

## Zeitgesetze

### 1.) Ziel des Versuches

Ziel des Versuches ist der Erwerb von Fähigkeiten zum Aufstellen kinetischer Gleichungen bei komplexen Reaktionsmechanismen und das Verstehen typischer Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter, häufig auftretender Reaktionstypen.

Informieren Sie sich vor Beginn des Versuches über:

Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung, differentielles Zeitgesetz, integrale Zeitgesetze für einfache Reaktionen erster und zweiter Ordnung, Halbwertszeiten, Geschwindigkeitskonstanten erster und zweiter Ordnung (insbesondere deren Maßeinheiten), komplexe Reaktionen (Folgereaktionen, Kettenreaktionen, Katalyse), Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

### 2.) Theoretische Grundlagen

In der Thermodynamik werden gewöhnlich differentielle Zustandsänderungen oder nur die Anfangs- und Endzustände integraler Zustandsänderungen betrachtet: In beiden Fällen bleibt die für die Durchführung der Zustandsänderung erforderliche Zeit außer Betracht; viele thermodynamische Gesetzmäßigkeiten setzen überdies voraus, dass die Zustandsänderungen unendlich langsam ("quasistatisch") ablaufen. In der Kinetik wird demgegenüber gerade der reale zeitliche Ablauf von Reaktionen betrachtet, indem die Stoffmengen oder Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer als Zeitfunktionen verfolgt werden.

#### 2.1) Reaktionsgeschwindigkeit und Zeitgesetze

Ein zentraler Begriff der chemischen Kinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ . Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit sind:

a) Die Reaktion hat eine zeitunabhängige Stöchiometrie, d.h.: die Ausgangsteilchenarten und die Reaktionsprodukte müssen während des ganzen Ablaufs der Reaktion jederzeit im stöchiometrischen Verhältnis verbraucht bzw. gebildet werden, oder: die Änderungen aller Stoffmengen müssen sich jederzeit wie die durch die Reaktionsgleichung gegebenen Stöchiometriezahlen zueinander verhalten.

b) Die Reaktion verläuft als ganze homogen oder es befinden sich wenigstens alle Teilchenarten in einer (homogenen Misch-)Phase, der "Reaktionsphase".

Nur wenn diese beiden Voraussetzungen erfüllt sind, kann die Reaktionsgeschwindigkeit definiert werden:

$$r = \frac{d\xi}{V \cdot dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{V \cdot dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

wobei  $V$  das (konstante) Volumen des Systems oder der Reaktionsphase und  $\nu_i$  der vorzeichenbehaftete Stöchiometriefaktor ist.

Da  $\xi$ , die Stoffmenge der Formelumsätze, für dieselbe Reaktion je nach der Schreibweise der Reaktionsgleichung verschiedene Werte haben kann, sind eindeutige Angaben von  $r$  nur in bezug auf eine bestimmte Reaktionsgleichung möglich; diese muss deshalb immer angegeben werden. Wenn die Voraussetzung a) nicht erfüllt ist [Reaktionen mit zeitabhängiger Stöchiometrie, z.B. wenn sich zunächst (schnell) ein Zwischenprodukt bildet, das dann (langsam) wieder zerfällt], ist weder eine Stoffmenge der Formelumsätze noch eine Reaktionsgeschwindigkeit definiert. Der zeitliche Reaktionsverlauf kann dann aber formal charakterisiert werden durch:

$$r' = \pm \frac{dc_B}{dt} \quad (+: \text{Bildungs-, } -: \text{Verbrauchsgeschwindigkeit})$$

Wenn die Voraussetzung b) nicht erfüllt ist (d.h. bei heterogenen Reaktionen im allgemeinen), werden statt der Reaktionsgeschwindigkeit analoge Größen verwendet, z.B.

$$\frac{d\xi}{dt} \quad \text{oder} \quad \frac{N_A \cdot d\xi}{dt} \quad (N_A: \text{Avogadrokonstante}),$$

die aber nicht als "Reaktionsgeschwindigkeit" bezeichnet werden sollten. Bei heterogen katalysierten Reaktionen dividiert man diese Differentialquotienten häufig durch die Masse oder die Oberfläche des Katalysators.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Umsatzvariable  $x = \xi/V$  (Achtung:  $x$  ist hier kein Molenbruch!) zu benutzen:

$$r = \frac{dx}{dt}; \quad c_{i,t} = c_{i,0} + \nu_i \cdot x, \quad x = \frac{1}{\nu_i} (c_{i,t} - c_{i,0})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r$  und  $r'$  hängen allgemein von den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Teilchenarten und von weiteren Parametern ab. Ausdrücke, die diese Abhängigkeiten beschreiben, werden als Zeitgesetze bezeichnet. Hat ein Zeitgesetz die allgemeine Form

