

13.3.8. Oszillierende Reaktionen

Z.B. um 1900 Wilhelm Ostwald: Spannungs- und Korrosionsoszillationen an Chrom in Salzsäure.

→ heterogene Reaktionen: an Elektroden bilden sich Deckschichten periodisch aus der Lösung und lösen sich wieder auf

Die **Beloussow-Zhabotinsky-Reaktion (BZR)** ist das klassische Beispiel für einen homogenen chemischen Oszillator.

Boris Pawlowitsch Beloussow (russisch Борис Павлович Белоусов, 1893 – 1970)



Anatol M. Zhabotinsky (1938 – 2008)

[18] *B. Belousov*, Sb. Ref. Rad. Med. 1958, 145.

[19] *A. M. Zhabotinskii*, Biofizika 9, 306 (1964).

z.B:

<https://www.youtube.com/watch?v=IBa4kgXI4Cg>

<https://www.youtube.com/watch?v=LL3kVtc-4vY>



$t = 0$



$t = 5s$



$t = 10s$



$t = 15s$



$t = 20s$



$t = 25s$



$t = 30s$



$t = 35s$



$t = 40s$



$t = 45s$

Es bedarf eines Rückkopplungsmechanismus mit dem ein Produkt entweder die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht oder erniedrigt. Die Oszillation kann fernab vom Gleichgewicht sehr lang aufrecht erhalten werden (ggf. kontinuierliches Zu- oder Abführen von Produkten).

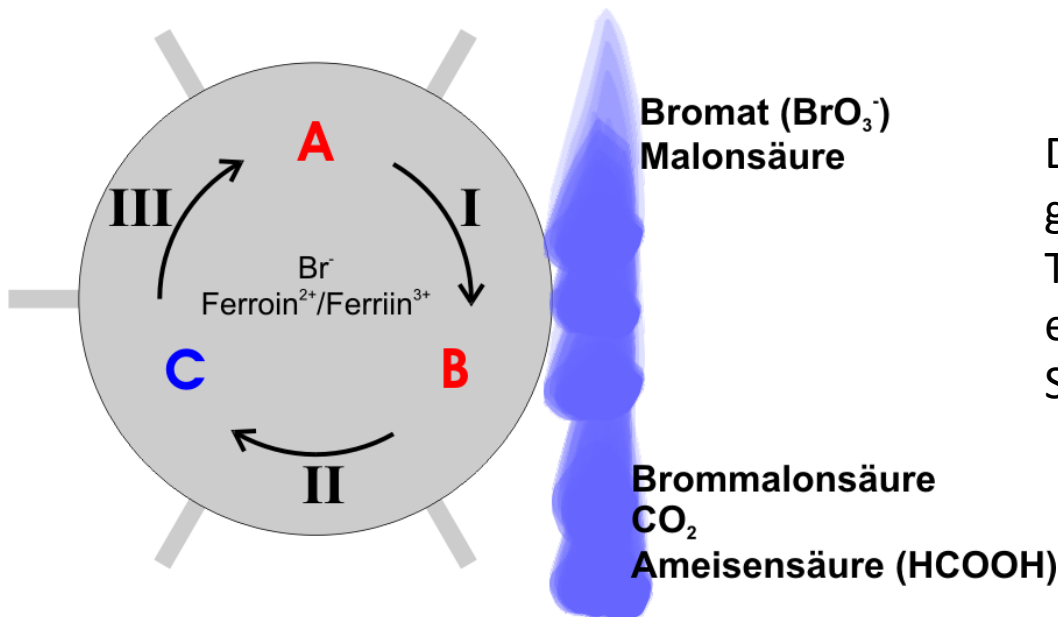
Voraussetzungen für das Auftreten:

- 1) Das System ist weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ($\Delta G \ll 0$).
- 2) Das System besitzt mindestens einen Reaktionsschritt, der eine positive/negative Rückkopplung beinhaltet (\rightarrow nichtlinearer Zusammenhang).
- 3) Das System hat mindestens zwei stationäre Zustände.
- 4) Das System muss für den Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung offen sein.

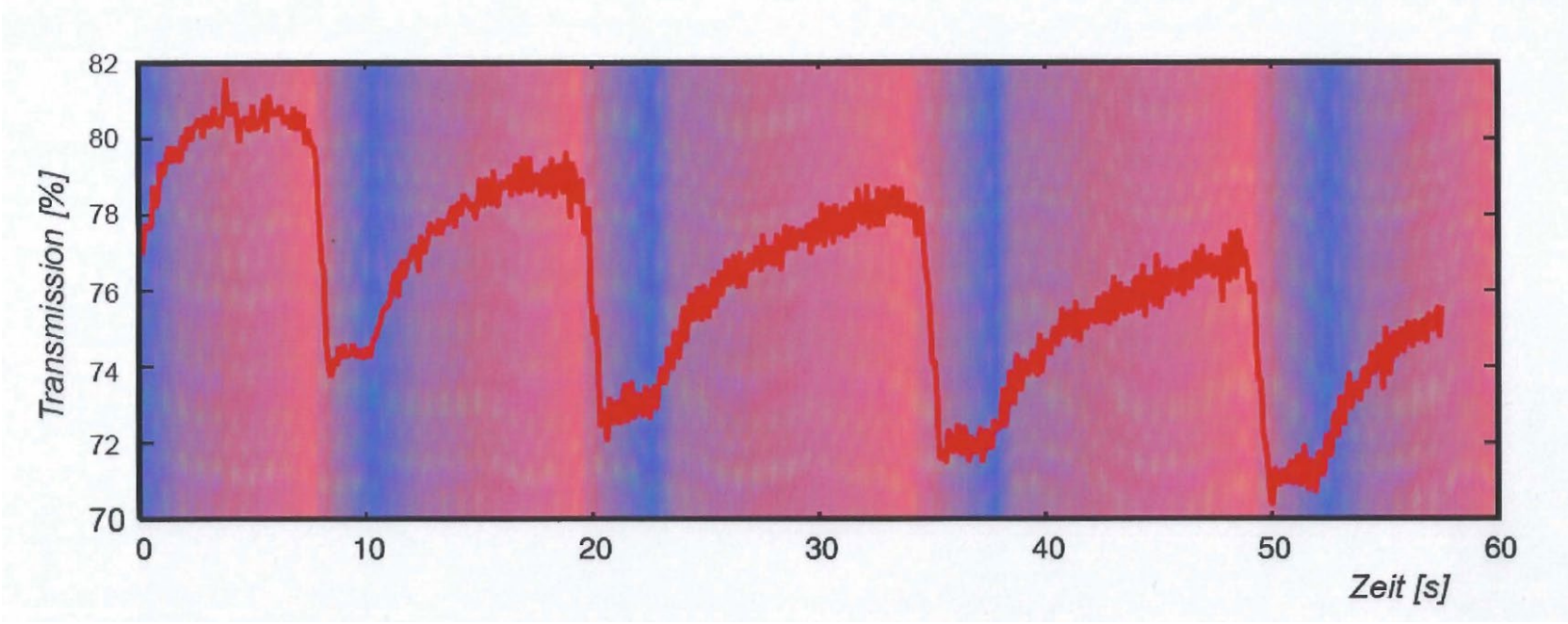
Erinnern Sie sich an Kap. 13.5.1., da ging es u.a. um Autokatalyse....?!

