

# Chemische Oszillationen

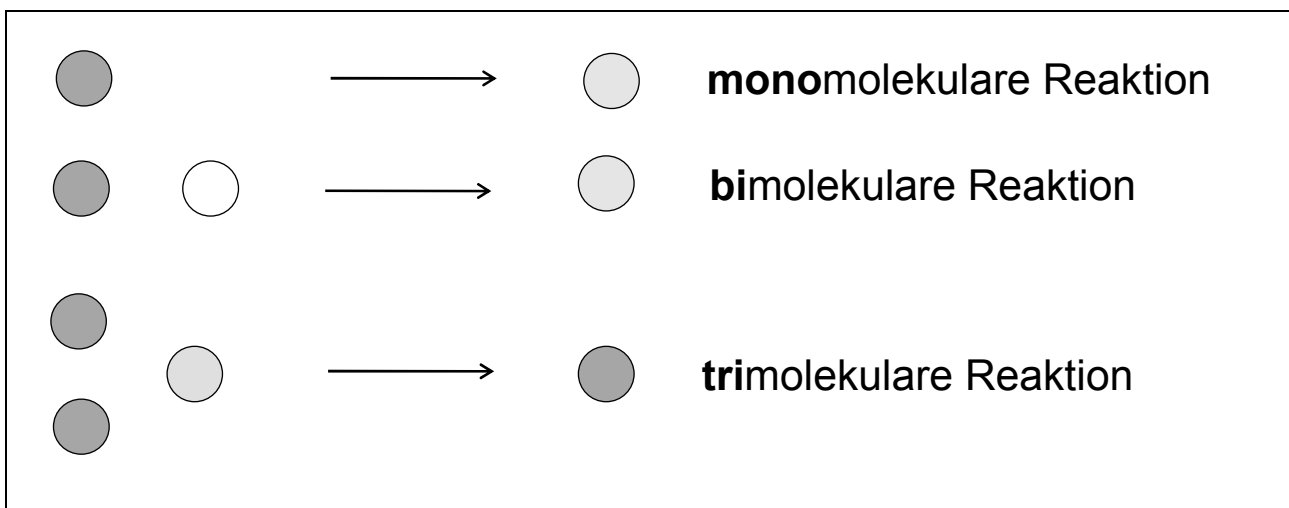
## 1. Chemische (Formal-)Kinetik

Die chemische Kinetik untersucht die **Geschwindigkeit** und den **Mechanismus** chemischer Reaktionen.

In der Regel laufen chemische Reaktionen über eine Vielzahl von Zwischenprodukten ab, die Gesamtreaktion ist also eine Folge von Teilschritten, die als **Elementarreaktionen** bezeichnet werden.

Unterschied zwischen Molekularität einer Reaktion und der Ordnung einer Reaktion:

Die **Molekularität** bezieht sich immer nur auf Elementarreaktionen: Anzahl der Atome/Moleküle, die während eines Reaktionsschrittes kollidieren:



schon trimolekulare Reaktionen sind sehr unwahrscheinlich!

Die **Ordnung** einer Reaktion bezieht sich auf experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten: Summe der Potenzen der Konzentrationen im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$r = -k [A]$                       Reaktion **erster** Ordnung

$r = -k [A][B]$                       Reaktion **zweiter** Ordnung

$r = -k [A]^2[B]$                       Reaktion **dritter** Ordnung

Wenn es sich um **Elementarreaktionen** handelt, so sind Ordnung und Molekularität einer Reaktion zahlenmäßig gleich (in Gasen und verdünnten Lösungen): Die Kollisionswahrscheinlichkeit ist proportional zu den Konzentrationen der beteiligten Spezies. Bei stärkeren Drücken bzw. Konzentrationen müssen die Konzentrationen durch die Fugazitäten bzw. Aktivitäten ersetzt werden.

Bei **zusammengesetzten** Reaktionen läßt sich die Reaktionsordnung im allgemeinen nicht aus der Bruttokinetik ableiten!

