2.4 Chemische Reaktionskinetik

Beispiel: Entstehung und Zerfall von Ozon in der Stratosphäre

$$O_3 \xrightarrow{c_1} O_2 + O$$
$$O_2 \xrightarrow{c_2} O + O$$
$$O + O_2 \xrightarrow{c_3} O_3$$

$$CFCl_3 \xrightarrow{c_4} CFCl_2 + Cl\bullet$$
$$Cl^\bullet + O_3 \xrightarrow{c_5} ClO\bullet + O_2$$
$$ClO^\bullet + O_3 \xrightarrow{c_6} Cl^\bullet + 2\cdot O_2$$

O_3	Ozon
O_2	Sauerstoff
O	Sauerstoff-Atom
C	Kohlenstoff
Cl	Chlor
F	Fluor
$CFCl_3$	Trichlorfluormethan
ClO	Chlormonoxid

22.5.12

Sei	$y_1(t)$,	$y_2(t)$,	$y_3(t)$,	$y_4(t)$,	$y_5(t)$,	$y_6(t)$,	$y_7(t)$
die Menge an	O,	O_2,	O_3,	Cl,	ClO,	$CFCl_3$,	$CFCl_2$

Dann kann man wie in 2.1 – 2.4 ein System von ODEs für das Reaktionssystem herleiten. Für $c_4 = c_5 = c_6 = 0$ lautet es

$$y_1'(t) = c_1 y_3(t) + c_2 \cdot 2 \cdot y_2(t) - c_3 y_1(t) y_2(t)$$
$$y_2'(t) = c_1 y_3(t) - c_2 y_2(t) - c_3 y_1(t) y_2(t)$$
$$y_3'(t) = -c_1 y_3(t) + c_3 y_1(t) y_2(t)$$

Im Fall $c_4, c_5, c_6 > 0$ kommen noch ODEs für $y_4(t)$, $y_5(t)$ und $y_6(t)$ sowie weitere Terme in den ODEs für $y_1(t)$, $y_2(t)$, $y_3(t)$ hinzu.

Übungsaufgabe: Wie sieht das komplette ODE-System aus?

2.5 Allgemeine Reaktionssysteme

Ein Reaktionssystem besteht aus

- verschiedenen Populationen (Arten, Spezies) $S_1, \dots, S_d$ $(d \in \mathbb{N})$
- verschiedenen Reaktionskanälen $R_1, \dots, R_m$ $(m \in \mathbb{N})$

Jeder Reaktionskanal beschreibt ein Ereignis, das die Größe der Populationen verändert. Wie bei chemischen Reaktionen wird jeder Reaktionskanal durch ein Schema der Form

$$R_j: \; a_{j1} S_1 + a_{j2} S_2 + \dots + a_{jd} S_d \xrightarrow{c_j} b_{j1} S_1 + b_{j2} S_2 + \dots + b_{jd} S_d$$

mit Konstanten $a_{jk} \in \mathbb{N}_0$, $b_{jk} \in \mathbb{N}_0$, $c_j \geq 0$ dargestellt.

Dabei ist $a_{j1}, a_{j2}, \dots, a_{jd}$ die Anzahl der $S_1, S_2, \dots, S_d$, die nötig sind, damit die Reaktion R_j zustande kommen kann, und $b_{j1}, b_{j2}, \dots, b_{jd}$ die Anzahl der $S_1, S_2, \dots, S_d$, die nach der Reaktion vorhanden sind. Der Vektor

$$v_j = \begin{pmatrix} b_{j1} - a_{j1} \\ b_{j2} - a_{j2} \\ \vdots \\ b_{jd} - a_{jd} \end{pmatrix} \in \mathbb{Z}^d$$

heißt stöchiometrischer Vektor und gibt an, wie sich die Anzahl der $S_1, \dots, S_d$ durch den j-ten Reaktionskanal verändert.