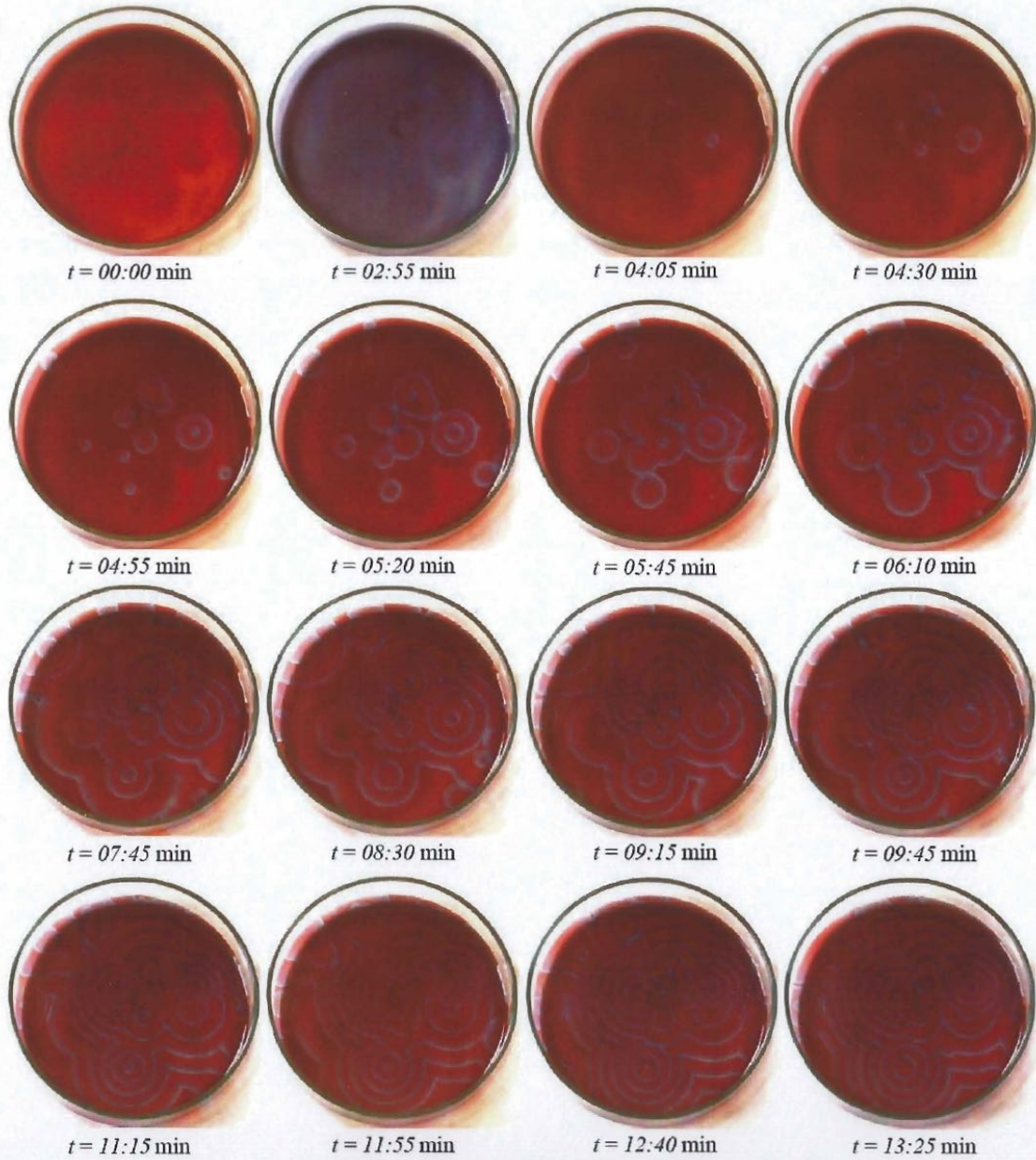
Hier als BZR: Kaliumbromat, Malonsäure, Kaliumbromid, Schwefelsäure, Eisen(II)-Sulfat (Ferriin) als Indikator

Das ist der Bromsäureoszillator, geht auch mit Cer (klassisch) und Mangan.



Dieses Modell ist stark vereinfacht. Es gibt Arbeiten, in denen bis zu 20 Teilgleichungen benutzt werden, um eine sehr genaue Modellierung des Systems zu erreichen.

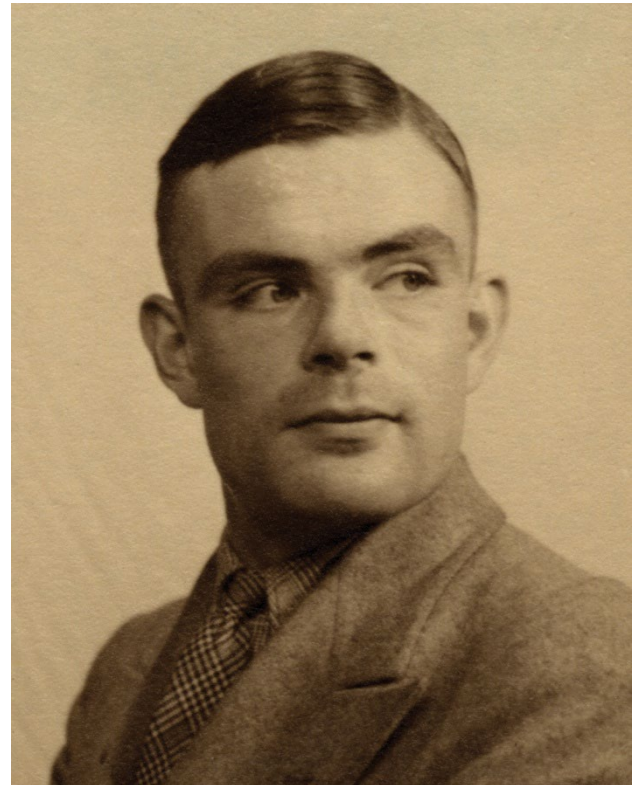




Musterbildung (in der ungerührten Petrischale):
Zusammenspiel von lokaler Reaktion und
Diffusion!

s. auch Alan Turing

Alan Mathison Turing (1912 – 1954)





13.3.8.1. Der Lotka-Volterra-Mechanismus

Lotka: Gesetze der Populationsdynamik (1926)

Volterra: dito (1925)

Räuber – Beute - Beziehungen

Alfred James Lotka (1880 – 1949)

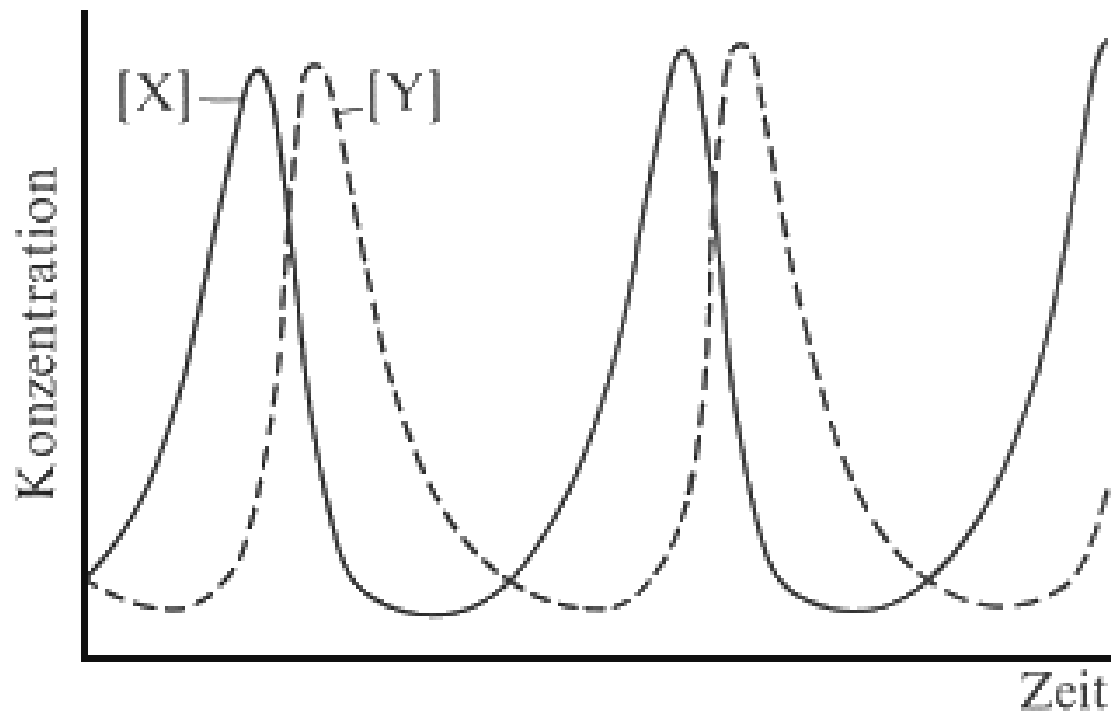


Vito Volterra (1860 – 1940)

