

Simulation und Analyse chemischer Reaktionen auf der Basis eines einfachen Konzeptmodells

Schriftliche Hausarbeit
im Rahmen der Ersten Staatsprüfung
für das Lehramt an Gymnasien und Gesamtschulen
dem
Staatlichen Prüfungsamt für Erste Staatsprüfungen
für Lehrämter an Schulen – Köln –
Außenstelle Aachen

vorgelegt von
Christina Carina Roeckerath
Aachen, den 14.07.2006

Gutachter: Professor Dr. Aloys Krieg

Lehrstuhl: Lehrstuhl A für Mathematik an der RWTH Aachen

Anlage: CD-Rom mit Simulationsprogramm

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	5
1	Theoretische Grundlagen	7
1.1	Modellierung	7
1.1.1	Modellarten	7
1.1.2	Der Modellbildungsprozess	9
1.2	Grundlagen der betrachteten chemischen Reaktion	10
2	Modellierung der chemischen Reaktion	12
2.1	Theoretische Einordnung des Modells	12
2.2	Beschreibung des Modellierungsprozesses	13
2.2.1	Modellzweck	13
2.2.2	Reale Situation	13
2.2.3	Das Kästchenmodell	14
2.2.4	Simulationsumgebung	15
2.2.5	Analyse der Simulationsergebnisse	15
2.3	Motivation für weitere Untersuchungen	16

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
3 Modellierung der Entstehung von C-Teilchen	17
3.1 Theoretische Einordnung der Modells	18
3.2 Beschreibung des Modellierungsprozesses	18
3.2.1 Modellzweck	18
3.2.2 Reale Situation	19
3.2.3 Das Kästchenmodell	19
3.2.4 Simulationsumgebung	19
3.2.5 Analyse der Simulationsergebnisse	20
3.3 Herleitung der Verbindungsfunktion	20
3.3.1 Simulationsergebnisse	20
3.3.2 Welche Größen nehmen Einfluss auf die Entstehung von C-Teilchen?	21
3.3.3 Ansatz für eine Funktionsvorschrift	21
3.3.4 Gründe für die Wahl des Ansatzes	21
3.3.5 Linearisierung der Simulationsergebnisse	22
3.3.6 Mathematische Herleitung der Funktionsvorschriften für die Konstanten	26
3.3.7 Die vollständige Funktionsvorschrift	30
3.4 Motivation für weitere Untersuchungen	30
4 Der Gleichgewichtszustand	32
4.1 Grundlagen zu dynamischen Systemen	32
4.2 Annäherung an einen Gleichgewichtszustand	35
4.2.1 Eine Differenzengleichung für C_{t+1}	35

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	4
4.2.2 Existenz eines stationären Punktes	37
4.2.3 Asymptotische Stabilität	38
4.2.4 Einige Beispiele	41
4.3 Ein instabiler stationärer Punkt	42
5 Das Massenwirkungsgesetz	44
5.1 Herleitung mit Hilfe der Verbindungsfunktion	44
5.2 Herleitung über die Bestimmung der Anzahl reaktionsfähiger Teilchen .	46
6 Fazit und Ausblick	49
A Hinweise zur Nutzung des Simulationsprogramms	51

Kapitel 0

Einleitung

Diese Arbeit umfasst die Modellierung, Simulation und Analyse der folgenden chemischen Reaktion: Es sind Stoffe vom Typ A, B und C beteiligt. Die Teilchen der Stoffe A und B können miteinander zu Teilchen des Stoffes C reagieren. Teilchen des Stoffes C können wieder in Teilchen der Ausgangsstoffe A und B zerfallen.



Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Modellen, die die angegebene chemische Reaktion möglichst realitätsgetreu beschreiben. An die Qualität der Modelle wird der Anspruch gestellt, dass sie Prognosen bezüglich der Reaktionsentwicklung möglich machen.

Das erste Kapitel stellt die im Rahmen dieser Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen der Modellierung und der Chemie vor. Neben einer kurzen Beschreibung einiger gängiger Modellvarianten, wird der in dieser Arbeit angewendete Modellierungsprozess erläutert. Es folgen die theoretischen Grundlagen der Chemie, die sich auf die Eigenschaften des zu modellierenden chemischen Prozesses beziehen.

Dieser chemische Prozess wird in Kapitel 2 näher beschrieben und gemäß des in Kapitel 1.1.2 angegebenen Verfahrens modelliert. Das verwendete Modell bildet den Raum, in dem die Reaktion stattfindet, auf ein zweidimensionales Feld von Kästchen ab. Dieses so genannte Kästchenmodell stammt von Gotzen¹. Der Verlauf der chemischen Reak-

¹Siehe Gotzen 2006 [4] S.83ff

tion wird unter Verwendung des Kästchenmodells computergestützt simuliert.

Das Ziel des dritten Kapitels ist eine Beschreibung des modellierten Prozesses durch mathematische Formeln. Die Entwicklung der Reaktion ist durch Entstehung und Zerfall von C-Teilchen bestimmt. Folglich müssen mathematische Beschreibungen für diese Phänomene gefunden werden. Der Zerfall lässt sich durch eine feste Wahrscheinlichkeit ausdrücken. Für die Entstehung von C-Teilchen muss eine Funktionsvorschrift, die im Folgenden als Verbindungsfunktion bezeichnet wird, gefunden werden. Dazu wird die Entstehung von C-Teilchen getrennt von der gesamten chemischen Reaktion modelliert. Durch computergestützte Simulationen werden Ergebnisse erzielt, deren Analyse die mathematische Gesetzmäßigkeit der Entstehung von C-Teilchen liefert. Mit der Verbindungsfunktion kann die chemische Reaktion durch ein System von Iterationsvorschriften beschrieben werden.

Anhand dieser mathematischen Beschreibung werden weitere Untersuchungen durchgeführt. Aus der Chemie ist bekannt, dass die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Reaktion nach einiger Zeit einen Gleichgewichtszustand annimmt. Das bedeutet, dass die Konzentration jedes beteiligten Stoffes im Laufe der Zeit konstant wird. Es gilt das Massenwirkungsgesetz, welches besagt, dass die Stoffkonzentrationen im Gleichgewicht immer im selben Verhältnis zueinander stehen. In Kapitel 4 wird untersucht, ob das mathematische Modell den Gleichgewichtszustand beschreibt. Abschließend wird in Kapitel 5 die Eignung des Modells zur Abbildung des Massenwirkungsgesetzes bei kleinen Konzentrationen überprüft.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel stellt die theoretischen Grundlagen zur Modellierung und zu chemischen Reaktionen vor. Im ersten Teil werden einige gängige Modellvarianten vorgestellt und voneinander abgegrenzt, um eine Einordnung der in den folgenden Kapiteln entwickelten Modelle vornehmen zu können. Im Anschluss daran wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise der Modellierung vorgestellt. Der zweite Teil liefert die chemischen Grundlagen für die modellierten Prozesse.

1.1 Modellierung

1.1.1 Modellarten

Ein Modell ist ein vereinfachendes Abbild der Wirklichkeit, das unter gewissen Zielsetzungen entwickelt wird. Es wird eingesetzt, um ein reales Phänomen zu beschreiben und Prognosen bezüglich seiner Eigenschaften oder Entwicklung zu machen. Der Vereinfachungsgrad kann dabei sehr unterschiedlich sein. Ein Modell kann als gut bezeichnet werden, wenn es trotz Vereinfachung die wesentlichen Merkmale des beschriebenen Systems abdeckt und Prognosen zulässt. Die Schwierigkeit bei der Modellierung besteht darin, ein Modell zu finden, das einerseits einfach genug ist, um eine Lösung gemäß der Zielsetzung zu liefern und andererseits komplex genug ist, um die reale Situation ausreichend zu beschreiben. In fast allen Wissenschaften werden Modelle genutzt.

Gotzen¹ nimmt folgende Klassifizierung vor: Er unterscheidet zwischen **statisch** und **dynamisch beschreibenden Modellen**. Mit statisch beschreibenden Modellen bildet man Zustände der Realität ab, die sich nicht ändern. Dynamisch beschreibende Modelle hingegen stellen Prozesse dar. Sie können eingesetzt werden, um Zustandsänderungen des Betrachtungsgegenstandes im zeitlichen Verlauf abzubilden. Ein Grundriss einer Wohnung ist ein statisch beschreibendes Modell. Das Spiel eines Kindes mit einem Puppenhaus kann ein dynamisch beschreibendes Modell des Alltags einer Familie sein. Dynamische Modelle lassen sich häufig durch Algorithmen darstellen, die als lauffähige Programme implementiert werden können. Durch die Computerunterstützung können Simulationen leicht durchgeführt werden. Die im Folgenden vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit relevanten Modelle sind dynamisch beschreibend.

Bossel² unterscheidet zwei Formen der dynamisch beschreibenden Modelle. Er stellt den „**black-box**“- und den „**glass-box**“-Ansatz vor. Ein „black-box“-Modell ahmt das Verhalten eines realen Systems nach. Dabei spielt dessen innere Struktur keine Rolle. Grundlage für die Erstellung eines solchen „black-box“-Modells sind konkrete Datensammlungen über das Systemverhalten. Ein „glass-box“-Modell bildet die innere Struktur eines realen Systems ab. Somit wird das Verhalten des Systems nicht nachgeahmt, sondern vom Modell erzeugt. Die Anwendung eines „glass-box“-Modells liefert Daten, die im Falle einer guten Modellierung mit den realen Daten vergleichbar sind. Eine Mischform dieser beiden Modellarten bezeichnet man als „grey-box“-Modell.

Es gibt **deterministische** und **stochastische**³ Modelle. Bei einem deterministischen Modell ist für jeden Zustand der Folgezustand eindeutig bestimmt und kann beispielsweise mit einer Funktionsvorschrift exakt beschrieben werden. Bei stochastischen Modellen hängt der Folgezustand vom Zufall ab. Die Auswertung bei stochastischen Modellen bedarf daher einer Vielzahl an Simulationen.

Dynamisch beschreibende Modelle können **zeitkontinuierlich** oder **zeitdiskret**⁴ sein. Für die mathematische Beschreibung durch zeitkontinuierliche Modelle bieten sich Differentialgleichungen an. Bei zeitdiskreten mathematischen Modellen werden Differenzgleichungen angesetzt. Obwohl reale Prozesse in der Regel zeitkontinuierlich ab-

¹vgl. Gotzen 2006 [4] S.5ff

²vgl. Bossel 2004 [2] S.53ff

³vgl. Bossel 2004 [2] S.21

⁴vgl. Bossel 2004 [2] S.22

laufen, werden zur Beschreibung häufig zeitdiskrete Modelle genutzt. Die natürlichen zeitkontinuierlichen Prozesse werden dann zu diskreten Zeitpunkten betrachtet. Diese Vorgehensweise dient der Vereinfachung des Modells und lässt sich bei computer-gestützten Simulationen leichter implementieren.

1.1.2 Der Modellbildungsprozess

Im Folgenden soll ein Modellbildungsprozess beschrieben werden, den Gotzen⁵ in Anlehnung an Bossel⁶ entwickelt und zur Modellierung angewendet hat.

- **Schritt 1: Definition des Modellzwecks**

Es werden klare Vorgaben formuliert, welches Ziel mit der Modellierung erreicht werden soll. Die Definition des Modellzwecks schafft eine Grundlage für die Identifizierung der Bestandteile des Systems, die im Rahmen der Modellierung berücksichtigt werden müssen.

- **Schritt 2: Beobachtung der realen Situation**

Die Wirkungsstruktur der zu modellierenden Realität wird gemäß der Definition des Modellzwecks untersucht.

- **Schritt 3: Entwicklung eines Konzeptmodells**

Das verwendete Konzeptmodell soll dem „glass-box“-Ansatz entsprechen. Es wird die Wirkungsstruktur des Originalsystems abgebildet. Dabei wird eine stark vereinfachende, abstrakte Darstellung verwendet.

- **Schritt 4: Entwicklung der Simulationsumgebungen**

Es folgt die Umsetzung des Konzeptmodells in ein lauffähiges Programm. Nutzen die Simulationsprogramme Zufallsgeneratoren, so stellen sie stochastische Modelle dar. Die im nächsten Schritt stattfindende Analyse hat häufig die Entwicklung weiterer Simulationsprogramme zur Folge. Diese beiden Prozessschritte stehen daher in Wechselwirkung und können mehrmals durchlaufen werden.

- **Schritt 5: Analyse der Simulationsergebnisse**

Zunächst werden die Ergebnisse der Simulationstools bezüglich ihrer Nutzbarkeit und Gültigkeit analysiert. Dieses kann durch den Vergleich mit Daten des

⁵vgl. Gotzen [4] S.11ff

⁶vgl. Bossel [2] S.25ff

modellierten Systems überprüft werden. Abhängig von den erzielten Ergebnissen müssen neue Simulationstools geschrieben werden, um weitere Aspekte zu beleuchten. Ist der Modellzweck die Entwicklung einer mathematischen Beschreibung des Systems, dann werden die Simulationsergebnisse zur Herleitung einer beschreibenden mathematischen Vorschrift herangezogen.

Die in dieser Arbeit auftretenden Modellierungsprozesse werden nach der beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

1.2 Grundlagen der betrachteten chemischen Reaktion

Die vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Modellierung einer chemischen Reaktion der drei Stoffe A, B und C. Die Beobachtungen erfolgen auf Teilchenebene. Es finden **Hin-** und **Rückreaktionen** statt. Das bedeutet, dass Teilchen der Stoffe A und B zu Teilchen des Stoffes C reagieren und diese wiederum in Teilchen ihrer Ausgangsstoffe zerfallen können.



Eine solche Reaktion bezeichnet man als **reversibel**. Die Ausgangsstoffe werden als **Edukte**, der neu entstandene Stoff als **Produkt** bezeichnet.

Reversible chemische Reaktionen erreichen einen **dynamischen Gleichgewichtszustand**⁷. Das bedeutet, dass sich die Konzentrationen der einzelnen Reaktanten, bezeichnet mit [A], [B] und [C], nach einiger Zeit nicht mehr ändern. Es reagieren zwar weiterhin Teilchen miteinander zu Produkten und Produktteilchen zerfallen in ihre Edukte, die Konzentrationen der Stoffe bleiben allerdings konstant.

Für chemische Reaktionen im dynamischen Gleichgewicht gilt, dass die Konzentrationen unter gleichbleibender Temperatur im folgenden Verhältnis zueinander stehen:

$$\frac{[C]}{[A][B]} = K$$

⁷vgl. Mortimer 1996 [5] S.267

Dabei ist K eine von den Konzentrationen unabhängige Konstante, die lediglich durch die Temperatur beeinflusst wird. Die Beschreibung dieses Phänomens wird als Massenwirkungsgesetz und K als Gleichgewichtskonstante bezeichnet.

