

**Vorlesung Reaktionskinetik
4. Semester**

Oszillierende Reaktionen

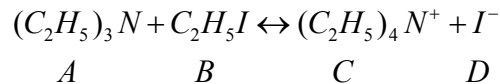
Georg Schmeer

Vorlesung Reaktionskinetik 4. Semester Oszillierende Reaktionen

Eine chemische Reaktion in homogener Phase beginnt in einem Zustand, der weit vom Gleichgewicht entfernt liegt. Da die reagierenden Teilchen homogen über die ganze Lösung verteilt sind, treten kein makroskopischer Materietransport (Diffusion, Konvektion) und kein Energietransport zwischen verschiedenen Bereichen der Lösung auf, so dass das Prinzip des lokalen Gleichgewichtes angewendet werden kann. Dieses Prinzip besagt, dass für ein beliebig kleines Teilvolumen der Lösung die Gesetzmäßigkeiten der thermodynamischen Zustandsfunktionen gültig sind. Die angenommene Reaktion verläuft bis zum stabilen Gleichgewicht, wenn die Gibbs'sche Energie der Gesamtreaktion negativ ist.

$$\Delta_R G < 0$$

Betrachtet man eine einfache chemische Reaktion



mit

$$\Delta_R G = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

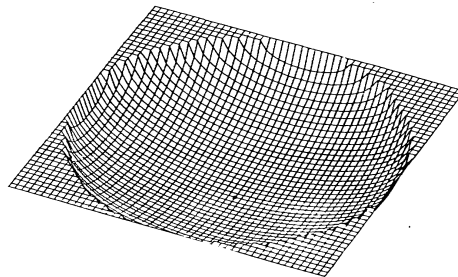
und dem differentiellen Zeitgesetz

$$-\frac{da}{dt} = -\frac{db}{dt} = \frac{dc}{dt} = \frac{dd}{dt} = k_+ a \cdot b - k_- c \cdot d$$

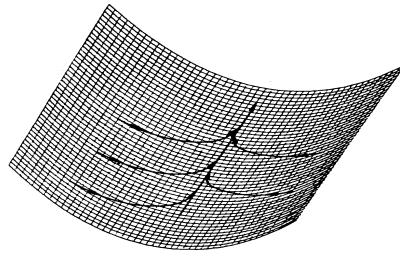
lässt sich zeigen, dass sich das System, vom Zustand a_0 und b_0 ausgehend, monoton bis zum Gleichgewicht ändert

$$\Delta_R G = 0; \quad \frac{d\bar{a}}{dt} = \frac{d\bar{b}}{dt} = \frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{d\bar{d}}{dt} = 0$$

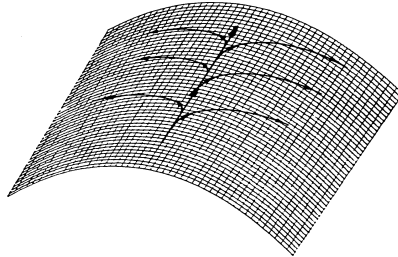
In einer geometrisch einfachen dreidimensionalen Fläche kann man dieses monotone Verhalten in der Bewegung eines Bildpunktes auf dieser Fläche plausibel zu machen.



