
Anhang

A: Bestimmung der minimalen Frontgeschwindigkeit

Die Jacobi-Matrix (3.54) des transformierten Gleichungssystems (3.49–3.51)¹ im instabilen Fixpunkt \vec{X}_2 lautet

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right|_{\vec{X}_2} = \begin{pmatrix} 0 & b/c & 0 \\ -c & -c & -c \\ 0 & -3b/c & \kappa/c \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

Das charakteristische Polynom der Jacobi-Matrix (6.4) im Punkt \vec{X}_2 (mit $b = b_o$) ist

$$\begin{aligned} p(\lambda, c) &= \frac{b_o \kappa}{c} + (2b_o + \kappa)\lambda + \left(\frac{\kappa}{c} - c\right)\lambda^2 - \lambda^3 \\ &= \alpha\lambda^3 + \beta\lambda^2 + \gamma\lambda + \delta. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Die Diskriminante dieses kubischen Polynoms berechnet sich zu

$$\Delta = 3\alpha\gamma - \beta^2 = -3(2b_o + \kappa) - \left(\frac{\kappa}{c} - c\right)^2 < 0. \quad (6.6)$$

Da α und Δ negativ sind, verläuft für eine vorgegebene Geschwindigkeit c das Polynom $p_c(\lambda)$ von $+\infty$ (für $\lambda \rightarrow -\infty$) zu $-\infty$ (für $\lambda \rightarrow +\infty$) [136]. Dazwischen existiert immer ein lokales Minimum und ein lokales Maximum. Das Minimum befindet sich bei

¹S. 56

$$\lambda_{\min} = -\frac{c}{3} \left\{ 1 - \tilde{\kappa} + \sqrt{(\tilde{\kappa} - 1)^2 + 3(\tilde{\kappa} + 2\tilde{b}_o)} \right\}, \quad (6.7)$$

wobei die neuen Parameter $\tilde{\kappa}$ und \tilde{b}_o eingeführt wurden mit

$$\tilde{\kappa} = \frac{\kappa}{c^2} \quad (6.8)$$

$$\tilde{b}_o = \frac{b_o}{c^2}. \quad (6.9)$$

Die Ableitung des charakteristischen Polynoms (6.5) nach der Geschwindigkeit c

$$\frac{\partial p(\lambda, c)}{\partial c} = -\frac{b_o \kappa}{c^2} - \left(1 + \frac{\kappa}{c^2}\right) \lambda^2 \quad (6.10)$$

ist immer negativ². Daher ist für zwei Geschwindigkeiten c_o und c_1 mit $c_1 > c_o$ für alle λ der Wert des Polynoms $p(\lambda, c_o)$ größer als der Wert des Polynoms $p(\lambda, c_1)$ an der gleichen Stelle λ :

$$\forall \lambda: c_1 > c_o \Rightarrow p(\lambda, c_o) > p(\lambda, c_1) \quad (6.11)$$

Als Beispiel ist in Abbildung 6.1 das Polynom (6.5) für den Wert $\kappa = 0,25$ und verschiedene Werte für die Frontgeschwindigkeit $c \in \{2,0; 1,5; 1,0; 0,7; 0,35; 0,2\}$ als Funktion von λ aufgetragen. Wie oben diskutiert, verlaufen alle Funktionen von $+\infty$ (für $\lambda \rightarrow -\infty$) zu $-\infty$ (für $\lambda \rightarrow +\infty$) und nehmen dabei ein lokales Minimum und ein lokales Maximum an. Man erkennt auch den Zusammenhang (6.11), nach dem das Polynom an der gleichen Stelle für eine größere Geschwindigkeit c einen kleineren Wert annimmt.

Die Schnittpunkte der Funktionen $p(\lambda, c)$ mit der x -Achse sind die Eigenwerte der Jacobi-Matrix (6.4). Aus dem Verlauf von $+\infty$ nach $-\infty$ ergibt sich notwendigerweise mindestens eine positive reelle Wurzel³. Die restlichen zwei Wurzeln sind entweder reell und beide negativ⁴,

²Die Konzentration b_o , die Frontgeschwindigkeit c und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten κ sind positiv.