Kapitel 2

Modellierung der chemischen Reaktion

In diesem Kapitel wird vorgestellt, wie Gotzen¹ die beschriebene chemische Reaktion modelliert. Es handelt sich um ein stochastisches Modell dem das bereits angesprochene Kästchenmodell² zugrunde liegt. Der Raum, in dem sich die Reaktion vollzieht, wird auf einem zweidimensionalen Feld von Kästchen abgebildet.

Zunächst wird Gotzens Modell theoretisch eingeordnet. Anschließend werden die vorgenommenen Modellierungsschritte gemäß des in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Modellierungsprozesses vorgestellt.

2.1 Theoretische Einordnung des Modells

Das im Folgenden vorgestellte Modell beschreibt die Entwicklung von chemischen Prozessen und fällt somit in die Gruppe der dynamisch beschreibenden Modelle. Bei der Modellbildung werden keinerlei reale Daten z.B. aus Versuchsreihen hinzugezogen. Das Modell wird einzig aufgrund der Beschreibung der Struktur des chemischen Prozesses erstellt. Somit handelt es sich um ein „Glass-box“-Modell. Zur Simulation des chemischen Prozesses wird ein Programm geschrieben, das Zufallsgeneratoren so einsetzt,

¹Siehe Gotzen 2006 [4] S.73ff

²vgl. Gotzen 2006 [4] S.83ff

dass die Zustandsänderung des Systems von einem Zeitpunkt zum nächsten vom Zufall abhängt. Das Tool stellt somit ein stochastisches Modell dar. Obwohl die beschriebene Reaktion in der Natur zeitkontinuierlich geschieht, wird die Modellierung zeitdiskret angesetzt. Dies erleichtert die Programmierung des Simulationstools.

2.2 Beschreibung des Modellierungsprozesses

2.2.1 Modellzweck

Die Entwicklung der chemischen Reaktion im Zeitverlauf soll simuliert werden. Dazu muss das Modell die Stoffkonzentrationen zum jeweils betrachteten Zeitpunkt angeben können. Das Modell soll die Realität so gut beschreiben, dass bei der Simulation Phänomene wie Gleichgewichtszustand und Massenwirkungsgesetz abgebildet werden.

2.2.2 Reale Situation

Drei Stoffe vom Typ A, B und C werden in einer Lösung im Reagenzglas gemischt. Diese Situation wird in Abbildung 2.1 dargestellt.

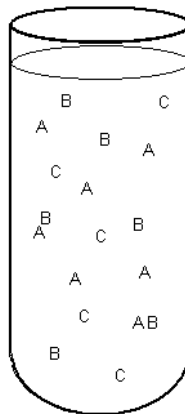


Abbildung 2.1: Lösung mit den Stoffen A, B und C

Die Stoffe A und B sind die Edukte; Stoff C ist das Produkt. Treffen die Edukte unterschiedlicher Typen aufeinander, so können sie zu einem Produkt reagieren, das

wiederum in die jeweiligen Edukte zerfallen kann. Die Teilchen haben zum Zeitpunkt t eine feste Position. Es wird davon ausgegangen, dass die Stoffgemische homogen sind. So kann angenommen werden, dass eine Gleichverteilung der Stoffteilchen vorliegt und dass die Position eines Teilchens zum Zeitpunkt $t+1$ unabhängig von seiner Position zum Zeitpunkt t ist. Die Energie, die dem System von außen zugeführt wird, hat Einfluss auf die Reaktion und wird konstant gehalten. Die beschriebene Situation wird in Abbildung 2.2 dargestellt. Die gekennzeichneten Teilchen stehen kurz vor dem Zerfall bzw. vor der Reaktion.

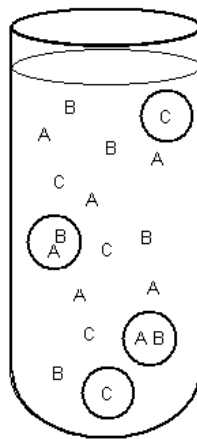


Abbildung 2.2: Zerfall des Stoffes C und Reaktion der Stoffe A und B

2.2.3 Das Kästchenmodell

Entsprechend des dritten Modellierungsschrittes entwickelt Gotzen ein Konzeptmodell, das von einer stark vereinfachten Realität ausgeht. In diesem so genannten Kästchenmodell handelt es sich um ein zweidimensionales Feld mit N Kästchen. Jedes Kästchen steht dabei für einen konkret definierten Bereich im Reagenzglas. Die Teilchen, die sich in diesem Bereich des Reagenzglases befinden, werden symbolisch in dem entsprechenden Kästchen dargestellt. Ein Teilchen vom Typ C kann nur entstehen, wenn im Reagenzglas ein A-Teilchen auf ein B-Teilchen trifft. Die räumliche Nähe der Teilchen ist also ausschlaggebend für das Entstehen einer Reaktion. Diese Gegebenheit wird im Modell durch die Kästchen dargestellt. Die räumliche Nähe zweier Teilchen wird dadurch modelliert, dass sie sich im selben Kästchen befinden. Neben der räumlichen Nähe soll ein Kästchen auch die vorhandene Energiemenge darstellen.

Aufgrund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten kann eine Reaktion nur stattfinden, wenn eine entsprechende Menge an Energie vorhanden ist. Es wird davon ausgegangen, dass die vorhandene Energie von außen konstant gehalten wird. Die Modellierung wird zeitdiskret angesetzt. Zu jedem Zeitpunkt soll pro Kästchen die Energie für eine einzige Reaktion zur Verfügung stehen. Das bedeutet, dass im Modell auch bei mehrfacher Besetzung eines Kästchens mit unterschiedlichen Stoffteilchen nur eine Reaktion zu einem C-Teilchen entstehen kann. Die Anzahl der Verbindungsreaktionen pro Zeitschritt entspricht also der Anzahl der Kästchen, die sowohl mit A- als auch mit B-Teilchen besetzt sind. Die beschriebene Situation wird in Abbildung 2.3 mit dem Kästchenmodell dargestellt.

	B			
				C
A		B		A
	C			
		A		
AB		C	B	
	A			A
	C			AB
B				
		C		

Abbildung 2.3: Darstellung der Reaktion im Kästchenmodell

Der Zerfall des Stoffes C wird im Gegensatz zur Verbindungsreaktion nicht von den räumlichen Gegebenheiten der Stoffteilchen bestimmt, sondern lediglich durch äußere Bedingungen. Werden die äußeren Bedingungen konstant gehalten, so ist der Zerfall folgendermaßen modellierbar: Ein Teilchen vom Typ C zerfällt mit einer festen Wahrscheinlichkeit z .

2.2.4 Simulationsumgebung

Gemäß des vierten Modellierungsschrittes hat Gotzen³ zur Simulation der chemischen Reaktion das Kästchenmodell in computergestützten Werkzeugen umgesetzt.

³vgl. Gotzen 2006 [4] S.88ff

Allen Simulationsprogrammen liegt folgender Algorithmus zugrunde, der in einem Basiestool umgesetzt ist: Teilchen jeder Stoffart werden in jedem Zeitschritt zufällig auf einem Feld verteilt. Gemäß dem Konzeptmodell reagieren zwei Teilchen vom Typ A und B zu einem neuen Teilchen vom Typ C, wenn sie in ein Kästchen fallen. Sie werden dabei verbraucht. Ein Teilchen vom Typ C zerfällt in jedem Zeitschritt mit einer festen Wahrscheinlichkeit z in seine Edukte A und B. Auf diese Weise entsteht für jeden Stoff eine neue Teilchenanzahl. Im nächsten Zeitschritt wird die entsprechende Anzahl an Stoffteilchen in der beschriebenen Weise auf dem Feld verteilt und ausgewertet.

Das sogenannte Gleichgewichtstool zeichnet für jeden der drei Stoffe Graphen, die die Entwicklung der Stoffteilchen in Abhängigkeit der Zeit angeben. Dabei können die Anfangskonzentrationen der Stoffe und der Zerfallskoeffizient z der C-Teilchen vom Benutzer als Parameter übergeben werden.

Beim sogenannten Massenwirkungstool wird in einem Koordinatensystem an der x-Achse das Produkt der Stoffkonzentrationen $[A]$ und $[B]$ und an der y-Achse die Stoffkonzentration $[C]$ im Gleichgewichtszustand aufgetragen. Diese Werte werden aus einer Vielzahl von Experimenten ermittelt bei denen die Anfangswerte für die Stoffkonzentrationen zufällig gewählt werden.

2.2.5 Analyse der Simulationsergebnisse

Der letzte Schritt des Modellierungsprozesses umfasst die Analyse der Simulationsergebnisse bezüglich des im ersten Schritt formulierten Modellierungszwecks.

Die mit dem Gleichgewichtstool durchgeführten Simulationen zeigen, dass sich die Teilchenanzahlen der Stoffe nach längerer Zeit kaum noch ändern. Das Tool beschreibt also das Erreichen des dynamischen Gleichgewichts.

Die mit dem Massenwirkungstool erzielten Ergebnisse zeigten weiter, dass der Quotient

$$\frac{[C]}{[A][B]} \quad (2.1)$$

für die Teilchenkonzentrationen $[A]$, $[B]$ und $[C]$ im Gleichgewicht bei unverändertem Zerfallskoeffizient und einer Variation der Anfangskonzentrationen weitgehend unverändert bleibt. Dieses Verhalten entspricht dem Massenwirkungsgesetz.

Mit diesen Ergebnissen kann man Aussagen über der Qualität des Modells machen. Es ist in der Lage, die chemischen Prozesse in dem Maße zu beschreiben, dass Phänomene wie Gleichgewichtszustand und Massenwirkungsgesetz bei der Simulation abgebildet werden. Damit sind die Vereinfachungen nicht zu stark gewählt worden und dem Modell kann eine gewisse Qualität zugeschrieben werden.

2.3 Motivation für weitere Untersuchungen

Bei dem vorgestellten Modell handelte es sich um ein stochastisches Modell. In weiterführenden Überlegungen stellt Gotzen⁴ folgende Bilanzgleichungen zur Beschreibung der Stoffteilchenanzahl zum Zeitpunkt $t+1$ auf.

$$\begin{aligned}A_{t+1} &= A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \\B_{t+1} &= B_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \\C_{t+1} &= C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet A_t , B_t und C_t die Teilchenanzahl der Stoffe vom Typ A, B und C zum Zeitpunkt t . Die sogenannte Verbindungsfunktion $R(A_t, B_t)$ beschreibt die Anzahl der entstehenden C-Teilchen zum Zeitpunkt t . Der Zerfall der C-Teilchen wird mit dem konstanten Zerfallskoeffizient z beschrieben.

Unter Kenntnis der Verbindungsfunktion bilden die Bilanzgleichungen ein deterministisches Modell der chemischen Reaktion. Deshalb soll im Folgenden eine Funktionsvorschrift für die Entstehung von C-Teilchen gefunden werden.

⁴vgl. Gotzen 2006 [4] S.93

Kapitel 3

Modellierung der Entstehung von C-Teilchen

Ziel ist es, eine mathematische Beschreibung der Entstehung von C-Teilchen zu finden, um den chemischen Prozess mit einem deterministischen Modell beschreiben zu können. Dazu wird gemäß des in Kapitel 1.1.2 vorgestellten Prozesses ein Modell für die Beschreibung der Entstehung von C-Teilchen entworfen. Auf Basis des bekannten Kästchenmodells wird ein computergestütztes Werkzeug entwickelt, dass beschreibt, wie viele C-Teilchen jeweils entstehen, wenn bei einer festen Feldgröße, und einer festen Anzahl an A-Teilchen eine variable Anzahl an B-Teilchen zufällig auf dem Feld verteilt werden. In einem Koordinatensystem werden an der x-Achse die Anzahl der B-Teilchen und an der y-Achse die in der Simulation bestimmte Anzahl an C-Teilchen abgetragen. Mit der Funktionsvorschrift des resultierenden Graphen erhält man die Verbindungsfunktion.

Nach einer kurzen theoretischen Einordnung des neuen Modells, werden im zweiten Teil des Kapitels die ersten vier Schritte des Modellierungsprozesses beschrieben. Sie orientieren sich stark an den Modellierungsschritten des vorangegangenen Modells. Der dritte Teil des Kapitels behandelt die im Rahmen des fünften Modellierungsschrittes vorgenommene Herleitung der Verbindungsfunktion.

3.1 Theoretische Einordnung der Modells

Die Reaktion von zwei Stoffarten zu einer dritten geschieht kontinuierlich über einen gewissen Zeitraum. Im Folgenden wird diese Reaktion nur zu einem festen Zeitpunkt betrachtet und beschrieben. Das Modell enthält innerhalb seiner Beschreibung daher zwar keinen zeitlichen Verlauf, beschreibt aber dennoch einen dynamischen Prozess und kann daher als ein dynamisch beschreibendes Modell betrachtet werden.

Es bildet die Struktur und das Beziehungsgefüge des Modellierungsgegenstandes ab, so dass Simulationen möglich sind. Die resultierenden Daten sind mit denen der Realität vergleichbar. Daher handelt es sich um ein „Glass-box“ - Modell.

Das entwickelte Simulationstool stellt ein stochastisches Modell dar. Die mit Hilfe der Simulationsergebnisse entwickelte Verbindungsfunktion ist ein deterministisches Modell.

Beide Modelle sind nicht nur zeitdiskret, sondern betrachten sogar nur einen Zeitpunkt der Reaktion.

3.2 Beschreibung des Modellierungsprozesses

3.2.1 Modellzweck

Das Modell soll mit der Entstehung von C-Teilchen lediglich einen Aspekt der chemischen Reaktion abbilden. So soll die Entstehung neuer C-Teilchen innerhalb eines Zeitbereichs, der im vorangegangenen Modell als ein Zeitschritt zusammengefasst wurde, untersucht werden. Für die Entstehung neuer C-Teilchen ist die Anzahl der bereits vorhandenen C-Teilchen irrelevant und fließt deshalb nicht in die Modellierung ein. Lediglich die Konzentration der Edukte und die von außen zugeführte Energie spielen eine Rolle. Daher wird mit dem neuen Modell untersucht, wie sich die Anzahl der vorhandenen A-Teilchen und B-Teilchen innerhalb eines festen Zeitraums auf die Entstehung neuer C-Teilchen auswirkt.

3.2.2 Reale Situation

Die chemische Reaktion ist die selbe, wie die in Kapitel 2 modellierte. Die Notwendigkeit der Entwicklung des neuen Modells ergibt sich aus der Änderung des Modellzwecks. Deshalb werden hier explizit nur die Aspekte, die für die Modellierung der Entstehung von C-Teilchen relevant sind, aufgeführt. Die Edukte vom Typ A und B befinden sich in einer Lösung im Reagenzglas. Es wird davon ausgegangen, dass die Verteilung der Stoffe homogen ist. Die Teilchen haben zum betrachteten Zeitpunkt eine feste Position. Die Energie, die dem System von außen zugeführt wird, wird aufgrund ihres Einflusses auf die Reaktion konstant gehalten.