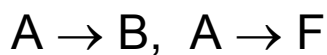
Auch gibt es Reaktionen mit komplizierteren Zeitgesetzen, für die es keine ganzzahlige Reaktionsordnung gibt.

## 2. Parallelreaktionen, Folgereaktionen und das Bodenstein-Prinzip

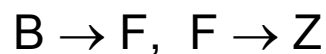
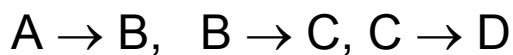
Jede zusammengesetzte Reaktion kann sich aus Folgereaktionen,



Parallelreaktionen

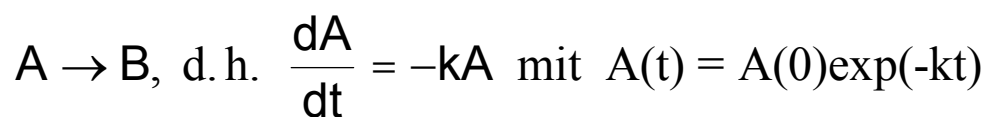


und möglichen Verzweigungen

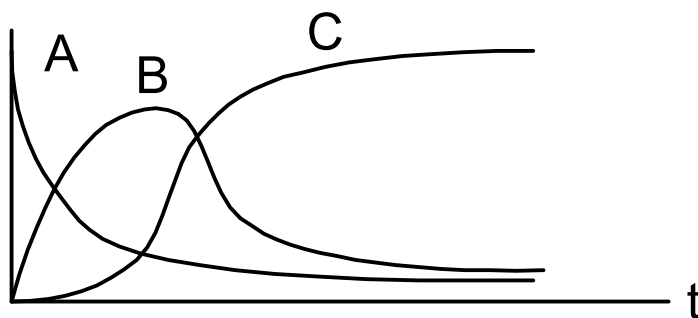


zusammensetzen. Für jedes Zwischenprodukt muß eine kinetische Gleichung aufgestellt werden  $\Rightarrow$  System von DGL

Die Lösung dieses Systems ergibt das gewünschte Zeitgesetz aller beteiligten Konzentrationen, z.B.:



oder bei z.B. bei  $A \rightarrow B \rightarrow C$ :



## Geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte:

Bei Folgereaktionen bestimmt der langsamste Schritt die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion.

Beispiel:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ :

$$1) k_1 \gg k_2: A \approx 0, B \approx A(0) \rightarrow C \approx A(0) (1 - \exp(-k_2 t))$$

$$\text{d.h. } \frac{dC}{dt} \approx k_2 A$$

$$2) k_1 \ll k_2: B \approx k_1 A / k_2 \approx 0, \rightarrow C \approx A(0) (1 - \exp(-k_1 t))$$

$$\text{d.h. } \frac{dC}{dt} \approx k_1 A$$

## Bodenstein-Prinzip (Quasistationaritätsprinzip)

1) kurzlebige Zwischenprodukte:

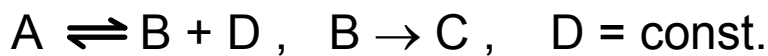
die Konzentrationen kurzlebiger Zwischenprodukte sind immer sehr klein; der Verbrauch erfolgt dann etwa genau so schnell wie ihre Bildung, d.h.:

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B = 0 \Rightarrow B = \frac{k_1}{k_2} A$$

$$\rightarrow \frac{dC}{dt} = k_2 B = k_1 A$$

## 2) vorgelagerte Gleichgewichte:

Folgereaktionen mit reversiblen ersten Schritt:



### Fall a: $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$ :

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_{-1} B D - k_2 B = 0 \Rightarrow B = \frac{k_1}{k_{-1} D + k_2} A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} D + k_2} A$$

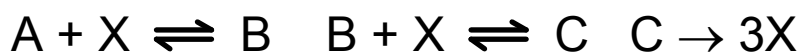
### Fall b: $k_2 \ll k_{-1}$ :

$\Rightarrow$  es existiert ein vorgelagertes Gleichgewicht!

$$B = \frac{k_1}{k_{-1} D} A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} D} A = \frac{K}{D} k_2 A$$