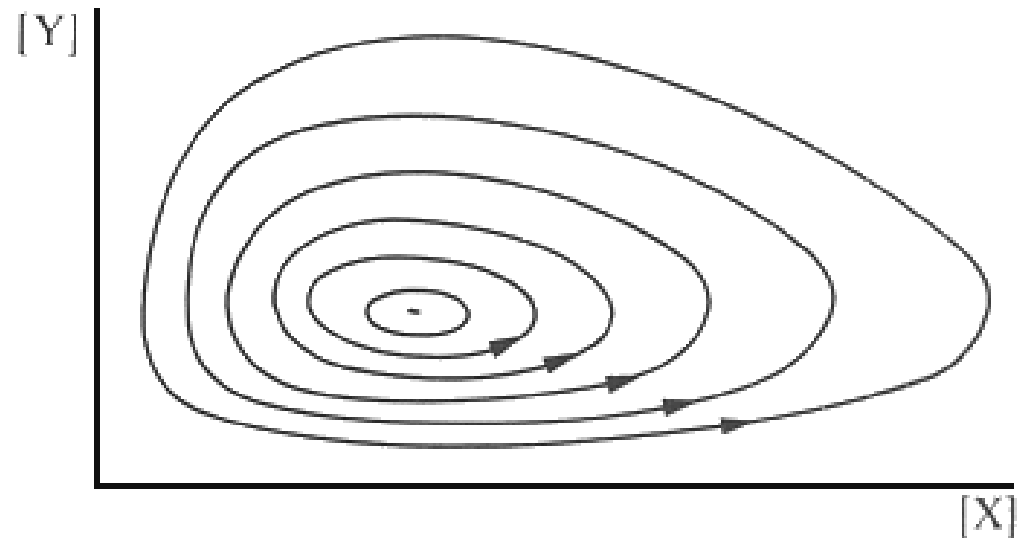


- **Erste Volterra-Regel** (periodische Populationschwankung): Die Populationsgrößen von Räuber und Beute schwanken periodisch. Dabei folgen die Maxima der Räuberpopulation phasenverzögert denen der Beutepopulation.
- **Zweite Volterra-Regel** (Konstanz der Mittelwerte): Die durchschnittliche Größe (Mittelwert) einer Population ist konstant.
- **Dritte Volterra-Regel** (schnelleres Wachstum der Beutepopulation): Wird eine Räuber-Beute-Beziehung zeitlich begrenzt gestört, so erholt sich die Beutepopulation schneller als die Räuberpopulation.

Schritte 1) und 2) sind autokatalytisch



Andere Darstellung:



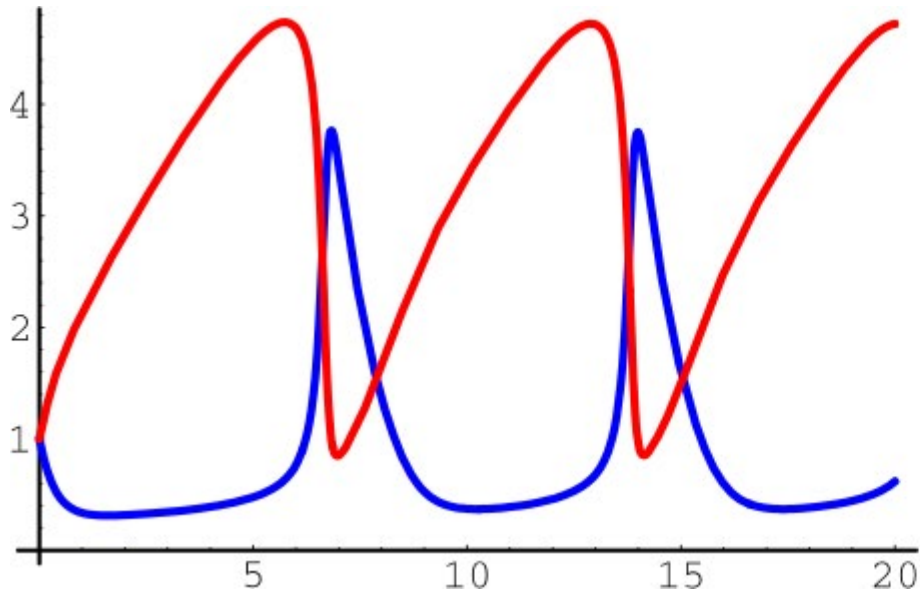
Am Anfang wenig X ,
aber durch 1) entsteht
mehr $X \rightarrow$ autokatalytisch
noch mehr X . Wenn X gebildet ist, kann 2)
losgehen (langsam, weil wenig Y da ist)
 \rightarrow autokatalytisch Y -Bildung \rightarrow Verbrauch
von $X \rightarrow$ 1) wird langsamer, dadurch wird weniger
 Y gebildet.

13.3.8.2. Der Brüsselator

(nach Ilya Prigogine, der u.a. in Brüssel gearbeitet hat)

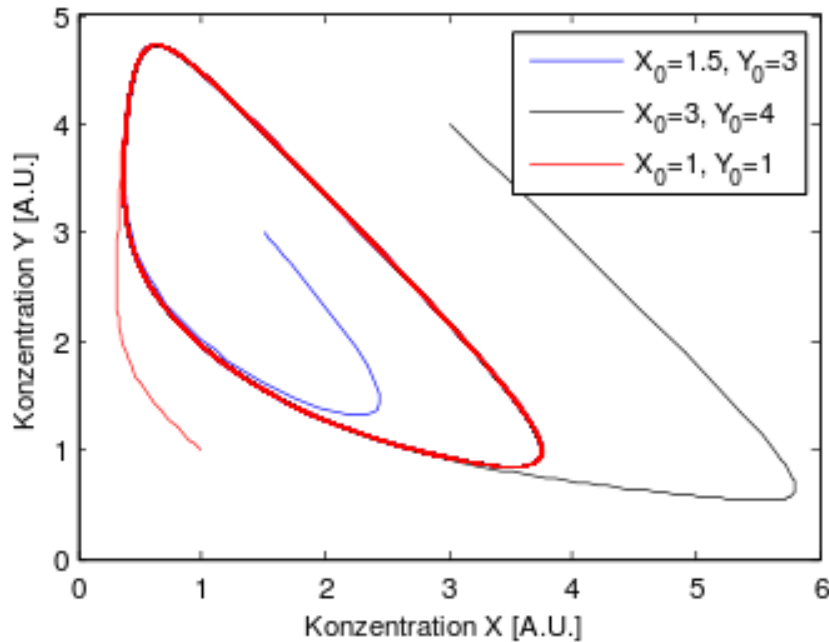
Ilya Prigogine (1917 – 2003), 1977 Nobelpreis für Chemie „für seine Studien zur irreversiblen Thermodynamik“





Rechts: **Zellulärer Automat**, dient der Modellierung räumlich diskreter dynamischer Systeme

Andere Darstellung:

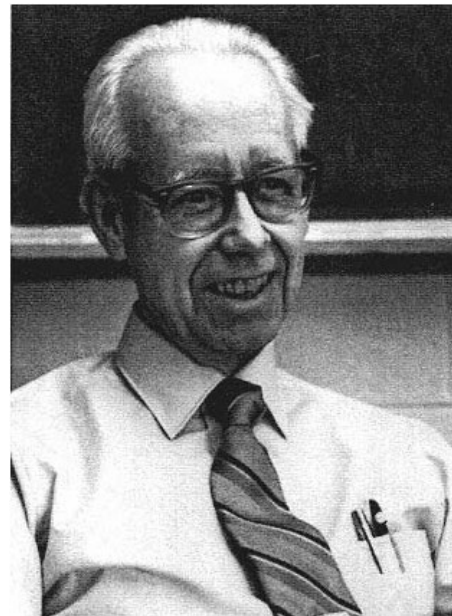


Der rote Graph ist ein Grenzyklus
math. = Attraktor
(alle Trajektorien münden im Attraktor).
Im geschlossenen System ist das Gleichgewicht = Attraktor!