3.2.3 Das Kästchenmodell

Im Kästchenmodell steht jedes Kästchen für einen konkret definierten Bereich im Reagenzglas. Die Teilchen, die sich in diesem Bereich befinden, werden symbolisch in dem entsprechenden Kästchen dargestellt. Die Reaktion von zwei Teilchen wird durch das gemeinsame Besetzen desselben Kästchens modelliert, was die Notwendigkeit räumlicher Nähe zweier reagierender Teilchen umschreibt. Der Reaktion steht nur so viel Energie von außen zur Verfügung, dass pro Kästchen bzw. modellierten Bereich nur maximal ein C-Teilchen entstehen kann. Die Reaktion wird nur in einem einzigen Zeitpunkt beleuchtet. Gesucht wird demnach die Anzahl der Kästchen, die durch beide Edukttypen besetzt sind, in einem Zeitschritt.

Der Zusammenhang zwischen der zu beschreibenden chemischen Reaktion und dem Konzeptmodell ist daher dem im vorangegangenen Modell¹ sehr ähnlich. Allerdings wird lediglich ein ganz bestimmter Teil der Reaktion modelliert.

3.2.4 Simulationsumgebung

Der zu Grunde liegende Simulationsprozess besteht darin, dass auf einem Feld mit N Kästchen a A-Teilchen und b B-Teilchen zufällig verteilt werden. Besetzen mindestens zwei Teilchen unterschiedlichen Typs das gleiche Kästchen, so reagieren sie zu einem C-Teilchen. Dabei entsteht pro Kästchen nur maximal ein C-Teilchen.

¹Siehe Kapitel 2.2.3

Das Simulationsprogramm² ermittelt in dieser Weise für eine feste Anzahl an A-Teilchen und eine variable Anzahl an B-Teilchen die jeweils resultierende C-Teilchenanzahl. Das Tool stellt die Simulationsergebnisse tabellarisch und in einem Koordinatensystem dar.³

Um eine möglichst korrekte C-Teilchenanzahl zu erlangen, kann die Simulationsanzahl erhöht werden. Angegeben wird die aus den Simulationen gemittelte C-Teilchenanzahl.

3.2.5 Analyse der Simulationsergebnisse

Die Analyse der Simulationsergebnisse besteht aus mehreren teilweise umfangreichen Analyseschritten und wird deshalb in Kapitel 3.3 ausführlich vorgestellt.

3.3 Herleitung der Verbindungsfunktion

Es werden einige charakteristische Ergebnisse vorgestellt, die mit dem Simulationstool gewonnen wurden. Aus den Simulationsergebnissen werden Gesetzmäßigkeiten für die Entstehung von C-Teilchen abgeleitet und durch mathematische Überlegungen gestützt.

3.3.1 Simulationsergebnisse

Es wurden 5000 Simulationen für die festen A-Teilchenanzahlen $a = 10, 50, 100, 200$ und 400 auf einem Feld mit $N = 100$ Kästchen durchgeführt. Aus 5000 Simulationen wurden für B-Teilchenanzahlen von 0 bis 500 die jeweilige Anzahl der C-Teilchen bestimmt und der Mittelwert gebildet. Die resultierenden Graphen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

²Das Simulationsprogramm befindet sich auf der beigelegten CD-Rom. Erläuterungen zur Nutzung des Programms sind im Anhang A aufgeführt.

³Im Anhang A befinden sich Abbildungen der graphischen Benutzeroberflächen des Programms.

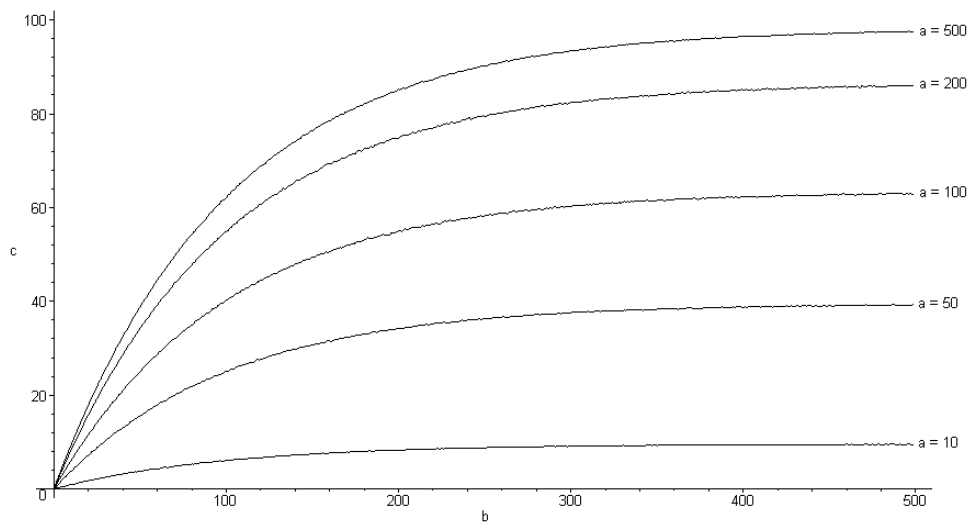


Abbildung 3.1: Simulationsergebnisse

3.3.2 Welche Größen nehmen Einfluss auf die Entstehung von C-Teilchen?

Ein neues Teilchen entsteht, wenn sich mindestens zwei Teilchen unterschiedlichen Typs im gleichen Kästchen befinden. Die Feldgröße N nimmt Einfluss auf die Häufigkeit der Entstehung von C-Teilchen. Betrachtet man beispielsweise ein kleines Feld, dann ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass zwei Teilchen unterschiedlichen Typs das gleiche Kästchen besetzen, als bei einem großen Feld. Ferner ändert sich die Wahrscheinlichkeit durch eine Variation der Anzahl der A-Teilchen oder der B-Teilchen.

Die Anzahl der entstehenden C-Teilchen c hängt folglich von der Feldgröße N , der A-Teilchenanzahl a und der B-Teilchenanzahl b ab:

$$c(N, a, b)$$

3.3.3 Ansatz für eine Funktionsvorschrift

Zur Bestimmung der zugehörigen Funktionsvorschrift mit dem Tool werden die Feldgröße N und die A-Teilchenanzahl a als fest angenommen. Gesucht wird also eine Funktionsvorschrift, die die Anzahl der entstehenden C-Teilchen für feste N und a und

variable b bestimmt.

$$c(N, a, b) = c_{N,a}(b)$$

Es wird mit einer Abbildung der Form

$$\begin{aligned} c_{N,a} : \mathbb{R}_0^+ &\rightarrow \mathbb{R}_0^+ \\ b &\rightarrow (1 - e^{-K_{N,a} b}) G_{N,a} \end{aligned} \quad (3.1)$$

angesetzt. Dabei sei $a \in \mathbb{R}_0^+$, $N \in \mathbb{N}$, $N > 1$. Außerdem seien $G_{N,a}, K_{N,a} > 0$ bezüglich b konstant. Ihre Abhängigkeit von N und a ist noch zu untersuchen. $G_{N,a}$ beschreibe den Grenzwert des Graphen.

3.3.4 Gründe für die Wahl des Ansatzes

Im Folgenden werden Gründe für die Wahl des in (3.1) angegebenen Ansatzes genannt.

Da die Ergebnisse aus mehreren Simulationen gemittelt wurden, lässt sich c nicht mehr diskret angeben. Auch a und b werden aus $\mathbb{R}_0^+$ gewählt, damit Funktionen, die von diesen Größen abhängen, stetig und differenzierbar sein können. Es wird mit der Exponentialfunktionen angesetzt, da sich erfahrungsgemäß viele natürliche Prozesse mit ihr beschreiben lassen. Die in Abbildung 3.1 dargestellten Simulationswerte liegen auf Graphen mit folgenden Eigenschaften. Die Graphen haben bei $b = 0$ ihre einzige Nullstelle, sind monoton steigend, konkav und streben gegen einen Grenzwert für $b \rightarrow \infty$. Diese Eigenschaften werden von der angesetzten Funktionsvorschrift (3.1) erfüllt. Es gilt

- $c_{N,a}(b) = (1 - e^{-K_{N,a} b}) G_{N,a} = 0 \Leftrightarrow 1 = e^{-K_{N,a} b} \Leftrightarrow b = 0$. Also gilt $c_{N,a}$ hat genau eine Nullstelle bei $b = 0$.
- $c'_{N,a}(b) = G_{N,a} K_{N,a} e^{-K_{N,a} b} > 0$ für alle $b \geq 0$. Somit ist $c_{N,a}$ monoton steigend.
- $c''_{N,a}(b) = -G_{N,a} K_{N,a}^2 e^{-K_{N,a} b} < 0$ für alle $b \geq 0$. Daraus folgt, dass $c_{N,a}$ konkav ist.
- $\lim_{b \rightarrow \infty} (1 - e^{-K_{N,a} b}) G_{N,a} = G_{N,a}$. Folglich hat $c_{N,a}$ den Grenzwert $G_{N,a}$.

In Abbildung 3.2 ist ein Graph dargestellt, der durch die Funktionsvorschrift aus (3.1) mit konkreten Werten für $G_{N,a}$ und $K_{N,a}$ beschrieben wird. Der Vergleich mit den

Graphen aus Abbildung 3.1 unterstützt die Annahme, dass der Ansatz für die Funktionsvorschrift aus (3.1) geeignet ist.

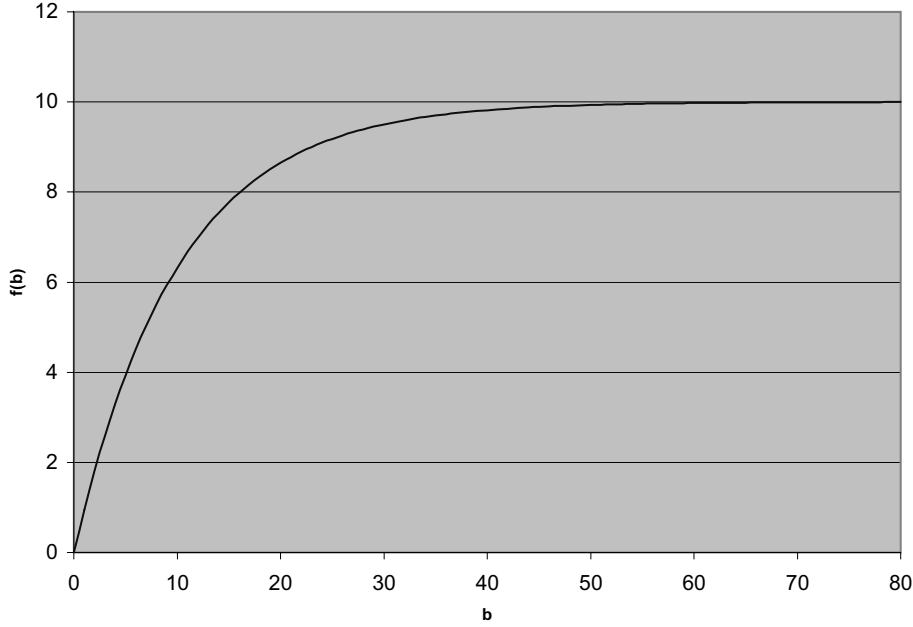


Abbildung 3.2: Graph $f(b) = (1 - e^{-0,1} b) 10$

3.3.5 Linearisierung der Simulationsergebnisse

Im Folgenden soll die Eignung der angesetzten Funktionsvorschrift aus (3.1) mit Hilfe der Simulationsergebnisse nachgewiesen werden.

Zunächst wird überprüft, ob sich der Exponent der Exponentialfunktion tatsächlich durch eine lineare Funktion der Form $b \rightarrow -K_{N,a} b$ beschreiben lässt. Es gilt

$$\begin{aligned} c_{N,a}(b) &= (1 - e^{-K_{N,a} b}) G_{N,a} \\ \Leftrightarrow -K_{N,a} b &= \ln\left(1 - \frac{c_{N,a}(b)}{G_{N,a}}\right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse für $c_{N,a}(b)$ mit $\tilde{c}_{N,a}(b)$ bezeichnet.

Zunächst soll ein konkreter Wert für den Grenzwert $G_{N,a}$ gefunden werden. Mit Hilfe des Simulationstools lässt sich eine Näherung $\tilde{G}_{N,a}$ für $G_{N,a}$ bestimmen. Werden unendlich viele B-Teilchen auf einem endlichen Feld verteilt, so ist nach einiger Zeit jedes

Kästchen mit mindestens einem B-Teilchen belegt. Es wird angenommen, dass dieser Fall bei einem Feld der Größe 100 schon bei einer B-Teilchenanzahl von $b = 100.000$ eintritt. Das Tool liefert $\tilde{G}_{N,a}$ durch eine Simulation mit $b = 100.000$ B-Teilchen.

Bei der Simulation wurden folgende Werte für $\tilde{G}_{100,a}$ bestimmt:

$$\tilde{G}_{100,10} = 9,5618$$

$$\tilde{G}_{100,50} = 39,5692$$

$$\tilde{G}_{100,100} = 63,4448$$

$$\tilde{G}_{100,200} = 86,5662$$

$$\tilde{G}_{100,400} = 98,2016$$

Durch Einsetzen von $\tilde{c}_{N,a}(b)$ und $\tilde{G}_{N,a}$ in (3.2) ergeben sich die in den Abbildungen 3.3 - 3.7 in Abhängigkeit von b dargestellten Graphen.