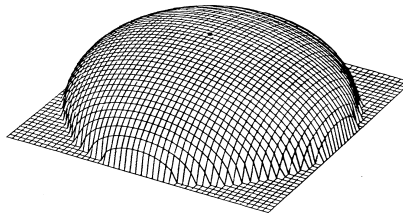
Jeder Zustand, den das System im Verlauf seiner Existenz einnimmt, ist ein Punkt im "Phasenraum". Die Verbindung aller dieser Punkte ist eine Trajektorie. Trajektorien sind deterministisch, was bedeutet, dass sich keine zwei Trajektorien beliebig im Phasenraum schneiden können. Der Punkt, in dem alle Trajektorien enden, entspricht dem Gleichgewichtszustand. Er ist ein stabiler stationärer Punkt im Phasenraum. Da sich das System stets oberhalb des absoluten Nullpunktes aufhält, ist es ständigen, statistisch auftretenden Fluktuationen, das heißt, kleinen, mikroskopischen Zustandsänderungen, bedingt durch die thermische Energie $k \cdot T$, ausgesetzt. Die Auswirkungen dieser Fluktuationen auf die Trajektorien hängen davon ab, ob eine Trajektorie stabil oder instabil ist. Eine Trajektorie heißt dann stabil, wenn eine zweite Trajektorie, beginnend bei einem dicht benachbarten Punkt, der ersten Trajektorie beliebig nahe kommt. Hier bleiben Fluktuationen im mikroskopischen Bereich und schwingen wieder in den Gleichgewichtszustand zurück.



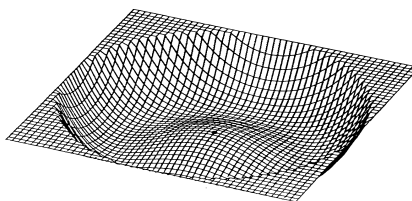
Umgekehrt führt eine mikroskopische Fluktuation auf einer instabilen Trajektorie zu einer makroskopischen Zustandsänderung des Systems.



Ebenso kann es einen instabilen stationären Punkt geben, von dem alle Trajektorien wegstreben.



Zurückkehrend zum Verhalten chemischer Reaktionen kann man beobachten, dass bei komplizierten Reaktionen, die aus dem Wechselspiel verschiedener Teilreaktionen entstehen, sich das Bild des Phasenraumes mit einem einzigen stabilen stationären Punkt ganz dramatisch ändern kann. Wird der stabile stationäre Punkt durch einen speziellen Effekt angehoben und damit instabil, so entwickelt sich ein zusammenhängendes stabiles Gebiet um diesen stationären Punkt, ein sogenannter stabiler Grenzzyklus.



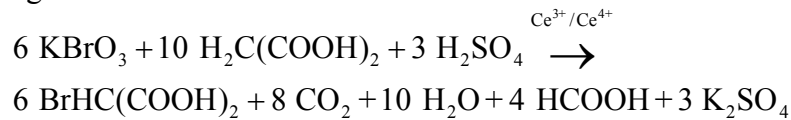
Das System kann sich von der Ausgangssituation bis zu einem Punkt auf dem Grenzzyklus hinbewegen. Wird das System dann durch einen genügend großen äußeren Reiz (Störung) angestoßen, bewegt es sich innerhalb des Grenzzyklus auf die andere Seite und eventuell auch wieder zurück. Das System zeigt Bistabilität, wobei das Umklappen auslösbar ist. Wird die Störung im Innern des Systems immer wieder von neuem aufgebaut, so vollführt das System Oszillationen entlang dem stabilen Grenzzyklus. Eine wesentliche Eigenschaft der Oszillationen und der Bistabilität ist, dass sich die Zustandsänderung gleichzeitig über große makroskopische Bereiche des Systems erstreckt. Es ist ein kooperativer Effekt. Viele Systeme, die zeitliche Oszillationen zeigen, sind auch in der Lage, räumliche Oszillationen und Strukturen auszubilden. Eine Liste mit oszillierenden System aus verschiedenen Wissenschaftsbereichen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Systeme fern vom Gleichgewicht mit zeitlichen und räumlichen Strukturen

(nicht oszillierende Systeme besitzen wenigstens die Eigenschaft der auslösbaren Bistabilität)

