[noch § 8 Chemische Kinetik, $A + B \xrightarrow[k]{} C$]

Hatten hergeleitet: "Effektive" Gleichung für B alleine:

$$\frac{d}{dt}[B] = -k\,(d+[B])\,[B] \quad , \qquad d = A_0 - B_0 > 0$$

wenn z.B. $A_0 > B_0$

Lösung mit Methode aus §7

① Trennung der Variablen

$$\frac{d[B]}{dt} = -k\,(d+[B])\,[B] \quad \Big| \cdot dt, \cdot \frac{1}{(d+[B])[B]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{(d+[B])[B]} = -k\,dt$$

② Stammfkt.

$$\int \frac{d[B]}{(d+[B])[B]} = -kt + C$$

Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{d}\underbrace{\left(\frac{1}{[\mathrm{B}]}-\frac{1}{d+[\mathrm{B}]}\right)}_{=\frac{d+[\mathrm{B}]}{[\mathrm{B}]\cdot(d+[\mathrm{B}])}-\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{B}]\cdot(d+[\mathrm{B}])}}=\frac{1}{[\mathrm{B}]\cdot(d+[\mathrm{B}])}$$

$$\frac{1}{d}\left(\log[\mathrm{B}]-\log(d+[\mathrm{B}])\right)=-kt+C$$

$$\parallel$$

$$\frac{1}{d}\log\frac{[\mathrm{B}]}{d+[\mathrm{B}]}$$

$$\Rightarrow \quad \log\frac{[\mathrm{B}]}{d+[\mathrm{B}]}=-k\cdot d\cdot t+C\cdot d \quad \Big|\, e^{(\dots)}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{[\mathrm{B}]}{d+[\mathrm{B}]}=\boxed{e^{-k\cdot d\cdot t}\cdot e^{C\cdot d}} \qquad (*)$$

$$\parallel$$

$$\frac{d+[B]}{d+[B]} - \frac{d}{d+[B]} \quad \Big| + \frac{d}{d+[B]} - e^{-k\cdot d\cdot t} \cdot e^{C d}$$

$$= \boxed{1 - \frac{d}{d+[B]}}$$

③ Auflösen

$$\Rightarrow \quad 1 - e^{-k\cdot d\cdot t} \cdot e^{C\cdot d} = \frac{d}{d+[B]} \quad \Big| \cdot d+[B], \cdot \frac{1}{1-e^{\cdots}}$$

$$\Rightarrow \quad d+[B] = \frac{d}{1-e^{C\cdot d}\cdot e^{-k\cdot d\cdot t}} \quad \Big| -d$$

$$\Rightarrow \quad [B] = \frac{d}{1-e^{C\cdot d}\cdot e^{-k\cdot d\cdot t}} - d$$

④ $e^{C\cdot d}$ aus Anf. bed.:

$$1 - \frac{d}{d+B_0} = e^{C\cdot d} \quad \Big| \text{Einsetzen in ③}$$

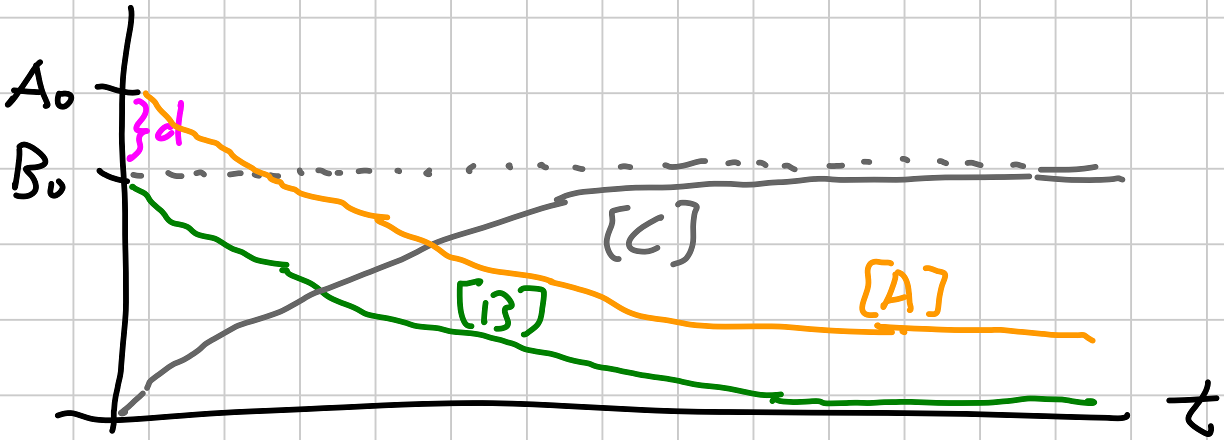
$$\Rightarrow \boxed{[B] = \frac{d}{1-\left(1-\frac{d}{d+B_0}\right)e^{-k\cdot d\cdot t}} - d}$$