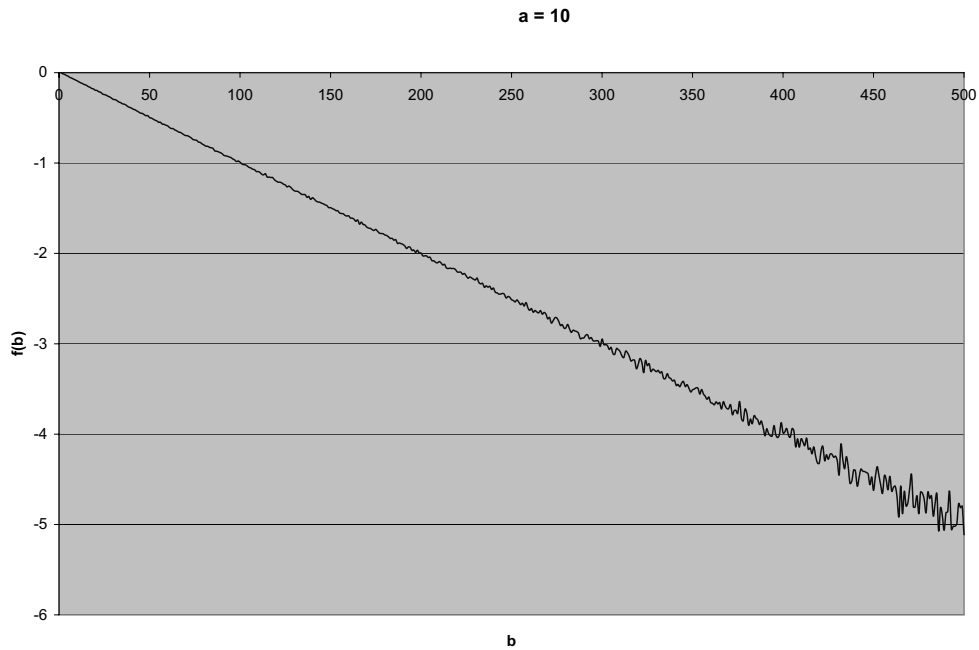
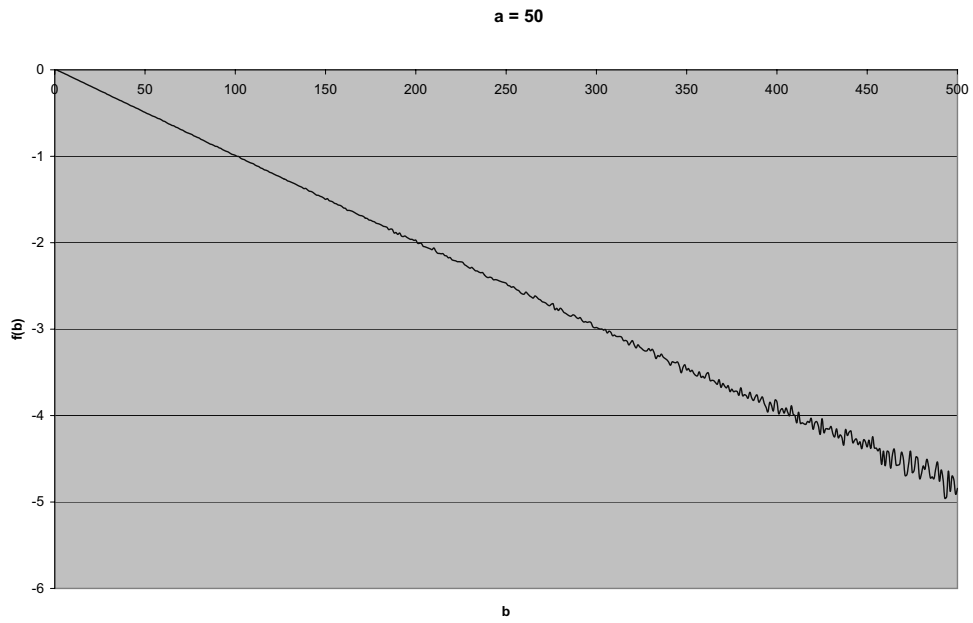
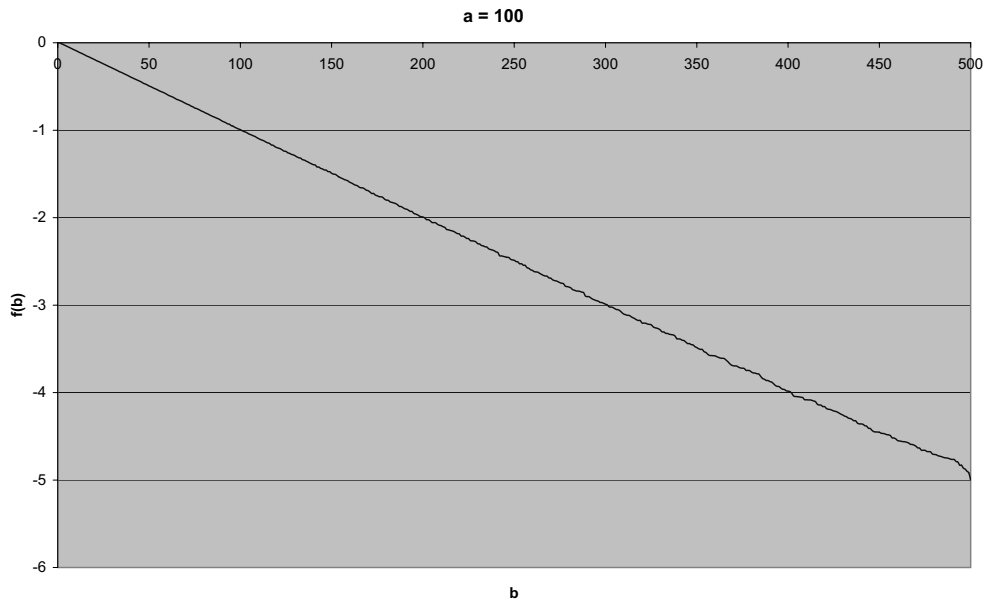


Abbildung 3.3: Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,10}(b)}{\tilde{G}_{100,10}})$


 Abbildung 3.4: Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,50}(b)}{\tilde{G}_{100,50}})$

 Abbildung 3.5: Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,100}(b)}{\tilde{G}_{100,100}})$

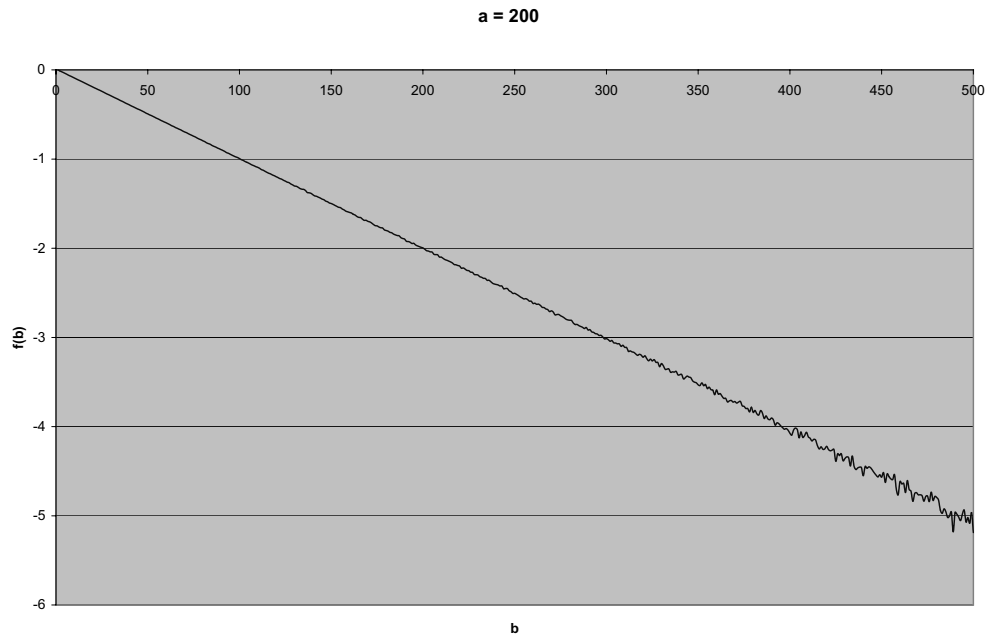


Abbildung 3.6: Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,200}(b)}{\tilde{G}_{100,200}})$

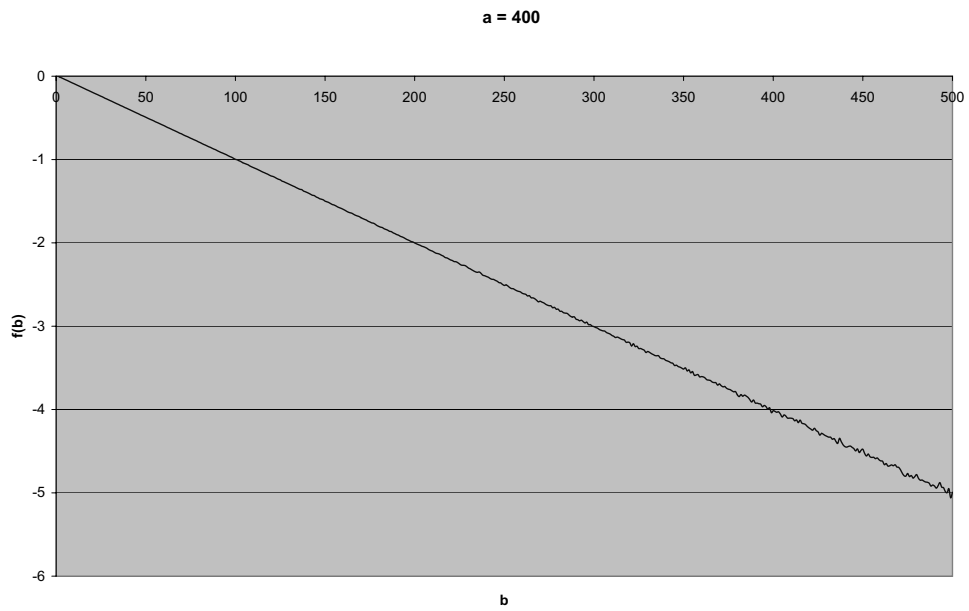


Abbildung 3.7: Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,400}(b)}{\tilde{G}_{100,400}})$

Offenbar existiert ein $K_{N,a} > 0$ so dass

$$\ln(1 - \frac{\tilde{c}_{N,a}(b)}{\tilde{G}_{N,a}}) \approx -K_{N,a} b. \quad (3.3)$$

Folglich lassen sich die Graphen wie angenommen durch lineare Funktionen der Form $b \rightarrow -K_{N,a} b$ mit $K_{N,a} > 0$ annähern.

Beim Vergleich der Abbildungen 3.3 - 3.7 fällt auf, dass es sich bis auf simulationsbedingte Fehler um die gleichen Graphen handelt. Zusammen mit der Tatsache, dass die Feldgröße N bei den Graphen gleich ist und die A-Teilchenanzahl a variiert, lässt sich schlussfolgern, dass $K_{N,a}$ nicht von a abhängt.

$$K_{N,a} = K_N$$

Aus (3.3) folgt

$$K_N \approx \frac{\ln(1 - \frac{\tilde{c}_{N,a}(b)}{\tilde{G}_{N,a}})}{-b}.$$

In Abbildung 3.8 ist der daraus resultierende Graph für $a = 400$ dargestellt. Die entsprechenden Graphen für andere Werte von a sind, da K_N nicht von a abhängt, bis auf einen simulationsbedingten Fehler identisch.

Diese Ergebnisse belegen, dass (3.1) die gesuchte Funktionsvorschrift für die aus den Simulationen gewonnen Graphen ist.

Zur vollständigen Beschreibung der Verbindungsfunktion in (3.1) müssen für K_N und $G_{N,a}$ Funktionsvorschriften gefunden werden. Da sie nicht von der B-Teilchenanzahl b abhängen, gilt es nun zu untersuchen, inwiefern sie von der Feldgröße N bzw. von der A-Teilchenanzahl a abhängig sind.

3.3.6 Mathematische Herleitung der Funktionsvorschriften für die Konstanten

Grenzwert $G_N(a)$

$G_{N,a}$ ist der Grenzwert der Funktion $c_{N,a}$ für b gegen unendlich. Er beschreibt also die Anzahl der entstehenden C-Teilchen, wenn sich a A-Teilchen und unendlich viele B-Teilchen auf dem Feld befinden. Da bei unendlich vielen B-Teilchen alle Kästchen mit

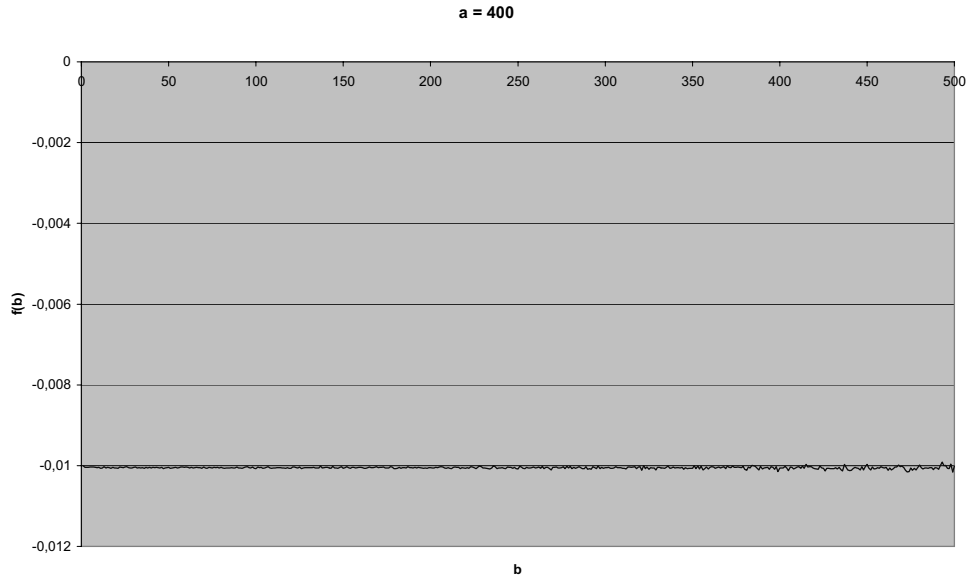


Abbildung 3.8: Graph $f(b) = \frac{\ln\left(1 - \frac{\tilde{z}_{100,400}(b)}{G_{100,400}}\right)}{-b}$

diesen besetzt sind, entspricht die Anzahl der entstehenden C-Teilchen genau der Anzahl der durch A-Teilchen getroffenen Kästchen. Zur Ermittlung des Grenzwertes muss der Erwartungswert für die Anzahl der getroffenen Kästchen bei einer zufälligen Verteilung von a A-Teilchen auf einem Feld der Größe N bestimmt werden. Im Folgenden wird N als fest und die A-Teilchenanzahl a als variabel angenommen. Zu bestimmen ist daher $G_N(a)$.

Es bezeichne $P_N(k, i)$ die Wahrscheinlichkeit, dass k Teilchen genau i von N Feldern besetzen. Dabei sei $0 \leq i \leq N$, da maximal so viele Kästchen belegt werden können, wie Teilchen verteilt werden. $P_N(k, i)$ hat folgende Eigenschaften:

- $P_N(0, 0) = 1$, denn: wird kein Teilchen geworfen, so wird auch kein Kästchen besetzt.
- $P_N(0, i) = 0$, falls $i > 0$, denn: wird kein Teilchen verteilt, so wird auch kein Kästchen getroffen.
- $P_N(k, 0) = 0$, falls $k > 0$, denn: befindet sich mindestens ein Teilchen auf dem Feld, so ist auch mindestens ein Kästchen besetzt.
- $P_N(k, i) = P_N(k - 1, i - 1) \cdot P_{frei} + P_N(k - 1, i) \cdot P_{besetzt}$, falls $i, k \neq 0$.

