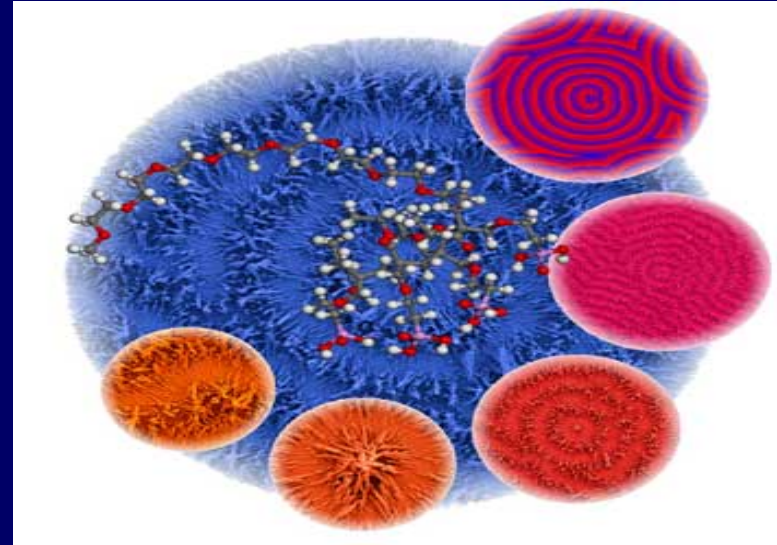


Physikalische Chemie II

Kinetik und Struktur



Kapitel 3

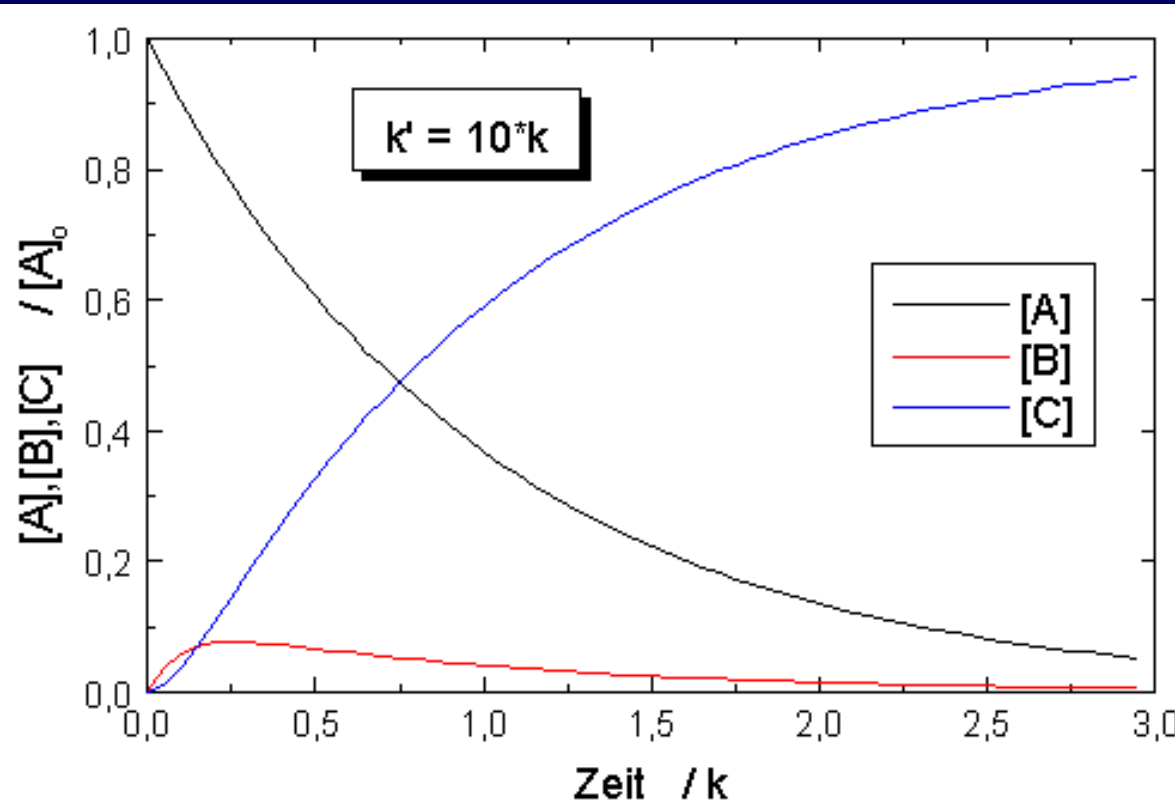


Komplexe Kinetik

Atmosphärenchemie, Autokatalyse, Explosionen,
oszillierende Reaktionen.

Quasistationarität

Die komplexen Differenzialgleichungen zur Beschreibung zusammengesetzter chemischer Reaktionen lassen sich häufig vereinfacht lösen, wenn man annimmt, dass die zeitliche Änderung der schnell reagierenden Intermediate nahezu konstant ist.



Zeitlicher Verlauf für den Prozess $A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$
mit den Geschwindigkeitskonstanten k und k'

Je größer k' im Verhältnis zu k , also je **reaktiver** das Zwischenprodukt B ist, desto besser gelten die Näherungen:

- $d[B]/dt$ ist (abgesehen vom Start) klein im Vergleich zu den zeitlichen Änderungen von A und C
- [B] ist über die meiste Zeit sehr klein.

Damit gelingt, unter Zuhilfenahme der Quasistationaritätsbedingung

$$d[B]/dt \approx 0$$

eine Beschreibung der Umsetzung von A zu C.

Quasistationarität

$$d[B]/dt = k[A] - k'[B] \approx 0$$

$$[B] = \frac{k}{k'} [A]$$

Gleichung für [B] eingesetzt in DGL für [C]

$$d[C]/dt = k [A]$$

unter Berücksichtigung von [A]

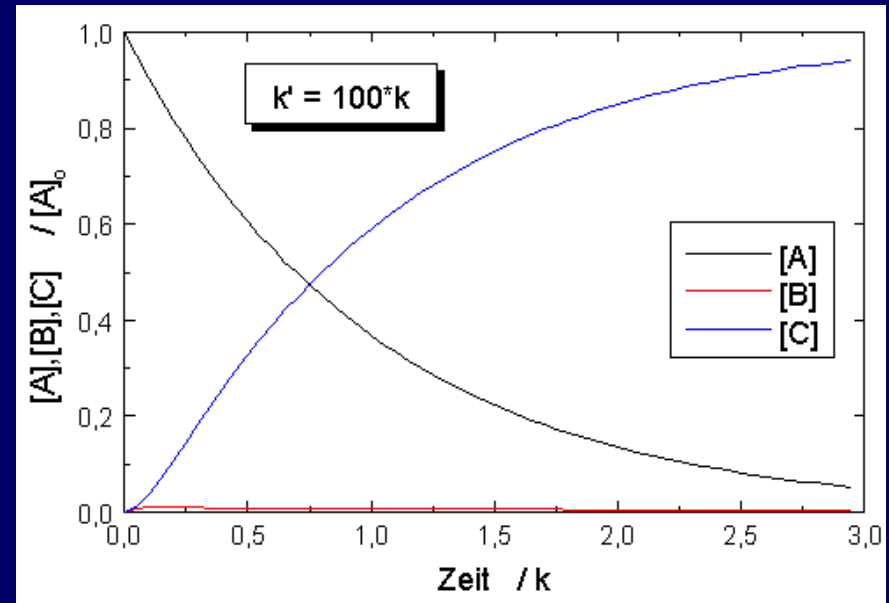
$$d[C]/dt = k [A]_0 e^{-kt}$$

Integration und Berücksichtigung der Randbedingungen $[C] = 0$ für $t=0$

$$[C] = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

ist identisch mit der Lösung, die aus dem allgemeinen Ansatz für den Fall $k' \gg k$ bei „Folgereaktionen“ hergeleitet wurde.

Rechts ist das Beispiel für $k'=100*k$.



Komplexe Kinetik

In komplexen Reaktionssystemen können

- *Folgereaktionen*, z.B. $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ bzw. $A + B \rightarrow C + D$ und $C + A \rightarrow E$
- *Parallelreaktionen*, z.B. $A + B \rightarrow C + D$ und $A + B \rightarrow E + F$
- *Kettenreaktionen* (bei denen ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt, i.a. ein Radikal, in vielen Folgeschritten weiterreagiert)

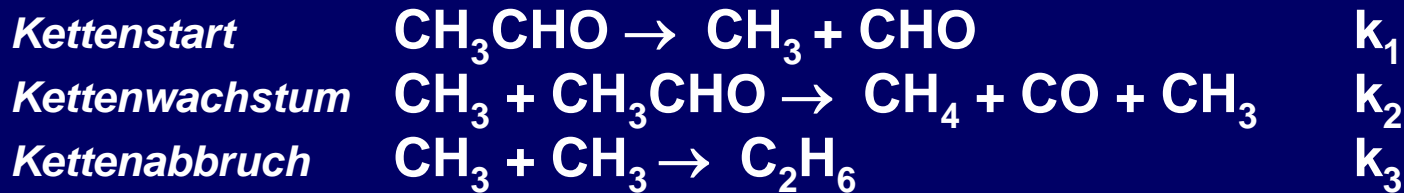
auftreten.

Ein komplexes Reaktionssystem ist unsere Erdatmosphäre, zu deren Modellierung mehrere hundert Reaktionsgleichungen erforderlich sind.

Kettenreaktionen

Problemstellung:

Thermischer Zerfall von Acetaldehyd in CH_4 und CO ist bezüglich Acetaldehyd von gebrochenzahliger Reaktionsordnung. Durch den Rice-Herzfeld-Mechanismus kann eine Erklärung für diesen Befund gegeben werden. Demnach sind die Elementarreaktionen:



Ansatz:

Kettenstart und Kettenabbruch bestimmen eine stationäre Konzentration von Methylradikalen. $d[\text{CH}_3]/dt = 0$

Ergebnis:

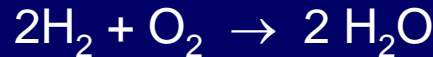
$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \leftrightarrow d[\text{CH}_4]/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Explosionen

Hintergrund für explosionsartigen Verlauf

- Energiefreisetzung bewirkt Temperaturanstieg und somit Beschleunigung
- am Mechanismus beteiligt sind Elementarreaktionen, die die Zahl reaktiver Spezies vervielfachen (Kettenverzweigungen)

Bei der Knallgasreaktion

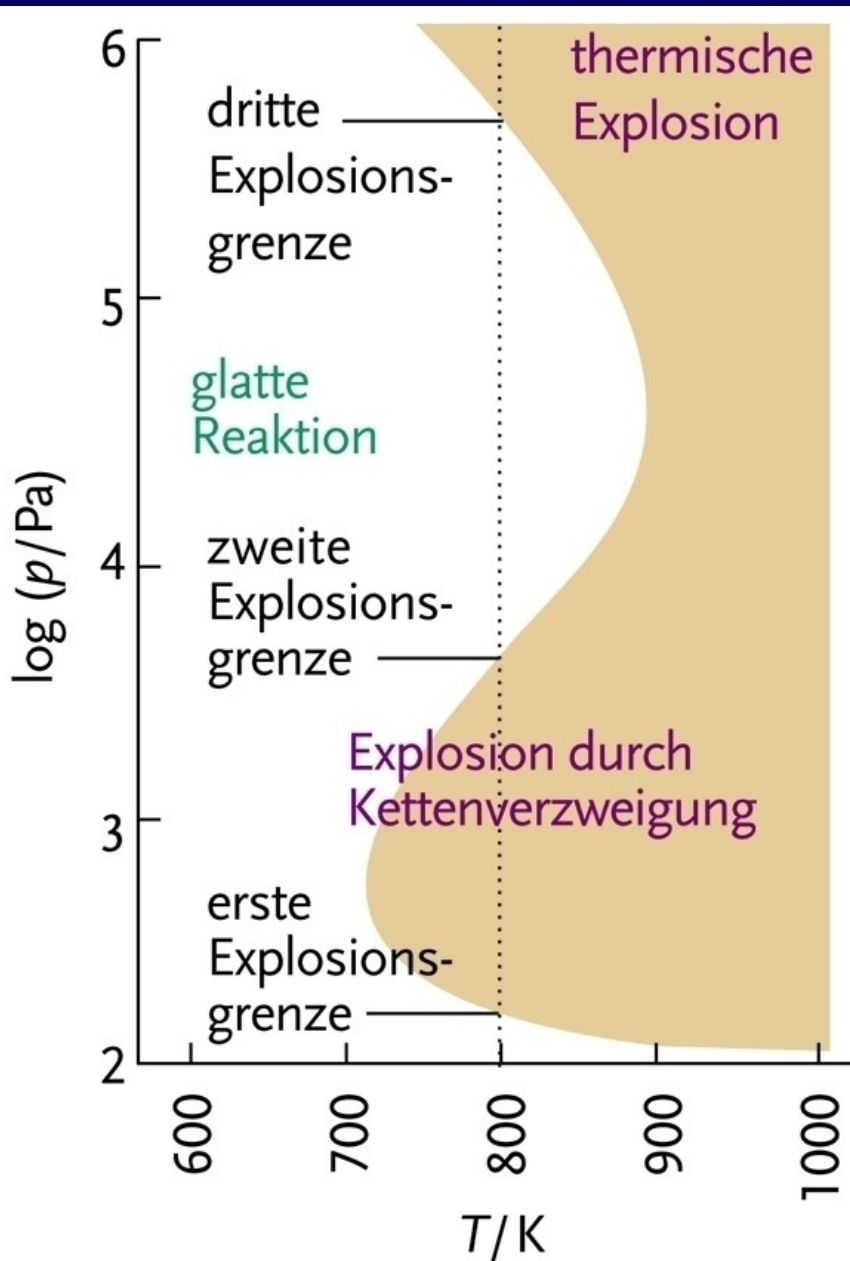


tritt beides auf. Als wesentliche Elementarreaktionen wurden identifiziert:

<i>Kettenstart:</i>	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HO}$	endotherme <i>Zündung</i> (Wandung)
<i>Ketten-Fortpflanzung:</i>	$\text{H}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Radikalzahl konstant
<i>Verzweigung:</i>	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$	Radikalverdopplung
<i>Verzweigung:</i>	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{H}$	Radikalverdopplung
<i>Ketten-Abbruch:</i>	$\text{H} + \text{P} \rightarrow \text{H-P}$	Radikalvernichtung (Wandung)

Verlauf der Knallgasreaktion

Abhängigkeit von Druck und Temperatur



Bereich kleiner Drücke:

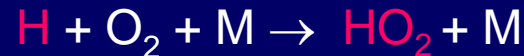
Stöße mit Wand wahrscheinlich \rightarrow Abbruch

Bereich mittlere Drücke und Temperaturen:

a) p über erster Explosionsgrenze Radikale treffen Eduktmoleküle \rightarrow Kettenfortsetzung und Verzweigung

b) p über zweiter Explosionsgrenze:

Gegenwart eines dritten Stoßpartners M ändert Ablauf; aus Verzweigungsreaktion wird Kettenfortsetzungsreaktion



Bereich hoher Drücke und Temperaturen:

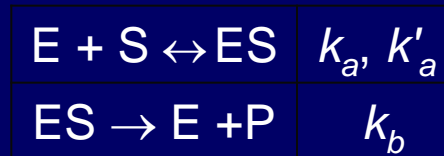
a) thermische Explosion, da mehr Reaktionsenergie freigesetzt als abgeführt wird.