³ $p(\lambda, c)$ strebt gegen $-\infty$ für $\lambda \rightarrow +\infty$. Der Wert des Polynoms an der Stelle $\lambda = 0$ ist $p(0, c) = b_o \kappa / c$. Da b_o , κ und c positiv sind, muß das Polynom notwendigerweise einen Schnittpunkt mit der positiven x -Achse besitzen.

⁴Da der Wert des Polynoms an der Stelle $\lambda = 0$ positiv ist, muß für positive Wurzeln das Minimum des Polynoms bei λ_{\min} auf der positiven λ -Achse liegen, also $\lambda_{\min} > 0$. Da andererseits b_o und κ positiv sind, gilt $\sqrt{(\kappa - 1)^2 + 3\kappa + 6b_o} > \kappa - 1$. Dies bedeutet aber mit Gleichung (6.7), daß λ_{\min} immer negativ ist. Also können die Wurzeln nicht positiv, sondern müssen beide negativ sein.

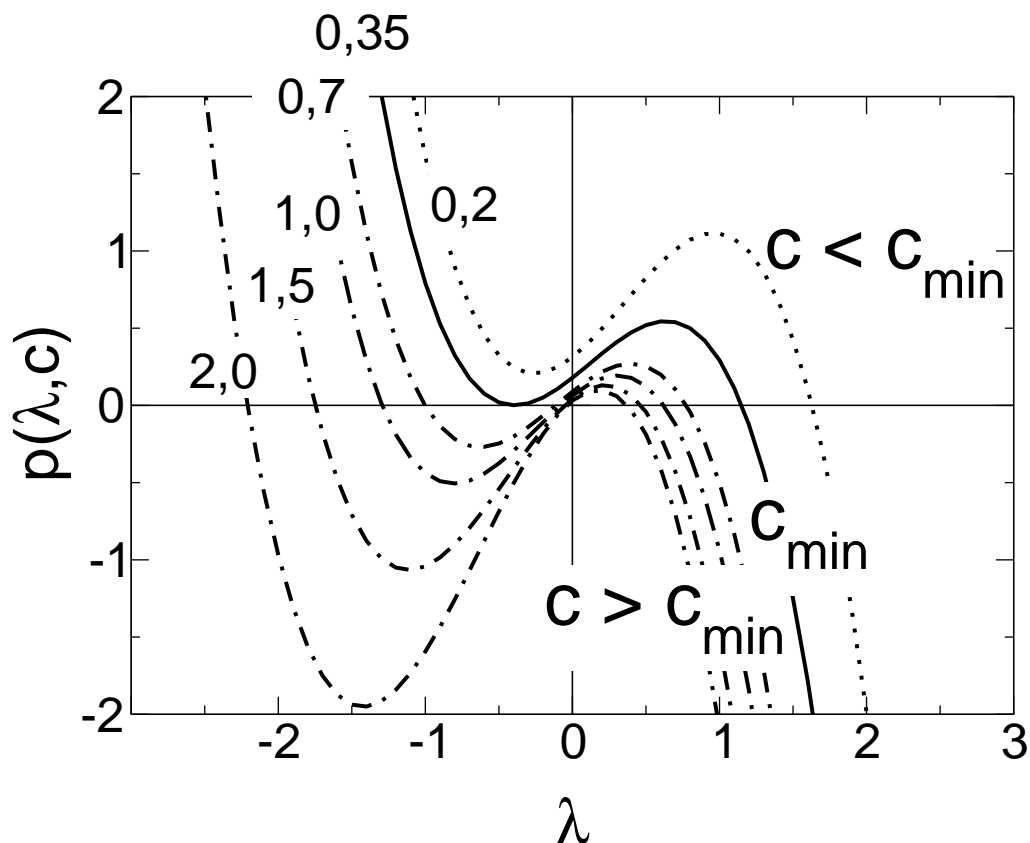


Abb. 6.1: Das charakteristische Polynom (6.5) der Jacobi-Matrix bei \vec{X}_2 für $\kappa = 0,25$ und $c \in \{2,0; 1,5; 1,0; 0,7; 0,35; 0,2\}$. Bei $c = c_{\min}$ (in diesem Fall $c_{\min} = 0,35$) tangiert das Minimum die negative x-Achse (λ -Achse). Für $c > c_{\min}$ existieren insgesamt drei Schnittpunkte mit der x-Achse, entsprechend existieren drei reelle Eigenwerte. Für $c < c_{\min}$ existiert nur ein positiver Eigenwert, die restlichen beiden Eigenwerte müssen komplex sein.