Dabei seien

$$\begin{aligned}
 P_{frei} &= P(\text{k-tes Teilchen besetzt eins der} \\
 &\quad \text{N-(i-1) freien Kästchen}) \\
 &= \frac{N-(i-1)}{N} \quad \text{und} \\
 P_{besetzt} &= P(\text{k-tes Teilchen besetzt eins der} \\
 &\quad \text{i belegten Kästchen}) \\
 &= \frac{i}{N}.
 \end{aligned}$$

$P_N(k, i)$ setzt sich also aus der Wahrscheinlichkeit, dass k-1 Teilchen genau i-1 Kästchen besetzen und ein weiteres Teilchen ein bisher freies Kästchen belegt und der Wahrscheinlichkeit, dass k-1 Teilchen genau i Kästchen besetzen und ein weiteres Teilchen ein bereits belegtes Kästchen besetzt, zusammen.

Für $0 \leq i \leq N$ wird $P_N(k, i)$ also durch folgende rekursive Funktion beschrieben:

$$P_N(k, i) = \begin{cases} 1 & k = i = 0 \\ 0 & k = 0, i > 0 \\ 0 & k > 0, i = 0 \\ P_N(k-1, i-1) \frac{N-(i-1)}{N} + P_N(k-1, i) \frac{i}{N} & \text{sonst} \end{cases}$$

Für die Feldgröße $N = 5$ sind die Werte von $P_N(k, i)$ in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Pfeile in der Abbildung deuten exemplarisch für $P_5(3, 2)$ an, wie sich $P_N(k, i)$ zusammensetzt.

Bei der zufälligen Verteilung von a Teilchen ist $\sum_{i=0}^N i P_N(a, i)$ der Erwartungswert für die Anzahl der getroffenen Kästchen. Damit gilt

$$G_N(a) = \sum_{i=0}^N i P_N(a, i). \quad (3.4)$$

Mit Hilfe eines Computeralgebrasystems können konkrete Werte für $P_N(k, i)$ bestimmt werden. Durch das Einsetzen dieser Werte in (3.4) erhält man Werte für $G_N(a)$.

Die Abbildung 3.10 zeigt die mit (3.4) ermittelten Graphen von $G_N(a)$ für $N = 10, 25, 50, 75$ und 100. Die Graphen ähneln den Graphen aus Abbildung 3.1. Sie lassen

$P_5(k,i)$

$k \backslash i$	0	1	2	3	4	5
0	1	0	0	0	0	0
1	0	1	0	0	0	0
2	0	0.2	0.8	0	0	0
3	0	0.04	0.48	0.48	0	0
4	0	0.008	0.224	0.576	0.192	0
5	0	0.0016	0.096	0.48	0.384	0.0384

Abbildung 3.9: $P_5(k, i)$: Wahrscheinlichkeit, dass k zufällig verteilte Teilchen i von 5 Feldern besetzen.

sich durch Funktionen annähern, mit folgenden Eigenschaften: Die Funktionen haben bei 0 ihre einzige Nullstelle, sind monoton steigend, konkav und streben gegen einen Grenzwert für a gegen unendlich. Es liegt also nahe wie in Kapitel 3.3.3 mit einer Abbildung der Form

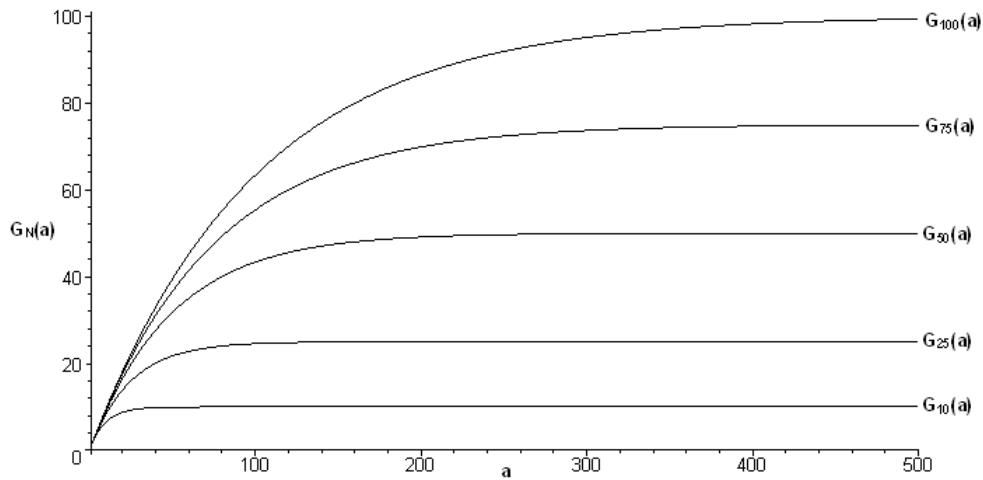
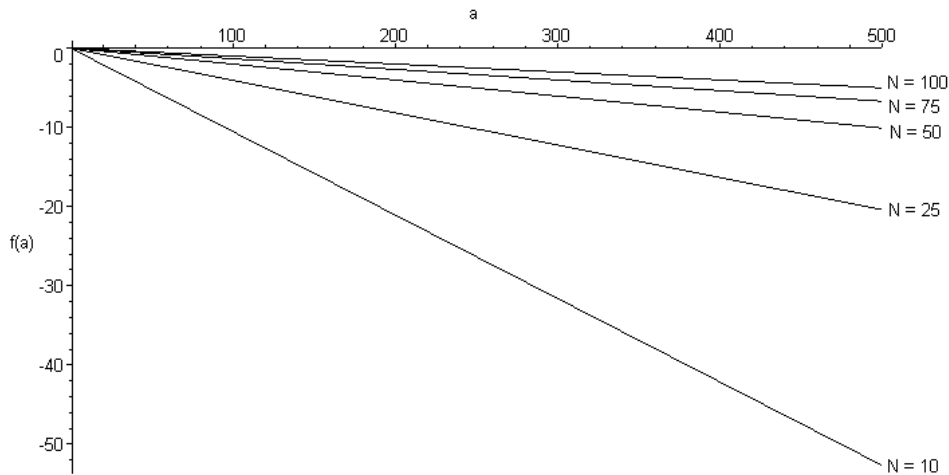
$$G_N(a) = (1 - e^{-L_N a})H_N \quad (3.5)$$

mit $L_N, H_N > 0$ für eine Funktionsvorschrift von $G_N(a)$ anzusetzen. H_N beschreibe dabei den Grenzwert des Graphen für a gegen unendlich. Es gilt $H_N = N$, denn bei der Verteilung von unendlich vielen Teilchen werden alle N Kästchen getroffen.

Wie in Kapitel 3.3.5 wird erneut überprüft, ob der Exponent der Exponentialfunktion in (3.5) tatsächlich durch eine lineare Funktion der Form $a \rightarrow -L_N a$ beschrieben werden kann. Es gilt

$$\begin{aligned} G_N(a) &= (1 - e^{-L_N a})N \\ \Leftrightarrow -L_N a &= \ln\left(1 - \frac{G_N(a)}{N}\right) \end{aligned}$$

Ist der Ansatz richtig gewählt, muss durch das Einsetzen der mit (3.4) ermittelten Werte für $G_N(a)$ in $\ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})$ ein Graph entstehen, der durch eine lineare Funktion der Form $a \rightarrow -L_N a$ beschrieben werden kann. Für die ermittelten Werte im Falle $N = 10, 25, 50, 75$ und 100 ergeben sich die in Abbildung 3.11 dargestellten Graphen. Wie bereits vermutet, beschreiben die Graphen lineare Funktionen der Form $a \rightarrow -L_N a$ mit $L_N \geq 0$.

Abbildung 3.10: Graphen: $G_{10}(a)$, $G_{25}(a)$, $G_{50}(a)$, $G_{75}(a)$, $G_{100}(a)$ Abbildung 3.11: Graph $f(a) = \ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})$

Zur Ermittlung des konkreten Wertes von L_N müssen die mit dem Computeralgebrasystem bestimmten Werte für $\ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})$ durch $-a$ dividiert werden. In Abbildung 3.12 sind die resultierenden Graphen für $N = 10, 25, 50, 75$ und 100 dargestellt. Bei diesen Graphen handelt es sich tatsächlich um konstante Abbildungen. Damit ist belegt, dass (3.5) die gesuchte Funktionsvorschrift für die aus den Simulationen entstandenen Graphen ist.

Im nächsten Schritt soll für L_N eine Funktionsvorschrift gefunden werden. Dazu wird ausgenutzt, dass bei einer Verteilung von einem Teilchen immer genau ein Kästchen

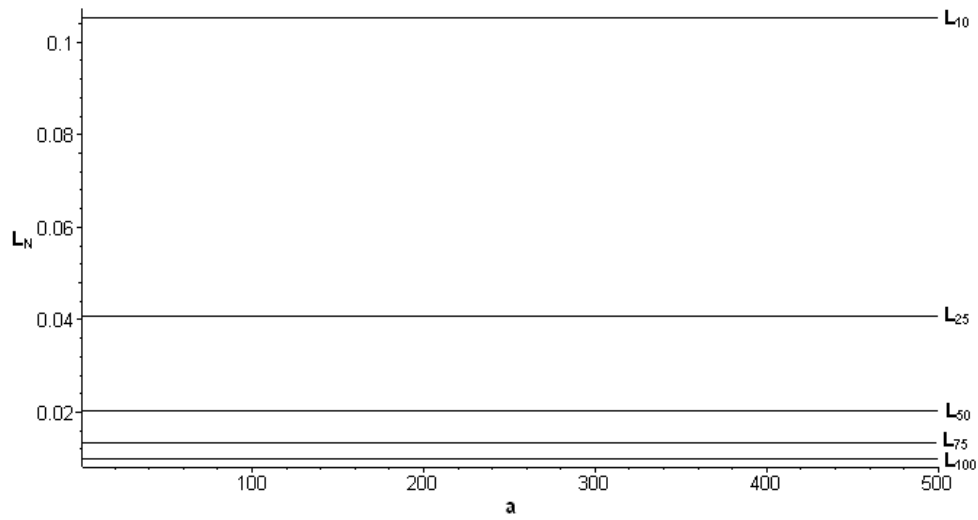


Abbildung 3.12: Graph $f(a) = \frac{\ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})}{-a}$

getroffen wird. Somit gilt:

$$G_N(1) = 1$$

Das Einsetzen in (3.5) ergibt

$$\begin{aligned} 1 &= (1 - e^{-L_N 1}) \cdot N \\ \Leftrightarrow 1 - \frac{1}{N} &= e^{-L_N 1} \\ \Leftrightarrow L_N &= -\ln(1 - \frac{1}{N}) \end{aligned}$$

für $N > 1$.

Damit kann nun $G_N(a)$ vollständig in Abhängigkeit von N und a angegeben werden:

$$\begin{aligned} G_N(a) &= (1 - e^{-(\ln(1 - \frac{1}{N}))a}) \cdot N \\ &= N(1 - (1 - \frac{1}{N})^a) \end{aligned} \tag{3.6}$$

für $N > 1$.

Für $c_{N,a}(b)$ folgt daraus

$$\begin{aligned} c_{N,a}(b) &= (1 - e^{-K_N b})G_N(a) \\ &= (1 - e^{-K_N b})N(1 - (1 - \frac{1}{N})^a) \end{aligned} \quad (3.7)$$

für $N > 1$.

Bestimmung von K_N

Zur vollständigen Beschreibung von $c_{N,a}(b)$ muss nun noch die Konstante K_N gefunden werden. $G_N(a)$ gibt an, wie viele Kästchen durch A-Teilchen belegt sind, wenn sich a A-Teilchen auf dem Feld befinden. Liegt genau ein B-Teilchen auf dem Feld, so reagiert es mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{G_N(a)}{N}$ zu einem C-Teilchen. Da nur ein B-Teilchen vorhanden ist, entstehen im Mittel

$$1 \frac{G_N(a)}{N} = \frac{G_N(a)}{N}$$

C-Teilchen.

Also gilt im Mittel

$$c_{N,a}(1) = \frac{G_N(a)}{N}$$

Eingesetzt in (3.7) ergibt das

$$\begin{aligned} \frac{G_N(a)}{N} &= (1 - e^{-K_N \cdot 1})G_N(a) \\ \Leftrightarrow \quad \frac{1}{N} &= 1 - e^{-K_N} \\ \Leftrightarrow \quad \ln(1 - \frac{1}{N}) &= -K_N \\ \Leftrightarrow \quad K_N &= -\ln(1 - \frac{1}{N}) \end{aligned}$$

3.3.7 Die vollständige Funktionsvorschrift

Es gilt also $K_N = L_N = -\ln(1 - \frac{1}{N})$. Durch Einsetzen von K_N in (3.7) kann nun $c_{N,a}$ wie folgt angegeben werden:

$$\begin{aligned}
c_{N,a}(b) &= (1 - e^{-(\ln(1-\frac{1}{N}))b})N(1 - (1 - \frac{1}{N})^a) \\
&= N(1 - (1 - \frac{1}{N})^b)(1 - (1 - \frac{1}{N})^a)
\end{aligned} \tag{3.8}$$

für $N > 1$.

3.4 Motivation für weitere Untersuchungen

Wie in Kapitel 2.3 angekündigt, kann nun mit Hilfe der erzielten Ergebnisse, ein deterministisches Modell für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete chemische Reaktion aufgestellt werden.

Es bezeichne A_t , B_t und C_t die Teilchenanzahl der Stoffe vom Typ A, B und C zum Zeitpunkt t . Die Bilanzgleichungen beschreiben die Anzahl der Stoffteilchen zum Zeitpunkt $t+1$.

$$A_{t+1} = A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \tag{3.9}$$

$$B_{t+1} = B_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \tag{3.10}$$

$$C_{t+1} = C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t \tag{3.11}$$

Dabei beschreibe die sogenannte Verbindungsfunktion $R(A_t, B_t)$ die Anzahl der entstehenden C-Teilchen zum Zeitpunkt t und $z \in [0, 1]$ sei der Zerfallskoeffizient der C-Teilchen.

Mit $c_{N,a}(b)$ wird die Anzahl der entstehenden C-Teilchen in Abhängigkeit der vorhandenen A- und B-Teilchen innerhalb eines Zeitschrittes dargestellt. Dies beschreibt genau die Entstehung von C-Teilchen der betrachteten chemischen Reaktion.

Daher kann für die Verbindungsfunktion mit (3.8) die folgende Formel angegeben werden:

$$R(A_t, B_t) = c_{N,A_t}(B_t) = N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t}) \tag{3.12}$$

Unter Verwendung der Verbindungsfunktion bilden die Bilanzgleichungen (3.9-3.10) ein deterministisches Modell für die beschriebene chemische Reaktion. Mit Hilfe dieses deterministischen Modells können mathematische Untersuchungen bezüglich des Gleichgewichtszustandes und des Massenwirkungsgesetzes durchgeführt werden.

