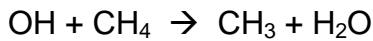


Beispiel:

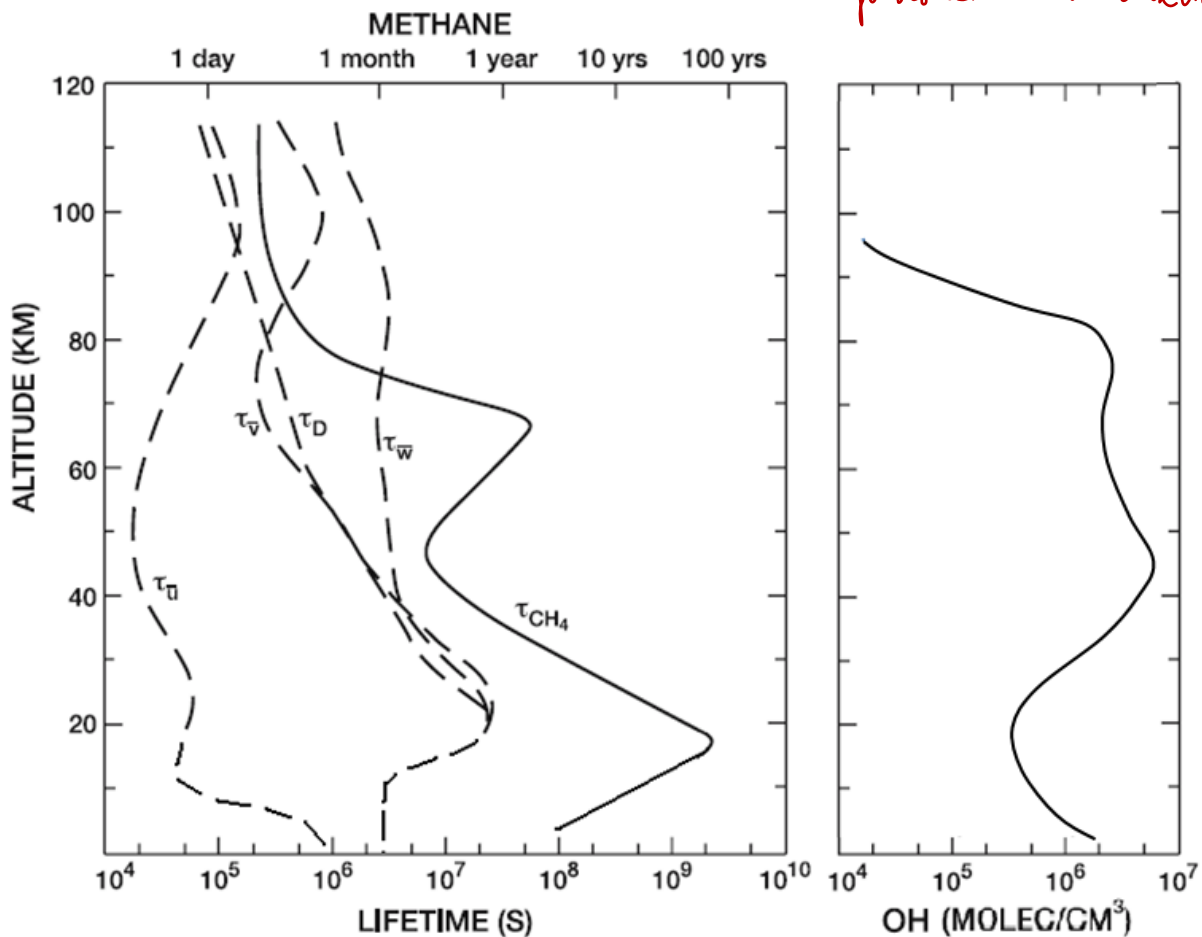


$$\tau_{\text{OH}} = 1 / (k_{\text{OH}+\text{CH}_4} [\text{CH}_4]) = \text{Minuten}$$

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 cm^{-3} gehalten.

Also beträgt umgekehrt die Lebensdauer von CH_4 gegenüber OH-Attacke einige Jahre.