- | | |
|-----|---|
| 1.) | Chemische Systeme
Belousov Shabotinsky-Reaktion
Bray-Reaktion
Zersetzung von Dithionit
Thermochemische, anisotherm Reaktionen in der Gasphase:
Oxidation von Kohlenwasserstoffen
Elektrochemische Oszillationen: Elektrodenreaktionen
Oszillationen an Membran-Systemen: Theorell-Oszillator |
| 2.) | Biologische Systeme
Oszillationen an Zellmembranen
Reizauslösung und Reizübertragung
Oszillierende Enzymreaktionen |
| 3.) | Physikalische Systeme
Wirbelstrukturen in turbulenten Strömungen
Strukturen auf Flüssigkeitsoberflächen kurz unterhalb des Siedepunktes (Bénard-Strukturen) |
| 4.) | Geologische und astronomische Systeme
Wolkenformationen
Luft- und Wasserströmungen, Druck- Temperaturstrukturen
galaktische Nebel |
| 5.) | Soziologische und wirtschaftliche Systeme
Epidemien
Populationsoszillationen
Angebot-Nachfrage-Oszillationen |

Zur Demonstration einer chemischer Oszillation soll die Belousov-Shabotinsky-Reaktion in schwefelsaurer Lösung vorgestellt werden:



In ihr wird irreversibel Malonsäure mit Bromat zu Brommalonsäure und Kohlendioxid oxidiert, wobei Cer-Ionen katalytisch wirken. Zum besseren Erkennen der Oxidationsstufe von Cer wird Ferroin als Indikator (Eisen-phenantrolin-komplex) zugesetzt. Es entstehen sowohl räumlich als auch zeitlich veränderliche Strukturen mit verschiedenen Redoxzuständen (rot - blau).

Zum allgemeinen Verständnis der Voraussetzungen der Oszillationen sollen zuerst die Effekte identifiziert werden, die den stationären Punkt instabil machen und das System immer wieder anstoßen. Die Voraussetzung für Reaktionen mit **ungedämpften** Oszillationen ist ein **offenes** System, das Energie- und Materietransport durch die Phasengrenze hindurch erlaubt. Hiermit kann ein solcher Zustand eingestellt werden, dass die Konzentrationen der Ausgangs- und der Endprodukte konstant bleiben:

$$\frac{da}{dt} = 0$$

Als Näherung kann ein pseudo-offenes System gewählt werden, wenn die Anfangskonzentrationen so hoch sind, dass

$$\frac{da}{dt} \approx 0$$

Hiermit lässt sich das Vielkomponentensystem auf ein mathematisch leichter handhabbares System mit 2 intermediären Komponenten X und Y mit den Konzentrationen x und y reduzieren. Die differentiellen Zeitgesetze dieser beiden Komponenten liefern das Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= Q(x, y, t, a, k) \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= P(x, y, t, a, k) \end{aligned}$$

wobei a und k als konstante Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten Parameter der Funktionen P und Q sind. Ungeachtet seiner speziellen Eigenschaften existiert im Phasenraum mindestens ein stationärer Punkt mit den Koordinaten (x_s, y_s) , für den gilt:

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = \frac{\partial y_s}{\partial t} = 0$$

In der nahen Umgebung dieses singulären Punktes lässt sich das Differentialgleichungssystem durch Linearisierung über eine Taylor-Reihe vereinfachen:

Mit $x' = x - x_s$ und $y' = y - y_s$ kann man schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x'}{\partial t} &= Q_x \cdot x' + Q_y \cdot y' \\ \frac{\partial y'}{\partial t} &= P_x \cdot x' + P_y \cdot y' \end{aligned}$$

Dies ist ein System zweier linearer Differentialgleichungen 1. Grades, deren allgemeine Lösungen für x' und y' von der Form sind:

$$x' = \alpha_1 \cdot \exp[\lambda t] \quad \text{und} \quad y' = \alpha_2 \cdot \exp[\lambda t]$$

