

# Gasphasenchemie

## Thermodynamische Konzepte

Warum reagiert O<sub>3</sub> mit vielen anderen Molekülen, CO<sub>2</sub> mit keinen?

↳ Thermodynamik von Produkten und Edukten



Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_r = \Delta H_f(C) + \Delta H_f(D) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(B)$$

Thermodynamik

Kinetik

Bildungsenthalpien beziehen sich auf den elementaren Zustand:

Beispiele bei 298 K:

$$\Delta H_f(\text{O}_3) = + 34.1 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_f(\text{O}_2) = 0 \quad (1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J})$$

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = - 94.1 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_f(\text{C}) = 0, \Delta H_f(\text{O}_2) = 0$$

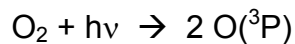
$\Delta H_r > 0$       endotherme Reaktion  $\rightarrow$  Energiezufuhr nötig (z.B. Photonen)

$\Delta H_r < 0$       exotherme Reaktion  $\rightarrow$  Energiefreisetzung,  
oft spontan (aber bei hochenergetischem  
Zwischenzustand dennoch keine Reaktion)

Eine endotherme Reaktion kann durch ein Photon angetrieben werden:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Beispiel:

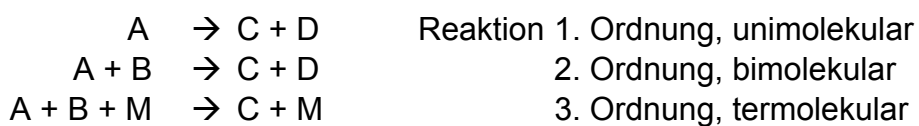


$$\Delta H_r = 2 \times 59.55 \text{ kcal/mol} - (hc/\lambda) N_A$$

$$\hookrightarrow \lambda \leq hc N_A / (2 \times 59.55 \text{ kcal/mol}) \approx 242 \text{ nm}$$

Photoionisationsgrenze

### Chemische Kinetik:



Konzept der **Lebensdauer**:



$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt} = k[A]$$

↳  $[A] = [A]_0 e^{-kt} = [A]_0 e^{-t/\tau}$

[A] steht für die Molekülanzahldichte („Konzentration“) von Spezies A, Einheit  $\text{cm}^{-3}$ .

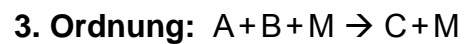
$$\tau = 1/k \equiv (1/e\text{-Zeit})$$

Die Lebensdauer ist eine chemische Zeit, die sich mit anderen Zeiten vergleichen lässt, zum Beispiel atmosphärischen Transport oder Vermischungszeiten.

$$\tau \gg \tau_{\text{transport}} \Rightarrow \text{gleichmässige Durchmischung einer Spezies}$$

$$\tau \ll \tau_{\text{transport}} \Rightarrow \text{Spezies existiert nur quellennah}$$

Übertragung auf:



$$-\frac{d[A]}{dt} = +k[A][B]$$

Reaktion pseudo-erster Ordnung, wenn  
[B]  $\approx$  const

$$[A] \cong [A]_0 e^{-k[B]t}$$

$$[A] \cong [A]_0 e^{-k[B][M]t}$$

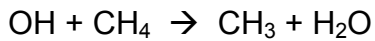
Lebensdauer  $\tau$  :

$$\tau \cong \frac{1}{k[B]}$$

$$\tau \cong \frac{1}{k[B][M]}$$

wenn [B] und [M] konstant während  $\tau$  .

Beispiel:

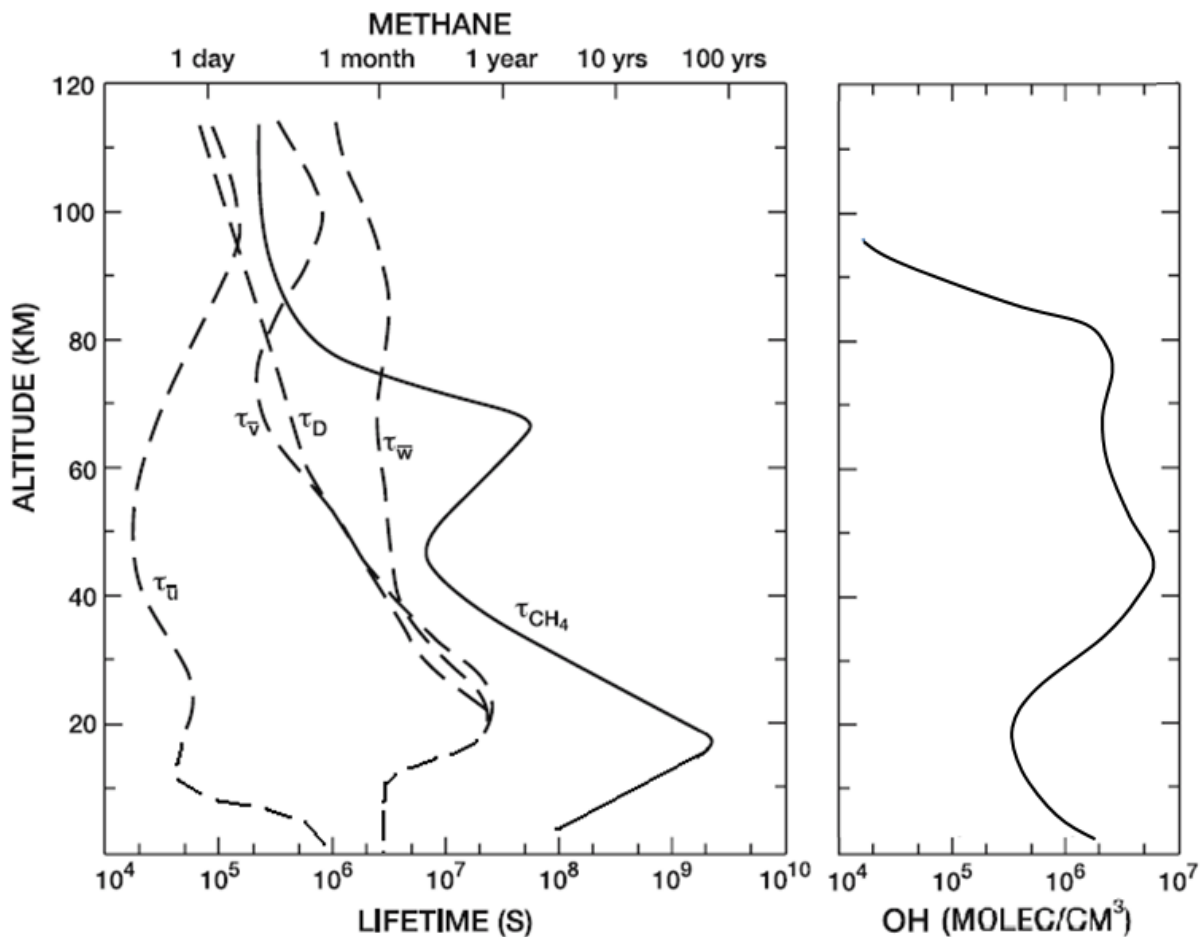


$$\tau = 1 / (k_{\text{OH}+\text{CH}_4} [\text{CH}_4]) = \text{Minuten}$$

Also Lebensdauer des OH-Radikals gegenüber Reaktion mit Methan einige Minuten. Allerdings wird es durch Photochemie ständig nachgebildet und seine Konzentration typischerweise auf  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  gehalten.

Also beträgt umgekehrt die Lebensdauer von  $\text{CH}_4$  gegenüber OH-Attacke einige Jahre.

Beispiel:



Photochemical lifetime of  $\text{CH}_4$  (left) and OH number density (right). Time constants associated with transport processes  $\tau_U$ ,  $\tau_V$ ,  $\tau_W$  represent transports by the zonal, meridional and vertical winds at middle latitudes, assuming characteristic scales of 1000, 1000, and 5 km, respectively.  $\tau_D$  represents the vertical diffusive lifetime (mean vertical mixing), assuming a vertical scale height of 5 km (from Brasseur and Solomon, 2003, with changes).

## Systematik chemischer Reaktionen:

### (A) Kollisionstheorie bimolekularer Reaktionen

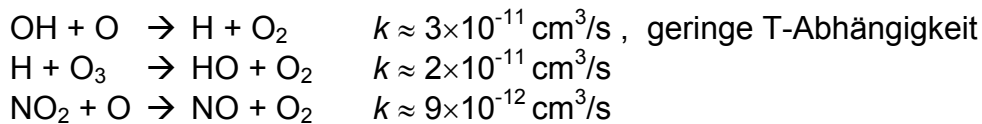
Harte-Kugel-Stöße

$$k_{AB} = \sigma_{AB} \bar{v}_{AB}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= \pi(r_A + r_B)^2 \cong 10 \text{ \AA}^2 & (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}) \\ \bar{v}_{AB} &= (8kT/\pi (m_A + m_B)/m_A m_B)^{1/2} \cong & \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow k_{AB} \cong 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}, \quad k_{AB} \propto T^{1/2}$$

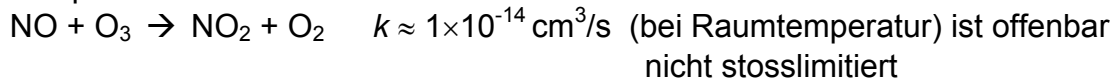
Nur wenige Reaktionen erreichen mit ihren Ratenkoeffizienten diesen Stosslimites, sind „stosslimitiert“.