((b) Neutralisation des Kettenabbruchs



Enzymkatalysierte Reaktionen - der Michaelis-Menten-Mechanismus

1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung ist proportional zur Gesamtkonzentration des Enzyms, $[E]_0$. (Anfangskonzentration des Substrats: $[S]_0$)
2. Bei gegebenem $[E]_0$ und niedrigen Werten von $[S]_0$ ist die Geschwindigkeit der Produktbildung proportional zu $[S]_0$.
3. Bei gegebenem $[E]_0$ und hohen Werten von $[S]_0$ wird die Geschwindigkeit der Produktbildung unabhängig von $[S]_0$ und erreicht einen Höchstwert, v_{\max} .



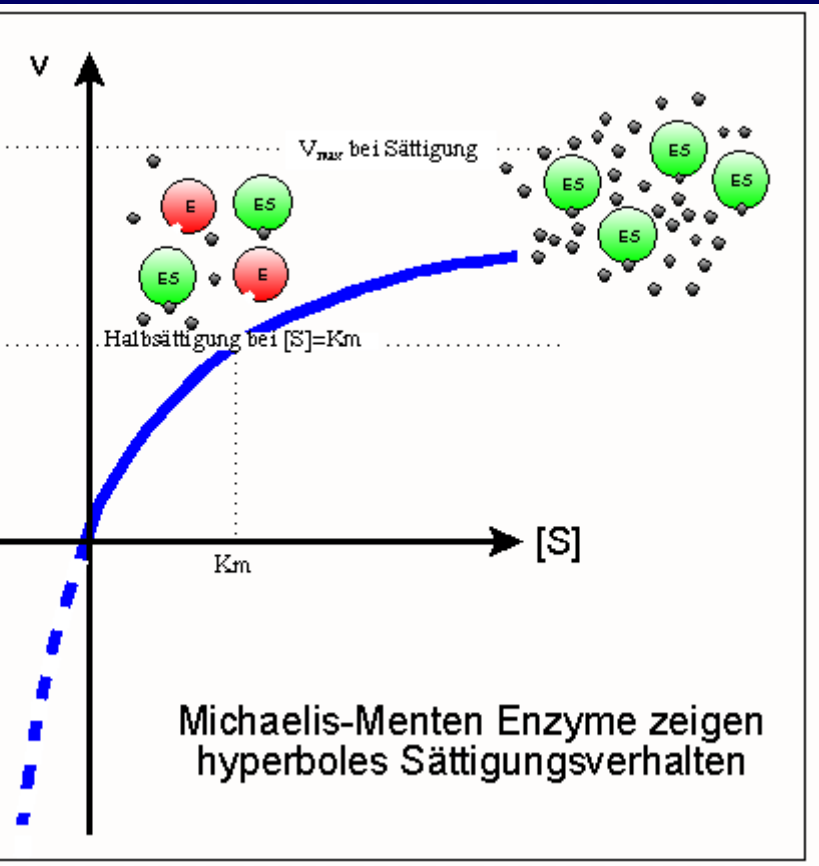
Mithilfe des Quasistationaritätsprinzips erhalten wir die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a [E] [S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_a}{(k'_a + k_b)} [E] [S] = K_M^{-1} [E] [S]$$

$$\text{Michaelis-Konstante } K_M = \frac{(k'_a + k_b)}{k_a}$$

Michaelis-Menten-Mechanismus



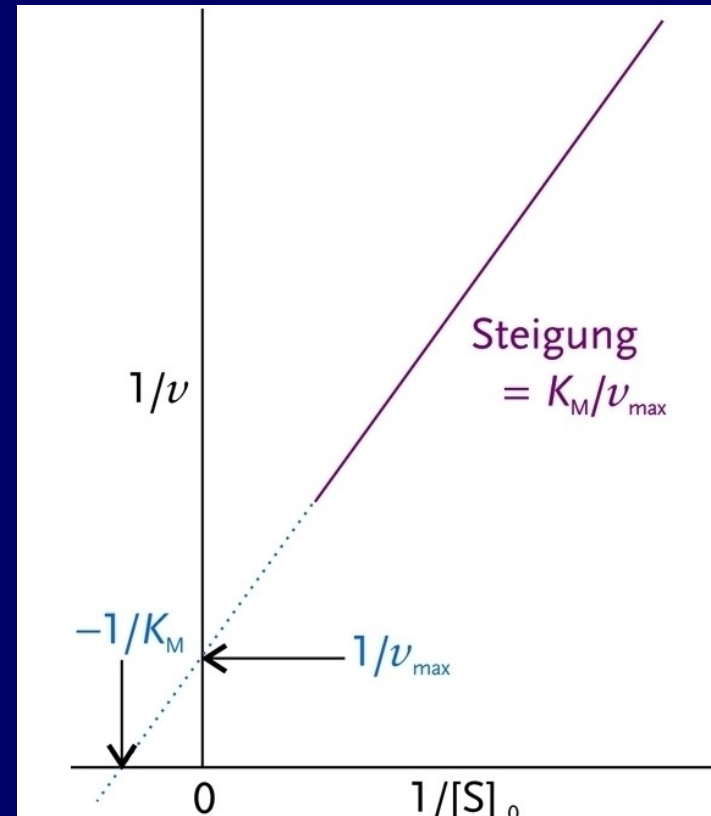
$$[E]_0 = [E] + [ES]; \quad [S] = [S]_0$$

Geschwindigkeit der Produktbildung $v = d[P] / dt$

$$v = k_b [E]_0 / (1 + K_M / [S]_0)$$

$$v_{max} = k_b [E]_0 \quad \text{für } [S]_0 \rightarrow \infty$$

$$1/v = 1/v_{max} + (K_M / v_{max}) * 1/[S]_0$$



katalytische Effizienz $\varepsilon = k_b / K_M = (k_a k_b) / (k'_a + k_b)$

Beispiele:

katalytische Effizienz:

$$\varepsilon = k_b / K_M = (k_a k_b) / (k'_a + k_b)$$

Achtung: unterschiedliche Verwendung des Begriffs Wechselzahl.

In der Biochemie:

Die **Wechselzahl** beschreibt die Leistungsfähigkeit eines einzelnen Enzymmoleküls

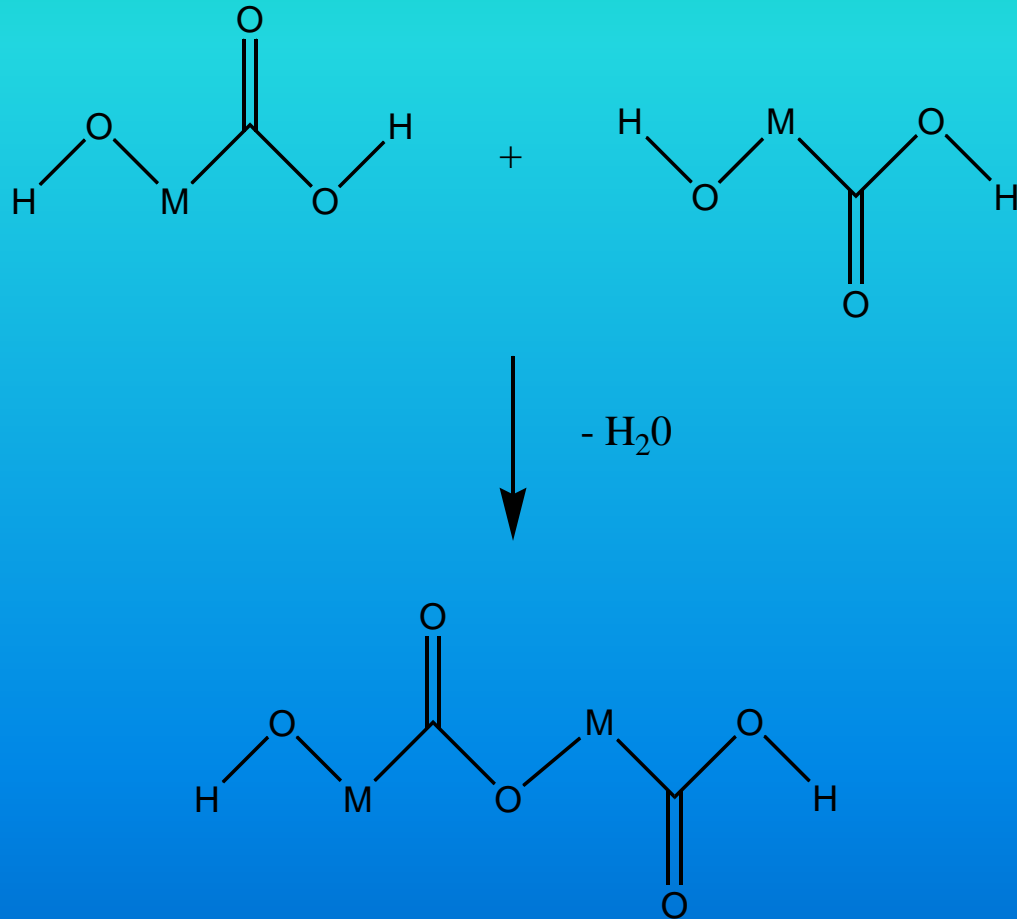
$$k_b = k_{cat} = \text{Wechselzahl}$$

In der Chemie:

Die **Wechselzahl** beschreibt die Anzahl an Formelumsätzen, die ein bestimmter Katalysator beschleunigen kann.

Enzym	Substrat	Wechselzahl (k_{cat}) [s ⁻¹]	k_{cat} / K_m [s ⁻¹ mol ⁻¹ l]
Carboanhydrase	CO ₂	1.000.000	76.000.000
"	HCO ₃ ⁻	200.000	10.000.000
Katalase	H ₂ O ₂	10.000.000	400.000.000
Acetylcholinesterase	AcCh	750	50.000.000
Urease	Harnstoff	3.000	1.250.000
Fumarase	Fumarat	1150	5.560.000
"	S-Malat	600	700.000
Kinasen	ATP	1.000	-
Trypsin	Proteine	100 - 1.000	-
Dehydrogenasen	NADH, H ⁺ , FADH ₂	1.000	-
DNA Polymerasen	DNA, NTP	10 - 10.000	-
- Pol I	"	15	-
- Pol III	"	10.000	-
Myosin ATPase	ATP	100	-
humane Aldolase A	Fructose-1,6-bisphosphat	60	1.150.000
"	Fructose-1-phosphat	1,3	50
humane Aldolase B	Fructose-1,6-bisphosphat	13	1.100.000
"	Fructose-1-phosphat	11	3.000
humane Aldolase C	Fructose-1,6-bisphosphat	20	1.500.000
"	Fructose-1-phosphat	2,7	150
Lysozym	Murein	0,5	xxx

Polymerisation



Bei der **schrittweisen Polymerisation** können zwei beliebige Monomere in der Lösung miteinander reagieren und neue Ketten entstehen.

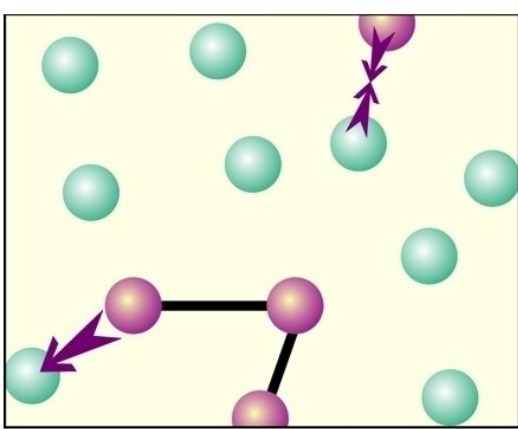
$$d[A]/dt = -k [A]^2$$

Polymerisationsgrad (mittl. Zahl von Monomeren je Polymermolekül):

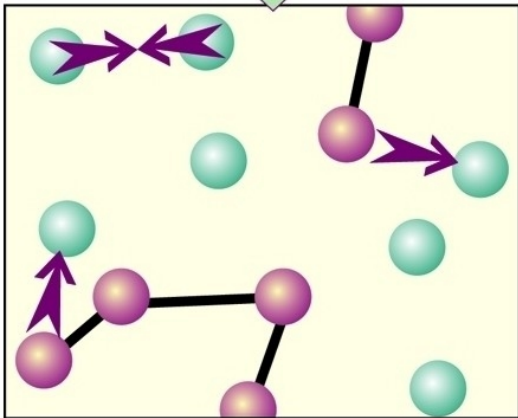
$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = 1 + k t [A]_0$$

Polymerisation

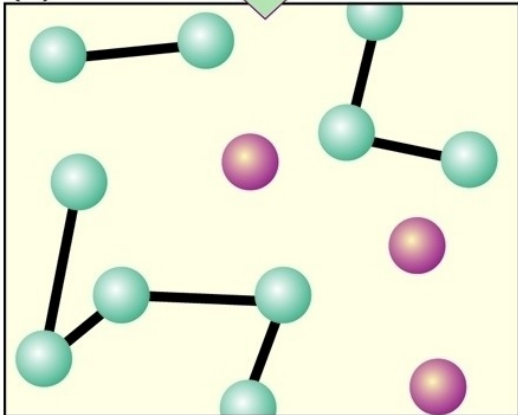
Links: Bei der **schrittweisen Polymerisation** können zwei beliebige Monomere miteinander reagieren, sodass während des Reaktionsverlaufs dauernd neue Ketten entstehen.
Geschwindigkeitsgesetz
2.Ordnung



(a)

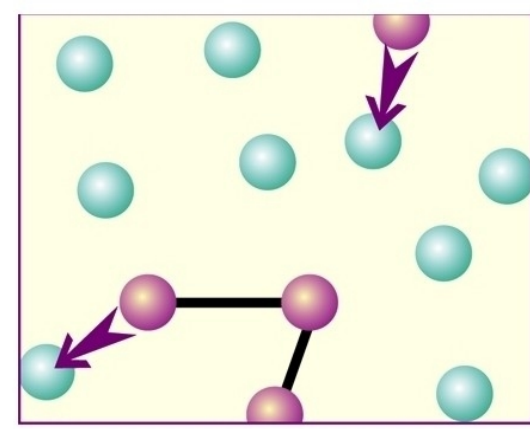


(b)

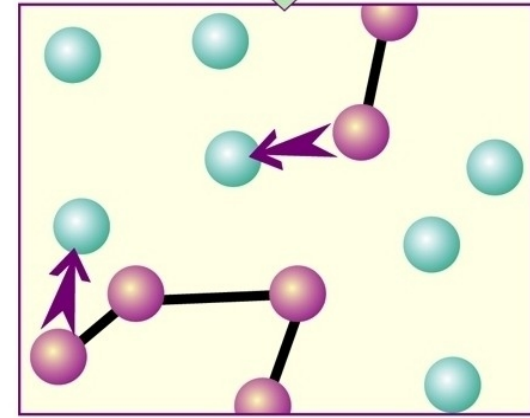


(c)

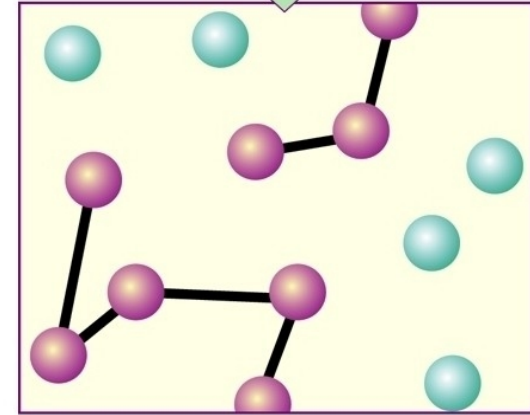
Rechts: Bei einer **Kettenpolymerisation** lagern sich fortgesetzt Monomere an die bereits wachsenden Ketten an.
Geschwindigkeit
 $v = k[I]^{1/2}[M]$
[I]: Initiatorkonzentration



(a)



(b)



(c)

Autokatalyse

Merkmal autokatalytischer Reaktionen ist, dass ein Produkt auch als Edukt in die Reaktion eingeht



Beispiele: H^+ -katalysierte Hydrolyse Essigsäureanhydrid, neutronenvermittelte Uranspaltung in einer Atombombe.