Beispiel:
$$\tau_{\text{CH}_4} = \frac{1}{k_{\text{OH}+\text{CH}_4}(\tau) [\text{OH}]} \approx 10^7 \text{ Jahre} \quad (\text{Ann.: } [\text{OH}] \approx \text{const, aufgrund fortwährender Produktion})$$

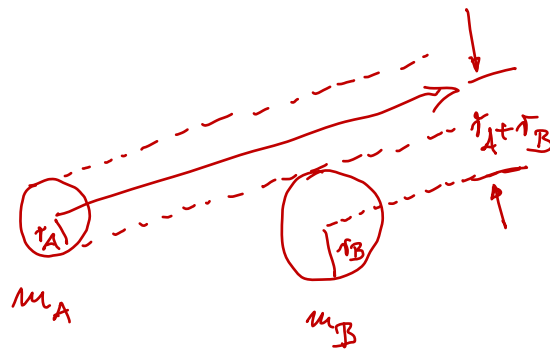


Photochemical lifetime of CH_4 (left) and OH number density (right). Time constants associated with transport processes τ_U , τ_V , τ_W represent transports by the zonal, meridional and vertical winds at middle latitudes, assuming characteristic scales of 1000, 1000, and 5 km, respectively. τ_D represents 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

Anm.: jedes Molekülstoss führt zu einer Reaktion
Harte-Kugel-Stöße



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

$$\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \cong 10 \text{ \AA}^2$$

$$\bar{v}_{AB} = (8kT/\pi(m_A + m_B)/m_A m_B)^{1/2} \cong 400 \text{ m/s}$$

Augström
(1 \AA = 10⁻¹⁰m)
mittlere therm. Geschwindigkeit
red. mess = $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

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

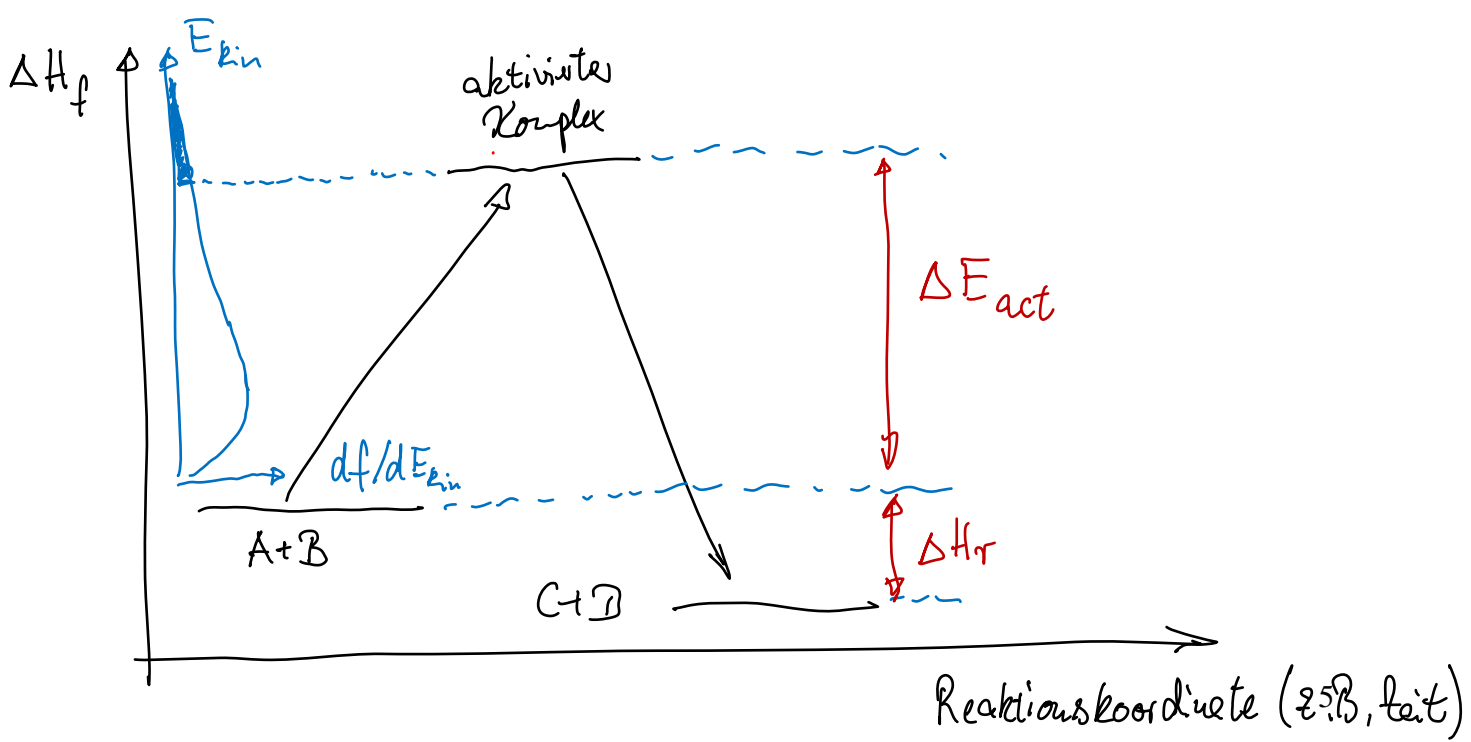
Nur wenige Reaktionen erreichen mit ihren Ratenkoeffizienten diesen Stosslimites, sind „stosslimitiert“.