oder sie sind komplex mit negativem Realteil. Wie in Kap. 3.3.3 diskutiert, müssen für eine sinnvolle physikalische Lösung alle Eigenwerte reell sein. Um reelle Eigenwerte zu erhalten, darf das Minimum $p(\lambda_{\min}, c)$ nicht positiv sein. Zusammen mit der Monotonie in Gleichung (6.11) existiert daher eine minimale Frontgeschwindigkeit, die durch die Bedingung

$$p(\lambda_{\min}, c_{\min}) = 0 \quad (6.12)$$

berechnet werden kann. Diese Bedingung entspricht in Abbildung 6.1 dem Fall mit $c = 0,35$, bei dem das Minimum gerade die negative x-Achse tangiert. Für größere Geschwindigkeiten existieren zwei Schnittpunkte mit der negativen x-Achse. Setzt man Gleichung (6.7) in die

Bedingung (6.12) ein, so vereinfacht sich die Bedingung (6.12) zu⁵

$$12\Theta^3 + \left(3 + 21\tilde{\kappa} - \frac{177\tilde{\kappa}^2}{4}\right)\Theta^2 + \left(-6\tilde{\kappa}^4 + \frac{171\tilde{\kappa}^3}{2} - 45\tilde{\kappa}^2 + 6\tilde{\kappa}\right)\Theta - \frac{81\tilde{\kappa}^4}{4} - 6\tilde{\kappa}^2(1 - \tilde{\kappa})^3 = 0 \quad (6.13)$$

mit

$$\Theta = \tilde{\kappa} + 2\tilde{b}_o \quad (6.14)$$

Bezeichnet man mit $\Theta_o(\tilde{\kappa})$ eine Lösung des Polynoms (6.13), kann die minimale Frontgeschwindigkeit c_{\min} durch die Beziehung

$$2\tilde{b}_o = \Theta_o(\tilde{\kappa}) - \tilde{\kappa} \quad (6.15)$$

berechnet werden⁶. Ist die Anfangs-Sauerstoffkonzentration b_0 und κ vorgegeben, vereinfacht sich (6.13) mit

$$\beta = \frac{\theta}{\tilde{\kappa}} = 1 + \frac{2\tilde{b}_o}{\tilde{\kappa}} = 1 + \frac{2b_o}{\kappa} \quad (6.16)$$

zu dem in (3.60) dargestellten Polynom⁷. Dieses Polynom hat dabei nur eine positive, reelle Wurzel. Gäbe es mehrere Nullstellen $\tilde{\kappa}$, dann gäbe es notwendigerweise auch mehrere minimale Frontgeschwindigkeiten c_{\min} . Da es aber nur eine einzige reelle Frontgeschwindigkeit c_{\min} gibt, kann es auch nur eine einzige positive reelle Lösung $\tilde{\kappa}$ von (3.60) geben.

⁵Die Wurzelterme werden eliminiert, indem man sie alle auf eine Seite der Gleichung bringt und dann alles quadriert. Danach lassen sich noch Potenzen von c eliminieren.

⁶Diese Bedingung ist notwendig, d. h. zu jeder Nullstelle Θ_o liefert (6.15) eine minimale Frontgeschwindigkeit. Da es, wie oben gezeigt, nur eine reelle minimale Frontgeschwindigkeit gibt, hat das Polynom (6.13) nur eine reelle Lösung.

⁷Es lassen sich wieder Potenzen von $\tilde{\kappa}$ eliminieren.