Sei $y_k(t)$ die Größe der Population S_k $(k=1,\dots,d)$ und sei

$$y(t) = \begin{pmatrix} y_1(t) \\ \vdots \\ y_d(t) \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^d$$

Weiter definieren wir Funktionen $\alpha_1(y), \dots, \alpha_m(y)$ durch

$$\alpha_j(y) = c_j \cdot \frac{y_1^{a_{j1}}}{a_{j1}!} \cdot \frac{y_2^{a_{j2}}}{a_{j2}!} \cdot \ldots \cdot \frac{y_d^{a_{jd}}}{a_{jd}!}$$

Dann wird das Reaktionssystem durch die folgende ODE beschrieben:

$$y'(t) = v_1 \alpha_1(y(t)) + v_2 \alpha_2(y(t)) + \ldots + v_m \alpha_m(y(t))$$

Bemerkung:

- $y(t) \in \mathbb{R}^d$ und $y'(t) \in \mathbb{R}^d$ sind zeitabhängige Vektoren.
- $v_1, \dots, v_m \in \mathbb{Z}^d$ sind konstante Vektoren.
- $\alpha_1(y), \dots, \alpha_m(y)$ sind Funktionen, die einem Vektor y eine Zahl zuordnen, d.h.

$$\alpha_j : \mathbb{R}^d \longrightarrow \mathbb{R}$$

- $c_1, \dots, c_m \geq 0$ sind Konstanten.

Bei der Modellierung komplexer Vorgänge ist es oft einfacher, zuerst ein entsprechendes Reaktionssystem aufzustellen und dieses dann nach dem obigen Schema in eine ODE zu übersetzen.

Einheitliche Formulierung $\quad v_{j,k}$ = k-ter Eintrag von v_j

Beispiele:

(a) Logistisches Wachstum, vgl. 2.1

Eine Population ($d=1$), zwei Reaktionskanäle ($m=2$)

$R_1: S_1 \xrightarrow{c_1} 2\cdot S_1$ d.h. $a_{11}=1$, $b_{11}=2$

$R_2: 2S_1 \xrightarrow{c_2} S_1$ $a_{21}=2$, $b_{22}=1$

Also: $V_1 = (2-1) = 1$ $\alpha_1(y) = c_1 \cdot \frac{y_1^1}{1!} = c_1 \cdot y_1$

$V_2 = (1-2) = -1$ $\alpha_2(y) = c_2 \cdot \frac{y_1^2}{2!} = \frac{c_2}{2} \cdot y_1^2$

Die stöchiometrischen Vektoren haben hier die Länge $d=1$, sind also Zahlen.
Das Reaktionssystem wird durch folgende ODE beschrieben:

$$y_1'(t) = V_1 \alpha_1(y(t)) + V_2 \alpha_2(y(t)) = 1\cdot c_1 y_1(t) - 1\cdot \frac{c_2}{2} y_1^2(t)$$

Dies entspricht genau der ODE (4) aus 2.1, $(y(t) = y_1(t))$

$$y'(t) = c\,y(t) - d\,y^2(t)$$

wenn man $y_1 \longleftrightarrow y$, $c_1 \longleftrightarrow c$, $\frac{c_2}{2} \longleftrightarrow d$ ersetzt.

(b) Räuber-Beute-Modell, vgl. 2.2

Zwei Populationen ($d=2$), sechs Reaktionskanäle ($m=6$)

$R_1: S_1 \xrightarrow{c_1} 2S_1$ $a_{11}=1$, $a_{12}=0$, $b_{11}=2$, $b_{12}=0$

$R_2: S_2 \xrightarrow{c_2} 2S_2$ $a_{21}=0$, $a_{22}=1$, $b_{21}=0$, $b_{22}=2$

$R_3: 2S_1 \xrightarrow{c_3} S_1$ $a_{31}=2$, $a_{32}=0$, $b_{31}=1$, $b_{32}=0$

$R_4: 2S_2 \xrightarrow{c_4} S_2$ $a_{41}=0$, $a_{42}=2$, $b_{41}=0$, $b_{42}=1$

$R_5: S_1+S_2 \longrightarrow S_1+S_1$ $a_{51}=1$, $a_{52}=1$, $b_{51}=2$, $b_{52}=0$

Also: $V_1 = \binom{1}{0}$ $\alpha_1(y) = c_1 y_1$

$V_2 = \binom{0}{1}$ $\alpha_2(y) = c_2 y_2$

$V_3 = \binom{-1}{0}$ $\alpha_3(y) = c_3 \frac{y_1^2}{2}$

$V_4 = \binom{0}{-1}$ $\alpha_4(y) = c_4 \frac{y_2^2}{2}$

$V_5 = \binom{1}{-1}$ $\alpha_5(y) = c_5 y_1 y_2$