13.3.8.3. Der Oregonator

(nach Richard Noyes, der u.a. in Oregon gearbeitet hat)

Richard Macy Noyes (1919 – 1997)



Richard M. Noyes

Mechanismus gemeinsam mit Richard J. Field und Endre Körös,
daher auch FKN-Mechanismus für die BZR

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Registered in U. S. Patent Office. © Copyright 1972 by the American Chemical Society

VOLUME 94, NUMBER 25

DECEMBER 13, 1972

Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate–Cerium–Malonic Acid System

Richard J. Field, Endre Körös, and Richard M. Noyes*

Contribution from the Department of Chemistry, University of Oregon,
Eugene, Oregon 97403, the Institute of Inorganic and Analytical Chemistry,
L. Eötvös University, Budapest, Hungary, and the Physical Chemistry Laboratory,
Oxford University, Oxford, England. Received April 3, 1972

Abstract: In a stirred sulfuric acid solution containing initially potassium bromate, cerium sulfate, and malonic acid, the concentrations of bromide ion and of cerium(IV) undergo repeated oscillations of major proportions. The concentrations of these species have been followed potentiometrically, and the detailed mechanism of the reaction has been elucidated. When the solution contains sufficient bromide ion, BrO_3^- is reduced to Br_2 by successive oxygen atom transfers (two-equivalent redox processes), and the malonic acid is brominated by an enolization mechanism. When the concentration of bromide ion becomes too small to remove HBrO_2 sufficiently rapidly, the latter reacts with BrO_3^- to form $\text{BrO}_2\cdot$ radicals which oxidize cerium(III) by one-equivalent processes. As a result, HBrO_2 is produced autocatalytically in the net reaction $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + 2\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HBrO}_2 + 2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$. Indefinite buildup of HBrO_2 concentration is prevented by the second-order disproportionation of this species. The cerium(IV) oxidizes bromomalonic acid with liberation of bromide ion which ultimately terminates the autocatalytic production of HBrO_2 and initiates a repeat of the cycle. Rate of production of cerium(IV) is thereby related to the concentration of bromide ion much as the current in a thyatron tube is related to the grid potential. In the course of developing this mechanism, thermodynamic and kinetic characteristics have been estimated for most possible interactions of oxybromine species in acid solution, and the chemistry of positive oxidation states of bromine has been systematized. It appears feasible to construct a stirred continuous flow reactor in which certain bulk chemical properties would oscillate indefinitely at constant frequency; potential applications of such a chemical oscillator are still unexplored. The spatial oscillations that develop in unstirred solutions have not been explained quantitatively, but qualitative arguments demonstrate how horizontal oxidizing wave fronts are able to propagate more rapidly than individual molecules can diffuse.

In any homogeneous closed system at constant temperature and pressure, a spontaneous chemical change must indubitably be accompanied by a decrease in the Gibbs free energy of the system. Concentrations of individual chemical species in such a system usually vary monotonically with time or else pass through single maxima or minima. However, the restriction of monotonic change of free energy does not preclude repeated oscillation in the concentrations of specific constituents.

The theoretical analysis of such processes in open systems was apparently started by Lotka¹ using a scheme applicable to animal populations. Bak² and Higgins³

have considered both open and closed systems and have generalized the theory of such reactions. Spangler and Snell⁴ have analyzed a particularly nice model system. Considerable interest in oscillating reactions has been generated by the large number of such processes observed in biological systems, and recently these ideas have been extensively and elegantly developed by Prigogine and coworkers.^{5,6} The oscillating reactions hypothesized by them generally involve two autocatalytic reactions that turn each other on and off in a manner somewhat analogous to the well-known "flip-flop" circuit in electronics. We shall show in this paper that it is possible to devise a mechanism of oscillation involving but a single autocatalytic process.

(1) A. J. Lotka, *J. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1910); *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1595 (1920).

(2) T. Bak, "Contributions to the Theory of Chemical Kinetics," W. A. Benjamin, New York, N. Y., 1963, p 31.

(3) J. Higgins, *Ind. Eng. Chem.*, **59** (5), 18 (1967).

(4) R. A. Spangler, and F. M. Snell, *J. Theor. Biol.*, **16**, 381 (1967).

(5) I. Prigogine and R. Lefevre, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1695 (1968), and references contained therein; *Nature (London)*, **223**, 913 (1969).

(6) G. Nicolis, *Advan. Chem. Phys.*, **19**, 209 (1971).

Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction

Richard J. Field and Richard M. Noyes

Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403

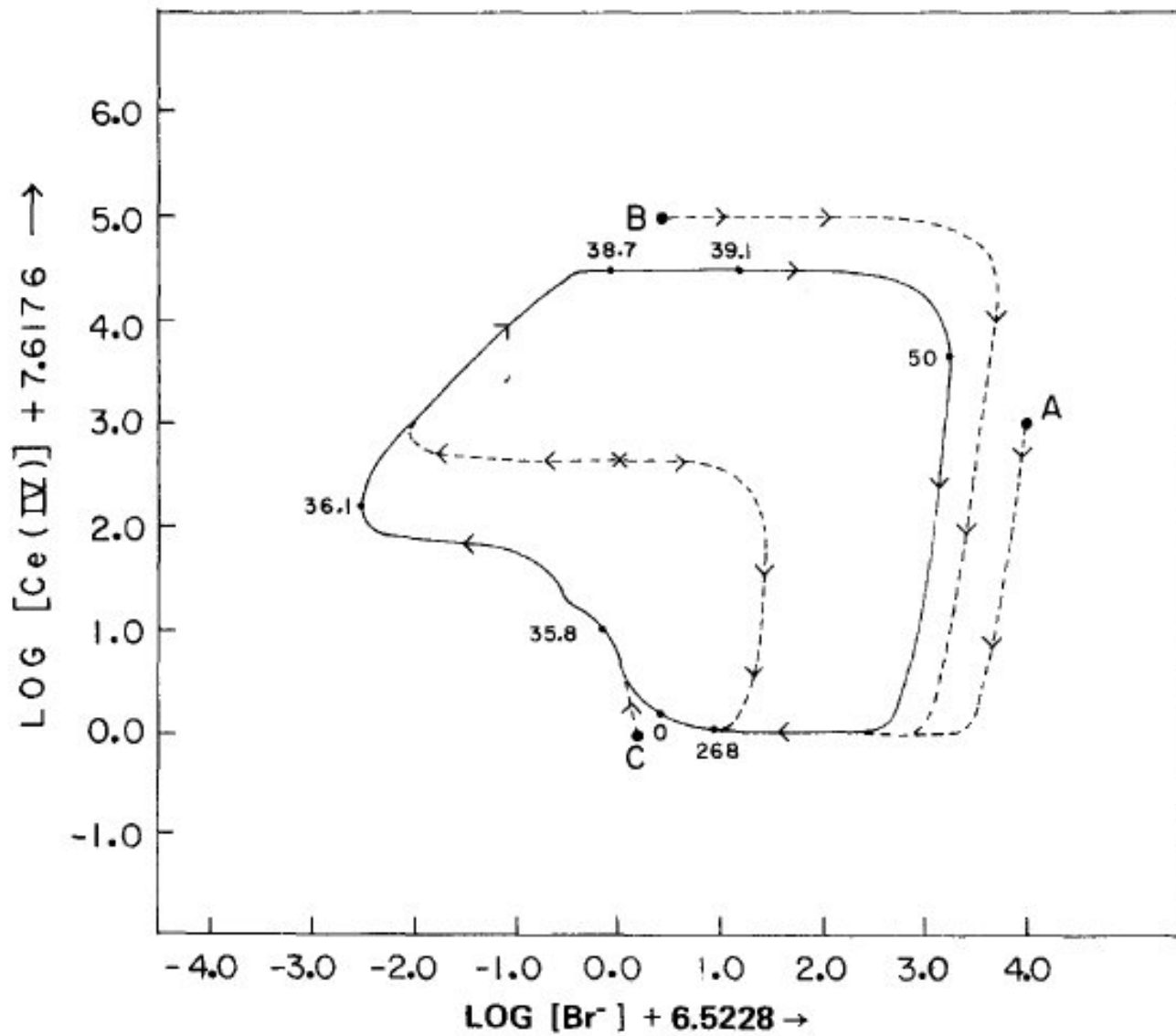
(Received 23 July 1973)