Aber:

Reaktionen sind i.A. nicht harte-Kugel-Stöße, sondern die Moleküle gehen bei Annäherung durch einen aktivierten Komplex.

Beispiel:



Aktivierter Komplex:

Welche Moleküle können die Energiebarriere überwinden?

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) .$$

Also ist anstelle  $k_{AB} = \sigma_{AB} \bar{v}_{AB}$

zu betrachten:

$$\begin{aligned} k_{AB} &= \sigma_{AB} \int_{v(act)}^{\infty} dv v \frac{df}{dv} = \sigma_{AB} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v(act)}^{\infty} dv v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \\ &= \sigma_{AB} \bar{v}_{AB} \left( 1 + \frac{E_{act}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \end{aligned}$$

Also:

für  $E_{act} \ll kT \rightarrow$  altes Resultat  $k_{AB} = \sigma_{AB} \bar{v}_{AB}$

für  $E_{act} \gg kT \rightarrow$  Boltzmann T-Abhängigkeit



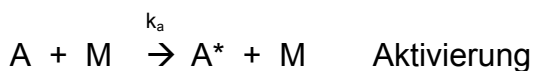
$$k_{AB} = k_{AB}^0 \exp(-E_{act}/kT) S_{AB}$$

Bimolekularer Ratenkoeff.  $k_{AB} = k_{AB}''$  oder Ratenkoeffizient zweiter Ordnung ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

## (B) Unimolekulare Reaktionen

Lindemann 1922: unimolekulare Reaktionen sind eigentlich bimolekular (mit Stosspartner M).

$A \rightarrow B + C$  läuft wie folgt:



Zerfall von A (netto):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^* [A^*]$$

Annahme:

A\* sei im „steady state“ (Fließgleichgewicht):

$$+ \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A][M] - k_d[A^*][M] - k^*[A^*] \approx 0$$

$$\hookrightarrow [A^*]_{steady} = \frac{k_a[A][M]}{k^* + k_d[M]}$$

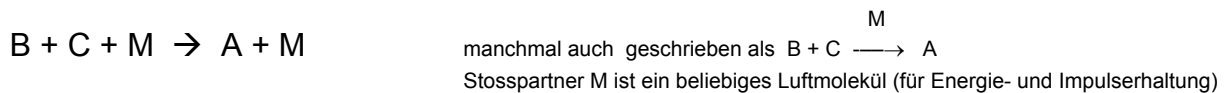
Fließgleichgewicht-Annahme für A\* ist gut, weil A\* in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegt, d.h.  $k_d$  oder  $k^*$  sind sehr gross und erlauben die schnelle Anpassung von [A\*] an Änderungen von [A] oder [M].

$$\hookrightarrow \frac{d[A]}{dt} = - \underbrace{\frac{k^* k_a[M]}{k^* + k_d[M]}} [A] = -k^I[A] \quad (I)$$

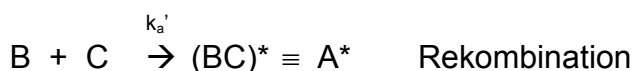
Verzweigungsverhältnis (branching ratio)

Beispiel: Die Reaktion  
 $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$   
 zeigt beide Bereiche

### (C) Termolekulare Reaktionen



Eigentlich nicht ein Dreierstoss im strengen Sinne, sondern Energie und Impulserhaltung unter Bildung eines angeregten Zwischenzustandes:



$$\begin{aligned}
 & [A^*] \cong [A^*]_{steady} = \frac{k_a' [B][C]}{k_d [M] + k^*} \\
 \hookrightarrow & \frac{d[A]}{dt} = k_d [M][A^*] = \underbrace{\frac{k_a' k_d [M]}{k^* + k_d [M]}}_{\text{Verzweigungsverhältnis}} [B][C] \quad (III)
 \end{aligned}$$

Beispiele:

- (1)  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$   
 $\text{N}_2\text{O}_5$ :  $\text{NO}_x$ -Nachtreservoir  
 (hydrolysiert heterogen)
- (2)  $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$   
 Ozonlochchemie  
 ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$  photolysiert)