- OH + O → H + O₂ $k \approx 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, geringe T-Abhängigkeit
- H + O₃ → HO + O₂ $k \approx 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
- NO₂ + O → NO + O₂ $k \approx 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$

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

Beispiel:
NO + O₃ → NO₂ + O₂ $k \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ (bei Raumtemperatur) ist offenbar nicht stosslimitiert

Aktivierter Komplex: A + B → C + D



$$E_{kin} = \frac{m}{2} v^2, \quad E_{act} = \frac{m}{2} v_{act}^2, \quad \text{Bedingung für Reaktion}$$

$$v_{kin} \geq v_{act}$$

Welche Moleküle können die Energiebarriere überwinden?

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \text{Maxwell-Boltzmann-Verteilung} = \frac{\# \text{ Moleküle}}{\text{Volumen} \times \text{Geschwindigkeitsintervall } dv}$$

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

zu betrachten:

$$k_{AB} = \sigma_{AB} \int_{v(act)}^{\infty} dv v \frac{df}{dv} = \sigma_{AB} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v(act)}^{\infty} dv v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

$$= \sigma_{AB} \bar{v}_{AB} \left(1 + \frac{E_{act}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (\text{analytische Lösung})$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Boltzmann-Faktor}}$

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 (cm^3/s)

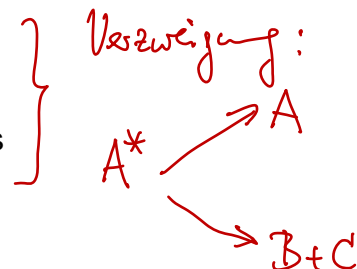
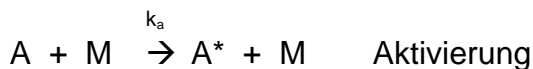
$$= k_{\text{gesamt}} \cdot e^{-E_{act}/kT}$$

$= A \cdot e^{-E_{act}/kT}$ "sterischer Faktor" \Rightarrow Orientierung der Moleküle beim Stoß

(B) Unimolekulare Reaktionen

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

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



Zerfall von A (netto):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^* [A^*] = \text{Rate aller } A^*, \text{ die nach } B + C \text{ zerfallen}$$

Annahme:

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

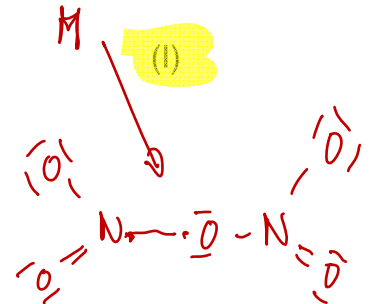
$$+ \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A][M] - k_d[A^*][M] - k^*[A^*] \approx 0 \quad (\text{sehr gute Annahme})$$

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

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 $[M]$.