Das Differentialgleichungssystem wird damit:

$$\lambda x' = Q_x \cdot x' + Q_y \cdot y'$$

$$\lambda y' = P_x \cdot x' + P_y \cdot y'$$

oder umgeformt:

$$(Q_x - \lambda)x' + Q_y \cdot y' = 0$$

$$P_x \cdot x' + (P_y - \lambda) \cdot y' = 0$$

Diese beiden Gleichungen sind nur für die Eigenwerte λ erfüllt, die sich aus der Determinante

$$D = \begin{vmatrix} (Q_x - \lambda) & Q_y \\ P_x & (P_y - \lambda) \end{vmatrix} = 0$$

über die Säkulargleichung

$$\lambda^2 - \lambda(P_y + Q_x) + P_y Q_x - P_x Q_y = 0$$

berechnen lassen:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left((P_y + Q_x) \pm \sqrt{(P_y - Q_x)^2 + 4P_x Q_y} \right)$$

Zwei Lösungen dieser Gleichung sind hierbei von Interesse:

1) $\lambda_{1,2}$: negativ und reell.

Die Lösung führt zum monotonen Ablauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht.

P_y und $Q_x < 0$; P_x und $Q_y < 0$ oder P_x und $Q_y \geq 0$

2) $\lambda_{1,2}$: komplex mit positivem Realteil.

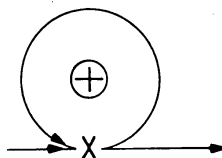
Die Exponentialfunktion einer komplexen Größe ist eine periodische Funktion und ungedämpft, wenn der Realteil positiv ist. Das bedeutet, dass ungedämpfte Oszillationen nur möglich sind, wenn

i) $P_x Q_y < 0 \Rightarrow \text{sign}(P_x) \neq \text{sign}(Q_y)$ und $P_x Q_y \neq 0$

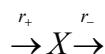
ii) $P_y + Q_x > 0$

Es müssen also entweder P_x oder Q_y negativ und P_y oder Q_x positiv sein. Die Konsequenz ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer der beiden Komponenten positiv von der eigenen Konzentration abhängt, was einem autokatalytischen Effekt entspricht, und negativ von der anderen Komponente, was zu einem Inhibierungseffekt führt. Darüber hinaus müssen es mindestens zwei Komponenten sein, die in ihrem kinetischen Verhalten in dieser Art voneinander abhängen. In realen Systemen können es noch mehr Komponenten sein, was aber den hier dargestellten Formalismus nicht wesentlich verändert. Anzumerken ist noch, dass dieser Formalismus nicht nur auf chemische Systeme beschränkt ist, sondern allgemein gültig ist.

Die Autokatalyse oder positive Rückkopplung soll durch das folgende Symbol



dargestellt werden. In den folgenden Bildern soll gezeigt werden, unter welchen kinetischen Bedingungen Autokatalyse zu Oszillationen führen kann. Für das einfache Modell

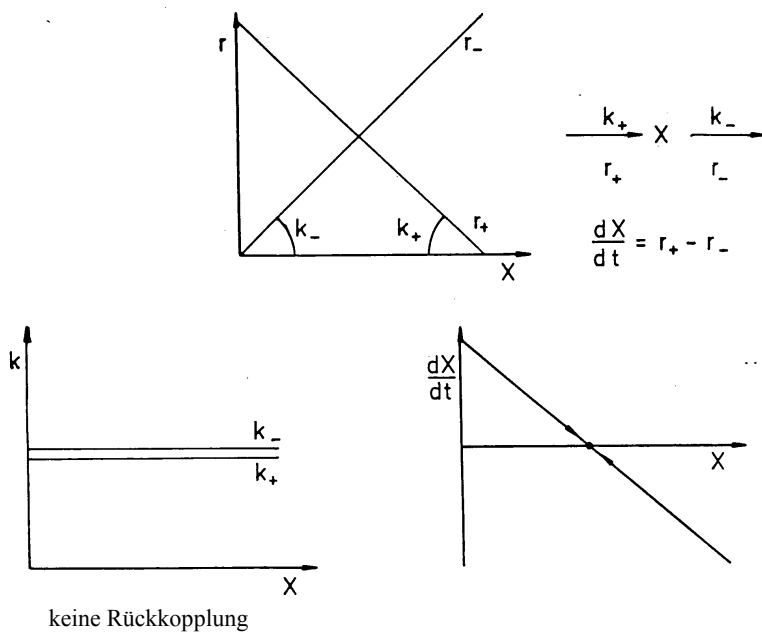


wobei r_+ die Bildungsgeschwindigkeit und r_- die Verbrauchsgeschwindigkeit sind und