Als Umsatzraten werden beobachtet:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = d[P]/dt = k[A][B]$$

Die aktuellen Konzentrationen werden mit der Umsatzvariablen x beschrieben:

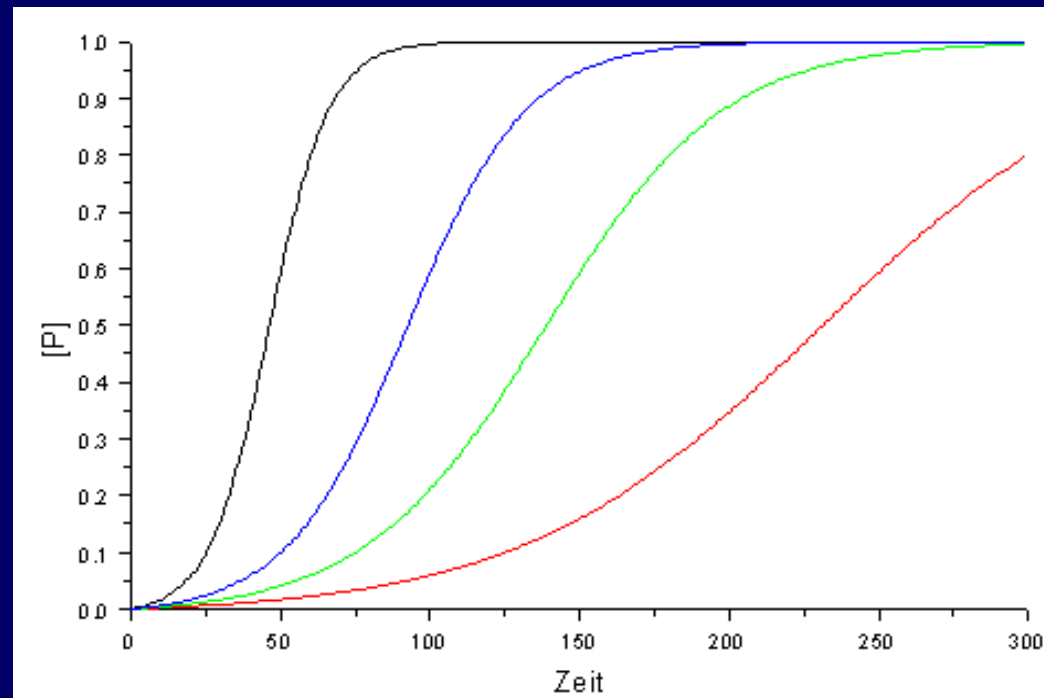
$$[A] = a-x, \quad [B] = b+x, \quad [P] = x.$$

Wenn $[P]_0=0$ gilt, dann ist

$$d[x]/dt = k(a-x)(b+x)$$

Integration der Differentialgleichung liefert

$$[B] = \frac{(a+b)}{1 + (a/b) \cdot e^{-(a+b)kt}}$$



Produktbildung bei autokatalytischer Reaktion

- Anfangskonzentration $b = a/100$

- Variiert wird Geschwindigkeitskonstante k

PC II - Atmosphärenchemie



**Modellierung chemischer Reaktionen
Beispiele aus der Atmosphärenchemie**

Erdatmosphäre



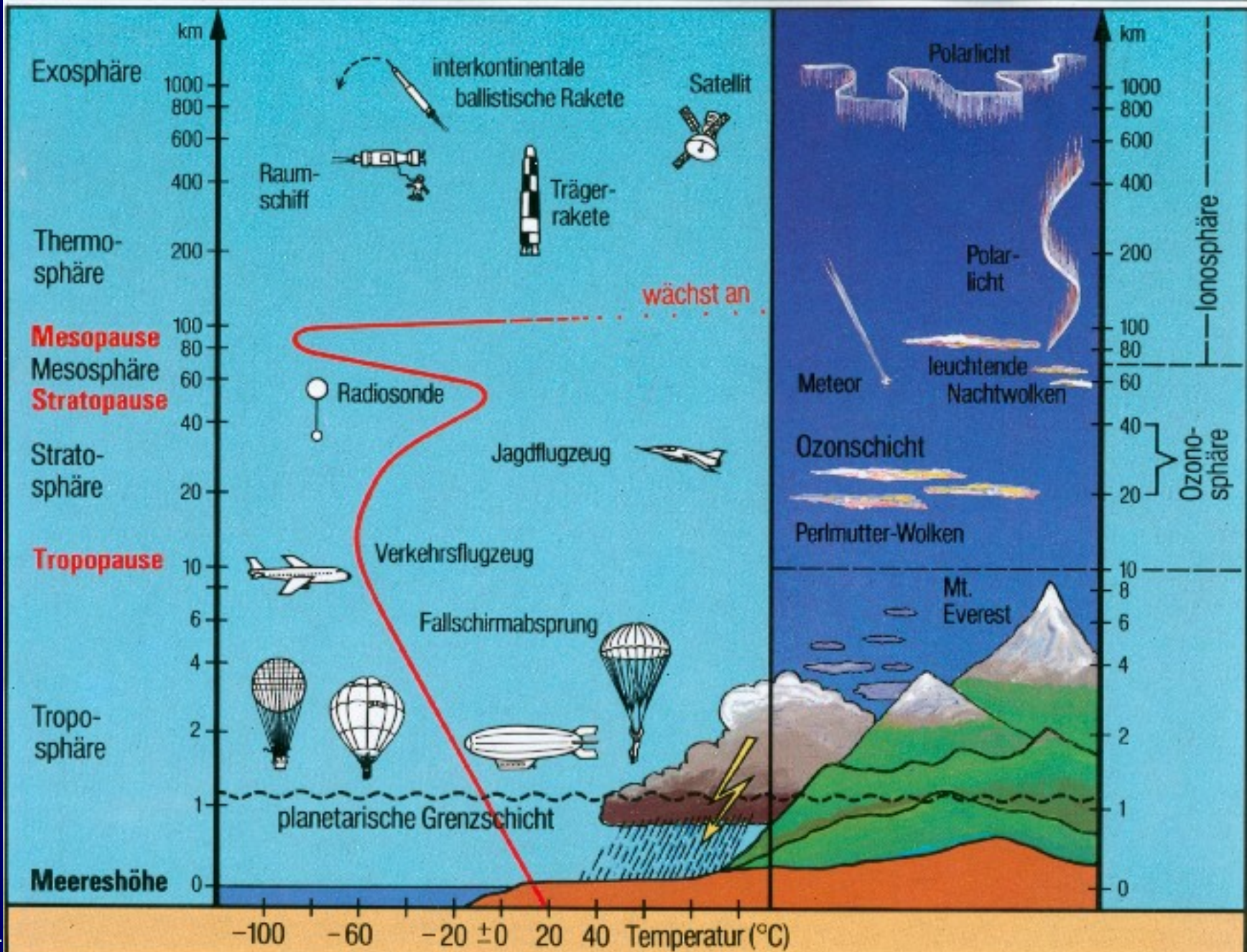
$$p_h = p_{h_0} \cdot e^{-h/h_0}$$

mit $h_0 = 8,0 \text{ km}$

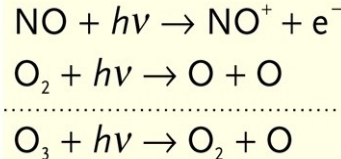
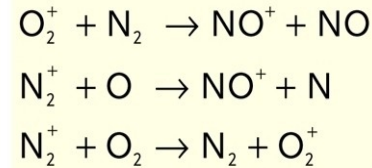
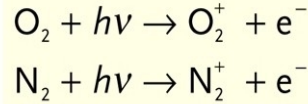
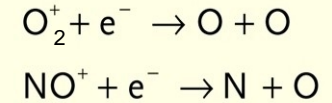
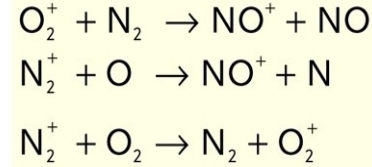
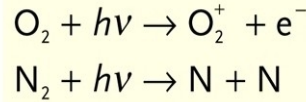
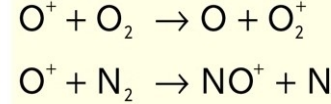
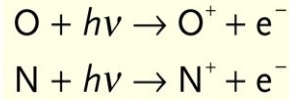
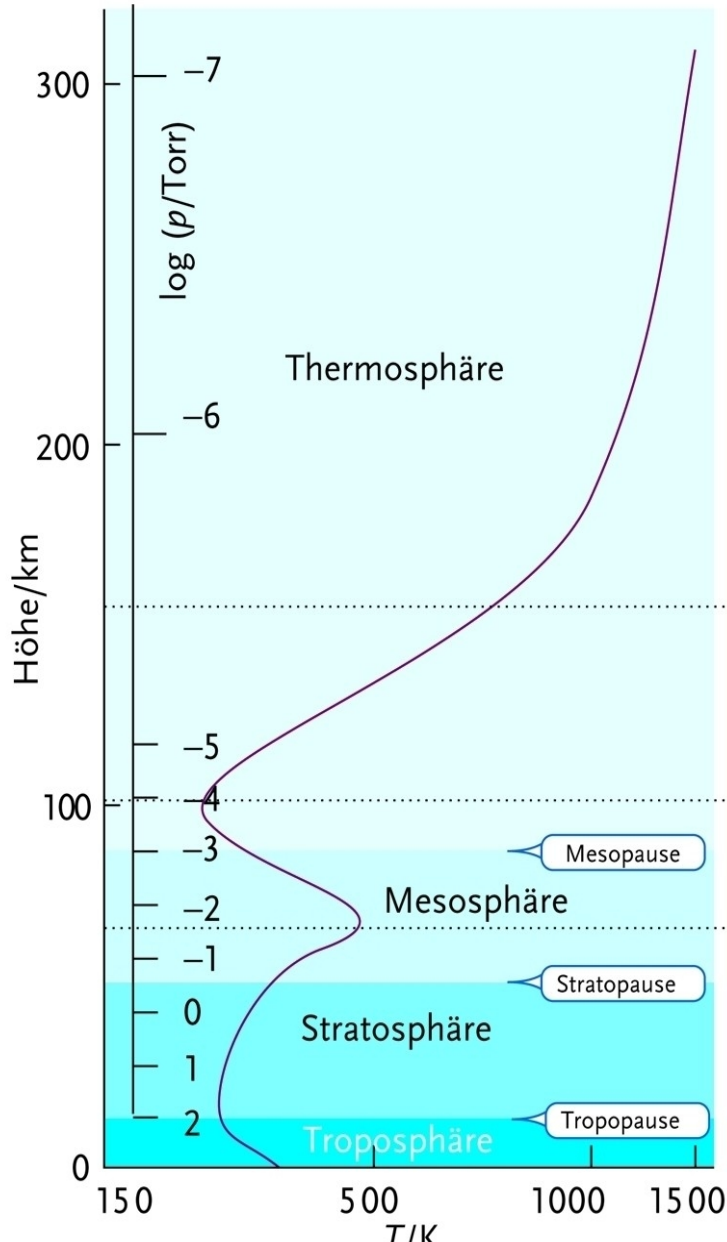
Klassifizierungen der Erdatmosphäre über :

- Zusammensetzung der Luft in Homosphäre und Heterosphäre
- Temperaturverlauf in Troposphäre, Stratosphäre, Thermosphäre und Exosphäre
- Ionisierungsgrad der Gasteilchen in Neutrosphäre und Ionosphäre.