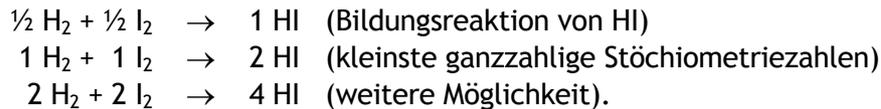
$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (A, B, \dots : \text{Ausgangsteilchenarten})$$

so spricht man von einem einfachen Zeitgesetz. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  hängen immer stark von der Temperatur ab und werden in der Regel auch noch durch andere Umstände beeinflusst (Katalysatoren, Lösungsmittel usw.).

Allgemeine und notwendige Voraussetzung für das Auftreten eines einfachen Zeitgesetzes ist, dass die Reaktion einseitig (d.h. nur in der Richtung von links nach rechts) verläuft, dass die Rückreaktion also nicht merklich wird. Wenn das doch der Fall ist - "zweiseitige Reaktion" - so stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem alle Konzentrationen von Null verschieden sind, während  $r$  gleichzeitig Null wird. Die allgemeine Voraussetzung kann aber dann als erfüllt betrachtet werden, wenn das Gleichgewicht praktisch ganz auf der rechten Seite liegt oder wenn man sich - sofern es weiter links liegt - auf den Anfangsablauf der Reaktion beschränkt, wo die Reaktionsprodukte noch nicht in nennenswertem Umfang vorhanden sind.

Wenn die allgemeine Voraussetzung erfüllt ist, gelten einfache Zeitgesetze zunächst für alle Elementarreaktionen (Reaktionen, die in einem einzigen Schritt entsprechend der Reaktionsgleichung ablaufen). In vielen Fällen gelten einfache Zeitgesetze aber auch für zusammengesetzte Reaktionen ("komplexe Reaktionen"); das beruht darauf, dass dann eine einzelne Elementarreaktion geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist.

Um einfache Zeitgesetze (im Regelfall) richtig formulieren zu können, muss man folgendes beachten. Im allgemeinen (speziell in der Thermodynamik) können Reaktionsgleichungen in mehreren Formen geschrieben werden, wobei sich die Stöchiometriezahlen um konstante Faktoren voneinander unterscheiden, z.B.



In der Kinetik gelten demgegenüber folgende Konventionen:

- Elementarreaktionen sind so zu formulieren, dass ein Formelumsatz genau einen Elementarschritt darstellt.
- Zusammengesetzte Reaktionen sind so zu formulieren, dass ein Formelumsatz die Summe aller ablaufenden Elementarreaktionen darstellt. In der Kinetik kommt deshalb für die HI-Bildung nur die mittlere Schreibweise in Betracht.

Die Konstanten  $\alpha, \beta \dots$  eines einfachen Zeitgesetzes werden als Teilordnungen des Zeitgesetzes (oder der Reaktion) bezüglich der Teilchenarten A, B, ... bezeichnet, ihre Summe  $\alpha + \beta + \dots = n$  ist die Ordnung des Zeitgesetzes (oder der Reaktion). Auf nichteinfache Zeitgesetze ist der Begriff "Ordnung" nicht anwendbar!

Wenn eine Reaktion  $\nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} + \dots \longrightarrow \text{P(produkte)}$

als Elementarreaktion abläuft, sind die Teilordnungen gleich den Beträgen der Stöchiometriezahlen,

$$\alpha = |\nu_A|, \quad \beta = |\nu_B|, \quad \dots \quad (\nu_A < 0, \nu_B < 0, \dots !),$$

und die Ordnung ist gleich der Molekularität. Das Zeitgesetz lautet dann:  $r = k \cdot c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}$

Bei zusammengesetzten Reaktionen mit einfachem Zeitgesetz können die Teilordnungen  $\alpha, \beta, \dots$  verschieden von  $|\nu_A|, |\nu_B|, \dots$  sein.