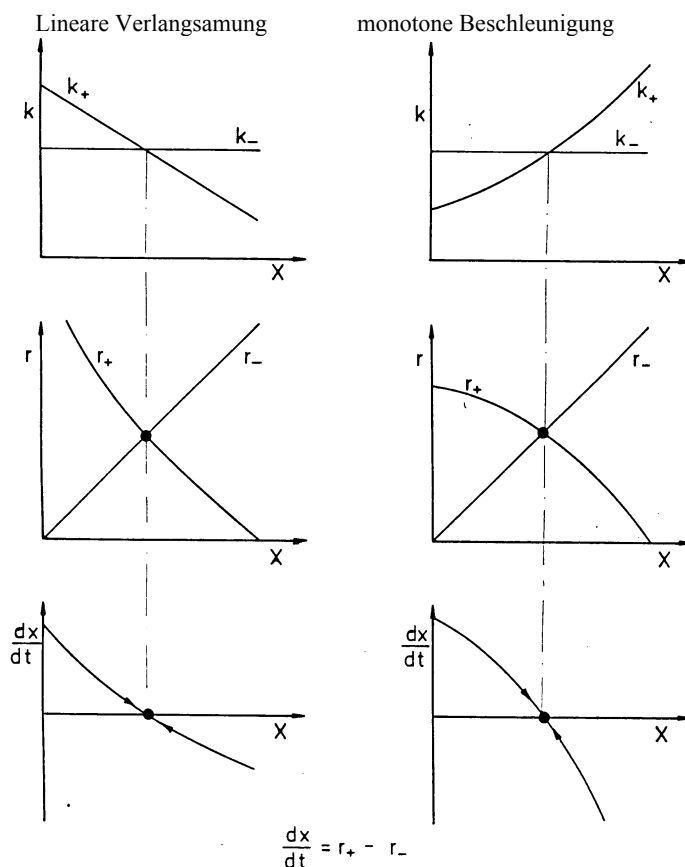
$$\frac{dx}{dt} = r_+ - r_-$$

die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist, stellen k_+ und k_- hier den funktionalen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen dar.

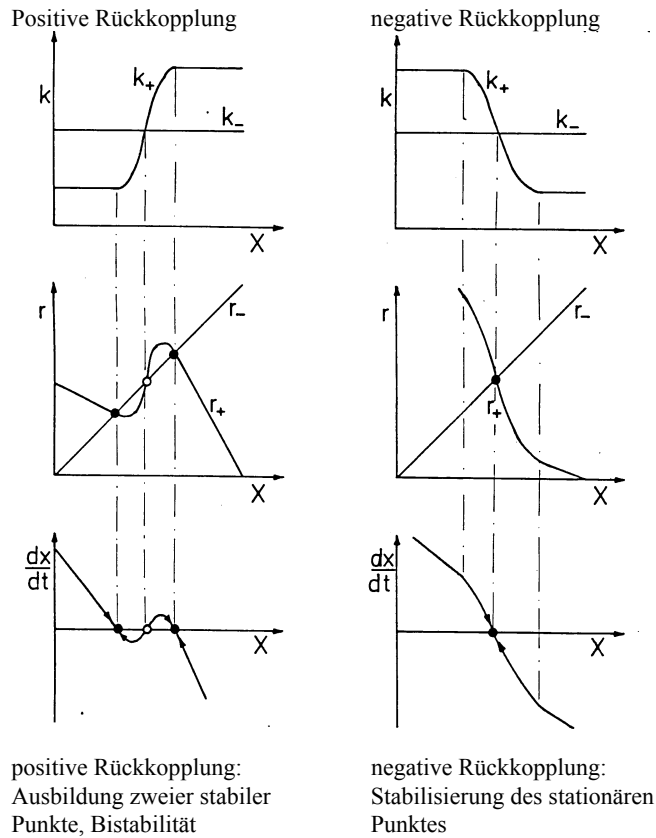
Für konstante Funktionen k ergibt sich ein linearer Zusammenhang und ein einziger stabiler stationärer Punkt.