Schichtung der Atmosphäre mit Temperaturprofil

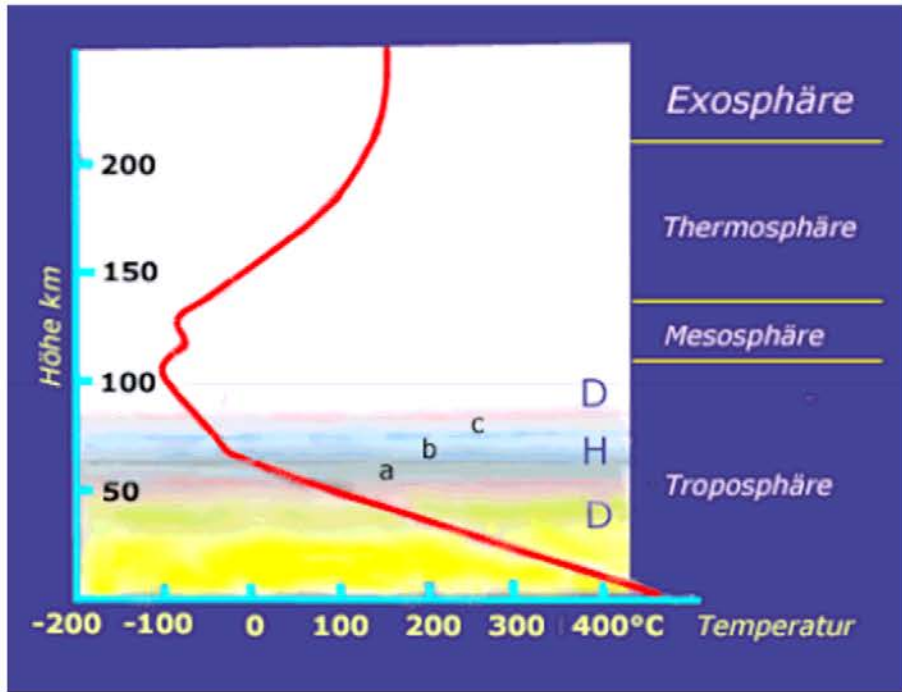


Temperaturprofil und hierfür relevante Reaktionen



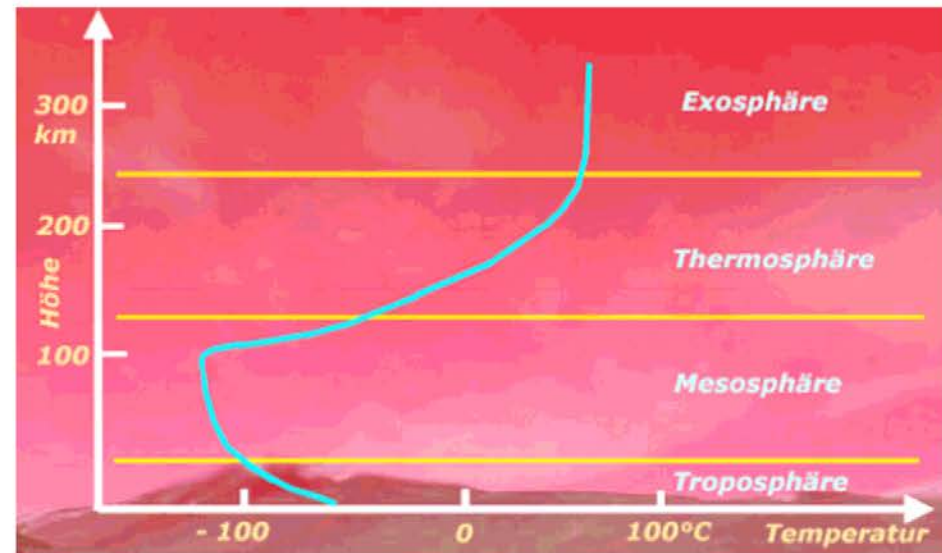


Venus, Erde, Mars



Venus

Mars



Merkur

Venus

Erde

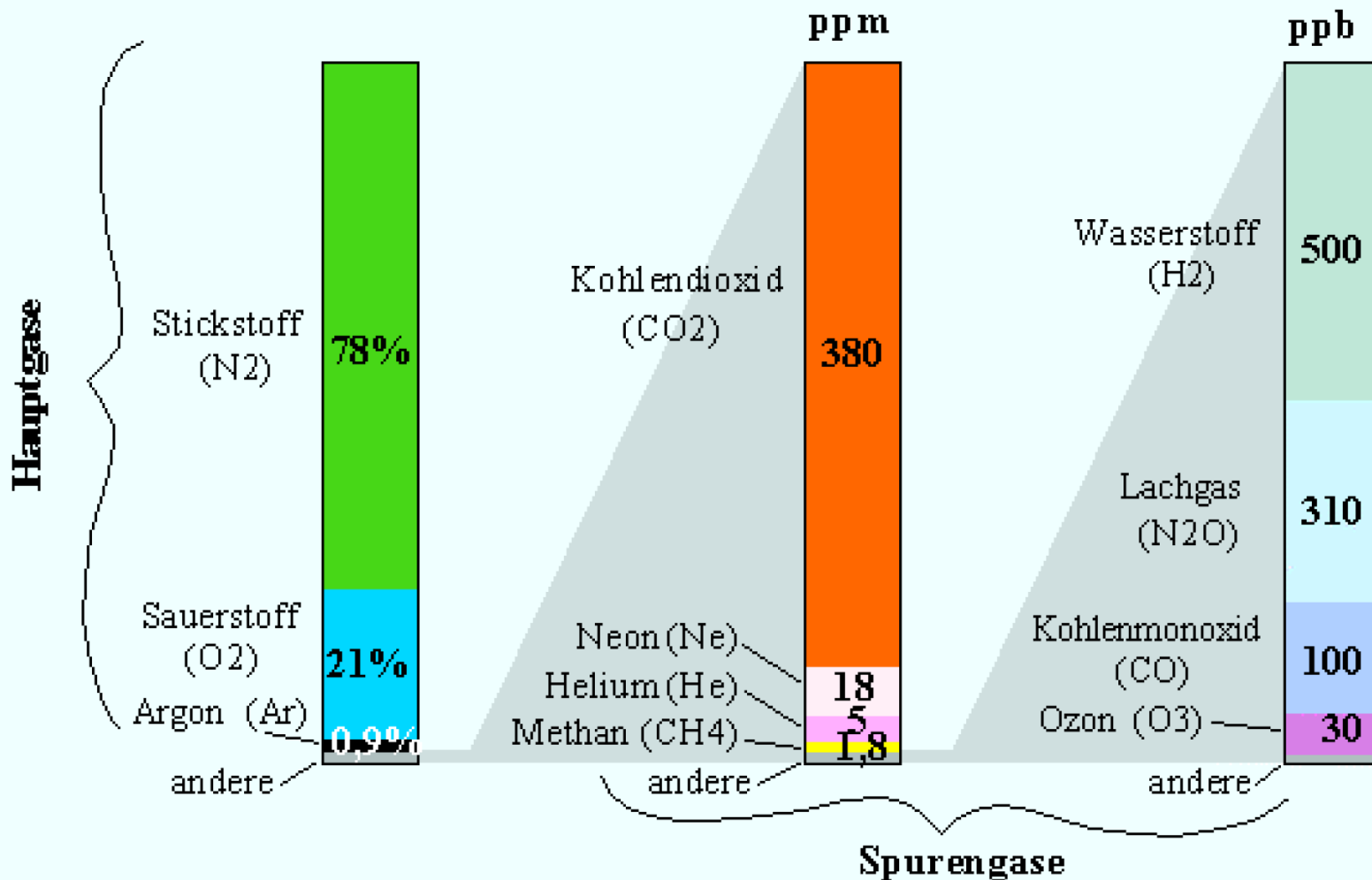
Mars



Mittlerer Abstand von der Sonne / 10^6 km	58	108	150	228
Länge eines Jahres /d	88	225	365	687
Länge eines Tages /h	58	243	24	24,6
Mittl. Planetenradius /km	2440	6049	6371	3390
Atmosphärendruck / 10^5 Pa	10^{-15}	92	1	0,007
Oberflächentemperatur /K	440 (100-700)	737 (710-770)	288 (184-331)	218 (140-300)
Treibhauseffekt /K	-	466	33	3
Zusammensetzung der Atmosphäre	-	CO ₂ : 96,5% N ₂ : 3,5% SO ₂ : 0,015%	N ₂ : 78% O ₂ : 21% Ar: 1%	CO ₂ : 95% N ₂ : 3% Ar: 1,5%



Zusammensetzung der Atmosphäre



trockene Luft

Mittlere Zusammensetzung von <i>trockener</i> Luft in der Troposphäre	Volumenanteile / %
Stickstoff	78,08
Sauerstoff	20,95
Argon	0,934
Neon	0,0018
Helium	0,0005
Krypton	0,0001
Xenon	0,000 009
Kohlenstoffdioxid	0,035
Methan	0,000 17
Distickstoffmonoxid	0,000 03
Kohlenstoffmonoxid*	0,000 02
Wasserstoff	0,000 05
*zeigt starke zeitliche Fluktuationen	

Die mittleren physikalischen Daten von trockener Luft sind:

molare Masse

$$M = 28,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

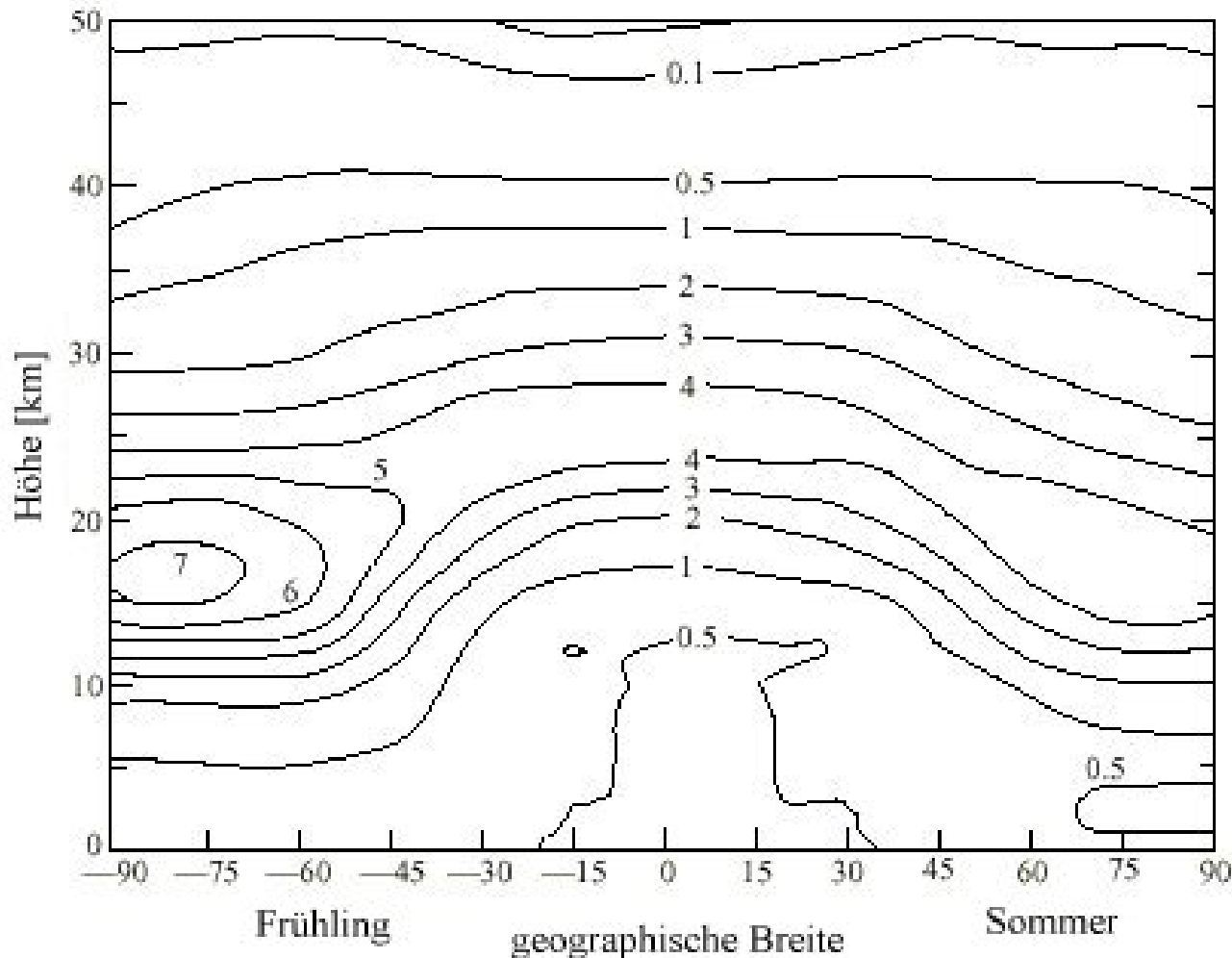
Dichte $\rho = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
(bei 0 °C und 1013 hPa)

Siedepunkt

$$T = -194,3 \text{ °C}$$

Stratosphärisches Ozon

Oberhalb von 100 nm absorbieren Stickoxide die Sonnenstrahlung;
bis ca. 240 nm absorbiert Sauerstoff vollständig;
bis ca. 310 nm absorbiert Ozon: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$



Linien gleicher
Ozonkonzentration [10^{12}
Moleküle/cm³] für
unterschiedliche
geographische Breiten
und als Funktion der
Höhe

Photolyse des Ozons und der aktinische Fluss



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k [h\nu] [\text{O}_3]$$

mit $k = \sigma \cdot c \cdot \phi$; $c \cdot [h\nu] = I$ (ϕ : Quantenausbeute)

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -I \cdot \sigma \cdot \phi \cdot [\text{O}_3]$$

Die Größen I , σ , ϕ sind wellenlängenabhängig
 I ist hier die Leistungsdichte [Photonen/(Fläche Zeit)],
die auch Photonenfluss genannt und mit F abgekürzt wird.

Photolyserate: $j = I_\lambda \sigma(\lambda) \phi(\lambda)$

$I_\lambda = \text{spektrale Leistungsdichte} =$

j : **aktinischer Fluss** [Photonen·cm⁻²·s⁻¹·nm⁻¹] (unabhängig von Richtung)

$$J = \int j(\lambda) d\lambda$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -J [\text{O}_3] \quad \text{Einheit } J: [\text{s}^{-1}]$$

Licht: Energie, Leistung, Intensität, spektrale Leistungsdichte

Eine LED hat einen Wirkungsgrad von ca. 30%. Eine 35 Watt LED hat daher eine **Lichtleistung** von rund $P = 10 \text{ W}$.

Die **Energie E** ist $E = \int P dt = P \cdot t$. In 1 Stunde = 3600 s, also $E = 10 \cdot 3600 \text{ Ws} = 36 \text{ kJ}$

Die **Intensität I** (häufig benutzt, wenn man nicht genau weiß, was man meint ;-)) ist:

$$I = E/A \quad (\text{Energie} / \text{Fläche}) \quad [\text{J/m}^2]$$

In einer Entfernung von $r = 1 \text{ m}$ ist die Fläche $A = 12,6 \text{ m}^2$ ($A = 4\pi r^2$) und $I = 36\,000 / 12,6 \text{ J/m}^2$

Da $E = h\nu$ für ein Photon ist $\Rightarrow I = h\nu/A = hc / (\lambda A)$ [Photonen/cm²]

Hier kommt bereits die Frequenz bzw. die Wellenlänge des Lichts ins Spiel.

Der **Photonenfluss $F = I/t = E/A_t = P/A$** [Watt / (Fläche Zeit)]

$$F = 10\text{W} / 12,6 \cdot 10^4 \text{cm}^2 = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} = 2 \cdot 10^{14} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ um } 550 \text{ nm}$$

Die **spektrale Leistungsdichte I_λ** oder $F_\lambda = P / (A \cdot \Delta\lambda)$

Es sei im Bereich von 500 nm bis 600 nm eine konstante Leistung, dann ergibt unser Beispiel:

$$I_\lambda = P / (A \cdot \Delta\lambda) = 10\text{W} / (12,6 \cdot 10^4 \text{cm}^2 \cdot (600\text{nm} - 500\text{nm})) = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}. \text{ Um } 550 \text{ nm ist die Zahl der Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$$

$$P/h\nu = P \cdot \lambda/hc : I_\lambda = 2 \cdot 10^{12} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$$

Der **aktinische Fluss** ist unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes, entspricht aber ansonsten der spektralen Leistungsdichte.