Wenn an einer Reaktion eine Teilchenart beteiligt ist, deren Konzentration sich während des Reaktionsablaufs (praktisch) nicht verändert (z.B. eine in großem Überschuss vorliegende Ausgangsteilchenart, etwa das Lösungsmittel oder ein als Katalysator fungierender Stoff), kann bei einmaligem Ablauf der Reaktion eine Abhängigkeit von dieser Konzentration nicht beobachtet werden. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist dann das Produkt der wahren Geschwindigkeitskonstanten und einer Potenz der konstanten Konzentration; die beobachtete Ordnung ist kleiner als die wahre Ordnung und wird als Pseudoordnung bezeichnet.

## 2.2) Auswertung kinetischer Messungen

Wird ein einfaches Zeitgesetz vermutet, ist es für die Auswertung isothermer, kinetischer Messungen auch heute noch vorteilhaft, die Zeitgesetze in integrierter Form zu verwenden. Findet man dann noch eine linearisierte Form der Darstellung, reichen häufig schon wenige Messpunkte aus, um ein vermutetes Zeitgesetz zu bestätigen oder zurückzuweisen.

Mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden der Rechentechnik können die optimalen formalkinetischen Parameter (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsparameter) für eine Elementarreaktion oder für eine Folge von Elementarreaktionen erhalten werden, ohne dass man das Differentialgleichungssystem integrieren muss. Die Übereinstimmung (statistische Tests) - zwischen experimenteller und modellierter Kurve spricht dann für oder gegen einen vermuteten Mechanismus.

### 3.) Aufgaben

Geben Sie für alle bearbeiteten Mechanismen das Differentialgleichungssystem für die Konzentrationen der beteiligten Stoffe an und beantworten Sie die in den Unterpunkten gestellten Fragen. Beschreiben Sie die berechneten Zeitverläufe gegebenenfalls in Worten. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe können ausgedrückt werden, häufig sind einfache Handskizzen ausreichend. Bei einzelnen Mechanismen sind die exakten Lösungen mit denen aus Näherungsformeln zu vergleichen.

Die Projekte für die folgenden Beispiele wurden mit dem Programm „Mathcad“ erstellt. Der Aufbau aller Projekte ist einheitlich. Am Anfang finden Sie eine Kurzbeschreibung, zusätzlicher erläuternder Text ist schwarz; Konstanten, Variablen und Lösungsalgorithmen sind blau und Aufgabenstellungen erscheinen mit roter Farbe. In manchen Projekten weist ein dicker roter Pfeil auf Eingangsgrößen hin, die variiert werden müssen (das Minimalprogramm für jedes Projekt). Selbstverständlich können Sie beliebige andere Fälle in Ihre Überlegungen einbeziehen. Bitte beachten Sie zusätzliche Detailfragen zu einigen Projekten auf dem Bildschirm.

Hinweis: Bei einer Reihe von Projekten werden die Differentialgleichungssysteme numerisch gelöst. Die dabei verwendeten Algorithmen (Euler-Verfahren, Runge-Kutta-Verfahren, Verfahren zur Lösung „steifer“ DGL) sind bei diesem Versuch nur Mittel zum Zweck. Vorrangig ist die Bewertung der Ergebnisse.

#### 3.1) Reaktion 1. und 2. Ordnung vom Typ $A \rightarrow \text{Produkte}$ und $2A \rightarrow \text{Produkte}$

- Variieren Sie bei konstanter Geschwindigkeitskonstante die Ausgangskonzentrationen und diskutieren Sie den Einfluss auf die Halbwertszeit.
- Vergleichen Sie qualitativ die bei den unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe für beide Reaktionsordnungen!

#### 3.2) Reaktion 2. Ordnung vom Typ $A + B \rightarrow C$

- Ermitteln Sie bei konstanter Geschwindigkeitskonstante und konstanter Ausgangskonzentration von A, wie sich die Variation der Ausgangskonzentration von B auf die Zeiten für die Bildung von 50, 75, 87.5 und 93.75 % Produkt auswirkt! (*Eintragen der erhaltenen Zeiten in die vorgefertigte Tabelle*)
- Wozu entartet das Zeitgesetz für  $c_{A,0} = c_{B,0}$ ? Vergleichen Sie die Halbwertszeit für den Fall  $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{ mol l}^{-1}$  und  $k = 1 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  mit dem entsprechenden Wert, den Sie unter 3.1 für  $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$  und  $k = 1 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  gefunden haben! Wie erklären Sie den scheinbaren Widerspruch?