Nach diesem Muster kann auch das Auftreten hoher Reaktionsordnungen erklärt werden, so kann ein Reaktionssystem mit zwei vorgelagerten Gleichgewichten eine Autokatalyse dritter Ordnung erzeugen:



hat die Bruttostöchiometrie:  $A + 2X \rightleftharpoons 3X$  und die Kinetik

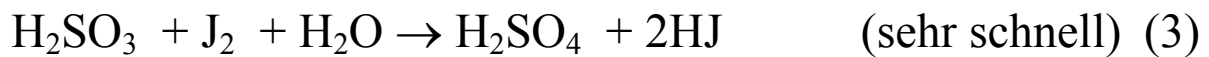
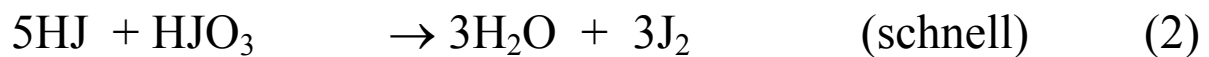
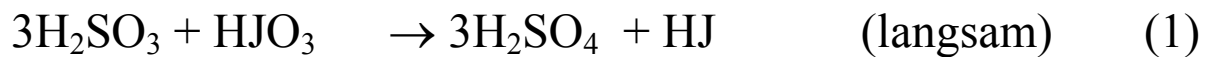
$$\frac{dX}{dt} = k_{\text{eff}} A X^2$$

### 3. Stark nichtlineare Reaktionen: Landolt-Reaktion

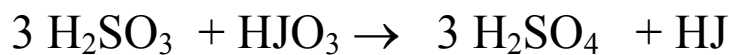
#### Landolt (1886):

$\text{H}_2\text{SO}_3$  + Überschuß von  $\text{HJO}_3$

Teilreaktionen:

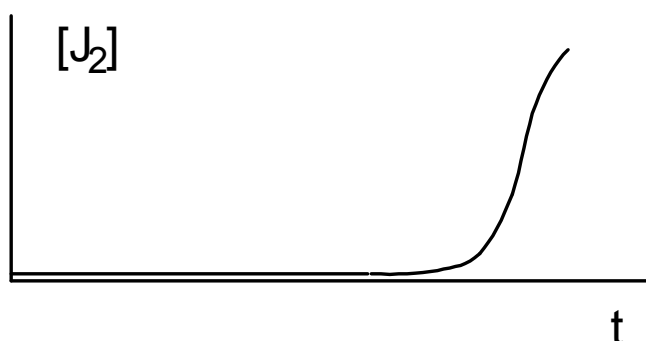


Bilanz:



Verlauf:

Erst wenn alle schweflige Säure verbraucht ist, kann (3) nicht mehr ablaufen und elementares Jod kann in nennenswerter Menge gebildet werden!



## 4. Oszillierende Reaktionen

**Satz von Hanusse (1972):** Wenn die einzelnen Reaktionsschritte in Systemen mit zwei Zwischenprodukten nur Reaktionen bis zur zweiten Ordnung enthalten, so können keine Grenzzyklus-Oszillationen auftreten.

⇒ wenn man ein chemisches **2-Variablen-Modell** sucht, welches Grenzzyklen besitzt, so muß wenigstens eine kubische Nichtlinearität in einer der beiden DGL enthalten sein.

### Kriterien für das Vorliegen von (autokatalytischen) Instabilitäten:

wenn die Matrixelemente des linearisierten Systems im entsprechenden stationären Punkt folgende Eigenschaften erfüllen, so ist der Punkt **asymptotisch stabil**:

für z. B.  $\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix}$  gelte:

stabil, wenn:

1)  $\forall i: L_{ii} \leq 0$

2)  $\exists i: L_{ii} < 0$

3)  $\forall i \neq j: L_{ij}L_{ji} \leq 0$

4)  $\forall i \neq j \neq k: L_{ij}L_{jk}L_{ki} = 0$

5)  $\det L \neq 0$

bzw. bei bei Nichterfüllung:

***direkte Autokatalyse***

in chem. Syst. immer erfüllt

***indirekte Autokatalyse:***

>0: Symbiose, <0: Konkurrenz

> 0 : ***autokatalytische Zyklen***

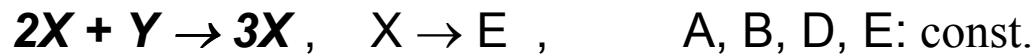
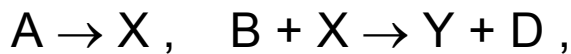
neutrale Stabilität

**→ Klassifikation von Typen der Autokatalyse!**



**„Brüsselator“**

(Turing 1952, Prigogine, Lefever, Nicolis 1967)



kinetische Gleichungen:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A - (k_2 B + k_4) X + k_3 X^2 Y$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 B X - k_3 X^2 Y$$

besitzt eine einzige stationäre Lösung:

(der Einfachheit halber seien alle  $k$ 's gleich eins gesetzt - o.E.d.A.!)

$$A - (B + 1)X + X^2 Y = 0, \quad BX - X^2 Y = 0$$

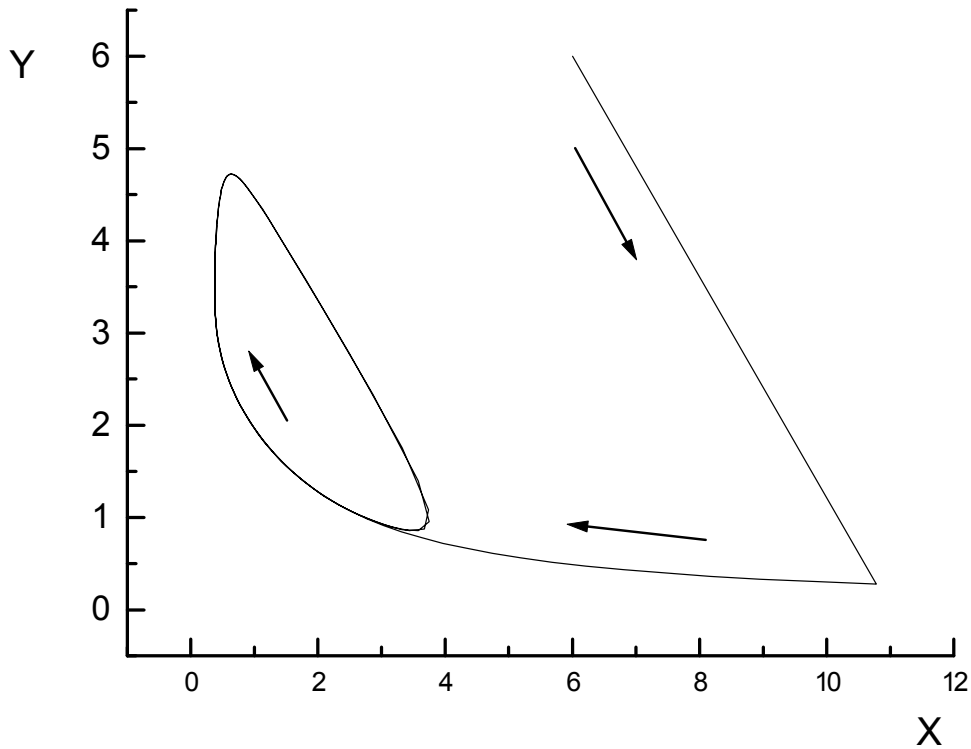
$$\text{stationäre Lösung: } X_s = A, \quad Y_s = B/A$$

linearisiertes System:

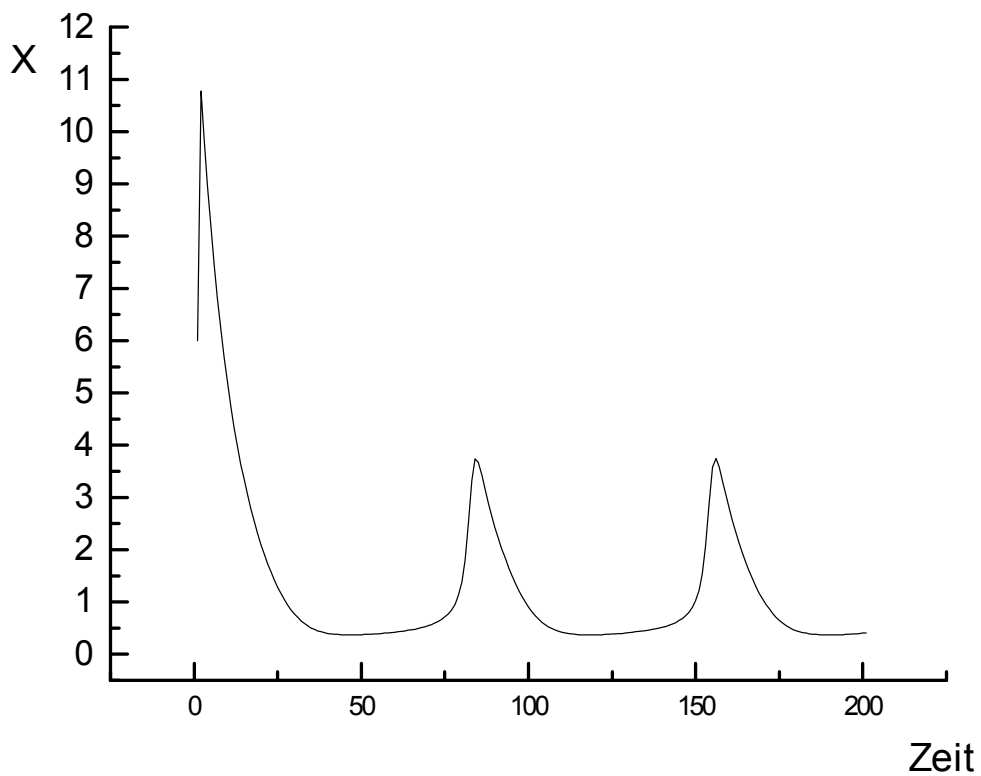
$$\begin{pmatrix} B - 1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix} \Rightarrow \lambda^2 - (B - 1 - A^2)\lambda + A^2 = 0$$

nur direkte Autokatalyse möglich: wenn  $(B - 1 - A^2) > 0$

Da nur ein stationärer Punkt existiert, so muß bei dessen Instabilität ein stabiler Grenzzyklus auftauchen:



bzw. in der zeitlichen Darstellung:



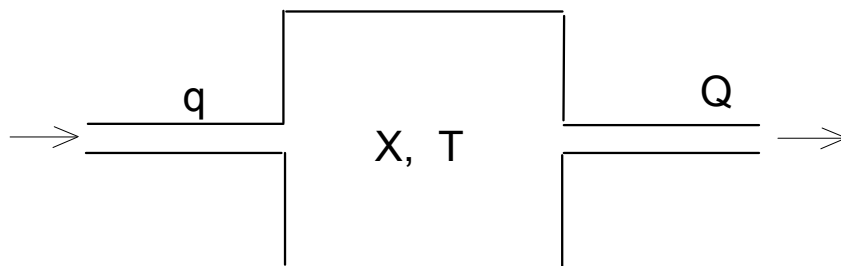
## Temperaturoszillationen

Prinzip:

exotherme Reaktionen mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten

$$k(T) = k_0 \exp(-E / RT) \quad (\text{Arrhenius})$$

als positive Rückkopplung (autokatalytische Wärmeproduktion), der Wärmeabstrahlung als negativer Rückkopplung und der stetigen Nachlieferung der Reaktanden als verzögerndes Element:



bzw. mit den kinetischen Gleichungen:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{q}{V} (X_0 - X) - k(T) \cdot X$$

$$C \frac{dT}{dt} = qC(T_0 - T) + \Delta H \cdot V \cdot k(T) \cdot X$$

Je nach Wahl der Parameter sind Oszillationen möglich