell Z; [Y] ist jetzt äußerst klein (da [X] groß). Nun wird über Reaktion (M5) Y nachgebildet, so dass die Reaktion (M2) die Bildung von X über Reaktion (M3) wieder einschränkt. Da [Y] nun wieder sinkt, beginnt der Prozess von vorn. Reaktion (M4) ist an der Reaktionskette nicht unmittelbar beteiligt, verhindert jedoch das übermäßige Anwachsen von [X].

Nach Mischung der Reaktanten verstreicht in der Regel eine gewisse Zeit (Induktionsperiode) bis sich passende Konzentrationen eingestellt haben und die Schwingungen einsetzen. Ein adäquates Modell sollte auch das widersprüchliche Verhalten des Oregonator in der Lage.

Simulation mittels numerischer Integration

Das Differentialgleichungssystem, das sich aus dem Oregonator ergibt, kann numerisch integriert werden. Das Prinzip der numerischen Integration soll im folgenden allgemein an einem einfachen Beispiel illustriert werden. Chemisch-kinetische Fragestellungen führen im allg. auf Anfangswertprobleme der Art (hier Reaktion 1. Ordnung):

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad \text{mit} \quad c(t_0) = c_0$$

Im einfachsten Fall führt man die numerische Integration dieser Gleichung aus, indem man den Zuwachs linear approximiert:

$$dc = \frac{dc}{dt} dt$$

und schreibt: $c_{i+1} - c_i = -kc_i h$

Dabei wird der Anstieg $(dc/dt) = -kc_i$ an der Stelle i zugrunde gelegt (sog. *explizites* Verfahren) und der endliche Zeitschritt $dt = t_{i+1} - t_i = h$ betrachtet (veranschaulichen Sie sich das an einer Skizze). Es folgt:

$$c_{i+1} = c_i - kc_i h \quad \text{für } i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

und der c - t -Verlauf kann, ausgehend von c_0 , angenähert berechnet werden. Es ist klar, dass große Schrittweiten h große Abweichungen vom eigentlichen Verlauf zur Folge haben können (numerische Instabilität) und dass u. U. selbst negative Werte für die Konzentration erhalten werden können.

Einfache Abhilfe bringt die Verwendung des Anstiegs an der Stelle $i + 1$ (sog. *implizites* Verfahren). Es folgt:

$$c_{i+1} = c_i - kc_{i+1} h$$

und
$$c_{i+1} = \frac{c_i}{1 + kh} \quad \text{für } i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Dieses Verfahren ist absolut stabil, d. h., es liefert das richtige Resultat $c_{i+1} = 0$ für $h \rightarrow \infty$. Um eine genügend genaue Darstellung der Lösungsfunktion $c = c(t)$ zu erhalten, muss h natürlich möglichst klein gewählt werden, was den Rechenaufwand erhöht. In der Praxis rechnet man oft mit Schrittweiten, die nicht konstant, sondern dem jeweiligen Funktionsverlauf angepasst sind (Schrittweitensteuerung).

Die eben angestellten Überlegungen können auf lineare DGL-Systeme verallgemeinert werden. Für die Zeitabhängigkeit eines Konzentrationsvektors \mathbf{c} (bestehend aus den Konzentrationen der beteiligten Stoffe) folgt dann:

$$\mathbf{c}_{i+1} = (\mathbf{E} + \mathbf{K}h)^{-1} \mathbf{c}_i$$

mit der Einheitsmatrix \mathbf{E} und der Matrix der Geschwindigkeitskonstanten $\mathbf{K} = (k_{mn})$ (Stoff m , Reaktion n). Im Falle nichtlinearer DGL-Systeme (Zeitgesetze höherer Ordnung) müssen die rechten Seiten linearisiert werden (diese Verfahren werden als *semi*-implizit bezeichnet). Ein solches semi-implizites Verfahren kommt bei der Auswertung zur Anwendung. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wenn sich die charakteristischen Zeiten (was ist das?) der einzelnen Reaktionsschritte stark unterscheiden (sog. steifes DGL-System [6]).