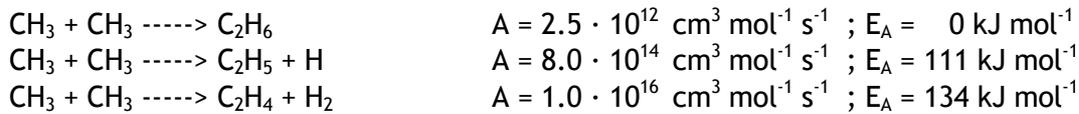
#### 3.3) Umkehrbare Reaktionen



- Stellen Sie unter Benutzung der Umsatzvariablen  $x$  das differentielle Zeitgesetz für die Bildung von AB unter der Annahme auf, dass Hin- und Rückreaktion Elementarreaktionen sind!
- Berechnen Sie für drei vorgegebene Kombinationen von  $k_1$  und  $k_{-1}$  die Konzentrationen für AB,  $A_2$  und  $B_2$  nach unendlich langer Reaktionszeit !

### 3.4) Parallelreaktionen gleicher Reaktionsordnung

Beispiel: Rekombination von CH<sub>3</sub>-Radikalen in der Gasphase.



Da die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten haben, kann die Ausbeute der Endprodukte durch geeignete Reaktionstemperaturen gesteuert werden.

- Notieren Sie für drei Temperaturen die relativen Ausbeuten an C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und setzen Sie diese in Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten für die drei Parallelreaktionen! Was folgern Sie daraus?
- Berechnen Sie die Temperatur, bei der das Verhältnis von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> einen bestimmten Wert erreicht. (Angabe der Temperatur mit zwei Nachkommastellen)!

### 3.5) Folgereaktionen



- Stellen Sie das Differentialgleichungssystem für die zeitliche Änderung der Konzentrationen aller Reaktionspartner auf!
- Mit [A]<sub>0</sub> = 1 mol l<sup>-1</sup>, [B]<sub>0</sub> = 0 mol l<sup>-1</sup> und [C]<sub>0</sub> = 0 mol l<sup>-1</sup> diskutieren Sie qualitativ die Zeitverläufe von A, B und C für die Fälle:

$$1: k_1 = 0.1, k_2 = 10$$

$$2: k_1 = k_2 = 1$$

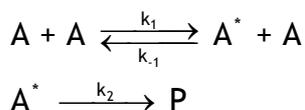
$$3: k_1 = 10, k_2 = 0.1$$

(alle Geschwindigkeitskonstanten in min<sup>-1</sup>)

- Für die Fälle 1 und 3 gibt das Programm zusätzlich zu den Produktkurven, wie sie sich aus der exakten Lösung des DGL-Systems ergeben, die Produktkurven aus, die aus Näherungen stammen. Welche Näherungen werden dabei verwendet?
- Was erkennen Sie in den Ausschnittsvergrößerungen für die Fälle 1 und 3?
- Wie lassen sich die Zeiten, die in den Fällen 1 und 3 für 50, 75 und 87.5 % Produktbildung gebraucht werden, interpretieren (absolut und im Vergleich untereinander)?

Bearbeiten Sie nach freier Wahl wenigstens zwei der folgenden Beispiele!

### 3.6) Lindemann-Mechanismus zur Deutung "monomolekularer" Gasphasenreaktionen



- Stellen Sie für diesen Mechanismus das differentielle Zeitgesetz für die Bildung von P auf (Quasistationaritätsprinzip anwenden)! Welche Relationen müssen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bestehen, damit Sie das Quasistationaritätsprinzip verwenden dürfen?
- Welche beiden Grenzfälle hinsichtlich der Reaktionsordnung kommen durch Wahl des Gasdrucks zustande?
- Variieren Sie für die vom Programm vorgegebenen Geschwindigkeitskonstanten den Gasdruck im Bereich von 1 bis  $10^5$  Pa und vergleichen Sie die Näherungen mit den exakten Lösungen!
- Die verwendeten Werte für  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$  beziehen sich auf die Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen bei 763 K. Die experimentellen, effektiven Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Druck sind in der Tabelle zusammen gestellt.

p/Pa	27.4	81.1	337.4	942.3	4053	13480	134800
$k_{\text{exp}} / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	6	10	16	22	34	40	40

Zeichnen Sie den Graph [ $1/k_{\text{eff}} = f(1/p)$ !] Wie wären daraus  $k_1$  und  $k_2$  zu erhalten?