Beispiel spektrale Leistungsdichte

Beispiel für I_λ einer Lampe:

Lichtleistung von $P = 10 \text{ W}$ im Bereich von 500 nm bis 600 nm konstante Leistung

In einer Entfernung von $r = 1 \text{ m}$ ist die Fläche $A=12,6 \text{ m}^2$ ($A = 4\pi r^2$) und I_λ :

$$I_\lambda = \frac{P}{A \cdot \Delta\lambda} = \frac{10 \text{ W}}{12,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot (600 \text{ nm} - 500 \text{ nm})} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$$

Um 550 nm ist die Zahl der Photonen pro Sekunde $\frac{P}{h\nu} = P \cdot \frac{\lambda}{hc}$:

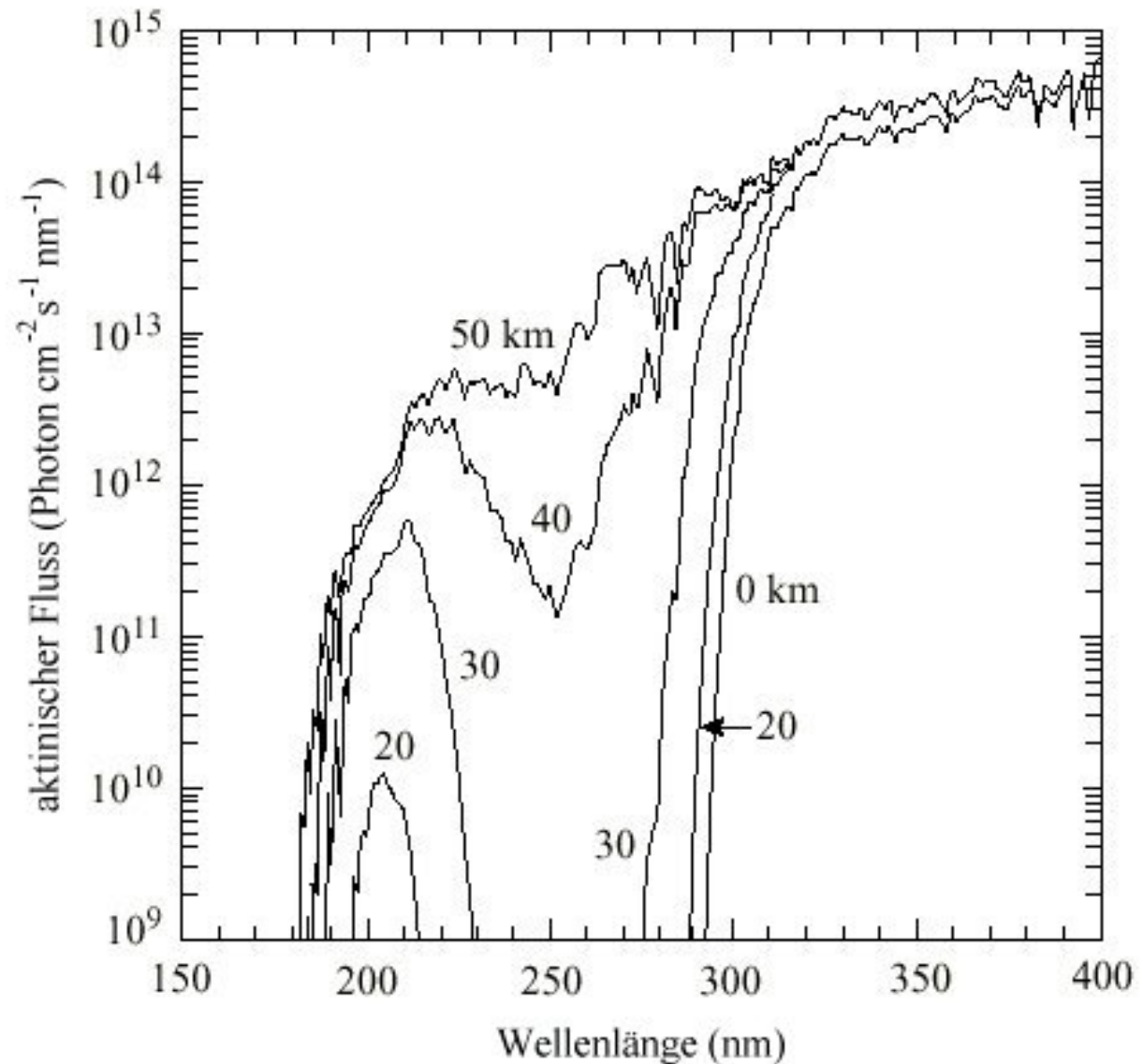
$$I_\lambda = 2 \cdot 10^{12} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$$

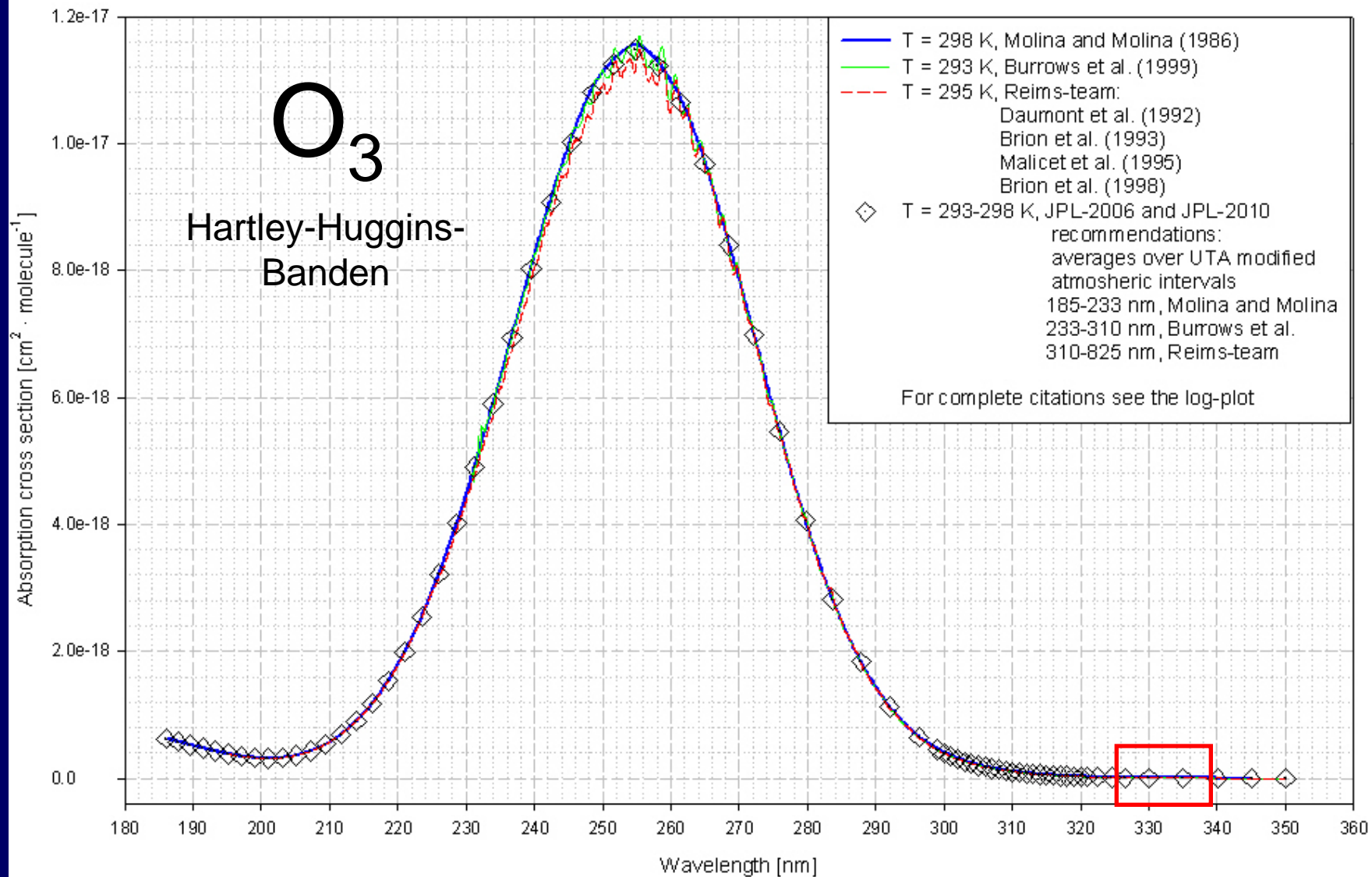
Der aktinische Fluss

Aktinischer Fluss I_λ
bei unterschiedlichen
Höhen.

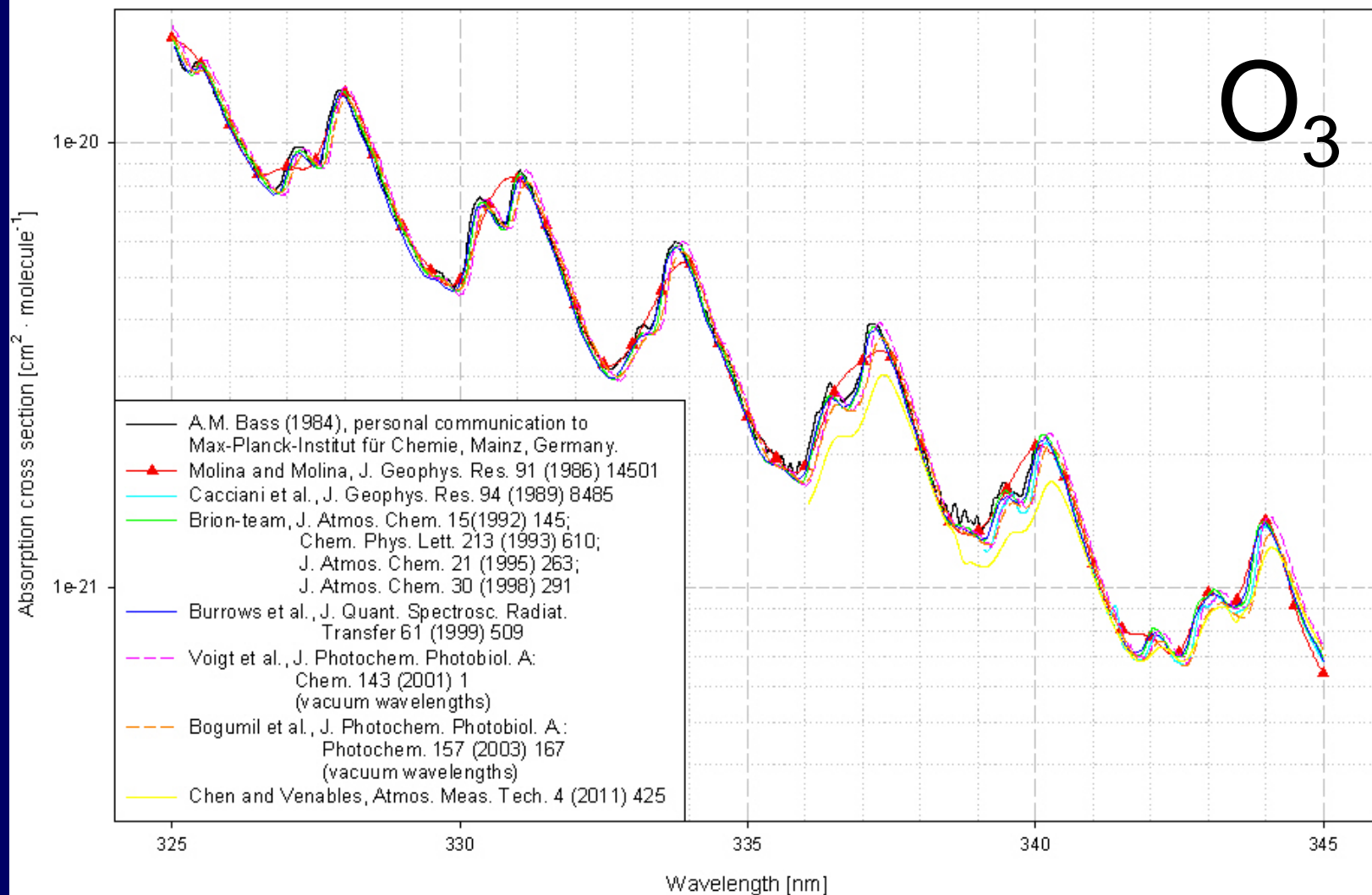
Die Photolyserate ist:

$$J = \int I_\lambda \sigma(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda$$



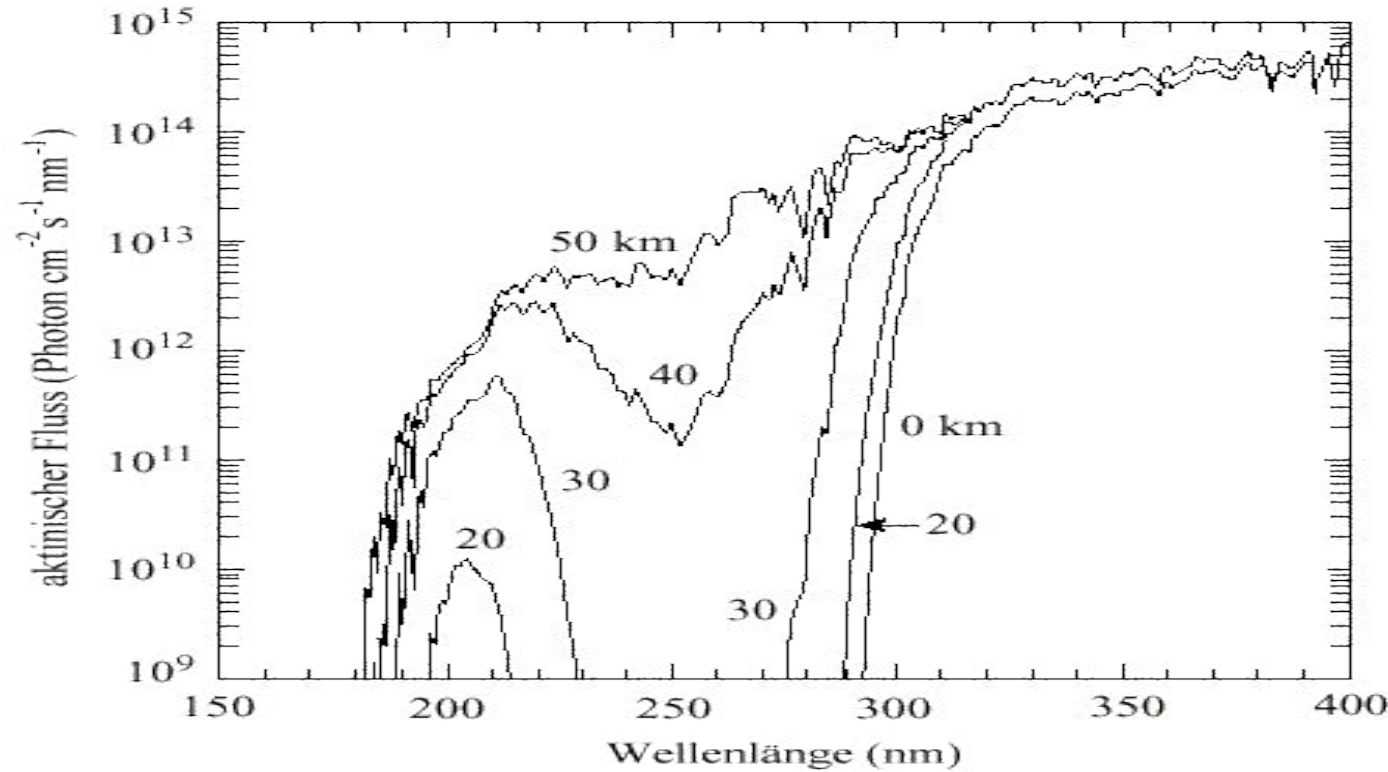


Absorption cross sections of ozone O₃ at room temperature (Hartley-Huggins bands)
Evaluation for JPL-2006 and JPL-2010 recommendations