Kontrolle: $t=0 \Rightarrow$ $$[B] = \frac{d}{1-\left(1-\frac{d}{d+B_0}\right)\cdot 1} - d$$

$$= \frac{d}{\frac{d}{d+B_0}} - d = \cancel{d}\cdot\frac{d+B_0}{\cancel{d}} - d = B_0 \quad ✓$$

t gegen Unendlich: $$[B] \approx \frac{d}{1-0} - d = 0$$

Konzentration von B geht exponentiell gegen 0
Abfall-Rate hängt von Geschw.konstante k <u>und</u> Zutatenüberschuss $d = A_0 - B_0$ ab! Überschuss wirkt reaktionsbeschleunigend.



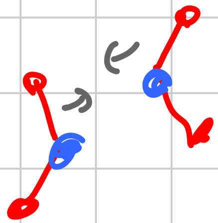
VL 9 $\Rightarrow$ $[C] = B_0 - [B]$,
$[A] = [B] + d$

b) <u>Reaktion 2. Ordnung</u>

z.B. $2\,NO_2 \xrightarrow[k]{} 2\,NO + O_2$

$\quad\; \parallel$

$NO_2 + NO_2$



Zerfall durch Kollision

$$\frac{d}{dt}[NO_2] = -2\,k\,\underbrace{[NO_2]\cdot[NO_2]}$$

Anzahl Paare von NO_2 & anderen NO_2, die pro Zeiteinheit zum Produkt reagieren

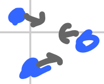
Wahrscheinlichkeit, daß sich 1 Paar am selben Ort befindet

Faktor 2, da sich bei Bildung eines Produktmoleküls die Anzahl NO_2-Moleküle um $\underline{\underline{2}}$ verringert

Bsp $\quad 3H \xrightarrow{k} H_3 \qquad$ (Reaktion 3. Ordnung)

$3H = H+H+H$

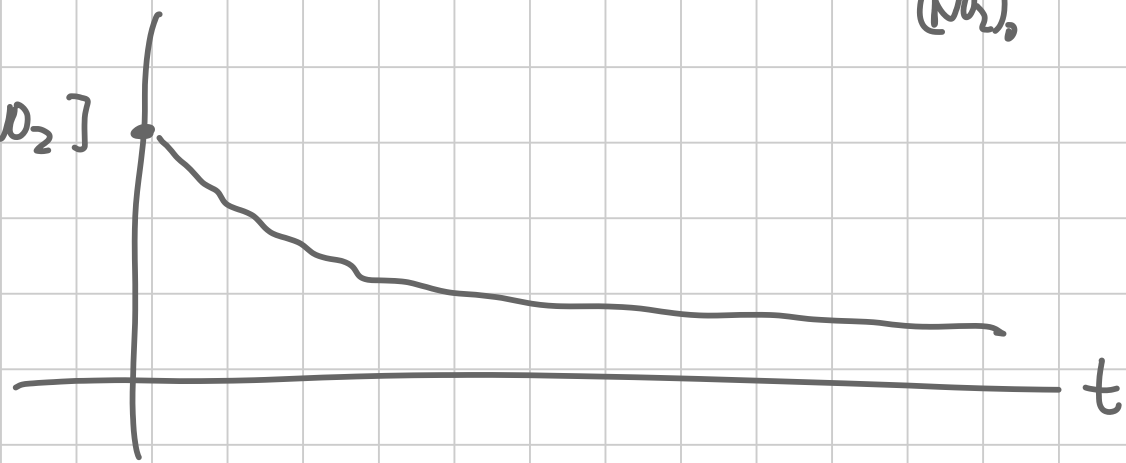
$$\frac{d}{dt}[H] = -3\cdot k\cdot \underbrace{[H]\cdot[H]\cdot[H]}_{\text{Wahrsch., daß 3 H's am selben Ort}}$$