The chemical mechanism of Field, Körös, and Noyes for the oscillatory Belousov reaction has been generalized by a model composed of five steps involving three independent chemical intermediates. The behavior of the resulting differential equations has been examined numerically, and it has been shown that the system traces a stable closed trajectory in three dimensional phase space. The same trajectory is attained from other phase points and even from the point corresponding to steady state solution of the differential equations. The model appears to exhibit limit cycle behavior. By stiffly coupling the concentrations of two of the intermediates, the limit cycle model can be simplified to a system described by two independent variables; this coupled system is amenable to analysis by theoretical techniques already developed for such systems.

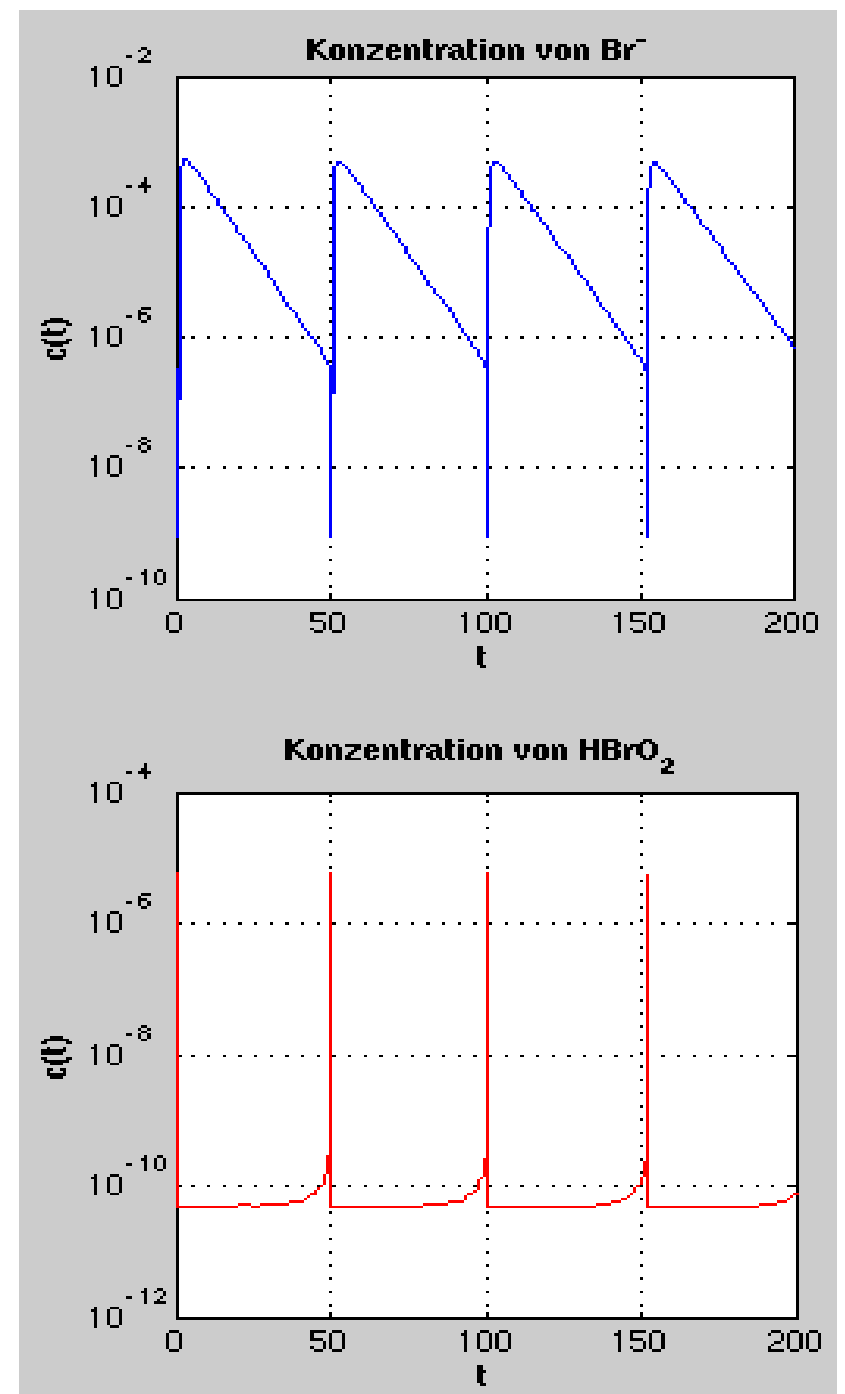
(es gibt verschiedene Varianten dieses Mechanismus, eine mit 18 Elementarschritten mit 21 chemischen Spezies, eine mit 11 Reaktionen und 12 Spezies, hier ein vereinfachter Mechanismus)

Table 1. The FKN Mechanism with Rate Constants.

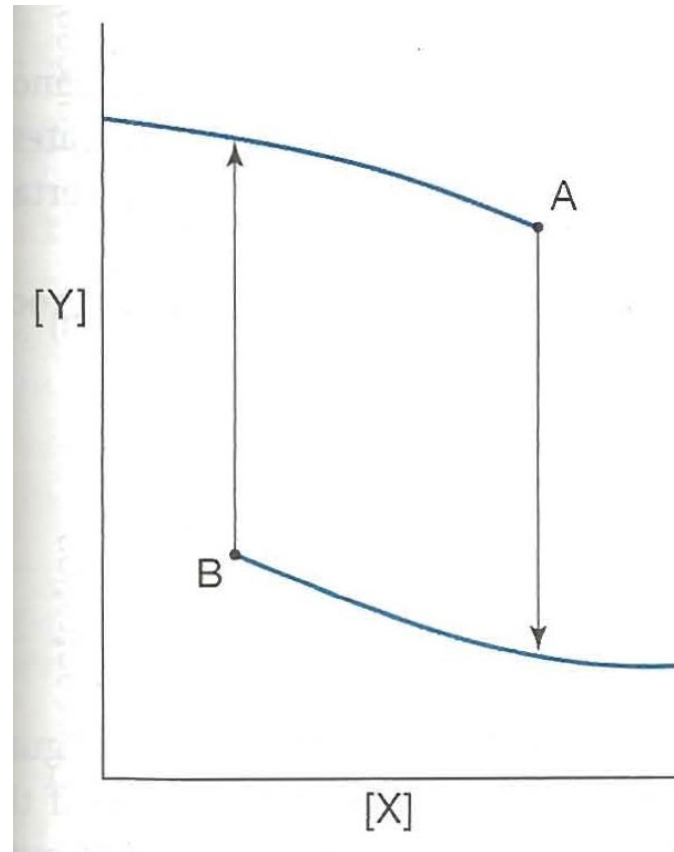
| Reaction | k_f | k_r |
|--|--|--|
| (R1) $\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $k_{R1} = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R1} = 110 \text{ s}^{-1}$ |
| (R2) $\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HOBr}$ | $k_{R2} = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R2} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (R3) $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$ | $k_{R3} = 2 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R3} = 3.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (R4) $\text{HBrO}_2 + \text{HBrO}_2 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$ | $k_{R4} = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R4} = 1 \times 10^{-8} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ |
| (R5) $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $k_{R5} = 42 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R5} = 2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
| (R5a) $\text{Br}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{BrO}_2$ | $k_{R5a} = 7.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ | $k_{-R5a} = 1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (R6) $\text{Ce(III)} + \text{BrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ce(IV)} + \text{HBrO}_2$ | $k_{R6} = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $k_{-R6} = 8.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |



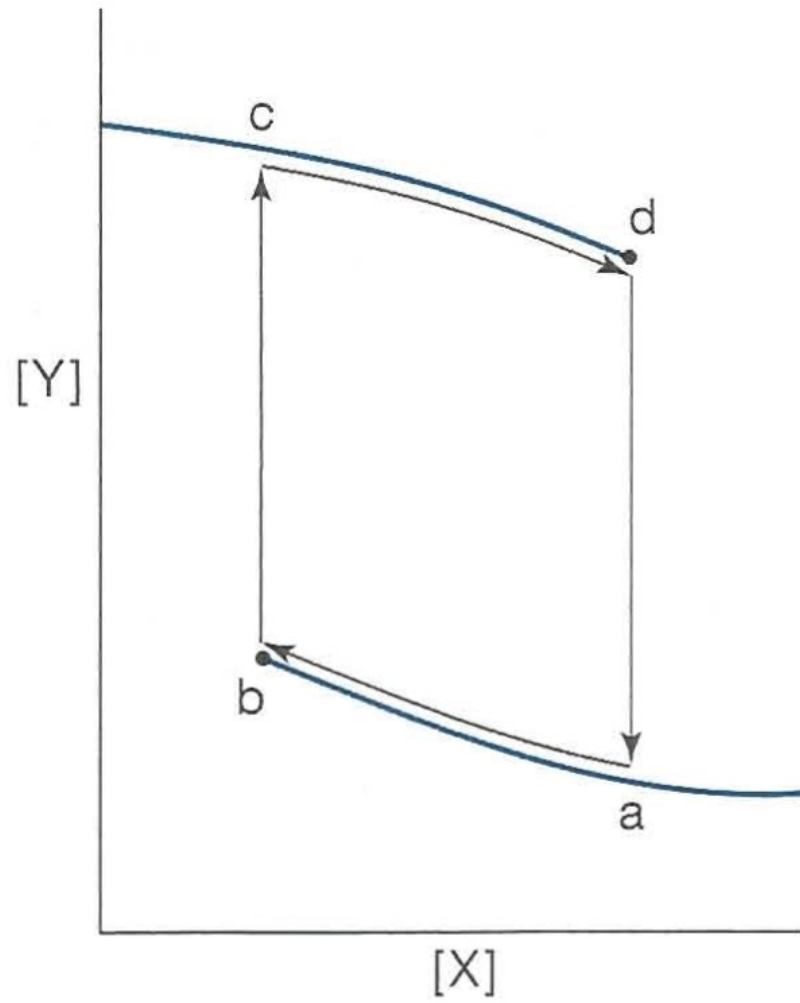
http://m2matlabdb.ma.tum.de/download.jsp?MC_ID=2&MP_ID=57



13.3.8.4. Bistabilität



ohne Rückkopplung keine Oszillation



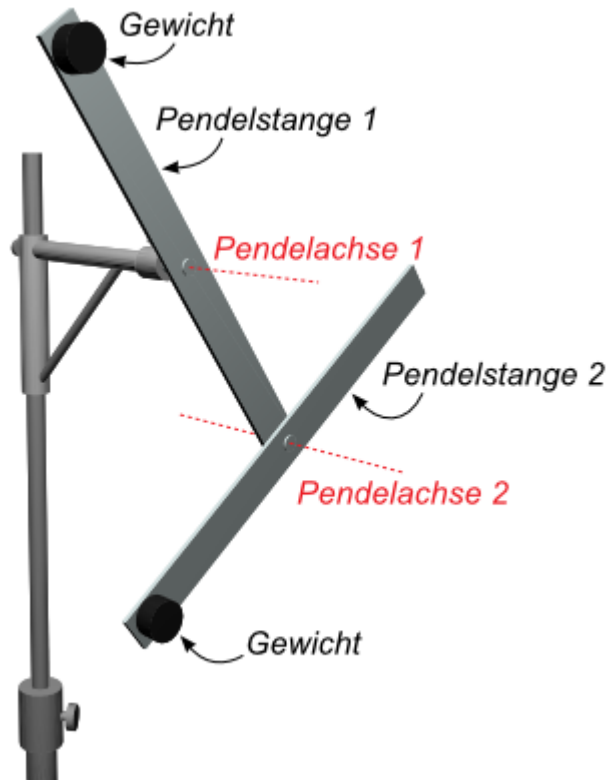
mit Rückkopplung Oszillation

13.3.8.5. Chemisches Chaos

Teilgebiet des Deterministischen Chaos
(Beispiele in Mathematik, Physik,
Meteorologie, Wirtschaft etc.)

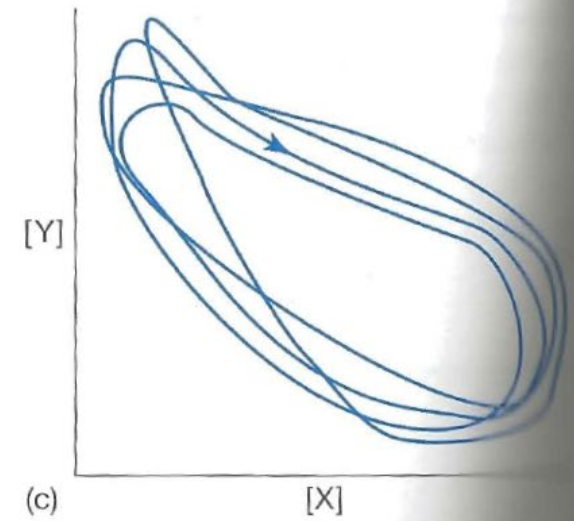
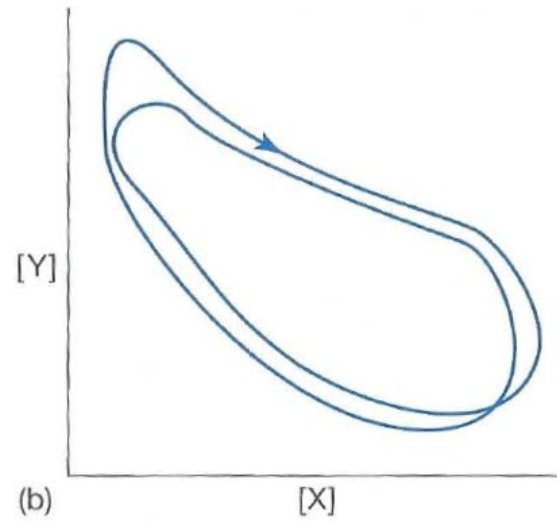
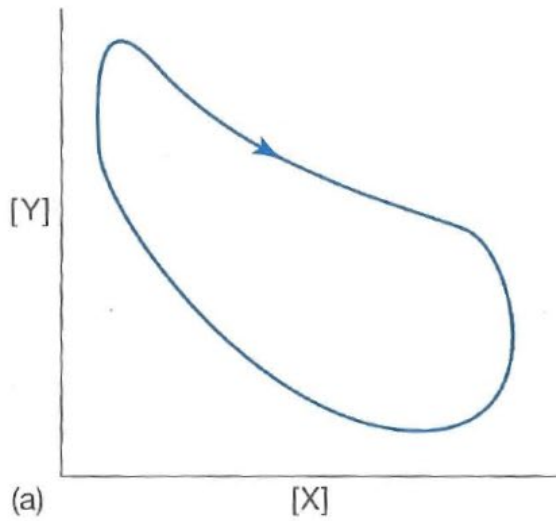
Die Dynamik des Systems hängt empfindlich von den Anfangsbedingungen ab, sodass das Verhalten nicht langfristig vorhergesagt werden kann.

z.B. das Doppelpendel



z.B. hier: <https://www.youtube.com/watch?v=m5cTs7dmuPk>

Diese sensitive Abhängigkeit der Dynamik von den Anfangsbedingungen tritt genau dann auf, wenn die zeitliche Entwicklung zunächst exponentiell und nicht linear beginnt (→ nichtlineare Phänomene)



Die Änderung des Parameters „Zufluß von A“ oder „Rührgeschwindigkeit“ kann zur Periodenverdopplung führen (weiter –vervierfachung etc.)