Sensitivitätsanalyse

Im Rahmen dieses Praktikumversuches sollen die Geschwindigkeitskonstanten k_{M1} und k_{M5} des Oregonators so angepasst werden, dass die Länge der Induktionsperiode und die Schwingungsdauer annähernd richtig beschrieben werden. Wie stark muss man aber z. B. aus der Literatur annähernd bekannte „Startwerte“ für die Geschwindigkeitskonstanten variieren, um bestmögliche Anpassung zu erreichen? Eine Antwort liefert die sog. Sensitivitätsanalyse [1].

Dabei stellt man die Frage nach der Empfindlichkeit, mit der eine betrachtete Systemgröße y_i (meist die Konzentration einer Spezies aber auch z. B. die Flammgeschwindigkeit bei Verbrennungsprozessen oder Ozonprofile in der Atmosphäre) auf eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante k_j reagiert. Ein mögliches Maß dafür sind die Sensitivitätskoeffizienten 1. Ordnung:

$$S_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial k_j} \quad (\text{absolut}) \quad \text{bzw.} \quad S_{ij}^{rel} = \frac{\partial \ln y_i}{\partial \ln k_j} \quad (\text{relativ})$$

die natürlich selbst Funktionen der Parameter von y_i und k_j sind. Große Sensitivitätskoeffizienten zeigen an, dass y_i empfindlich auf Änderungen/Unsicherheiten in k_j reagiert. Sie machen damit u.a. auch deutlich, ob y_i eine ungeeignete Messgröße zur Bestimmung von k_j ist. In großen Reaktionssystemen (einige hundert Reaktionen und Spezies) ist die Sensitivitätsanalyse äußerst nützlich, um die wichtigen Reaktionsschritte zu identifizieren, um sie z. B. im Labor genauer zu untersuchen.

Im Praktikumsversuch sollen die absoluten „Sensitivitätskoeffizienten“ der Induktionsperiode und der Schwingungsdauer bezüglich k_{M1} und k_{M5} bestimmt werden. Wir bedienen uns dabei der Näherung:

$$S_{ij} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta k_j} \text{ bzw. } S_{ij}^{rel} \approx \frac{\Delta \ln(y_i)}{\Delta \ln(k_j)}$$

In unserem Fall steht y_i für die Induktionsperiode (IP) bzw. die Schwingungsdauer (SD) und j für $M1$ bzw. $M5$. Die Sensitivitätskoeffizienten werden im Versuch bestimmt durch Vergrößerung jeweils einer Geschwindigkeitskonstante um 1/10 ihres Literaturwertes unter Beibehaltung der Werte aller anderen Konstanten.

Versuchsdurchführung

Zur Aufnahme sind noch folgende Einstellungen vorzunehmen:

1. Multimeter mit Range auf V einstellen.
2. RS 232 aktivieren (Datenübertragung vom Messgerät zum PC)

Man startet das Programm DataAcq (s. Anleitung) und versichert sich, dass Δt auf 0,5 s und die Dauer auf 500 s eingestellt sind. Es empfiehlt sich, die Verbindung zwischen Multimeter und Computer vor dem eigentlichen Versuch zu testen.

Anschließend werden in einem Becherglas mit Rührfisch folgende zuvor hergestellte Lösungen vorgelegt:

25 ml 1,5 m Malonsäure
 10 ml 0,3 m KBr
 90 ml 0,2 m KBrO_3
 45 ml 2,5 m H_2SO_4

Nach Zugabe der Schwefelsäure entsteht kurzzeitig Brom, was schnell abreagiert.