Langsamer Ablauf für t groß

$$y' = -by^2 \overset{\S 7}{\rightsquigarrow} y(t) = \frac{1}{\frac{1}{y_0}+bt}$$

$$\frac{d}{dt}[NO_2] = -2k[NO_2]^2 \rightsquigarrow [NO_2] = \frac{1}{\frac{1}{[NO_2]_0}+2kt}$$



c) <u>Enzymkinetik</u>

Um die biochemischen Reaktionen in unserem Körper zu ermöglichen, sind <u>Enzyme</u> (Biokatalysatoren) erforderlich. Ohne diese würden die Reaktionen extrem verlangsamt, oder überhaupt unterbunden.

Ziel der mathematischen Modellierung:

- zeitl. Verlauf enzymkatalysierter Reaktionen verstehen
- Abhängigkeit v. Parametern, zB Enzymkonzentration

Reaktionsschema

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E$$

E: Enzym
S: Substrat
ES: Enzym-Substrat-Komplex
P: Produkt

Bsp: Carbo-anhydrase $\quad CO_2 + H_2O$ $\quad HCO_3^- + H^+$

Kohlendioxyd + Wasser $\quad$ Bicarbonat

$$\frac{d}{dt}[E] = -k_1 [E]\cdot[S] + k_{-1}[ES] + k_2 \cdot [ES] \qquad (1)$$

Abnahme durch Bildg. ES $\quad$ Zunahme durch Zerfall ES $\quad$ Zunahme d. Produktbildg.

$$\frac{d}{dt}[S] = -k_1 [E]\cdot[S] + k_{-1}[ES] \qquad (2)$$

$$\frac{d}{dt}[ES] = k_1 [E]\cdot[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \qquad (3)$$

$$\frac{d}{dt}[P] = k_2 [ES] \qquad (4)$$

- Substratmoleküle lagern sich an Enzym an, bilden „Enzym-Substrat-Komplex"
- nur dann können sie zum Produkt reagieren
- Manchmal aber nicht immer bildet sich Produkt, Enzym wird wieder frei.
- Andernfalls zerfällt der Komplex wieder in ursprüngl. Bestandteile

Anfangsbedingungen:

$$\underbrace{[E](0) = E_0\,, \quad [S](0) = S_0}_{\text{vorgegebene Anfangskonzentration von Enzym u. Substrat}}\,, \qquad \underbrace{[ES](0) = 0\,, \quad [P](0) = 0}_{\text{ES und Produkt müssen sich erst bilden}}$$

Wie löst man ein solches System von 4 miteinander "gekoppelten" Diff. gleichungen?

numerisch per Computer

MATLAB (1980s, Cleve Moler)