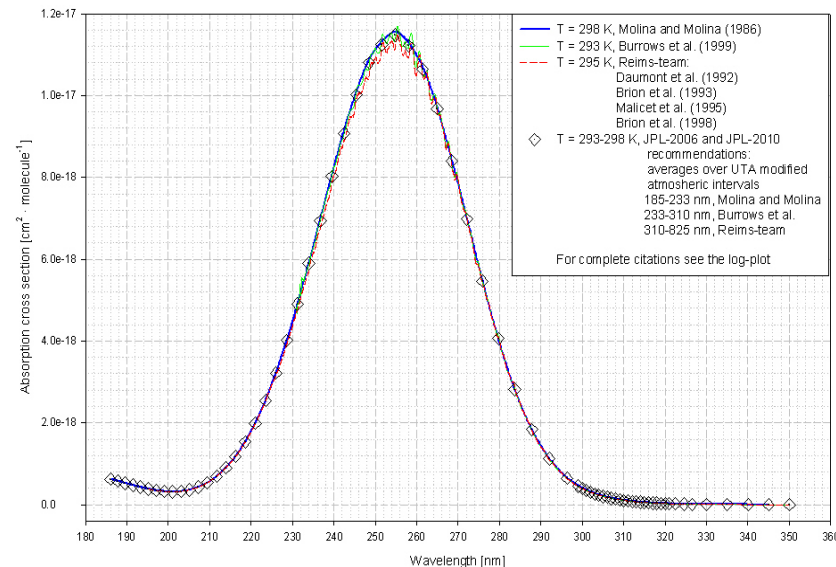
Absorption cross sections of ozone O₃ in the region of the Huggins bands at room temperature (325-345 nm)

Der aktinische Fluss



Aktinischer Fluss
 bei unterschiedlichen Höhen.
 Die Photolyserate ist:

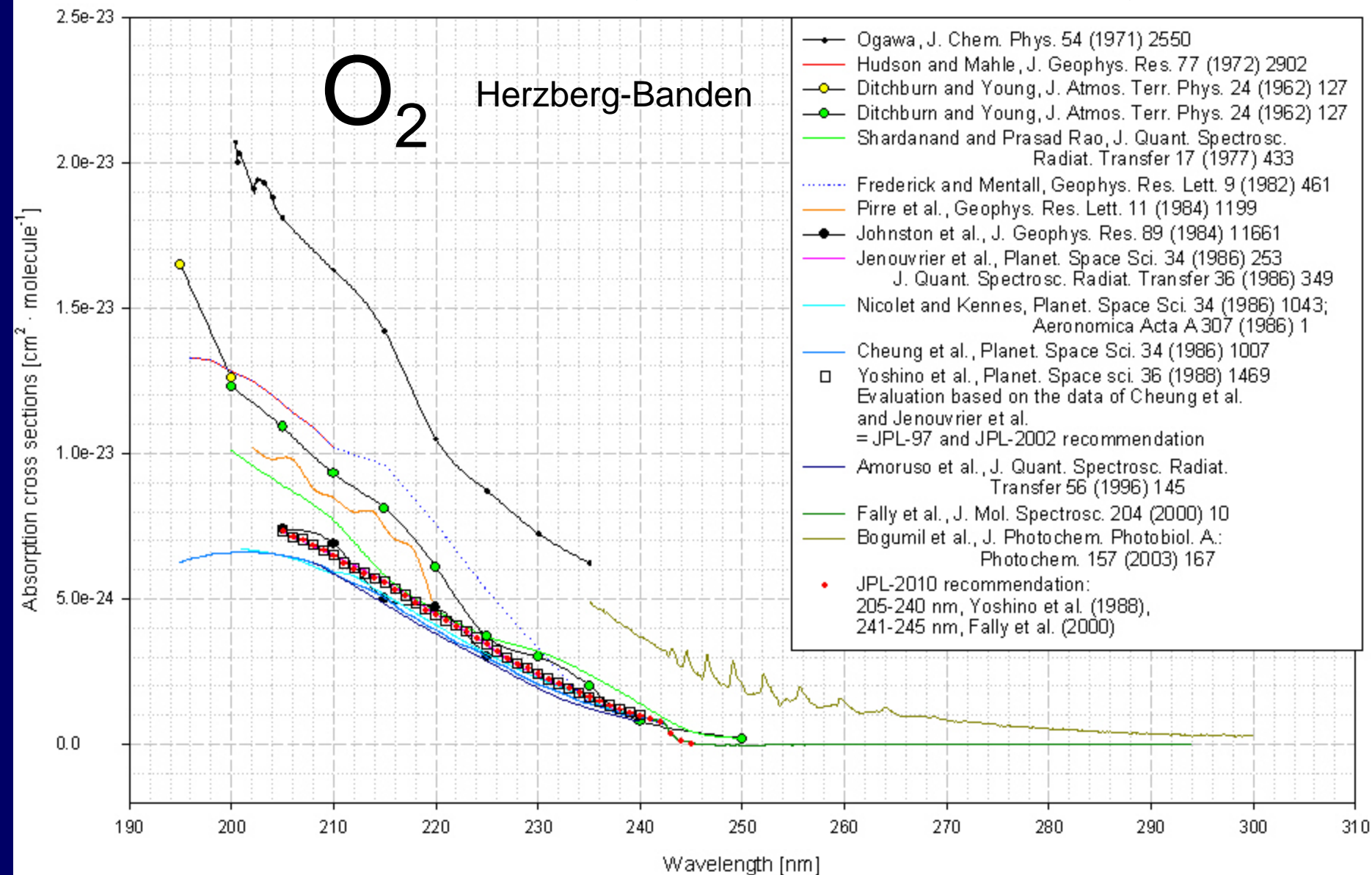
$$J = \int I_{\lambda} \sigma(\lambda) f(\lambda) d\lambda$$



Absorptionsquerschnitt

Absorption cross sections of ozone O₃ at room temperature (Hartley-Huggins bands)
 Evaluation for JPL-2006 and JPL-2010 recommendations

O₂ Herzberg-Banden



Absorption cross sections of oxygen O₂ in the Herzberg continuum at room temperature (195-300 nm)

Der Chapman-Mechanismus

Zielsetzung: Beschreibung des Ozon-Fließgleichgewichts in verschiedenen Höhen der Erdatmosphäre. **Sydney Chapman** stellte dazu 1929 erste Modellrechnungen mit O , O_2 und O_3 vor. Die Einzelreaktionen:

a) Photolyse Ozon



b) Ozonbildung



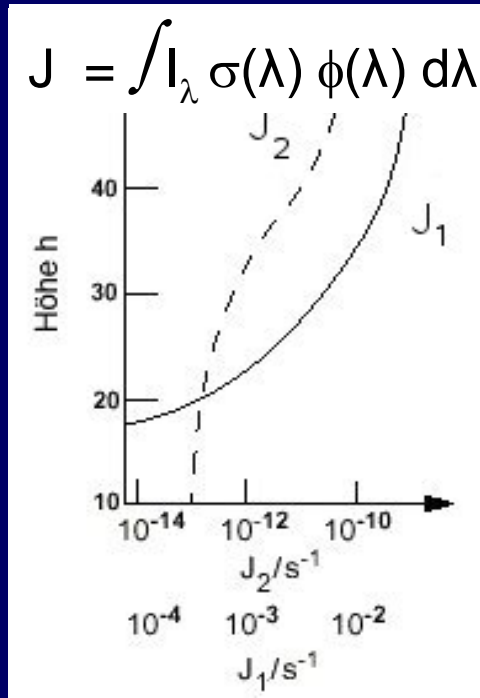
c) Sauerstoffradikalbildung aus Photolyse des Sauerstoffs O_2



d) Ozonabbau durch Sauerstoffradikale



Abb. J_1 und J_2 stellen **Photolyseraten** dar, die vom Photonenfluss bestimmt werden. Hintergrund dafür ist der aktinische Fluss.



Der Chapman-Mechanismus

Wenn zwischen Reaktionswegen a) und b) ein Fließgleichgewicht vorliegt, gilt

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{O}_3]} = \frac{J_1}{k_3[\text{O}_2][\text{M}]} \quad (1)$$

Einen Ozonzerfalls-Seitenweg eröffnen c) und d). Im Fließgleichgewicht ist

$$J_2 [\text{O}_2] = k_2[\text{O}][\text{O}_3] \quad (2)$$

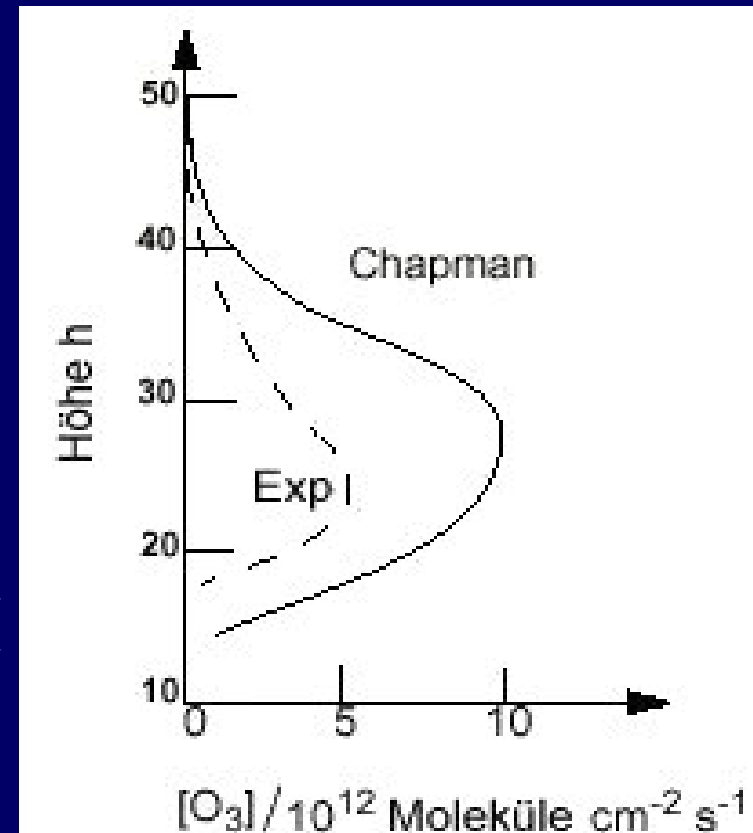
Kombination von (1) und (2) über die Konzentration des atomaren Sauerstoffs ergibt:

$$[\text{O}_3] = \left(\frac{J_2 k_3 [\text{M}]}{J_1 k_2} \right)^{1/2} [\text{O}_2]$$

Verbleibende Probleme:

- Höhenabhängigkeit von J_1
- die „Anfangsbedingungen“ an der Grenze der Erdatmosphäre. Als Annahmen wurden benutzt $[\text{O}_3] = 0$ und kleine Konzentration $[\text{O}_2]$.

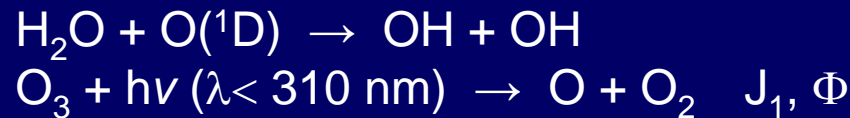
Das Diagramm rechts zeigt errechnete —
und beobachtete Ozonkonzentrationen ---
in verschiedenen Höhen.
Offensichtlich gibt es weitere O_3 -Senken.



Katalytische Verlustzyklen von Ozon

Wichtigste katalytische Verlustzyklen:

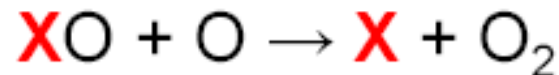
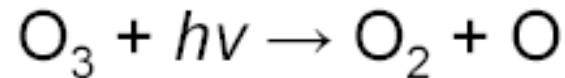
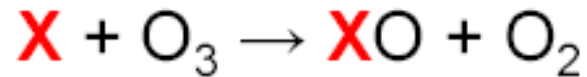
- Hydroxylradikal
 - NO-Komponenten
 - Chloratom
- } natürliche Prozesse
anthropogen



Abbruch des katalytischen Ozon-Abbaus durch Entfernung von HO_x ; z.B.:



Schema des katalytischen Ozonabbaus



Abbau erfolgt
nur bei
Tageslicht !!

X = OH, NO, Cl, Br,

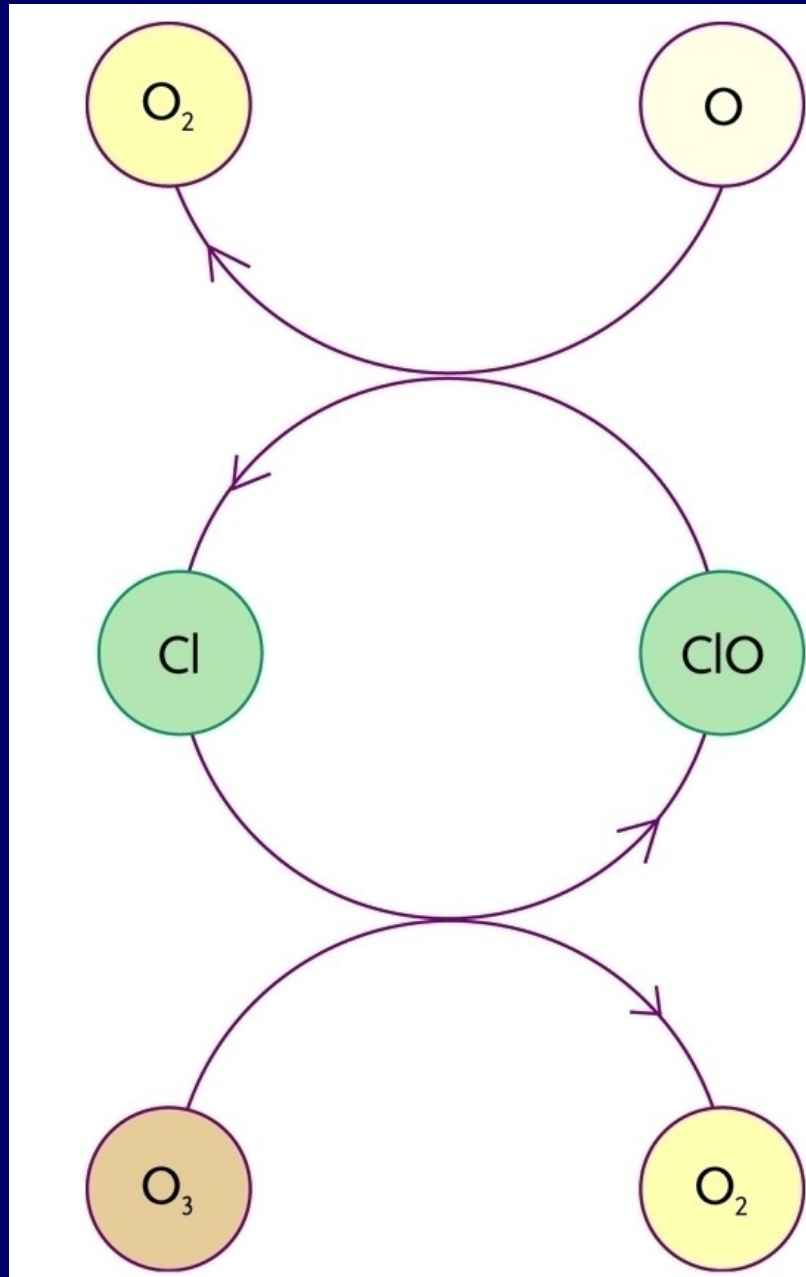


NO wird über troposphärisches N_2O erzeugt: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$