Die Darstellung  $1/k_{\text{eff}} = f(1/p)$  zeigt deutlich die Grenzen des einfachen Lindemannschen Mechanismus auf. Berechnen Sie deshalb  $k_1$  aus dem letzten Wertepaar der Niedrigdruckregion und nutzen Sie für die Berechnung von  $k_2$  die Werte von  $k_{\text{eff}}$  in der Hochdruckregion!

Für  $k_{-1}$  bei dieser Temperatur ist als Schätzwert  $4.15 \cdot 10^{11} \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zu verwenden, er ergibt sich aus der einfachen Stoßtheorie?

### 3.7) Hydrolyse von Harnstoff mit Urease (Enzymreaktion) - Mikroheterogene Katalyse



Anwendung des Bodenstein-Prinzips für HU ergibt die Michaelis-Menten-Gleichung (MM):

$$\frac{dc_{\text{Produkt}}}{dt} = \frac{k_2 \cdot c_{U,o} \cdot c_H}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + c_H} = \frac{k_2 \cdot c_{U,o} \cdot c_H}{K_M + c_H}$$

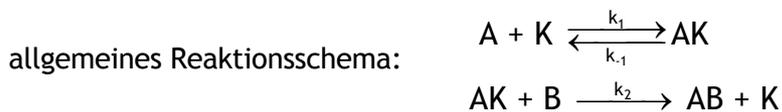
- Mit typischen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten, die beim Praktikumsversuch "Harnstoffhydrolyse" gefunden werden ( $k_1 = 21.2 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0.02332 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.02332 \text{ min}^{-1}$ ) und bei konstanter Urease-Konzentration ( $8.73 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ), zeigt das Programm für die beiden Extremfälle sehr kleiner bzw. sehr großer Harnstoffkonzentration ( $1 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) die Konzentrations-Zeit-Kurven für Substrat, Enzym, Enzym-Substrat-Komplex und Produkt.

Die Produktkurven wurden auf dreierlei Weise berechnet: 1. exakte (numerische) Lösung des DGL-Systems, 2. mit der MM-Gleichung und 3. mit den jeweiligen Näherungen in der MM-

Gleichung.

- Beurteilen Sie die Brauchbarkeit der MM-Gl. und der Näherungen!
- Diskutieren Sie den Zeitverlauf der Enzym-Konzentration und des Enzym-Substrat-Komplexes.
- Bedeuten die Konzentrationsänderungen von ES während der Reaktion, dass das Bodenstein-Prinzip eigentlich gar nicht verwendet werden dürfte?

### 3.8) Homogene Katalyse



(Ein Beispiel ist die Ihnen aus dem Praktikumsversuch bekannte Säurekatalyse während der Rohrzuckerinversion. Dabei stellt sich das vorgelagerte Gleichgewicht sehr schnell ein, geschwindigkeitsbestimmend ist die 2. Reaktion. Die im folgenden verwendeten Kombinationen von Geschwindigkeitskonstanten haben wenig mit diesem Versuch zu tun; sie sollen prinzipielle Möglichkeiten zur Vereinfachung eines Differentialgleichungssystems demonstrieren.)

Fall 1:  $k_1 = 10 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 10 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.1 \text{ s}^{-1}$

Fall 2:  $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ ,  $k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$

- Leiten Sie für die beiden Fälle der Kombinationen von Geschwindigkeitskonstanten das differentielle Zeitgesetz für die Produktbildung ab!
- Das Programm gibt die berechneten Zeiten für 50, 75, 87.5 und 93.75 % Umsatz aus. Was signalisieren diese Zeiten, und geht das konform mit den von Ihnen abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetzen?