(Python, Julia, R, Maple, Mathematica)

schnell

Schnittstelle für Mathe-Simulationen

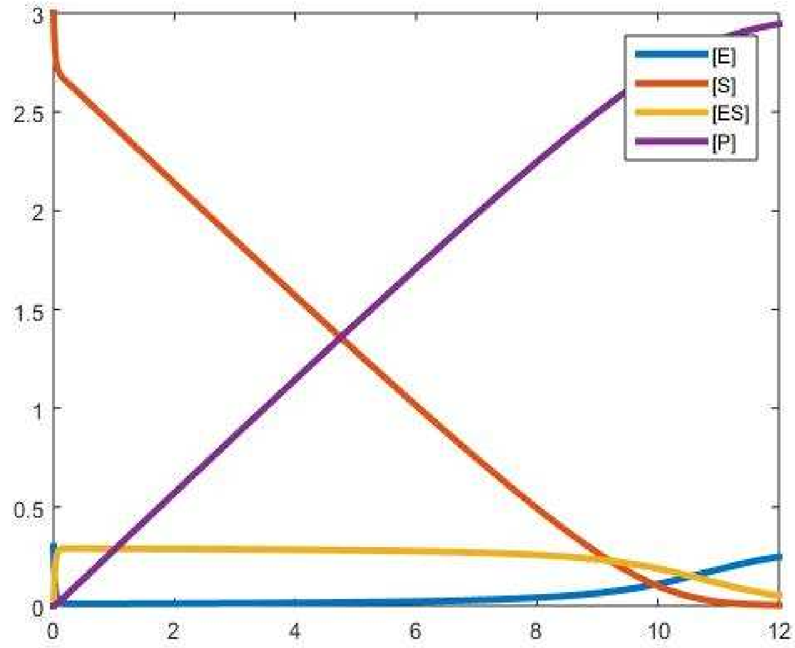
Statistik

"symbolisch" z.B. $\left(\frac{1}{x}\right)' = -\frac{1}{x^2}$

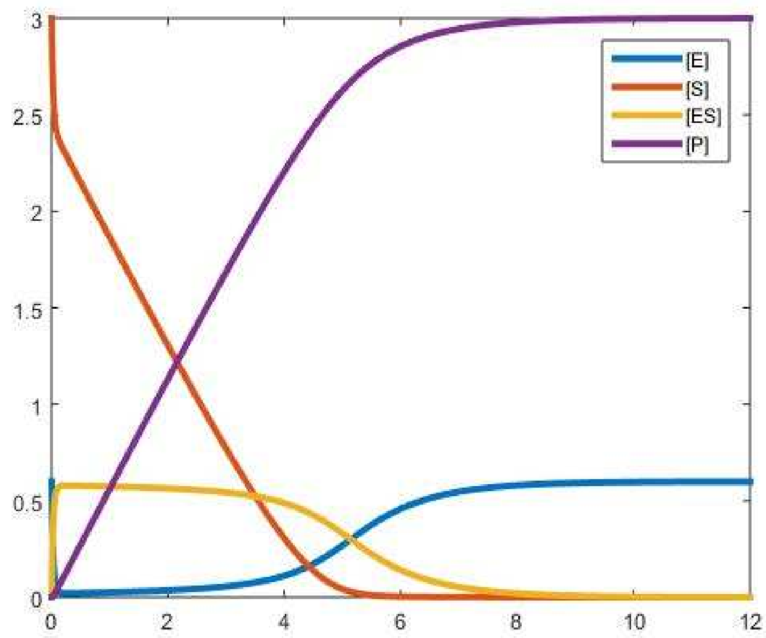
(1),(2),(3),(4) mit MATLAB lösen:

benutze MATLAB-Befehl "ode45", der die Lsg berechnet

(nächste Stunde: ein solches Lösungsverfahren selbst erstellen u. dadurch verstehen, was der Computer tut)



Lösung für Parameter
$k_1 = 13$, $k_{-1} = 0.1$, $k_2 = 1$,
$E_0 = 0.3$, $S_0 = 3$



Lösung bei doppelter Enzymkonzentration ($E_0 = 0.6$) $\rightsquigarrow$

Produktbildung findet schneller statt

Zusammenfassung

Reaktionsschema $\xrightarrow[\text{(CHEMIE)}]{}$ System von Diff. gleichungen $\xrightarrow[\text{(MATHEMATIK)}]{}$ zeitlichen Verlauf vorhersagen

Massenwirkungsgesetz
(CHEMIE)

per Hand oder per Computer lösen
(MATHEMATIK)