#### (D) Chemisches Gleichgewicht:

Termolekulare Hinreaktion = Unimolekulare Rückreaktion

$$(III) = (I)$$

$$\frac{[A]}{[B][C]} = \frac{k_a' k_d [M]}{k^* + k_d [M]} \times \frac{k^* + k_d [M]}{k^* k_a [M]} = \frac{k_d k_a'}{k^* k_a} = f(T) = K_{equi}$$

$K_{equi}$  ist dichteunabhängig, Einheiten  $\text{cm}^3$  (oder auch  $\text{cm}^3/\text{molecule}$ )

### (E) Lichtabsorption:

Lambert-Beer:

$$\frac{dI_\lambda}{dx} = -k_{i\lambda} I_\lambda$$



Absorptionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}$ )

$k_{i\lambda} = \sigma_i(\lambda)n_i(x)$  = Absorptionsquerschnitt  $\times$  Molekülanzahldichte

$I_\lambda$  = spektraler Strahlungsfluss bei  
Wellenlänge  $\lambda$  (Einheit: #Photonen  $\text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

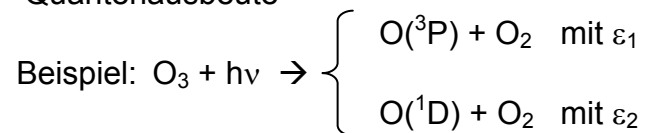
### (F) Photolyse-Reaktionen:

Die Photolyse einer Spezies  $i$  ist bestimmt durch molekulare Eigenschaften und durch den Photonenfluss an dem Aufenthaltsort des Moleküls.

Molekulare Eigenschaften:

$\sigma_i(\lambda)$  = Absorptionsquerschnitt

$\varepsilon_i(\lambda)$  = Quantenausbeute



Photonenfluss:

$$\frac{d^4 N}{d\Omega d\lambda dA dt} = \text{spektrale Photonenstromdichte}$$

# Photonen  
 ←  
 $d^4 N$   
 ←  
 $d\Omega d\lambda dA dt$   
 ←  
 Zeit-Intervall  
 ←  
 bestrahlte Oberfläche  
 ←  
 Wellenlängen-Intervall  
 ←  
 Raumwinkel-Element

$$\int_{4\pi} d\Omega \frac{d^4 N}{d\Omega d\lambda dA dt} = \frac{d^3 N}{d\lambda dA dt}$$

Photolyserate der Spezies  $i$ :

$$J_i = \int_{4\pi} d\Omega \int_0^\infty d\lambda \frac{d^4 N}{d\Omega d\lambda dA dt} \sigma_i(\lambda) \varepsilon_i(\lambda) \quad (\text{Einheit: s}^{-1})$$

Photolyseraten sind unimolekular:

$$\frac{dn_i}{dt} = -J_i n_i$$

## Übersicht Ratenkoeffizienten und Einheiten:

Reaktion	Type	Kinetik	Ratenkoeffizient	Einheit
$A + B \rightarrow C + D$	Bimolekular oder 2. Ordnung	$\frac{d[A]}{dt} = -k'' [A][B]$	$k'' = k^0 \exp(-E_{act} / kT)$	$\text{cm}^3\text{s}^{-1}$
$B + C + M \rightarrow A + M$	Termolekular oder 3. Ordnung	$\frac{d[B]}{dt} = -k''' [B][C][M]$	$k''' = \frac{k_a' k_d}{k^* + k_d [M]}$	$\text{cm}^6\text{s}^{-1}$
$A \rightarrow B + C$	Unimolekular oder 1. Ordnung	$\frac{d[A]}{dt} = -k' [A]$	$k' = \frac{k^* k_a [M]}{k^* + k_d [M]}$	$\text{s}^{-1}$

### Speziell

- Equivalenter termolekularer (3.-Ordnungs) Ratenkoeffizient oder Ratenkoeffizient „pseudo-zweiter Ordnung“

$$\frac{d[B]}{dt} = -k'''_{equiv} [B][C] \quad k'''_{equiv} = \frac{k_a' k_d [M]}{k^* + k_d [M]} \quad \text{cm}^3\text{s}^{-1}$$

- Photolysereaktion  
Ist eine unimolekulare Reaktion

$$\frac{d[B]}{dt} = -J_B [B] \quad J_B = \int_{4\pi} d\Omega \int_0^\infty d\lambda \frac{d^4 N}{d\Omega d\lambda dA dt} \sigma_B(\lambda) \varepsilon_B(\lambda) \quad \text{s}^{-1}$$

- Die einzelnen Koeffizienten in den Ausdrücken 1. und 3. Ordnung ( $k_a, k_d, k^*$  etc.) haben Arrhenius-Gestalt ( $\exp(-E_{act} / kT)$ ), d.h. sie sind als Koeffizienten 2. Ordnung zu verstehen.