ClO_x-Zyklus

- Natürliches Quellgas CH₃Cl (Plankton, Algen, Vulkanausbrüche)
- Anthropogene FCKWs (**F**luor-**C**hlor-**K**ohlen**W**asserstoffe): CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCI₃, CCl₄

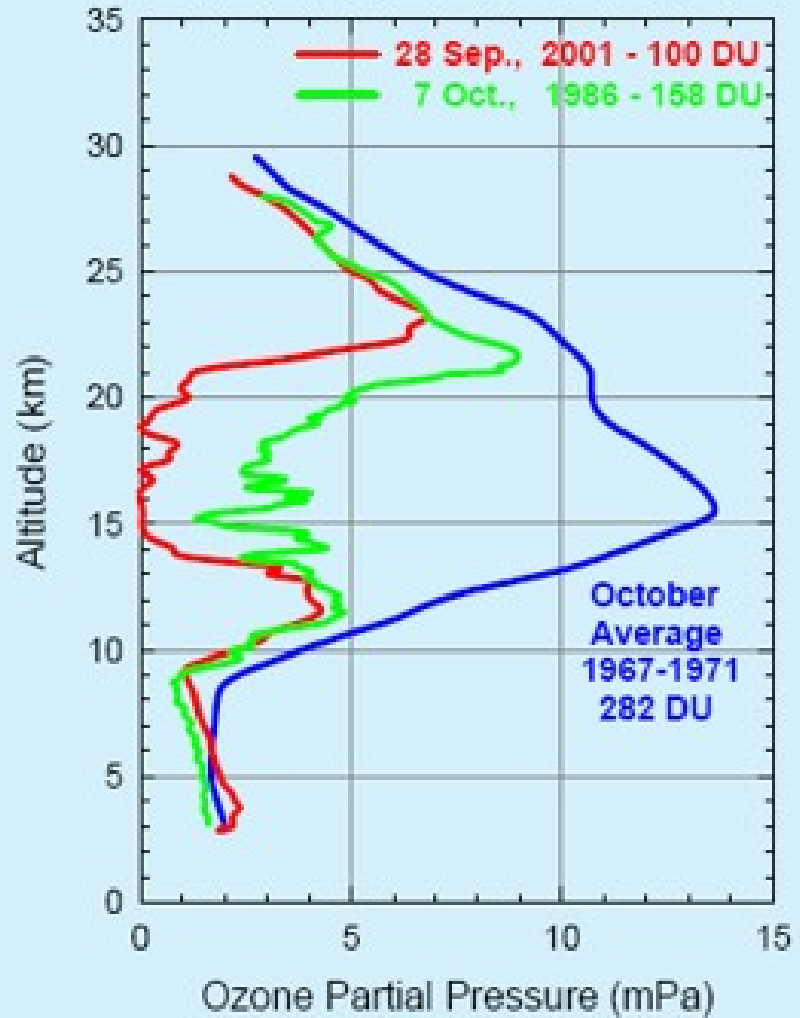
Katalysekreislauf für die Zersetzung von Ozon durch Chloratome



Ozonkonzentrationen Antarktis

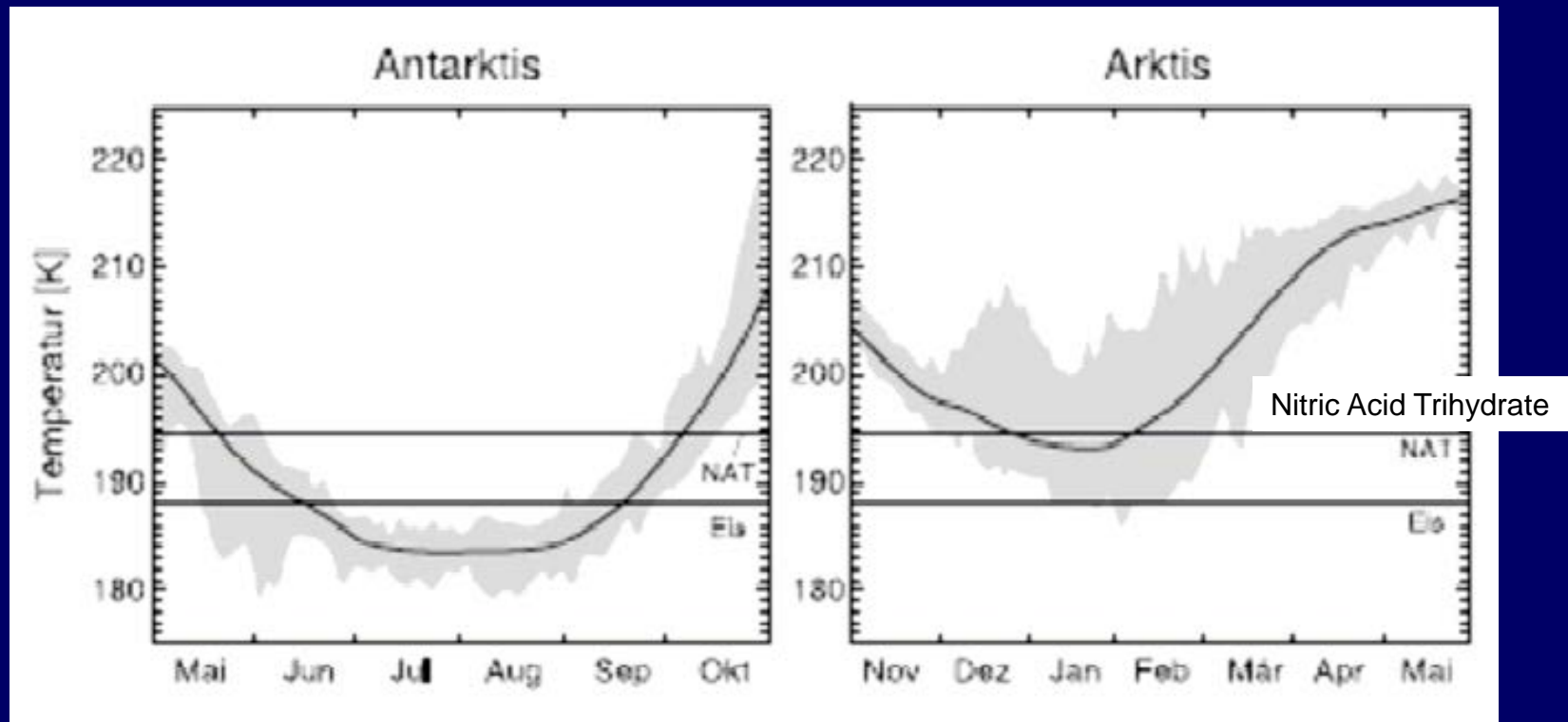


CMDL South Pole ozone/ H₂O balloon launch.



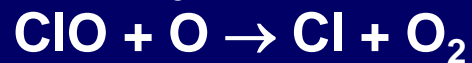
South Pole ozone at maximum depletion.

Temperaturen am Nord- und Südpol



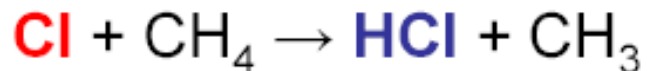
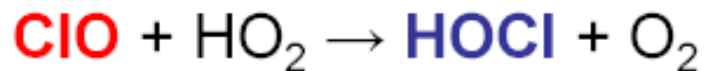
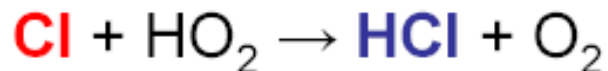
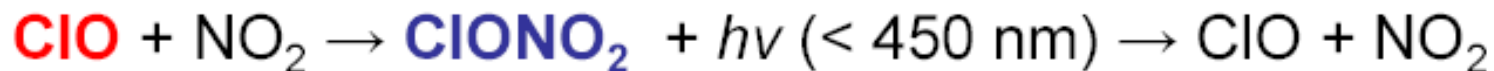
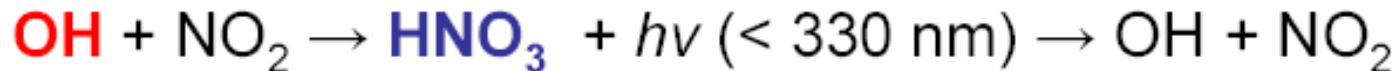
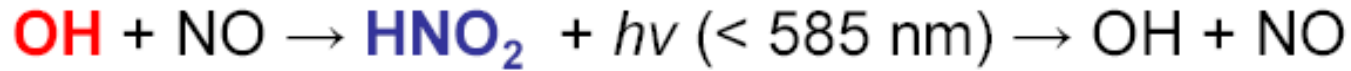
Reservoirdgas bei tiefen Temperaturen: Cl_2O_2

Die Sonne geht auf: $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{O}_2$



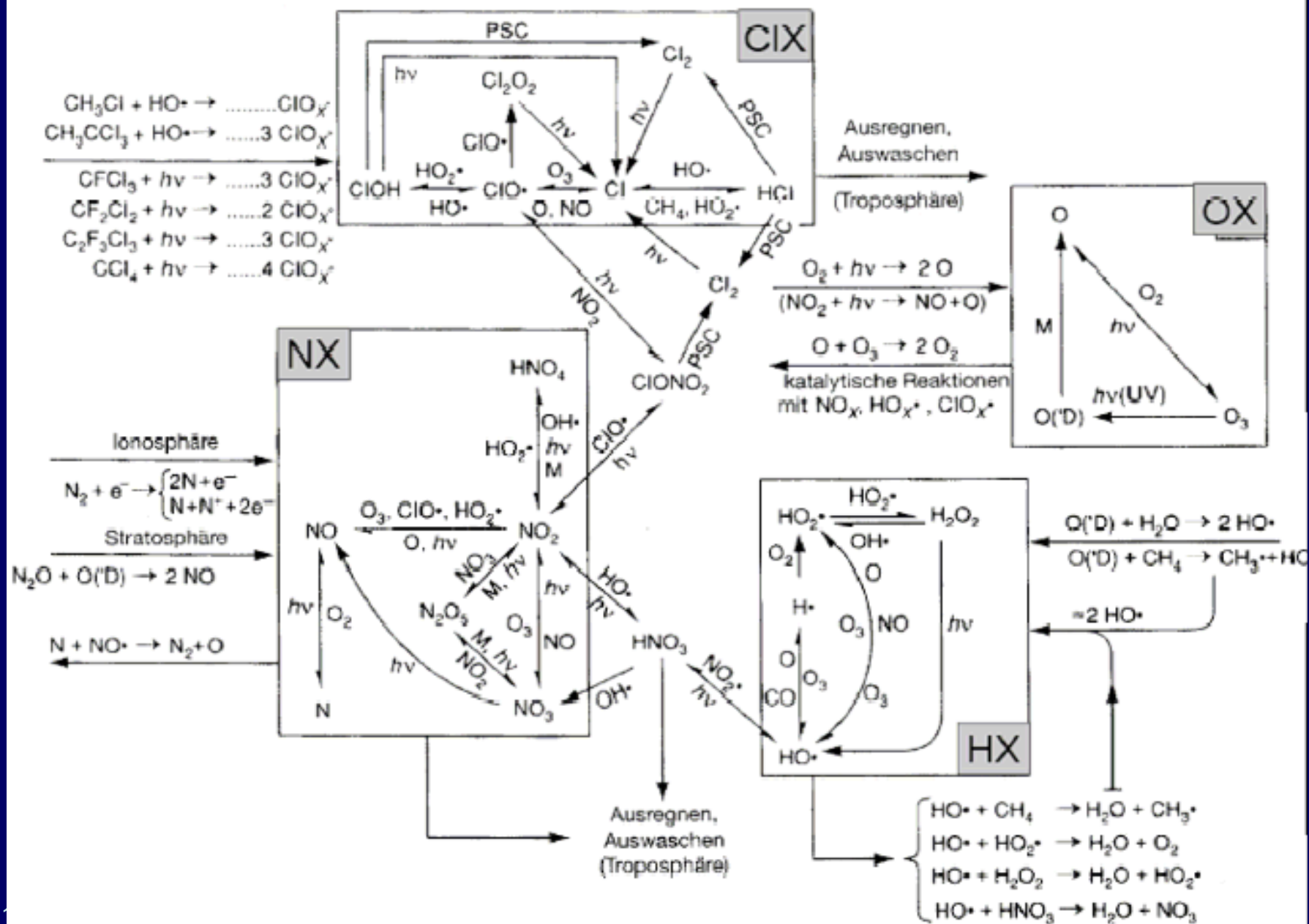
oder ohne O: $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}^*$

Reservoorgase



- Reservoorgase entziehen den Abbauzyklen (zeitweise) den radikalischen Katalysator.
- Reservoorgase werden (Photo-)chemisch gespalten oder aus der Atmosphäre ausgetragen.
- In der Stratosphäre sind 70% des Chlors in HCl gebunden.