Kapitel 4

Der Gleichgewichtszustand

Wie in Kapitel 2 beschrieben, eignen sich Gotzens Simulationstools, um das dynamische Gleichgewicht der beschriebenen Reaktionen abzubilden. Die Teilchenanzahlen der jeweiligen Stoffe ändern sich bei der Simulation ebenso wie in der Realität nach einer gewissen Zeit nicht mehr.

In diesem Kapitel soll das Erreichen des Gleichgewichtszustandes für gewisse Parameterbereiche anhand der Bilanzgleichungen aus (3.9) - (3.11) und unter Einsatz der in Kapitel 3 hergeleiteten und in (3.12) angegebenen Verbindungsfunktion nachgewiesen werden. Dafür werden zunächst die benötigten mathematischen Grundlagen zu dynamischen Systemen erläutert und der Zusammenhang zum entwickelten Modell hergestellt. Dann wird mit einer Abschätzung ein Parameterbereich hergeleitet, für den die Teilchenanzahlen im Laufe der Zeit einen Gleichgewichtszustand anstreben. Es folgen einige Beispiele für diesen Fall. Abgeschlossen wird mit einem Beispiel, in dem das Modell keinen Gleichgewichtszustand annimmt und somit keine brauchbare Beschreibung der Realität darstellt.

4.1 Grundlagen zu dynamischen Systemen

Definition 4.1

Es sei $D \subseteq \mathbb{R}^n$ nichtleer und $f : D \rightarrow \mathbb{R}^n, x \mapsto f(x)$.

$$x_{t+1} = f(x_t)$$

ist eine **Differenzengleichung** erster Ordnung. Eine **Lösung** der Differenzengleichung auf $\mathbb{N}_0$ ist eine Folge $(y_t)_{t \in \mathbb{N}_0}$ in D mit der Eigenschaft

$$y_{t+1} = f(y_t) = f^{t+1}(y_0)$$

für alle $t \in \mathbb{N}_0$.¹

In Kapitel 3.4 wurden für die Anzahl der Teilchen zum Zeitpunkt $t + 1$ die Differenzengleichungen

$$A_{t+1} = A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \quad (4.1)$$

$$B_{t+1} = B_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \quad (4.2)$$

$$C_{t+1} = C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t \quad (4.3)$$

mit $0 \leq A_t, B_t, C_t$, der Feldgröße $N > 1$, dem Zerfallskoeffizienten $0 \leq z \leq 1$ und der Verbindungsfunktion

$$R(A_t, B_t) = N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t}) \quad (4.4)$$

hergeleitet.

Eine Lösung der jeweiligen Differenzengleichung beschreibt also die Teilchenentwicklung im Laufe der Zeit.

Definition 4.2

Gegeben sei die Differenzengleichung

$$x_{t+1} = f(x_t) \text{ mit } f : D \rightarrow \mathbb{R}$$

(a) Ein $s \in D$ heißt **stationärer Punkt** der Differenzengleichung (oder auch von f), falls $f(s) = s$.

(b) Ein $s \in D$ heißt **periodischer Punkt** der Differenzengleichung mit Periode $r \in \mathbb{N}$, $r \geq 2$, wenn

$$f(s), \dots, f^{r-1}(s) \in D \text{ und } f^r(s) = s.$$

Falls $f^i(s) \neq s$ für $1 \leq i \leq r-1$, so sagt man, dass s die genaue Periode r besitzt.²

¹vgl. Walcher 2003 [6] S.3

²vgl. Walcher 2003 [6] S.7

Im Falle der Differenzengleichungen aus (4.1) - (4.3) zur Angabe der Teilchenanzahl, beschreibt ein stationärer Punkt eine Teilchenanzahl, die vom Zeitpunkt 0 an konstant bleibt.

Es sei s ein stationärer Punkt von (4.3). So gilt

$$\begin{aligned} s &= s + R(A_t, B_t) - z \cdot s \\ \Leftrightarrow R(A_t, B_t) - z \cdot s &= 0. \end{aligned}$$

Damit folgt, dass

$$A_{t+1} = A_t \text{ und } B_{t+1} = B_t$$

gilt. Die Teilchenanzahlen für die Stoffe A und B bleiben also konstant bezüglich der Zeit, wenn dieses für den Stoff C der Fall ist.

Bei der modellierten chemischen Reaktion stellt sich in der Regel das Gleichgewicht erst im Laufe der Zeit ein. Daher interessieren im Folgenden Lösungen, die sich allmählich einem stationären Punkt annähern.

Definition 4.3

(a) Ein stationärer Punkt s der Differenzengleichung $x_{t+1} = f(x_t)$ heißt **stabil**, wenn gilt:

Für alle $\epsilon > 0$ existiert ein $\delta > 0$ so, dass für alle $w \in D$ mit $\|w - s\| < \delta$ die Lösung $(y_t)_{t \in \mathbb{N}_0}$ des Anfangswertproblems $x_{t+1} = f(x_t)$, $x_0 = w$, auf $\mathbb{N}_0$ existiert und

$$\|y_t - s\| < \epsilon$$

für alle $t \in \mathbb{N}_0$.

Andernfalls heißt der stationäre Punkt s **instabil**.

(b) Ist der stationäre Punkt s stabil und gibt es außerdem ein $\rho > 0$ derart, dass für alle $u \in D$ mit $\|u - s\| < \rho$ die Lösung $(y_t)_{t \in \mathbb{N}_0}$ zum Anfangswert u sogar

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y_t = s$$

erfüllt, so heißt s **asymptotisch stabil**.³

Die folgende Proposition liefert eine Methode zur Überprüfung der asymptotischen Stabilität.

³vgl. Walcher 2003 [6] S.8

Proposition 4.4

Es sei $D \subseteq \mathbb{R}$ ein nicht leeres Intervall und $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ eine stetig differenzierbare Funktion (ggf. mit einseitiger Ableitung an Randpunkten).

- (a) Ist s ein innerer Punkt von D und stationär für die Differenzengleichung $x_{t+1} = f(x_t)$, so gilt:
- Im Fall $|f'(s)| < 1$ ist s asymptotisch stabil,
im Fall $|f'(s)| > 1$ ist s instabil.
- (b) Ist s Randpunkt von I und bildet f eine Umgebung von s in D wieder nach D ab, so gelten die analogen Aussagen.⁴

Mit der Proposition 4.4 werden im Folgenden stationäre Punkte der Differenzengleichung für C_{t+1} aus (4.3) auf asymptotische Stabilität überprüft. Damit wird gezeigt, dass Lösungen der Differenzengleichung für bestimmte Parameterbereiche bezüglich z, N, A_0, B_0 und C_0 gegen diese stationären Punkte konvergieren.

Die folgende Proposition wird angewendet, um einen Fall zu beschreiben, in dem das Modell nicht für die Beschreibung der Realität geeignet ist.

Proposition 4.5

Es sei $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ monoton fallend und stetig. Ist $(y_t)_{t \in \mathbb{N}_0}$ eine Lösung von $x_{t+1} = f(x_t)$, welche für alle $t \in \mathbb{N}_0$ existiert, so ist sie entweder unbeschränkt oder die Teilfolgen $(y_{2t})_{t \in \mathbb{N}_0}$ und $(y_{2t+1})_{t \in \mathbb{N}_0}$ konvergieren gegen die Punkte $v_0 \in D$ und $v_1 \in D$. Es gilt $f(v_0) = v_1$ und $f(v_1) = v_0$. (Die Lösung konvergiert im Fall $v_0 \neq v_1$ gegen eine 2-periodische Lösung.)⁵

4.2 Annäherung an einen Gleichgewichtszustand

4.2.1 Eine Differenzengleichung für C_{t+1}

Es soll eine vollständige Beschreibung der Funktion $f : D \rightarrow \mathbb{R}, x \rightarrow f(x)$ mit

$$C_{t+1} = f(C_t)$$

⁴vgl. Walcher 2003 [6] S.9

⁵vgl. Walcher 2003 [6] S.19

gefunden werden⁶.

Mit der Addition von $A_{t+1} + C_{t+1}$ aus (4.1) und (4.3) folgt

$$\begin{aligned} A_{t+1} + C_{t+1} &= A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t + (C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t) \\ &= A_t + C_t \\ &= \dots \\ &= A_0 + C_0 \end{aligned}$$

für alle $t \in \mathbb{N}_0$. Damit gilt

$$A_t = A_0 + C_0 - C_t \text{ bzw. } A_{t+1} = A_0 + C_0 - C_{t+1}. \quad (4.5)$$

Mit der Addition von $B_{t+1} + C_{t+1}$ aus (4.2) und (4.3) kann man analog

$$B_t = B_0 + C_0 - C_t \text{ bzw. } B_{t+1} = B_0 + C_0 - C_{t+1} \quad (4.6)$$

folgern.

Das Einsetzen der Verbindungsfunktion aus (4.4) in C_{t+1} aus (4.3) ergibt

$$C_{t+1} = C_t + N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t}) - z \cdot C_t. \quad (4.7)$$

Durch das Einsetzen von A_t und B_t aus (4.5) und (4.6) in (4.7) erhält man

$$C_{t+1} = C_t + N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_0+C_0-C_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_0+C_0-C_t}) - z \cdot C_t. \quad (4.8)$$

C_{t+1} hängt nicht mehr von A_t und B_t ab. Also kann eine Funktion f in Abhängigkeit von C_t mit $C_{t+1} = f(C_t)$ angegeben werden.

Da A_t und B_t bzw. A_{t+1} und B_{t+1} nicht negativ sind, gilt mit (4.5) und (4.6)

$$\begin{aligned} A_t = A_0 + C_0 - C_t \geq 0 &\Leftrightarrow C_t \leq A_0 + C_0 \text{ und} \\ B_t = B_0 + C_0 - C_t \geq 0 &\Leftrightarrow C_t \leq B_0 + C_0 \text{ bzw.} \\ A_{t+1} = A_0 + C_0 - C_{t+1} \geq 0 &\Leftrightarrow C_{t+1} \leq A_0 + C_0 \text{ und} \\ B_{t+1} = B_0 + C_0 - C_{t+1} \geq 0 &\Leftrightarrow C_{t+1} \leq B_0 + C_0. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$0 \leq C_t, C_{t+1} \leq \min\{A_0 + C_0, B_0 + C_0\}. \quad (4.9)$$

⁶vgl. Definition 4.1

O.B.d.A. sei für den Rest des Kapitels

$$A_0 + C_0 = \min\{A_0 + C_0, B_0 + C_0\}.$$

Wegen (4.8) und (4.9) hat f

$$D = [0, \min\{A_0 + C_0, B_0 + C_0\}] = [0, A_0 + C_0]$$

als Definitions- und Wertebereich.

Zusammenfassend lässt sich

$$\begin{aligned} f : D &\rightarrow D, \\ x &\rightarrow x + N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_0+C_0-x})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_0+C_0-x}) - z \cdot x \end{aligned}$$

mit $z \in [0, 1]$ und $N > 1$ als Abbildungsvorschrift für f angeben.

4.2.2 Existenz eines stationären Punktes

Es wird nachgewiesen, dass es genau einen stationären Punkt s auf D gibt. Für einen stationären Punkt s gilt nach Definition 4.2

$$f(s) = s.$$

Man betrachte die Abbildung

$$\begin{aligned} g : D &\rightarrow \mathbb{R}; \\ x &\rightarrow f(x) - x. \end{aligned}$$

Als Komposition von auf D stetigen Funktionen ist g ebenso stetig auf D . Es gilt

$$g(0) = N \underbrace{\left(1 - \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0}}_{\leq 1}\right)}_{\geq 0} \underbrace{\left(1 - \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0}}_{\leq 1}\right)}_{\geq 0} \geq 0$$

und

$$g(A_0 + C_0) = -z \cdot (A_0 + C_0) \leq 0.$$

Mit dem Zwischenwertsatz folgt, dass ein $s \in D$ existiert, so dass

$$\begin{aligned} g(s) &= 0 \\ \Leftrightarrow f(s) &= s. \end{aligned}$$

Damit hat f mindestens einen stationären Punkt in D . Da sich aber bei gleichen Startkonzentrationen immer die gleichen Gleichgewichtskonzentrationen einstellen, darf es nur genau einen stationären Punkt geben.

Man betrachte die erste Ableitung von g auf D . Es sei zunächst $z < 0$. Es gilt

$$\begin{aligned} g'(x) &= \underbrace{-z}_{<0} + \underbrace{N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right)}_{<0} \\ &\quad \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x}}_{>0} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{\overbrace{B_0+C_0-x}^{\geq 0, \text{ da } x \leq A_0+C_0 \leq B_0+C_0}}\right)}_{\leq 1} \\ &\quad + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x}}_{>0} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{\overbrace{A_0+C_0-x}^{\geq 0, \text{ da } x \leq A_0+C_0}}\right)}_{\leq 1} \\ &< 0 \end{aligned}$$

für alle $x \in D$. Falls $z = 0$ ist, muss $A_0 + C_0 \neq B_0 + C_0$ gelten.

Folglich ist g streng monoton fallend für alle $x \in D$, falls $z \neq 0$ oder $A_0 + C_0 \neq B_0 + C_0$. In diesem Fall ist s die einzige Nullstelle von g und damit der einzige stationäre Punkt von f auf D .

4.2.3 Asymptotische Stabilität

Es sei im Folgenden $z \neq 0$ oder $A_0 + C_0 \neq B_0 + C_0$.

Es soll mit Proposition 4.4 für einige der Lösungen der Differenzengleichung (4.7) gezeigt werden, dass sie gegen den stationären Punkt s konvergieren.

Man betrachte also nun $f'(x)$ auf D :

$$\begin{aligned} f'(x) &= 1 - z + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x}\right) \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x} \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x} \left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x}\right) \right). \end{aligned}$$

Es gilt $f'(x) < 1$ genau dann, wenn $f'(x) - 1 < 0$. Man betrachte $f'(x) - 1$ zunächst für $z < 0$. Dann gilt

$$\begin{aligned} f'(x) - 1 &= \underbrace{-z}_{<0} + \underbrace{N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right)}_{<0} \\ &\quad \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x}}_{>0} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{\overbrace{B_0+C_0-x}^{\geq 0, \text{ da } x \leq A_0+C_0 \leq B_0+C_0}}\right)}_{\leq 1} \\ &\quad + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x}}_{>0} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{\overbrace{A_0+C_0-x}^{\geq 0, \text{ da } x \leq A_0+C_0}}\right)}_{\leq 1} \\ &< 0 \end{aligned} \tag{4.10}$$

für alle $x \in D$. Falls $z = 0$ ist, gilt nach Voraussetzung $A_0 + C_0 \neq B_0 + C_0$.