B: Kinetik der Reaktion $2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 3\text{OH} + \text{H}$

Die Reaktion ist allgemein



wobei für M entweder $3\text{OH} + \text{H}$ oder $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ einzusetzen ist (Kap. 3.6.1, S. 70). Die Reaktion wird aus zwei Einzelreaktionen bestehend betrachtet, etwa von der Form (3.2–3.3)⁸, wobei (3.2) langsam im Vergleich zu (3.3) ist und daher die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die zugehörige Differentialgleichung für die Sauerstoffkonzentration ist

$$[\dot{\text{O}}] = -k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] . \quad (6.18)$$

Mit der Anfangsbedingung $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2[\text{O}]_0$ ist zu jedem Zeitpunkt die Wasserkonzentration $[\text{H}_2\text{O}]$ gleich dem Doppelten der Sauerstoffkonzentration $[\text{O}]$. Daher vereinfacht sich (6.18) zu

$$[\dot{\text{O}}] = -2k_3[\text{O}]^2 . \quad (6.19)$$

Die Lösung ist

$$[\text{O}](t) = \frac{[\text{O}]_0}{1 + 2k_3[\text{O}]_0 t} . \quad (6.20)$$

C: RD-System für das alternative Reaktionsschema

Das Reaktions-Diffusions-Modell für den alternativen Reaktionsmechanismus (II*,III*b)⁹ wird analog zu dem RD-Modell des Reaktionsmechanismus (II,III)¹⁰ behandelt. Mit

$$[\text{H}] = 1 \quad (6.21)$$

und den Abkürzungen

⁸S. 27

⁹S. 72

¹⁰S. 24

$$b = [\text{O}] \quad (6.22)$$

$$u = [\text{H}_2\text{O}] \quad (6.23)$$

$$w = [\text{OH}] \quad (6.24)$$

$$m = [\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}] \quad (6.25)$$

ergeben sich für die Kinetik die Gleichungen

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -k_3^* u b \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -k_3^* u b + 3k_2^* m - k_{3'}^* u w^2 + D \Delta u \quad (6.27)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 2k_3^* u b - 2k_{3'}^* u w^2 \quad (6.28)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_{3'}^* u w^2 - k_2^* m \quad (6.29)$$

Die Reaktion (III*b) wurde in den Gleichungen (6.22–6.25) als eine Reaktion dritter Ordnung angesetzt. Mikroskopisch entspricht dieser Schritt wahrscheinlich dem Ausbilden einer Bindung zwischen einem OH und einem H₂O-Molekül. Dieser Mechanismus wird aber durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschrieben, und die entsprechenden kinetischen Gleichungen lauten

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -k_3^* u b \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -k_3^* u b + 3k_2^* m - k_{3'}^* u w + D \Delta u \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 2k_3^* u b - 2k_{3'}^* u w \quad (6.32)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_{3'}^* u w - k_2^* m \quad (6.33)$$

Wegen des experimentellen Befundes einer Kinetik zweiter Ordnung für (III*) muß (III*b) wesentlich schneller als (III*a) sein, und die OH-Konzentration läßt sich adiabatisch eliminieren

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0 \quad (6.34)$$

Die Gleichungssysteme (6.26–6.29) und (6.30–6.33) reduzieren sich damit auf drei Variablen.

Diese adiabatische Elimination führt für beide Systeme nach der Transformation auf die dimensionslose Form (Kap. 3.3.1) auf das Gleichungssystem

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -u b \quad (6.35)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -2 u b + 3 \kappa m + \Delta u \quad (6.36)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = u b - \kappa m . \quad (6.37)$$

Mit

$$m = v/3 \quad (6.38)$$

sind die Gleichungen (6.35–6.37) identisch mit den Gleichungen (3.23–3.25)¹¹. Das heißt, für die Kinetik spielt im alternativen Reaktionssystem (II*,III*b) die Mischphase m die gleiche Rolle wie drei OH Moleküle im Reaktionssystem (II,III). Alle Untersuchungen der Kinetik für das Reaktionssystem (II,III) sind daher auch für die Kinetik des Reaktionssystems (II*,III*b) gültig.

¹¹S. 46