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

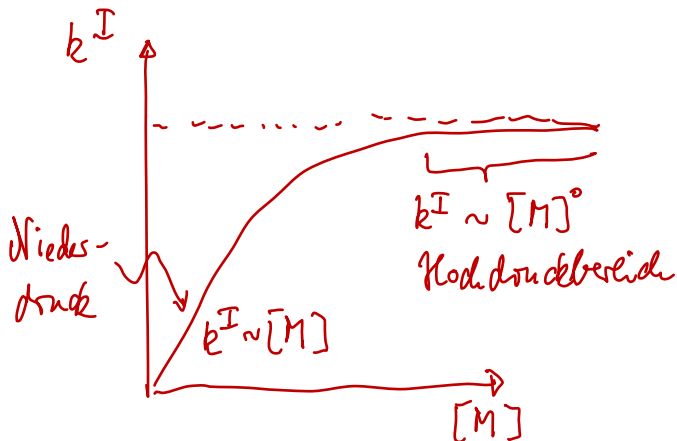
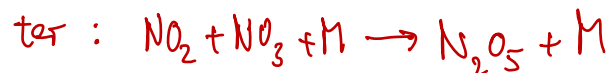
Verzweigungsverhältnis (branching ratio)



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

N_2O_5 -Molekül kann thermisch zerfallen

N_2O_5 : Nachtreservoir von NO_x

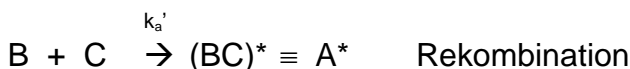


(C) Termolekulare Reaktionen



manchmal auch geschrieben als $B + C \xrightarrow{M} A$
Stoßpartner M ist ein beliebiges Luftmolekül (für Energie- und Impulserhaltung)

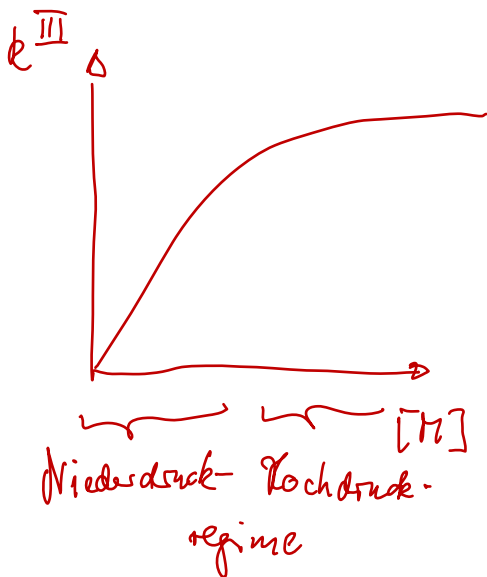
Eigentlich nicht ein Dreierstoss im strengen Sinne, sondern Energie und Impulserhaltung unter Bildung eines angeregten Zwischenzustandes:



} Verzweigung

$$[A^*] \cong [A^*]_{\text{steady}} = \frac{k_a' [B][C]}{k_d [M] + k^*}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_d [M][A^*] = \frac{k_a' k_d [M]}{k^* + k_d [M]} [B][C] = \underbrace{k^{III} [M]}_{\text{Verzweigungsverhältnis}} [B][C] = k_{\text{eff}}^{III} \cdot [B][C] \quad (III)$$



$$k_{\text{eff}}^{III} := k^{III} [M]$$

Beispiele:

- (1) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$
 N_2O_5 : NO_x -Nachtreservoir (hydrolysiert heterogen) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ (Aerosol)
- (2) $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$
 Ozonlochchemie (Cl_2O_2 photolysiert) $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClO}_2$

(D) Chemisches Gleichgewicht:

Termolekulare Hinreaktion = Unimolekulare Rückreaktion

$$(III) = (I)$$

Massenwirkungsgesetz

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

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

Gleichgewichtszustand ist $[M]$ -unabhängig

Aber: Einstellzeit ist $[M]$ -abhängig