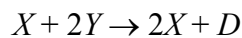
Auch für Funktionen 1. und 2. Grades in k ergeben sich nur einzelne stationäre Punkte.



Erst wenn k mit höherer Potenz von x abhängt, kommt es zu nichtlinearen Zusammenhängen mit Ausbildung eines instabilen Punktes im Falle der positiven Rückkopplung:



Die negative Rückkopplung dagegen führt immer zu einer Stabilisierung des stationären Punktes. Die Ursachen der nichtlinearen Rückkopplung sind in einem nicht-elementaren Reaktionsschritt mindestens 3. Grades

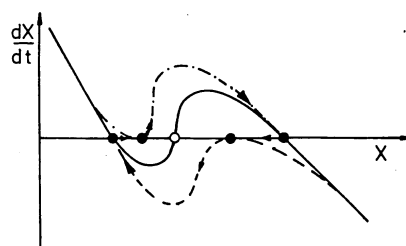
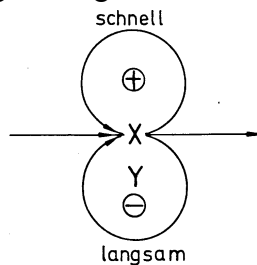


oder in der nichtlinearen Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstante über die Temperatur

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

in nicht-isothermen Reaktion zu erkennen.

Wenn man sich noch einmal das Bild des deformierten Phasenraumes anschaut, so kann man erkennen, dass die positive Rückkopplung dem Effekt entspricht, der den stabilen Punkt anhebt. Die Konsequenz ist aber erst die Eigenschaft, dass das System in zwei verschiedenen Zuständen verharren kann. Erst der zweite Effekt des ständigen Anstoßens ist notwendig für Oszillationen, was durch die rückstellende Wirkung der negativen Rückkopplung verursacht wird



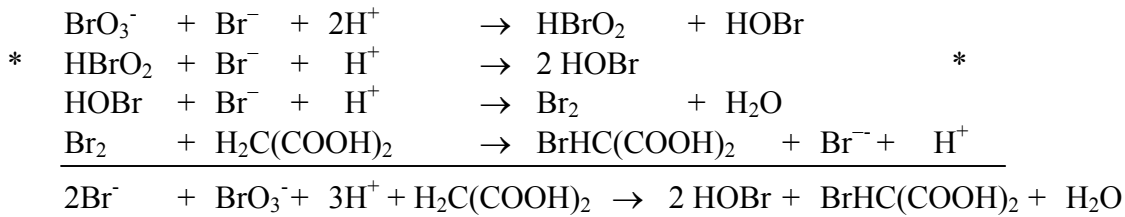
Das geeignete antagonistische Zusammenspiel von positiver und negativer Rückkopplung kann Oszillationen erzeugen. Im dx/dt -Diagramm lassen sich die Oszillationen deutlich erkennen:

Vom linken Gleichgewichtspunkt aus wird im positiven Rückkopplungsschritt, angestoßen durch eine geeignete Konzentrationsfluktuation, die Konzentration an X ständig erhöht, wodurch die Kurve solange nach oben wandert, bis stabiler und instabiler Punkt zusammenfallen; in diesem Augenblick wird dieser Zustand instabil und das System schwenkt geschlossen zum rechten stabilen Punkt hinüber. Hier wird aber die negative Rückkopplung wirksam, wodurch X langsam wieder bis zum kritischen Punkt abnimmt, und dann das System in den früheren stationären Punkt zurückklappt.