Es gilt $f'(x) > -1$ genau dann, wenn $-f'(x) - 1 < 0$. Es gilt

$$\begin{aligned} -f'(x) - 1 &= \underbrace{-2 + z - N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right)}_{>0} \\ &\quad \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x}}_{\leq 1} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x}\right)}_{\leq 1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0}} \\ &\quad + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0-x}}_{\leq \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}} \underbrace{\left(1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0-x}\right)}_{\leq 1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{A_0+C_0}} \\ &\leq -2 + z - N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \\ &\quad \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right) \\ &< 0, \end{aligned} \tag{4.11}$$

wenn $z < 2 + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right)$.

Mit (4.10) und (4.11) gilt also

$$|f'(x)| < 1$$

für alle $x \in D$, falls

$$z < 2 + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right).$$

Mit Proposition 4.4 folgt, dass der stationäre Punkt $s \in D$ asymptotisch stabil ist.

Es bleibt zu zeigen, dass auch die Lösung mit dem Anfangswert C_0 für $t \rightarrow \infty$ gegen den stationären Punkt s strebt⁷, falls $z < 2 + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right)$.

Es sei $z < 2 + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right)$. Weil f stetig differenzierbar ist und $|f'(x)| < 1$ für alle $x \in D = [0, A_0+C_0]$ gilt, gibt es ein $q < 1$, so dass $|f'(x)| < q$ für alle $x \in D$.

Für ein $w \in D$ gilt mit dem Mittelwertsatz für ein ξ zwischen s und w

$$|f(s) - f(w)| = |f'(\xi)| \cdot |s - w| \leq q \cdot |s - w|$$

also $|s - f(w)| \leq q \cdot |s - w|$.

f bildet D nach D ab. Mit Induktion folgt $|s - f^t(w)| \leq q^t \cdot |s - w|$ für alle t . Damit gilt $\lim_{t \rightarrow \infty} f^t(w) = s$ für $w \in D$ also insbesondere auch für $C_0 \in D$.

Damit ist für den Fall $z < 2 + N \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0+C_0} + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{B_0-A_0}\right)$ gezeigt worden, dass sich die Teilchenanzahl des Stoffes C im Laufe der Zeit einem konstanten Wert nähert⁸.

In der Differenzengleichung (4.3) für C_{t+1} bedeutet das, dass

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(A_t, B_t) - z C_t = 0.$$

Damit nähern sich auch die Teilchenanzahlen für den Stoff A und B einem konstanten Wert⁹. Die chemische Reaktion nähert sich im Laufe der Zeit einem Gleichgewichtszustand.

Zusammenfassend kann ein Kriterium für das Anstreben des Gleichgewichtszustandes formuliert werden.

⁷vgl. Definition 4.3

⁸Man beachte: Falls $z = 0$, muss zusätzlich noch $A_0 + C_0 \neq B_0 + C_0$ gelten.

⁹Lasse in (4.1) und (4.2) t gegen ∞ gehen.

Kriterium 4.6

Es sei $z \in [0, 1]$ und $N > 1$. Gegeben seien die Differenzengleichungen

$$A_{t+1} = A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t$$

$$B_{t+1} = B_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t$$

$$C_{t+1} = C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t$$

mit

$$R(A_t, B_t) = N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t}).$$

Die Lösungen zu den Anfangswerten $A_0, B_0, C_0 \geq 0$ konvergieren jeweils gegen stationäre Punkte, falls

$$(a) \ A_0 < B_0 \text{ und } z < 2 + N \ln(1 - \frac{1}{N})(1 - 2(1 - \frac{1}{N})^{B_0+C_0} + (1 - \frac{1}{N})^{B_0-A_0})$$

$$(b) \ A_0 > B_0 \text{ und } z < 2 + N \ln(1 - \frac{1}{N})(1 - 2(1 - \frac{1}{N})^{A_0+C_0} + (1 - \frac{1}{N})^{A_0-B_0})$$

$$(c) \ A_0 = B_0 \text{ und } 0 < z < 2 + N \ln(1 - \frac{1}{N})(2 - 2(1 - \frac{1}{N})^{A_0+C_0}).$$

Für den Fall, dass $z \geq 2 + N \ln(1 - \frac{1}{N})(2 - (1 - \frac{1}{N})^{B_0+C_0} - (1 - \frac{1}{N})^{A_0+C_0})$ kann mit dem hier entwickelten Kriterium keine Aussage über das mögliche Erreichen eines Gleichgewichtszustandes gemacht werden.

4.2.4 Einige Beispiele

Mit diesem Ergebnis wird für gewisse Parameterbereiche gezeigt, dass die Lösungen der Differenzengleichungen gegen einen stationären Punkt konvergieren. Dies bedeutet, dass man für gewisse Werte von N, A_0, B_0, C_0 und z sagen kann, dass die chemische Reaktion einen Gleichgewichtszustand erreicht.

Für $N = 100, A_0 = 40, B_0 = 50, C_0 = 20$ folgt $z < 1.080691000$. Da der Zerfallskoeffizient maximal 1 werden kann, ist unabhängig vom Zerfall gezeigt, dass sich die chemische Reaktion einem Gleichgewichtszustand nähert.

Mit $N = 100, A_0 = 80, B_0 = 80, C_0 = 70$ folgt $z < 0.4350657973$. Daher ist für den Fall $z < 0.435065797$ gezeigt, dass sich die chemische Reaktion einem Gleichgewichtszustand nähert.

Für $N = 100, A_0 = 100, B_0 = 6000, C_0 = 10$ folgt $z < 0.994966415$. Für den Fall, dass $z < 0.994966415$ ist gezeigt, dass sich die chemische Reaktion einem Gleichgewichtszustand nähert.

4.3 Ein instabiler stationärer Punkt

An dieser Stelle soll eine Lösung vorgestellt werden, die nicht gegen einen stationären Punkt konvergiert. Dazu wird gezeigt, dass der einzige stationäre Punkt des Definitionsbereichs instabil ist.

Es sei $N = 2, z = 1, A_0 = 0, B_0 = 10$ und $C_0 = 1$. Damit gilt

$$f(x) = 2(1 - (1 - \frac{1}{2})^{1-x})(1 - (1 - \frac{1}{2})^{11-x})$$

mit $x \in [0, 1]$. Bekannt ist, dass es genau einen stationären Punkt s gibt. Wegen $f(0.54) - 0.54 \approx 0.0056398318$ und $f(0.55) - 0.55 \approx -0.0144688134$ gilt

$$s \in [0.54, 0.55].$$

Die erste und die zweite Ableitung von f sind

$$\begin{aligned} f'(x) &= \frac{1}{1024} \ln(2) (-1025 \cdot 2^x + 2^{2x}) \\ f''(x) &= \frac{1}{1024} \ln(2)^2 (-1025 \cdot 2^x + 2^{2x+1}) \end{aligned}$$

für $x \in [0, 1]$.

Es gilt $f''(x) < 0$, wenn $-1025 \cdot 2^x + 2^{2x+1} < 0 \Leftrightarrow x < \frac{\ln(\frac{1025}{2})}{\ln(2)} \approx 9.001408196$. Mit $D = [0, 1]$ ist f' monoton fallend auf D .

Für den stationären Punkt $s \in [0.54, 0.55]$ gilt

$$f'(s) < -1,$$

da $f'(0.54) \approx -1.007370153$, $f'(0.55) \approx -1.014366944$ und f' monoton fallend auf D ist. Damit gilt $|f'(s)| > 1$. Mit Proposition 4.4 folgt, dass s instabil ist. Somit konvergiert die Lösung zum Anfangswert C_0 nicht gegen s .

Es gilt $f'(x) < 0$, wenn $-1025 \cdot 2^x + 2^{2x} < 0 \Leftrightarrow x < \frac{\ln(1025)}{\ln(2)} \approx 10.00140820$. Da $x \in D = [0, 1]$, ist f monoton fallend auf D .

Da f beschränkt ist und monoton fällt, folgt mit Proposition 4.5, dass die Teilfolgen $(c_{2t})_{t \in \mathbb{N}_0}$ und $(c_{2t+1})_{t \in \mathbb{N}_0}$ einer Lösung c_t von $C_{t+1} = f(C_t)$ gegen Punkte $v_0 \in D$ und $v_1 \in D$ konvergieren, für die $f(v_0) = v_1$ und $f(v_1) = v_0$ gilt.

Angenommen $v_0 = v_1$. Dann ist v_0 asymptotisch stabil. Da s der einzige stationäre Punkt in D ist, gilt $s = v_0$. Das führt zum Widerspruch, da s instabil ist. Daraus folgt

$$v_0 \neq v_1.$$

Mit Proposition 4.5 folgt, dass die Lösung mit dem Anfangswert C_0 gegen eine 2-periodische Lösung konvergiert. Mit einem Computeralgebrasystem lässt sich folgende Näherung für v_0 und v_1 finden:

$$v_0 = 0.01752528394 \text{ und } v_1 = 0.9872901088$$

Der hier betrachtete Fall ist für die Realität allerdings irrelevant, da ein Feld der Größe zwei kein gutes Abbild der Wirklichkeit darstellen kann. Ferner sind Teilchenanzahlen von 1 unrealistisch.

Alle Lösungen, die gegen einen zweiperiodischen Punkt konvergieren, stellen ein schlechtes Abbild der Realität dar, da sich die Konzentrationen im Laufe der chemischen Reaktionen einem einzigen konstanten Wert nähern. Die Suche nach Beispielen, für die man nachweisen kann, dass die Lösung nicht gegen einen stationären Punkt konvergiert, stellte sich als schwierig heraus. Diese Tatsache weist darauf hin, dass das Modell die Realität gut beschreibt.

Kapitel 5

Das Massenwirkungsgesetz

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage, ob die entwickelten mathematischen Modelle den Nachweis des in Kapitel 1.2 vorgestellten Massenwirkungsgesetzes für die chemische Reaktion bei kleinen Konzentrationen zulassen.

Dazu wird im ersten Teil des Kapitels, das in Kapitel 3.4 hergeleitete deterministische Modell untersucht. Im zweiten Teil wird über die Anzahl der reaktionsfähigen Teilchen bei kleinen Konzentrationen argumentiert.

5.1 Herleitung mit Hilfe der Verbindungsfunktion

In Kapitel 4 wurde unter bestimmten Voraussetzungen gezeigt, dass sich das Modell

$$A_{t+1} = A_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \quad (5.1)$$

$$B_{t+1} = B_t - R(A_t, B_t) + z \cdot C_t \quad (5.2)$$

$$C_{t+1} = C_t + R(A_t, B_t) - z \cdot C_t \quad (5.3)$$

mit

$$R(A_t, B_t) = N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t}). \quad (5.4)$$

nach einer gewissen Zeit einem Gleichgewichtszustand nähert, in dem sich die Teilchenanzahlen im Schritt von t nach $t + 1$ nicht mehr ändern.

Für große t kann also

$$A_{t+1} = A_t,$$

$$B_{t+1} = B_t,$$

$$C_{t+1} = C_t,$$

angenommen werden, was mit (5.1) - (5.3)

$$R(A_t, B_t) = z \cdot C_t$$

zur Folge hat.

Mit (5.4) gilt

$$\begin{aligned} R(A_t, B_t) &= z \cdot C_t \\ \Leftrightarrow N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t}) &= z \cdot C_t \\ \Leftrightarrow C_t &= \frac{1}{z} N(1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Eduktkonzentration k kann durch den Term

$$\begin{aligned} k &= \frac{A_t + B_t}{N} \\ \Leftrightarrow N &= \frac{A_t + B_t}{k} \end{aligned} \quad (5.6)$$

modelliert werden.

Da der Nachweis des Massenwirkungsgesetzes für kleine Konzentrationen erfolgen soll, wird nun

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{[C]}{[A][B]} &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\frac{C_t}{N}}{\frac{A_t}{N} \frac{B_t}{N}} \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{NC_t}{A_t B_t} \end{aligned} \quad (5.7)$$

betrachtet.

Ein Einsetzen von (5.5) für C_t in (5.7) ergibt

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{z} N^2 (1 - (1 - \frac{1}{N})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{N})^{B_t})}{A_t B_t}. \quad (5.8)$$

Mit dem Einsetzen von (5.6) für N in (5.8) folgt

$$\begin{aligned} &\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{z} (\frac{A_t + B_t}{k})^2 (1 - (1 - \frac{1}{\frac{A_t + B_t}{k}})^{A_t})(1 - (1 - \frac{1}{\frac{A_t + B_t}{k}})^{B_t})}{A_t B_t} \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{z} (\frac{A_t + B_t}{k})^2 (1 - (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{A_t})(1 - (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{B_t})}{A_t B_t}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Man betrachte zunächst nur den Teil $\frac{A_t+B_t}{k}(1 - (1 - \frac{k}{A_t+B_t})^{A_t})$ des Ausdrucks in (5.9). Mit L'Hospital gilt:

$$\begin{aligned}
 & \lim_{k \rightarrow 0} \frac{A_t + B_t}{k} (1 - (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{A_t}) \\
 &= \lim_{k \rightarrow 0} (A_t + B_t) \frac{\overbrace{(1 - (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{A_t})}^{\rightarrow 0}}{\underbrace{k}_{\rightarrow 0}} \\
 &\stackrel{Typ[\frac{0}{0}]}{=} \lim_{k \rightarrow 0} (A_t + B_t) \frac{-A_t (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{A_t-1} (-\frac{1}{A_t + B_t})}{1} \\
 &= A_t
 \end{aligned}$$

Analog dazu lässt sich

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{A_t + B_t}{k} (1 - (1 - \frac{k}{A_t + B_t})^{B_t}) = B_t$$

bestimmen.

Da die beiden Grenzwerte existieren, lässt sich der Grenzwert in (5.9) bestimmen:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{z} (\frac{A_t+B_t}{k})^2 (1 - (1 - \frac{k}{A_t+B_t})^{A_t}) (1 - (1 - \frac{k}{A_t+B_t})^{B_t})}{A_t B_t} = \frac{\frac{1}{z} A_t B_t}{A_t B_t} = \frac{1}{z}$$

Damit gilt

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{1}{z}$$

Folglich bildet das in Kapitel 3.4 hergeleitete deterministische Modell das Massenwirkungsgesetz ab.

5.2 Herleitung über die Bestimmung der Anzahl reaktionsfähiger Teilchen

Im Folgenden wird die Anzahl der reaktionsfähigen Teilchen eines Stoffes bei kleinen Konzentrationen bestimmt. Im Kästchenmodell entspricht dies der Anzahl der durch

Stoffteilchen belegten Kästchen. In Kapitel 3.3.6 wurde zur Bestimmung dieser Anzahl die Funktion

$$G_N(a) = N(1 - (1 - \frac{1}{N})^a)$$

hergeleitet. Sie hängt von der Feldgröße N und der Anzahl a der Stoffteilchen ab.