Vor jedem Versuch ist die Einstabelektrode sorgfältig mit dest. Wasser abzuspülen. (Bei der Messung ist darauf zu achten, dass der Schieber an der Elektrode nach oben geschoben ist. Nach Beenden der Versuche ist er wieder zu schließen und die Elektrode zurück in die KCl-Lösung zu stellen.) Die Einstabelektrode wird in die Reaktionslösung getaucht und die Spannung mit dem Multimeter aufgenommen. Schließlich wird 1 ml 0,025 m Ferroinlösung schnell zugegeben. Nach jeder Messung sind die Daten im Verzeichnis `\Praktikum\Semester\Gruppennummer` auf der Festplatte zu speichern.

Weitere Versuche: Variation der KBr Konzentration: 6ml, 8ml, 12ml

Die Chemikalien werden in den für den Versuch gekennzeichneten Behälter entsorgt.

*Es steht ein **USB-Anschluss** am Rechner zur Datenübertragung zur Verfügung.*

Programmbeschreibung

Das Programm zur numerischen Integration ist auf allen Rechnern im Rechnerpool (Raum 310) installiert. Es befindet sich im Verzeichnis: C:\Programme\Oszireaktionen. Das Programm integriert, ausgehend von den Startwerten (Konzentrationen, Geschwindigkeitskonstanten), das Differentialgleichungssystem. Da dieses sehr empfindlich von den Startwerten abhängt, kann es bereits bei kleinen Veränderungen zu großen Abweichungen kommen. Dies kann dazu führen, dass das System nicht mehr oszilliert, oder das Programm an die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit kommt.

Nach Starten des Programms müssen folgende Einstellungen vorgenommen werden: Im Feld *Start der Messung* gibt man den Zeitpunkt der Ferroin-Zugabe an, es ist des weiteren das Ende der Integration anzugeben. Mit dem Button *exp. Daten laden*, kann man die Daten aus dem Praktikum einladen (Daten mittels Diskette oder USB-Stick vom Praktikumsrechner übertragen).

Um die Integration durchzuführen, müssen die Anfangskonzentrationen an Bromid und Bromat sowie H^+ eingegeben werden. Durch Betätigen des Buttons *Literaturwerte* können die Literaturwerte aus [5] verwendet werden. Durch Ändern der Geschwindigkeitskonstanten k_{M1} und k_{M5} oder der Ausgangskonzentrationen können die Induktionsperiode und die Schwingungsdauer beeinflusst werden. Die berechneten Werte können mit dem Button *Daten speichern* gesichert werden.

Auswertung

Exportieren Sie die experimentellen Daten in Origin, Excel o.ä. und fertigen Sie ein Spannungs-Zeit-Diagramm an, um sich einen Überblick zu verschaffen.

1. Führen Sie mit Hilfe des Programms *Oszireaktionen* eine Sensitivitätsanalyse durch. Es sind folgende Werte für die Messung mit 10 ml KBr zu bestimmen:

$$\frac{\Delta IP}{\Delta k_{M1}}, \frac{\Delta IP}{\Delta k_{M5}}, \frac{\Delta SD}{\Delta k_{M1}}, \frac{\Delta SD}{\Delta k_{M5}}, \frac{\Delta \ln(IP)}{\Delta \ln(k_{M1})}, \frac{\Delta \ln(IP)}{\Delta \ln(k_{M5})}, \frac{\Delta \ln(SD)}{\Delta \ln(k_{M1})}, \frac{\Delta \ln(SD)}{\Delta \ln(k_{M5})}$$

Stellen Sie die Ergebnisse und die zur Berechnung notwendigen Daten in Form einer Tabelle zusammen.