Der Attraktor wird zum seltsamen Attraktor.



Lorenz-Attraktor als Beispiel eines seltsamen Attraktors



Edward Norton Lorenz (1917 – 2008), “Vater” der Chaostheorie und des Schmetterlingseffekts: “Kann der Flügelschlag eines Schmetterlings in Brasilien einen Tornado in Texas auslösen?”

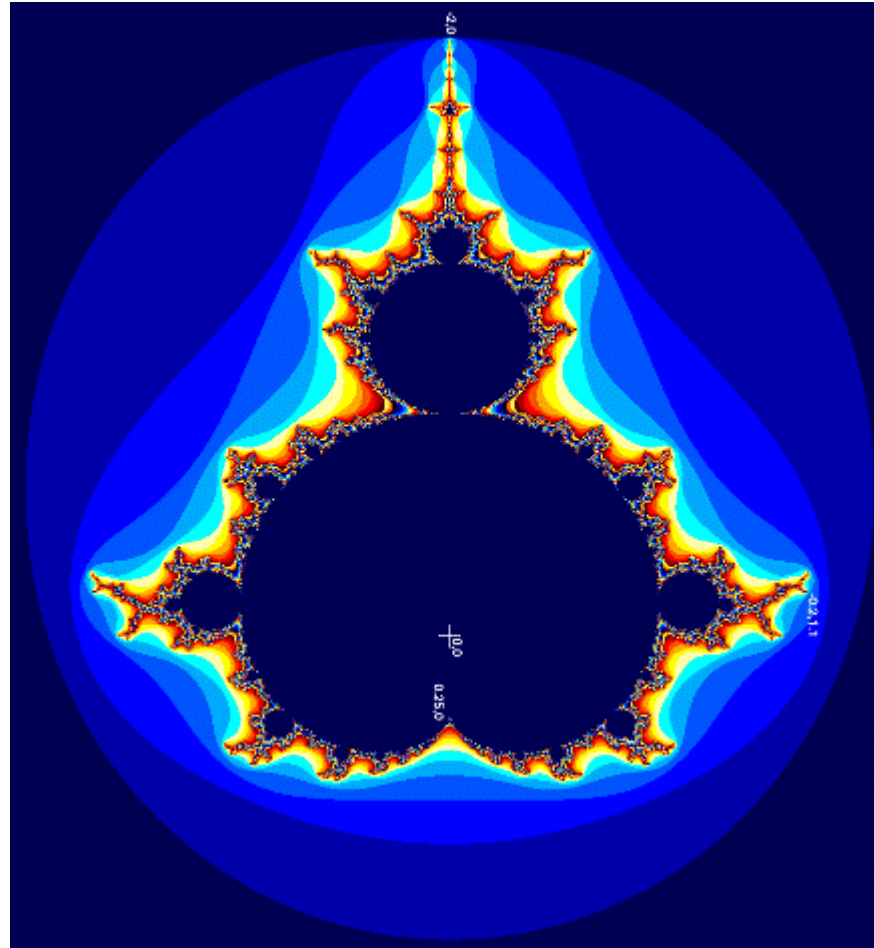
Sehr kleine Änderungen der Anfangsbedingungen führen zu großen Änderungen im Zustand zum Zeitpunkt t .

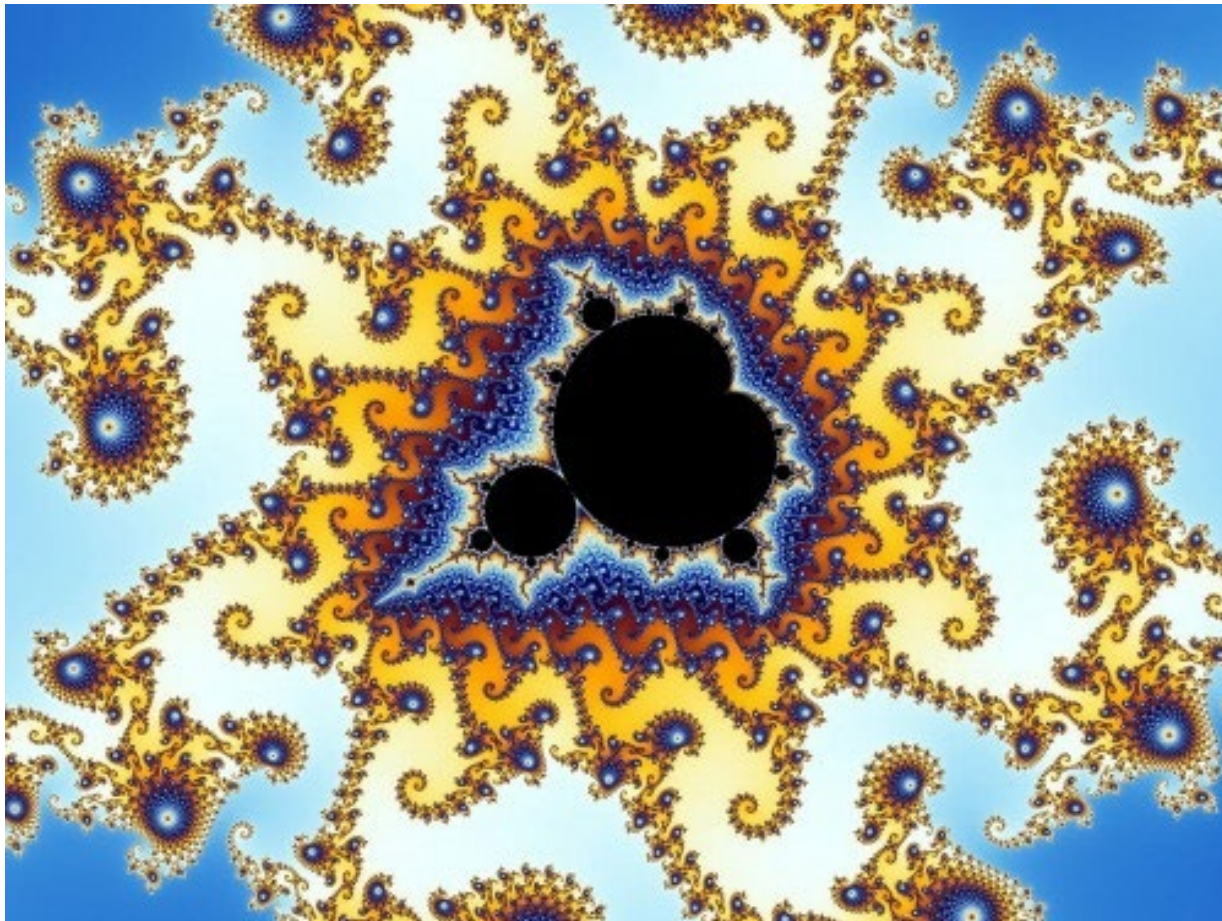
Weitere Stichworte sind: Bifurkation, Fraktale, fraktale Dimension, Feigenbaum-(Szenario, Konstante), Julia-Mengen.