### 3.9) Autokatalyse

Bei autokatalytischen Reaktionen wirkt eines der Reaktionsprodukte katalytisch. Bei sehr geringer Anfangskonzentration dieses Produktes kommt die Reaktion nur langsam in Gang, wird aber mit zunehmender Produktkonzentration zunächst immer schneller bis schließlich der Verbrauch eines Eduktes überwiegt oder der weitere Anstieg durch Folgereaktionen mit Verbrauch des Produktes kompensiert (dieses Projekt) oder überkompensiert (Projekt 10) wird. Hier wird ein einfaches Beispiel aus der Plasmachemie behandelt, die Ionisierung eines neutralen Gases durch Elektronenstoß. Da außer dem stoßenden Elektron bei der Ionisierung ein weiteres Elektron frei wird, das (nach Energieaufnahme in einem elektrischen Feld) weitere Moleküle ionisieren kann, steigen die Elektronen- und die Ionenkonzentration lawinenartig an ("Gasentladung").



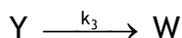
Die Parameter der ersten Reaktion bestimmen die Verzögerungszeit der Gesamtreaktion. Infolge der Existenz der zweiten Reaktion stellt sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand, bezogen auf die Konzentrationen der reagierenden Teilchen ein.

Startwerte:  $c_{0, \text{Molekül}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_1 = 10^{-16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 \cdot c_{\text{Inert}} = 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

- Formulieren Sie die differentiellen Zeitgesetze beider Reaktionen und berechnen Sie die stationäre Konzentration der Elektronen, Ionen und stabilen Moleküle!
- Variieren Sie die anfängliche Elektronenkonzentration von  $10^{-3}$  bis  $10^8$  Elektronen pro  $\text{cm}^3$  und tragen Sie die ausgegebenen Verzögerungszeiten bis zur Bildung stationärer Konzentrationen in die vorgefertigte Tabelle des Arbeitsblatts ein! (Als definierter Wert für die Verzögerungszeit wird die Halbwertszeit der Bildung positiver Ionen verwendet.)
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Verzögerungszeit ab unter der Annahme, dass sie mit ausreichender Genauigkeit durch die erste Reaktion bestimmt wird! Stellen Sie die damit berechneten Werte den vom Computer ausgegebenen Werten gegenüber und interpretieren Sie eventuelle Abweichungen!

### 3.10) Lotka - Volterra - Mechanismus

Dieser Mechanismus ist nicht für chemische Reaktionen, sondern als Modell für die zeitlichen Veränderungen biologischer Populationen entwickelt worden. Deuten Sie die Elementarreaktionen und die ausgegebenen Kurven biologisch! Worin bestehen die teilweise sehr willkürlichen Annahmen, die die Gültigkeit dieses Modells begrenzen?



**Fall 1:** X = Hasen, Y = Füchse, A = Hasenfutter, W = tote Füchse.

- Warum kommt es zu Oszillationen? Wie groß ist die ungefähre Periode der Oszillationen?
- Variieren Sie bei sonst konstanten Parametern das Nahrungsangebot und interpretieren Sie die geänderten Kurvenverläufe.
- Verfahren Sie ähnlich, indem Sie bei konstantem Nahrungsangebot das Verhältnis Beute/Räuber oder bei konstantem Verhältnis die Absolutwerte von Räubern und Beute am Start der Rechnung variieren!
- Unter welchen Bedingungen werden stationäre Populationen erhalten?

**Fall 2:** X = gesunde Menschen, Y = AIDS-Kranke, A = Nahrung, W = Tote

Die Anfangskonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten wurden so gewählt, dass sie in etwa der Situation um 1990 herum entsprechen. Es existieren 6 Milliarden Gesunde und  $10^5$  AIDS-Kranke. Der gesunde Teil der Menschheit verdoppelt sich in 40 Jahren, der kranke Teil in 1 Jahr; die Kranken haben eine mittlere Lebenserwartung von 10 Jahren.

(Die größte Schwäche dieses Modells ist sicher die unzulässige Vernachlässigung extremer lokaler Unterschiede und der Konstanz der Bedingungen. Trotzdem lassen die Rechnungen einige Rückschlüsse zu).

- Berechnen Sie aus obigen Angaben die Geschwindigkeitskonstanten!
- Sie können den Effekt einer Verringerung von  $k_2$  und  $k_3$  als Ergebnis besserer Prophylaxe und besserer medizinischer Versorgung der Kranken mit dann erheblich längeren Reaktionszeiten simulieren!
- Diskutieren Sie die Schwächen dieses Modells?