2. Passen Sie mit Hilfe des Programms *Oszireaktionen* die Konstanten k_{M1} und k_{M5} ausgehend von den verwendeten Konzentrationen und den Literaturwerten an. Hierfür können die Werte von k_{M1} und k_{M5} in einem sinnvollen Bereich verändert werden. Dabei müssen die genauen Formen der beiden Kurven (Experiment und Modell) nicht gleich sein, jedoch sollen jeweils die Längen der Induktionsperiode bzw. die Schwingungsdauer möglichst genau übereinstimmen.
3. Stellen Sie für jede Konzentration die modellierten und die experimentellen Daten in einem einzigen Diagramm dar und geben den Anfang und das Ende des Simulationszeitraumes sowie die ermittelten Konstanten, eingesetzten Konzentrationen und Literaturwerte an.
4. Diskutieren Sie die erhaltenen Ergebnisse und zeigen Sie mögliche Fehlerquellen auf (Fehlerdiskussion)

Literatur

- [1] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1989.
- [2] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, New York 2000.
- [3] H. D. Förstling und H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, VCH Weinheim.
- [4] siehe z. B. *Gerthsen Physik*, Abschnitt Nichtlineare Dynamik und (für besonders Interessierte) H. Haken, *Synergetik, Eine Einführung*, Springer, Berlin 1982.
- [5] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **60**, 1877 (1974).
- [6] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge 1992 (Kapitel 16.6; kostenfreier Zugang über www.nr.com).

Checkliste für den Versuch F 42

Messung (DataAcq, Versuchsdurchführung):

- Kontrollieren der Messzeit
 - COM-Schnittstelle wählen (0)
 - $\Delta t = 0,5 \text{ s}$ (1)
 - *Dauer* = 500 s (2)
- Einstellen des Voltmeters
 - Anzeige auf V
 - ggf. *Range*-Knopf benutzen, um auf V-Empfindlichkeit einzustellen
 - ggf. *RS232* aktivieren, für die Verbindung zum Rechner
- Elektrode
 - Schieber öffnen
- Versuchsdurchführung
 - Zugabe der Chemikalien
 - Warten, bis Brom abreagiert hat
 - Elektrode eintauchen
- Aufnahme der Daten
 - *Start* Knopf drücken (3)
 - warten bis die Aufnahme vorbei ist
 - Speicherdialog befolgen
 - warten, bis die Speicherung vollständig erfolgt ist

(4) → Datei Messung Hilfe

(0) → COM1

F 42

Plot 0

Spannung / V

Zeit / s

Zeit / s

Spannung / V

Δt 0,5 s

Dauer 500 s

(3) → Start

(5)

(1)

(6)

(2)

(7) → STOP

4: Menuleiste, mit der die Messung gestartet und gestoppt sowie Dateien geöffnet und gespeichert werden können.

5: Autoskalierung x und y

6: Toolleiste, z.B. für Zoom-Funktionen

7: Messung vorzeitig beenden

Auswertung (OsziReaktionen):

Das Programm Oszireaktionen kann über den Windows-Start-Button, Programme, Oszireaktionen gestartet werden.

- Einlesen der Messdaten, konfigurieren des Programms
 - Daten auf Diskette/USB-Stick speichern und von dort auf den Rechner laden
 - Startzeitpunkt der Messung *bei Start der Messung* eingeben
 - *exp. Daten laden* – Button drücken und die zu ladenden Daten auswählen
 - die **eingesetzten** Konzentrationen in die entsprechenden Felder $c(\text{Bromid})$, $c(\text{Bromat})$, $c(\text{H}^+)$ eintragen
- Modellierung der Messsignale
 - Werte für die Geschwindigkeitskonstanten ggf. verändern oder *Literaturwerte* benutzen
 - *Berechnen* drücken, danach warten, bis das Lämpchen aufhört zu blinken. (Die zuvor berechnete Kurve wird ebenfalls eingezeichnet)
 - Anpassen der berechneten Kurve an das Messergebnis durch obige Punkte
 - Alle Daten durch Drücken von *Daten speichern* speichern
- allgemeine Hinweise
 - unter dem Graphen befinden sich Toolleisten, mit deren Hilfe man z.B. in den Graphen hineinzoomen kann