Die Konzentration $k = \frac{a}{N}$ der Teilchen soll klein sein. Durch Einsetzen von $N = \frac{a}{k}$ in $G_N(a)$ ergibt sich

$$G_{\frac{a}{k}}(a) = a \frac{1 - (1 + \frac{-k}{a})^a}{k}.$$

Mit L'Hospital gilt

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} G_{\frac{a}{k}}(a) &= \lim_{k \rightarrow 0} a \frac{\overbrace{1 - (1 + \frac{-k}{a})^a}^{\rightarrow 0}}{\underbrace{k}_{\rightarrow 0}} \\ &\stackrel{\text{Typ}[\frac{0}{0}]}{=} \lim_{k \rightarrow 0} a \frac{(-a)(1 + \frac{-k}{a})^{a-1}(\frac{-1}{a})}{1} \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} a(1 + \frac{-k}{a})^{a-1} = a. \end{aligned}$$

Folglich sind bei kleinen Konzentrationen nahezu alle Teilchen reaktionsfähig, da sie jeweils alleine ein Kästchen belegen.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen von Gotzen¹ überein. Hier wurde auf unterschiedlichen Wegen nachgewiesen, dass bei kleinen Konzentrationen die mittlere Anzahl der belegten Kästchen und die Anzahl der Teilchen übereinstimmen.

Es lässt sich nun wie bei Gotzen² das Massenwirkungsgesetz herleiten. Sind die Konzentrationen für die Stoffe vom Typ A und B jeweils klein, so ist ein zufällig gewähltes Kästchen mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{a}{N}$ mit einem A-Teilchen und mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{b}{N}$ mit einem B-Teilchen besetzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kästchen mit Teilchen von beiden Stoffen belegt ist, ist folglich $\frac{a \cdot b}{N^2}$. Zur Feststellung der mittleren Anzahl dieser Kästchen muss diese Wahrscheinlichkeit mit der Anzahl aller Kästchen N multipliziert werden. Daraus ergibt sich

$$\frac{a \cdot b}{N}$$

¹Siehe Gotzen 2006 [4] S.98ff

²vgl. Gotzen 2006 [4] S.107

für die mittlere Anzahl der Kästchen mit beiden Stoffteilchen.

Für den Grenzfall kleiner Konzentrationen lässt sich also die Verbindungsfunktion wie folgt angeben:

$$R(A_t, B_t) = \frac{A_t \cdot B_t}{N} \quad (5.10)$$

Einsetzen von (5.10) in (5.5) führt zu

$$z \cdot C_t = \frac{1}{N} \cdot A_t B_t.$$

Der Übergang zu den Stoffkonzentrationen liefert schließlich mit $K = \frac{1}{z}$ das Massenwirkungsgesetz für chemische Reaktionen im Gleichgewichtszustand:

$$\frac{[A][B]}{[C]} = \frac{1}{z}$$

Kapitel 6

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine reversible chemische Reaktion durch dynamisch beschreibende Modelle abgebildet. Dabei stellen die Simulationstools stochastische Modelle dar, die die Systemstruktur dieser Reaktion nachahmen. Die hergeleiteten Bilanzgleichungen zur Beschreibung der chemischen Reaktion sind deterministische Modelle.

Allen Modellen lag als Basis das Kästchenmodell zugrunde. Die Vereinfachung der Realität bestand vor allem in der Diskretisierung der Zeit und der Abbildung des Reaktionsraumes auf Kästchen eines zweidimensionalen Feldes. Bei Modellierungsprozessen besteht immer die Gefahr, dass zu starke Vereinfachungen zu Modellen führen, die die Realität falsch abbilden¹.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Modellen, die die chemische Reaktion möglichst realitätsnah beschreiben. Der Anspruch an die Qualität der Modelle war, dass sie Prognosen bezüglich der Entwicklung der Reaktion möglich machen. Es stellt sich folglich die Frage, ob die verwendeten Modelle die Realität „gut genug“ vertreten.

Ein Beweis der Korrektheit eines Modells ist grundsätzlich nicht möglich². Aus der Chemie ist bekannt, dass die betrachtete chemische Reaktion im Laufe der Zeit einen Gleichgewichtszustand erreicht, für den das Massenwirkungsgesetz gilt. In Kapitel 2 wurde für das stochastische und in Kapitel 4 und 5 für das deterministische Modell gezeigt, dass sie diese Aspekte der Realität abbilden. Daher kann das Modell bezüglich

¹vgl. Eberl 1998 [3] S.2

²vgl. Bossel 2004 [2] S.61ff

dieser Aspekte als gültig und somit als gut bezeichnet werden.

Das Kästchenmodell wurde bereits im Bereich der Chemie und der Biologie erfolgreich eingesetzt. Gotzen hat mit dem Kästchenmodell neben der in dieser Arbeit behandelten chemischen Reaktion auch Populationsentwicklungen simuliert³.

Offensichtlich liefert das Kästchenmodell eine gute Beschreibung für dynamische Prozesse, bei denen die räumliche Nähe der beteiligten Objekte eine Rolle spielt. Situationen dieser Art treten in vielen Wissenschaften auf. Weitere Untersuchungen mit Hilfe des Kästchenmodells in anderen wissenschaftlichen Bereichen erscheinen daher interessant und erfolgsversprechend. Insbesondere die Simulation und Analyse weiterer Wechselwirkungsmechanismen sollte durchgeführt werden. Mögliche Untersuchungsprojekte können Räuber-Beute-Systeme oder Symbioseverhältnisse sein.

³vgl. Gotzen 2006 [4] S.19ff

Anhang A

Hinweise zur Nutzung des Simulationsprogramms

Auf der beigegeführten CD-Rom befindet sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsprogramm zur Modellierung der Entstehung von C-Teilchen.¹ Es handelt sich um ein Java-Applet.

- Zur Ausführung des Programms muss die Datei **Simulation.html** mit einem javafähigen Browser geöffnet werden.
- Der Benutzer kann die Anzahl der Simulationen, die Feldgröße und die Anzahl der A-Teilchen als Parameter übergeben.
- Durch Betätigung des Start-Knopfes wird die Simulation mit den eingegebenen Werten initiiert. Das Programm bestimmt mit der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Vorgehensweise für alle B-Teilchenanzahlen zwischen 0 und 500 die jeweils resultierenden Anzahl an C-Teilchen.
- In einem neuen Fenster werden die Simulationsergebnisse tabellarisch aufgeführt. Oberhalb der Tabelle wird eine Näherung für den Grenzwert der C-Teilchenanzahl angegeben.
- Die Simulationsergebnisse können zur weiteren Untersuchung aus dem Fenster mit der Copy-Funktion des Computers exportiert werden.

¹vgl. Kapitel 3.2.4

- Das Drücken des Knopfes mit der Aufschrift „Neue Simulation“ schließt das Fenster mit der Tabelle.
- Neben der tabellarischen Darstellung werden die Simulationenwerte in einem Koordinatensystem dargestellt.
- Das Drücken des Reset-Buttons löscht den Graphen und setzt Standardwerte für die Parameter in die entsprechenden Textfelder ein.

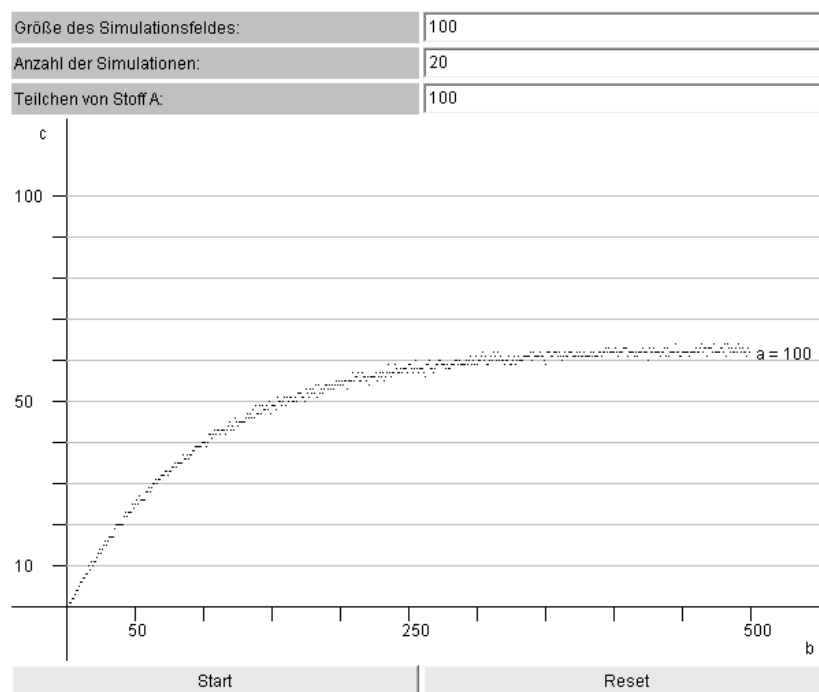
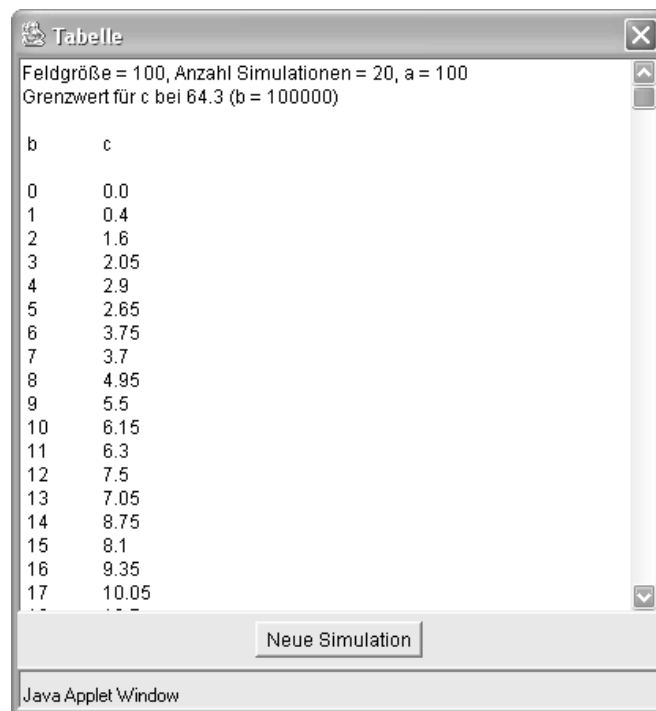


Abbildung A.1: Das Verbindungstool - Darstellung der Simulationenwerte im Koordinatensystem



The screenshot shows a Java Applet window titled "Tabelle". Inside the window, the following text is displayed: "Feldgröße = 100, Anzahl Simulationen = 20, a = 100" and "Grenzwert für c bei 64.3 (b = 100000)". Below this text is a table with two columns, "b" and "c". The table contains 18 rows of data. At the bottom of the window, there is a button labeled "Neue Simulation". The window's title bar includes a close button (X) and a scroll bar on the right side.

b	c
0	0.0
1	0.4
2	1.6
3	2.05
4	2.9
5	2.65
6	3.75
7	3.7
8	4.95
9	5.5
10	6.15
11	6.3
12	7.5
13	7.05
14	8.75
15	8.1
16	9.35
17	10.05

Abbildung A.2: Das Verbindungstool - Darstellung der Simulationsergebnisse in einer Tabelle

Literaturverzeichnis

- [1] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [2] BOSSEL, H.: *Systeme, Dynamik, Simulation. Modellbildung, Analyse und Simulation komplexer Systeme*. Books on Demand GmbH, Norderstedt, 2004.
- [3] EBERL, H.: *Nichtlineare hydrologische Konzeptmodelle für den Kanalabfluß und ihre Kalibrierung*. aus: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft Nr. 139, München, 1998.
- [4] GOTZEN, B.: *Elementare Wege zur mathematischen Modellbildung: Fallbeispiele aus Biowissenschaften und Chemie*. Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, 2006.
- [5] MORTIMER, C.: *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*. übersetzt und bearbeitet von U. Müller, 6. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1996.
- [6] WALCHER, S.: *Dynamische Systeme und Modellierung*. Skript zu Vorlesung „Dynamische Systeme und Modellierung“, RWTH Aachen, Aachen, 2003.
- [7] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lösung mit den Stoffen A, B und C	13
2.2	Zerfall des Stoffes C und Reaktion der Stoffe A und B	14
2.3	Darstellung der Reaktion im Kästchenmodell	14
3.1	Simulationsergebnisse	20
3.2	Graph $f(b) = (1 - e^{-0,1 \cdot b}) \cdot 10$	22
3.3	Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,10}(b)}{\tilde{G}_{100,10}})$	23
3.4	Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,50}(b)}{\tilde{G}_{100,50}})$	23
3.5	Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,100}(b)}{\tilde{G}_{100,100}})$	23
3.6	Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,200}(b)}{\tilde{G}_{100,200}})$	24
3.7	Graph $f(b) = \ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,400}(b)}{\tilde{G}_{100,400}})$	24
3.8	Graph $f(b) = \frac{\ln(1 - \frac{\tilde{c}_{100,400}(b)}{\tilde{G}_{100,400}})}{-b}$	25
3.9	$P_5(k, i)$: Wahrscheinlichkeit, dass k zufällig verteilte Teilchen i von 5 Feldern besetzen.	27
3.10	Graphen: $G_{10}(a), G_{25}(a), G_{50}(a), G_{75}(a), G_{100}(a)$	28
3.11	Graph $f(a) = \ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})$	28
3.12	Graph $f(a) = \frac{\ln(1 - \frac{G_N(a)}{N})}{-a}$	29

A.1	Das Verbindungstool - Darstellung der Simulationswerte im Koordinatensystem	52
A.2	Das Verbindungstool - Darstellung der Simulationswerte in einer Tabelle	52

Erklärung

Ich versichere, dass ich die schriftliche Hausarbeit - einschließlich beigefügter Zeichnungen, Kartenskizzen und Darstellungen - selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht.

Aachen, den 14.07.2006

Christina Carina Roeckerath

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit ergreifen, mich bei einigen Menschen herzlich zu bedanken, die das Entstehen dieser Arbeit erst ermöglicht oder wesentlich gefördert haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Aloys Krieg, Herrn Prof. Dr. Sebastian Walcher und Herrn Dr. Bernd Gotzen für die besondere wissenschaftliche Betreuung sowie für die vielfältigen Anregungen während der Entstehung meiner schriftlichen Hausarbeit.

Weiter möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich während des Schreibens mit konstruktiver und hilfreicher Kritik unterstützt haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle meine liebe Schwester Michaela Roeckerath, die mir in besonderer Weise bei der Korrektur des Manuskriptes geholfen hat.