

**Modellierung und Simulation  
reaktionskinetischer Prozesse mit  
Hilfe dynamisch angepasster  
quasi-stationärer Zustände**

Vom Fachbereich Mathematik  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte

**Dissertation**

von  
**Dipl.-Math. Stephan Franz**  
aus Rom

Referent:	Prof. Dr. M. Kiehl
Koreferent:	Prof. Dr. J. Lang
Tag der Einreichung:	10. Dezember 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Februar 2003

Darmstadt 2003  
D 17

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
<b>1 Thermodynamik für chemische Systeme</b>	<b>5</b>
1.1 Gesetze der Thermodynamik . . . . .	5
1.1.1 Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen . . . . .	6
1.1.2 Erstes Gesetz der Thermodynamik . . . . .	6
1.1.3 Zweites Gesetz der Thermodynamik . . . . .	12
1.2 Thermodynamik im Gleichgewicht . . . . .	17
1.2.1 Die Reaktionsgleichungen . . . . .	17
1.2.2 Adiabatisches System unter konstantem Volumen . . . . .	19
1.2.3 Konstante Temperatur und konstantes Volumen . . . . .	22
1.2.4 Adiabatisches System unter konstantem Druck . . . . .	23
1.2.5 Konstanter Druck und konstante Temperatur . . . . .	26
1.3 Berechnung thermodynamischer Größen . . . . .	27
<b>2 Chemische Reaktionskinetik</b>	<b>31</b>
2.1 Die zeitliche Entwicklung der Molzahlen . . . . .	31
2.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit von Elementarreaktionen . . . . .	32
2.1.2 Reaktionsgeschwindigkeit von allgemeinen Reaktionen . . . . .	34
2.2 Die Reaktionsführung der Zustandsgrößen . . . . .	35
2.3 Das Anfangswertproblem . . . . .	37
<b>3 Alternative Modellierungen</b>	<b>39</b>
3.1 Approximation durch quasi-stationäre Zustände . . . . .	40
3.1.1 Erste alternative Modellierung . . . . .	40
3.1.2 Zweite alternative Modellierung . . . . .	43
3.1.3 Alternative algebraische Bedingung . . . . .	45
3.2 Auswahl schneller Reaktionen . . . . .	48

3.2.1	Heuristik für schnelle Reaktionen . . . . .	48
3.2.2	Schnelle Reaktionen mittels Eigenwertanalyse . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Implementierung</b>	<b>61</b>
4.1	Einlesen der Daten . . . . .	61
4.1.1	Reaktionskinetische Daten . . . . .	62
4.1.2	Thermodynamische Daten . . . . .	63
4.1.3	Ausgabedateien des C-Programms . . . . .	64
4.2	Numerische Lösung der verschiedenen Modelle . . . . .	64
4.2.1	Anpassen des Fehlerschätzers . . . . .	65
4.2.2	Test für schnelle Richtungen . . . . .	67
4.2.3	Implementierung der algebraischen Gleichungen . . . . .	69
4.2.4	Projektion der Molzahlen . . . . .	71
4.3	Numerische Ergebnisse . . . . .	73
4.3.1	Dissoziation von $N_2O_5$ . . . . .	74
4.3.2	Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung . . . . .	77
4.3.3	Vereinfachtes $H_2/CO/C/O_2$ -System . . . . .	81
4.3.4	$H_2/CO/C/O_2$ -System . . . . .	83
4.3.5	Beispiel 1.4 . . . . .	90
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
	<b>A Funktionen auf chemischen Zuständen</b>	<b>101</b>
	<b>B Positive Definitheit der Jacobimatrix</b>	<b>105</b>
	<b>C Zeitl. variables Volumen und Temperatur</b>	<b>109</b>
	<b>D Differenzierbarkeit des Potentials</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>