- Den meisten Vorgängen in der Natur liegen nichtlineare Prozesse zugrunde. Entsprechend vielfältig sind die Systeme, die chaotisches Verhalten zeigen können. Hier einige wichtige oder bekannte Beispiele:
- Das [Wetter](#). Zurzeit ist die Zuverlässigkeit der [Wettervorhersage](#) durch die grobe Kenntnis des Ausgangszustandes begrenzt. Aber auch bei vollständiger Information würde eine langfristige Wettervorhersage letztlich am chaotischen Charakter des [meteorologischen](#) Geschehens scheitern.
- Das [Doppelpendel](#). Da es sich aufgrund von nur zwei unabhängigen Freiheitsgraden leicht modellieren und auch leicht herstellen lässt, ist es ein beliebtes Demonstrationsobjekt für überraschende Wechsel im chaotischen Bewegungsablauf.
- Das [magnetische Pendel](#), bei dem eine an einem Faden aufgehängte Eisenkugel über mehreren Magneten pendelt.
- Systeme mit stoßenden Kugeln. Wichtig ist, dass die Kugeln entweder kollidieren oder an gekrümmten Hindernissen reflektiert werden, damit Störungen exponentiell anwachsen. Beispiele sind das Gerät zur Ziehung der Lottozahlen, der [Flipperautomat](#) und [Billard](#).
- Das [Dreikörperproblem](#) und damit auch unser Sonnensystem oder Sternensysteme aus drei oder mehr [Sternen](#) wie beispielsweise [Sternhaufen](#).
- In der [Medizin](#) sind die Entstehung tödlicher [Embolien](#) bei Arterienverkalkung, der Ausfall bestimmter Hirnfunktionen beim [Schlaganfall](#) oder die Entstehung bösartiger Tumore nach [Mutationen](#) von Suppressor-Genen typische Beispiele für chaotisches Verhalten.
- [Turbulenz](#) wie beispielsweise beim [Bénard-Experiment](#) zur [Konvektion](#).
- Die [Belousov-Zhabotinsky-Reaktion](#), eine chemische Reaktion.
- Die Populationsdynamik in [Räuber-Beute-Modellen](#).
- Die [Bäcker-Transformation](#), ein diskretes System, das den Ort einer Rosine im Kuchenteig beim abwechselnden Auswalzen und Falten des Teigs betrachtet.

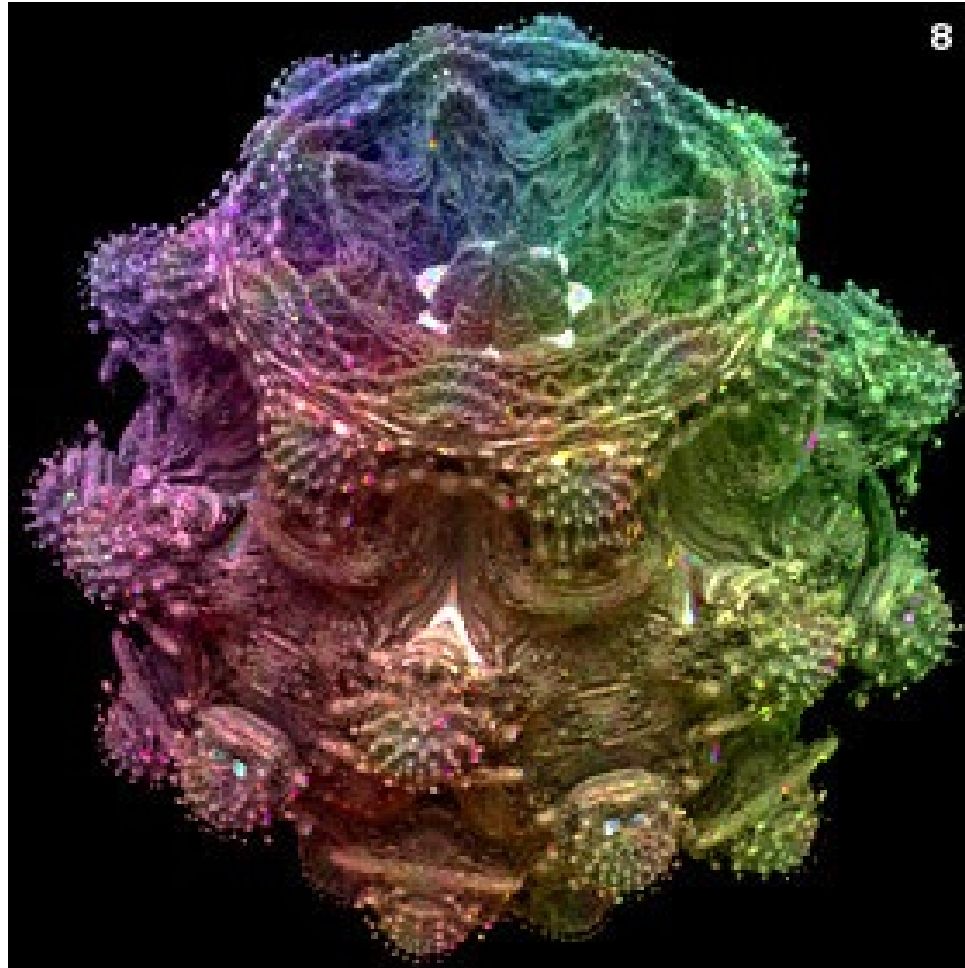
Prominent und schön (?): die Mandelbrot-Menge:

$$z_{n+1} := z_n^2 + c$$





unendlich langer Rand, selbstähnlich



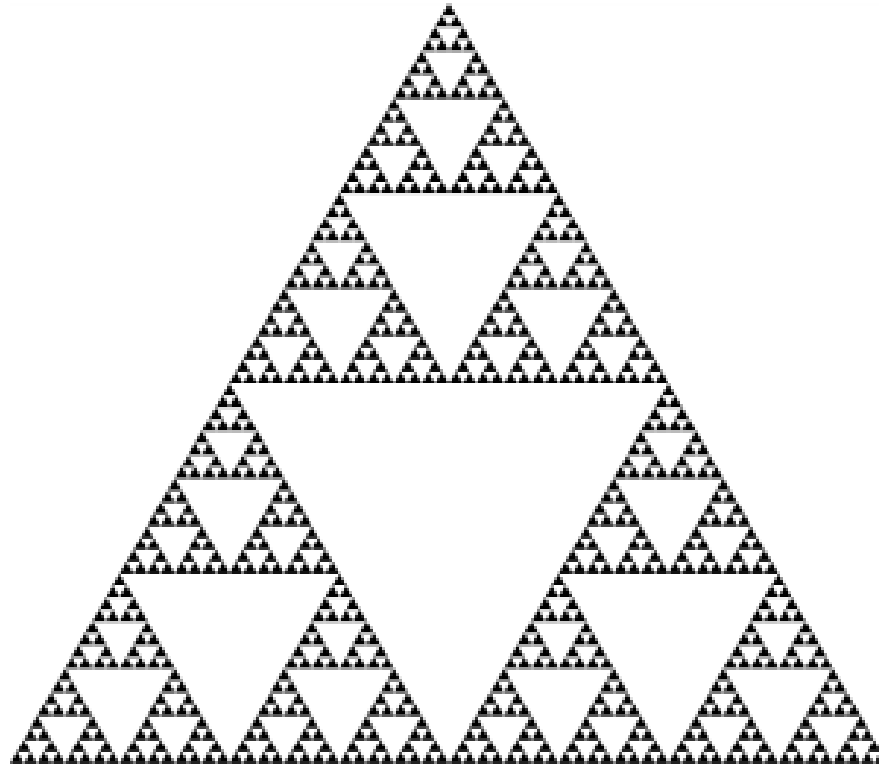
.... auch in 3D

<http://www.bugman123.com/Hypercomplex/index.html>



Benoît B. Mandelbrot (1924 – 2010)

Fraktale sind Gebilde oder Muster, die i.a. keine ganzzahlige (Hausdorff-)Dimension besitzen wie z.B. das Sierpinski-Dreieck ($D \approx 1.58$):





Mitchell J. Feigenbaum *1944



Felix Hausdorff (1868 – 1942)



Wacław Franciszek Sierpiński (1882 – 1969)