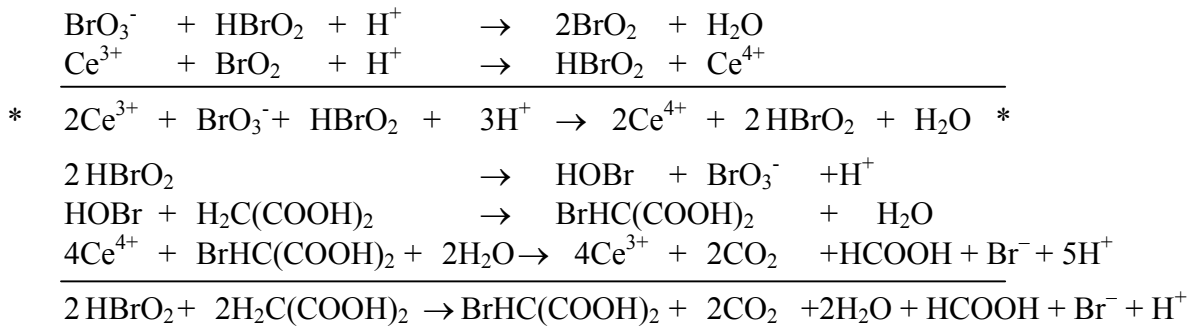
Die Anwendung dieser Vorstellungen auf die Mechanismen der Belousov-Shabotinsky-Reaktion ergibt folgendes Ergebnis, wobei anzumerken ist, dass wegen der Komplexität der Reaktionssysteme noch keine oszillierende Reaktion widerspruchsfrei bis in alle Details aufgeklärt ist.

Belousov-Shabotinski-Reaktion:

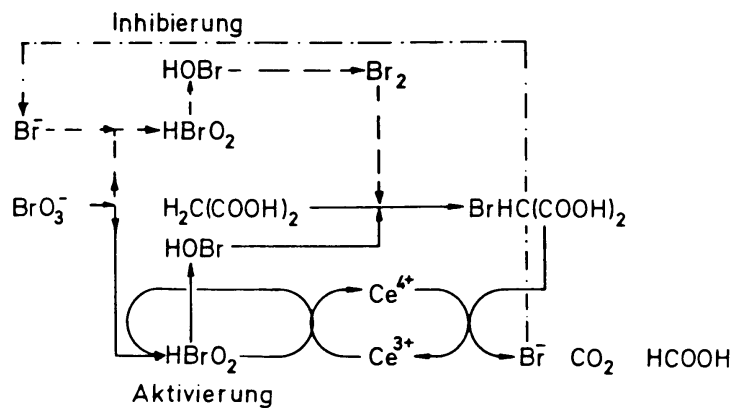
Prozess A:



Prozess B:



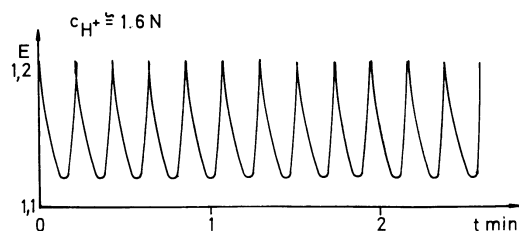
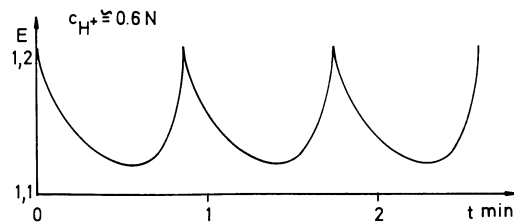
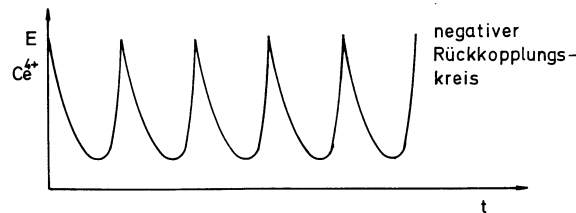
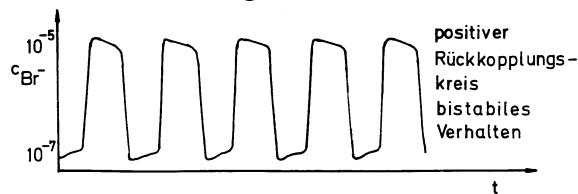
GEKOPPELTES REAKTIONSSYSTEM



Es existieren im Reaktionssystem zwei mögliche, sich gegenseitig ausschließende Reaktionsfolgen (Prozess A und Prozess B):

Im Prozess A wird aus BrO_3^- in 2-Elektronenübergängen in Komproportionierungsreaktionen mit Br^- über HBrO_2 und HOBr Brom, Br_2 gebildet, das Malonsäure in der Enolform zu Brommalonsäure bromiert. Insgesamt wird in diesem Prozess Bromid verbraucht.

Prozess B läuft ohne Br^- -Ionen ab, wobei in 1-Elektronenschritten das Radikal $\cdot BrO_2$ (Bromdioxid) gebildet wird; in einem schnelleren nachfolgenden Schritt oxidiert $\cdot BrO_2$ Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Die Summe beider Reaktionen ist die autokatalytische Bildung von Bromiger Säure $HBrO_2$, die in Disproportionierungsschritten Malonsäure in Brommalonsäure umwandelt. Das in diesem Prozess gebildete Ce^{4+} oxidiert Brommalonsäure zu Wasser und Kohlendioxid unter Bildung von Br^- -Ionen. Diese Ionen können dann wieder den Prozess A aktivieren. Beim Start der Reaktion beobachtet man eine Induktionsperiode, bis sich das oszillierende System eingerichtet hat. Die sofortige Zugabe von Br^- -Ionen bewirkt die Bildung von Brommalonsäure und verhindert eine lange Induktionsperiode. Im gekoppelten Reaktionssystem möge BrO_3^- zuerst über den Weg A unter Br^- -Verbrauch mit Malonsäure zu Brommalonsäure reagieren. Falls die Br^- -Konzentration unter eine gewisse Schwelle gesunken ist, tritt die Reaktion B in Aktion, wodurch die Br^- -Konzentration durch die autokatalytisch gebildete bromige Säure sehr schnell auf eine untere Grenze sinkt. Das nun in vierwertiger Form vorliegende Cer oxidiert die Brommalonsäure und erhöht damit wieder die Br^- -Konzentration, bis Prozess A wieder zum Tragen kommt.



Die potentiometrischen Messungen zeigen deutlich, dass die Konzentrationen an Br^- und Ce^{4+} gegenläufig sind. In Reaktion A werden mehr Protonen verbraucht als in Prozess B gebildet werden, so dass man erwarten kann, dass das kinetische Verhalten von der Protonenkonzentration abhängen wird. Wie im Diagramm gut zu sehen ist, ist die Oszillationsfrequenz nahezu proportional der Säurekonzentration. Man kann dieses Verhalten als das chemische System eines Amplituden-Frequenz-Wandlers interpretieren. Die Information über die Größe der Protonenkonzentration (Amplitude) wird umgewandelt in eine Information über die Taktfolge (Frequenz) der Oszillationen, ein Vorgang, den man auch für die Reizübertragung an Rezeptormembranen in biologischen Systemen annimmt. Die verschiedenen äußeren Reize erfordern dann nur spezifische Rezeptormembranen, während der eigentliche Übertragungsmechanismus innerhalb der Membran immer gleich und unspezifisch erfolgt.