Stratosphärisches Ozon



OH-Produktion

Die wichtigste Quelle der OH-Radikale ist die Photolyse von Ozon durch UV-Licht mit Wellenlängen $< 320 \text{ nm}$ (UV-B Bereich) bzw. $< 411 \text{ nm}$:




Die angeregten Sauerstoffatome $\text{O}(^1\text{D})$ können durch Stoßpartner M (z. B. N_2 , O_2 , aber auch H_2O) deaktiviert werden:



Ein gewisser Teil (zwischen 5% und 20%) der angeregten Sauerstoffatome reagiert aber entsprechend:




$$v = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{3a}[\text{N}_2] + k_{3b}[\text{O}_2] + k_{3c}[\text{H}_2\text{O}]}$$

OH

- Das OH ist das Waschmittel der Atmosphäre (Crutzen)
- z.B. Abbau Kohlenwasserstoffe [KW]:

$$d[\text{KW}]/dt = -k [\text{KW}] \cdot [\text{OH}]$$

Lebensdauer in Atmosphäre: $\tau = 1/k [\text{OH}]$

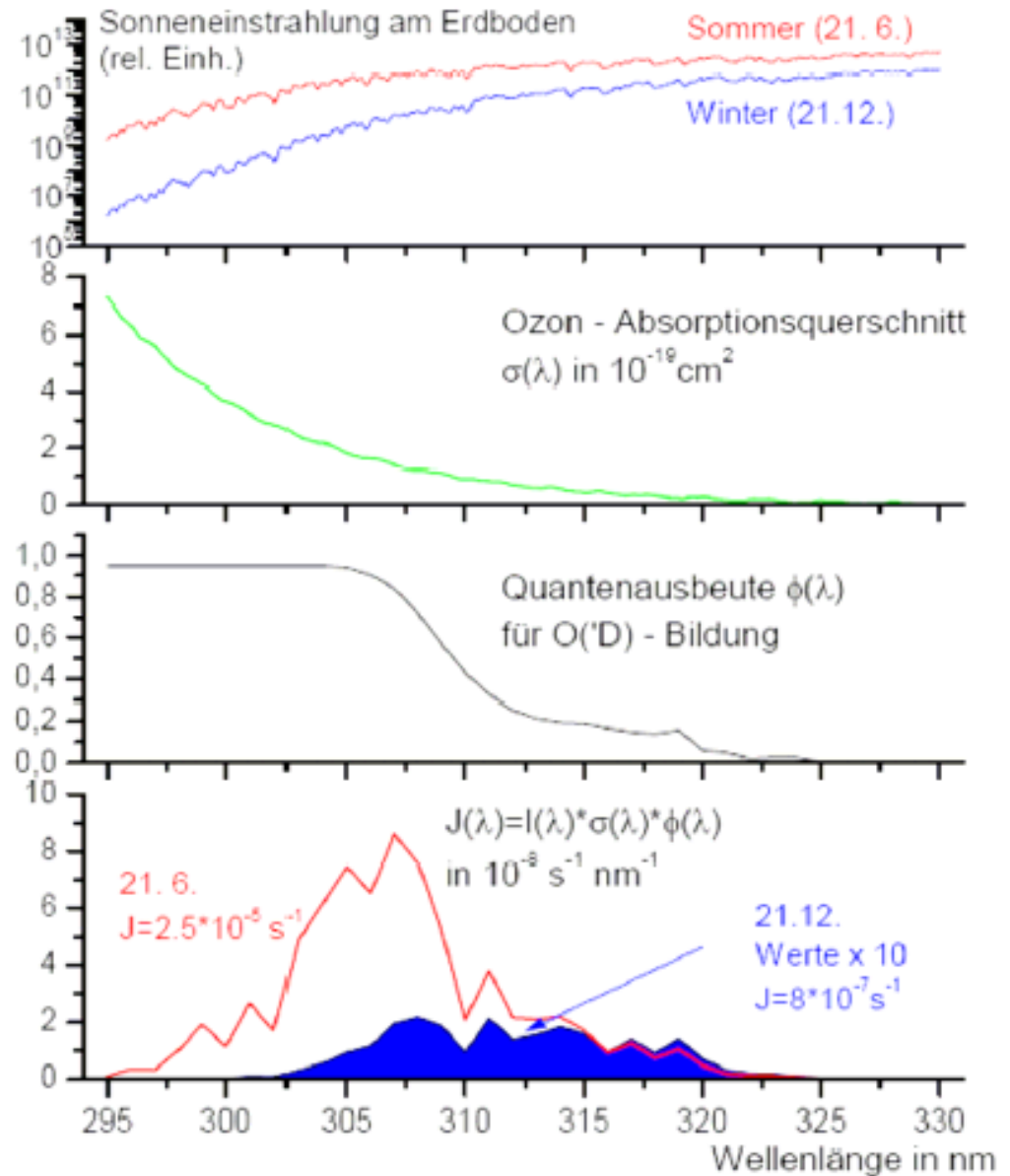
Aber Konzentration um 10^5 - 10^6 /cm³

OH-Produktion – O(¹D)

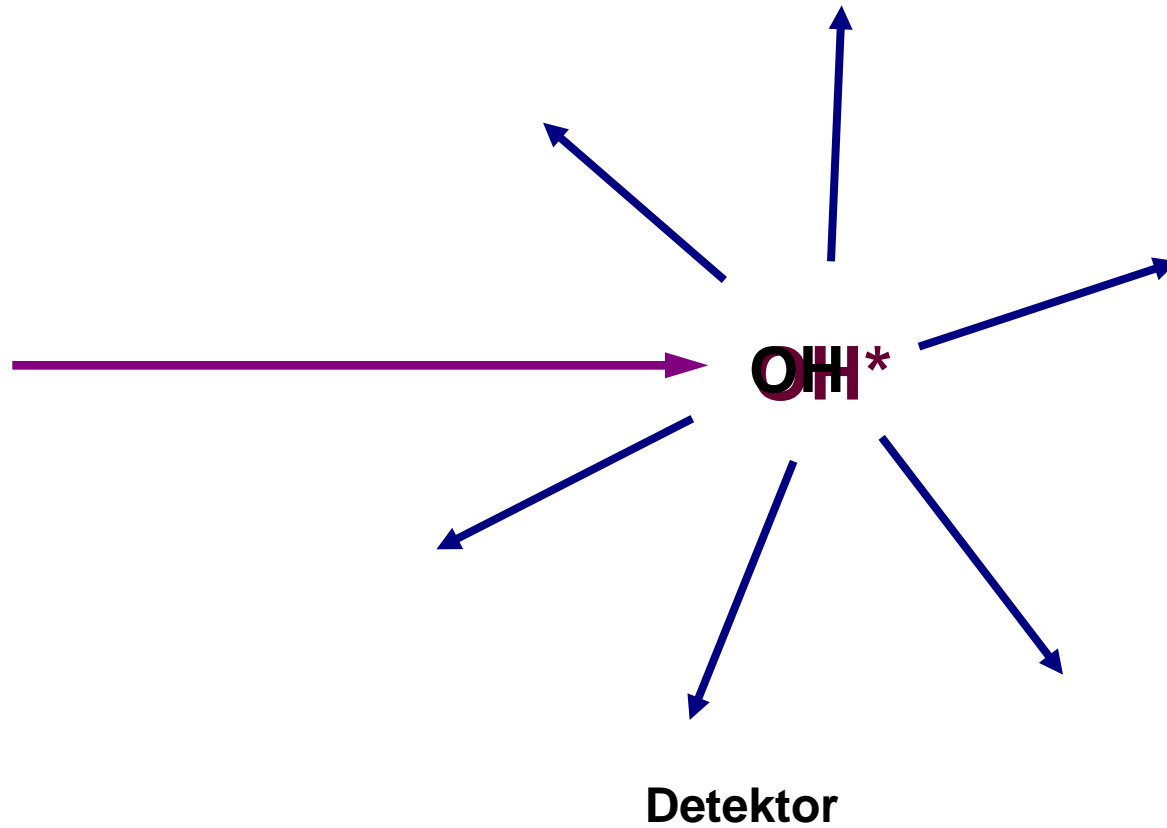
Ozon Photolysefrequenz:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) d\lambda$$

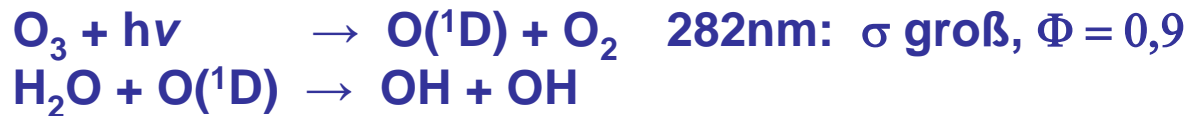
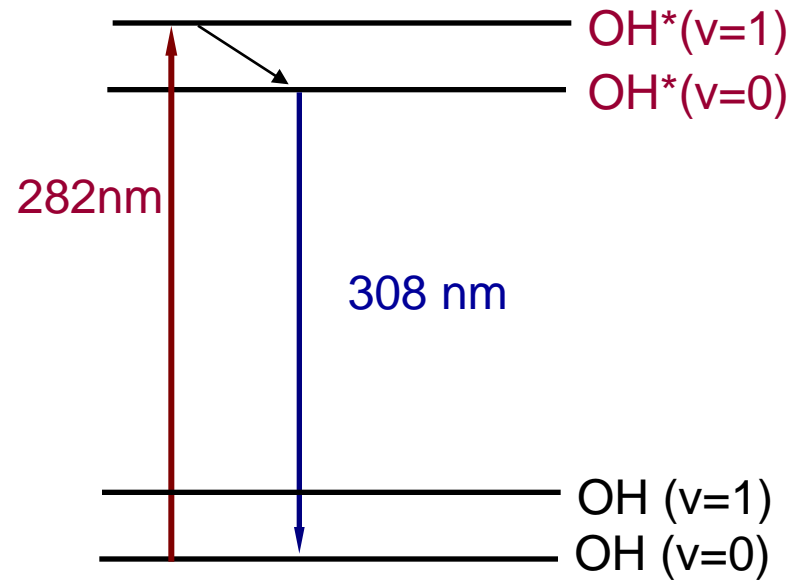
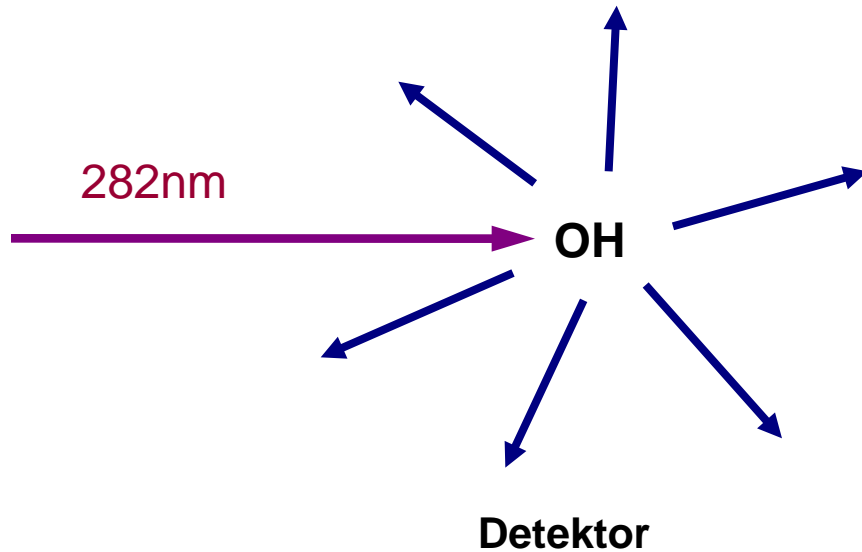
Intensität \nearrow
 Quantenausbeute \nearrow
 Wirkungsquerschnitt \nearrow



OH Nachweis im Labor über LIF



OH Nachweis in der Atmosphäre ?



Reaction dynamics

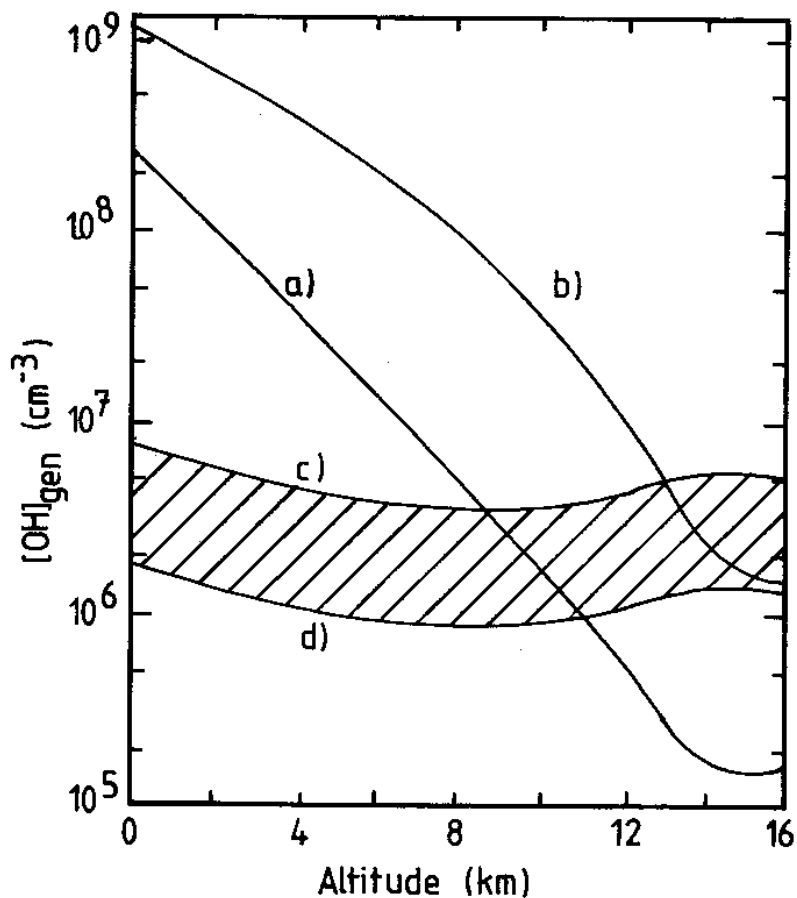


Giacomo Balla's 1912 oil on canvas entitled *Dynamism of a Dog on a Leash*. (Albright-Knox Art Gallery, Buffalo, New York). Note the different ways in which the body parts of the dog, the leash and the dog's mistress move.

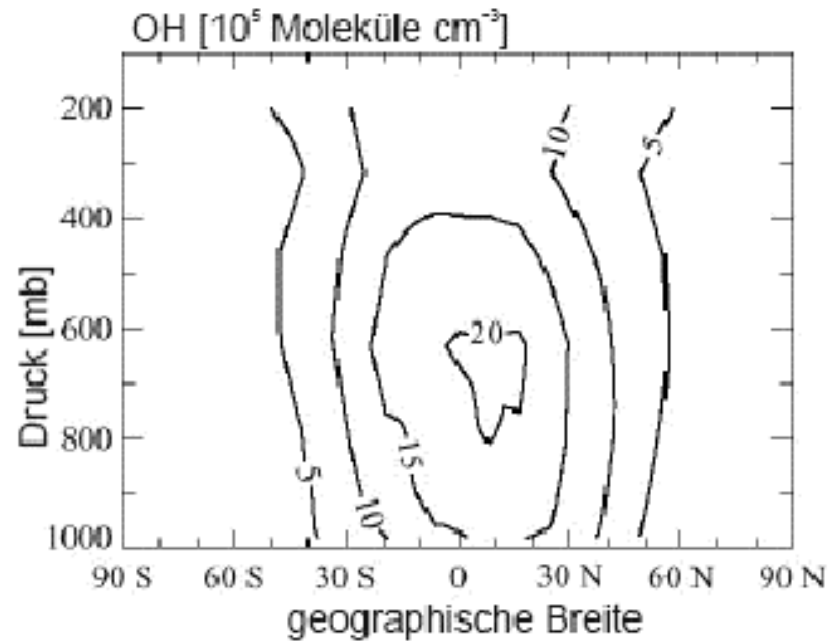
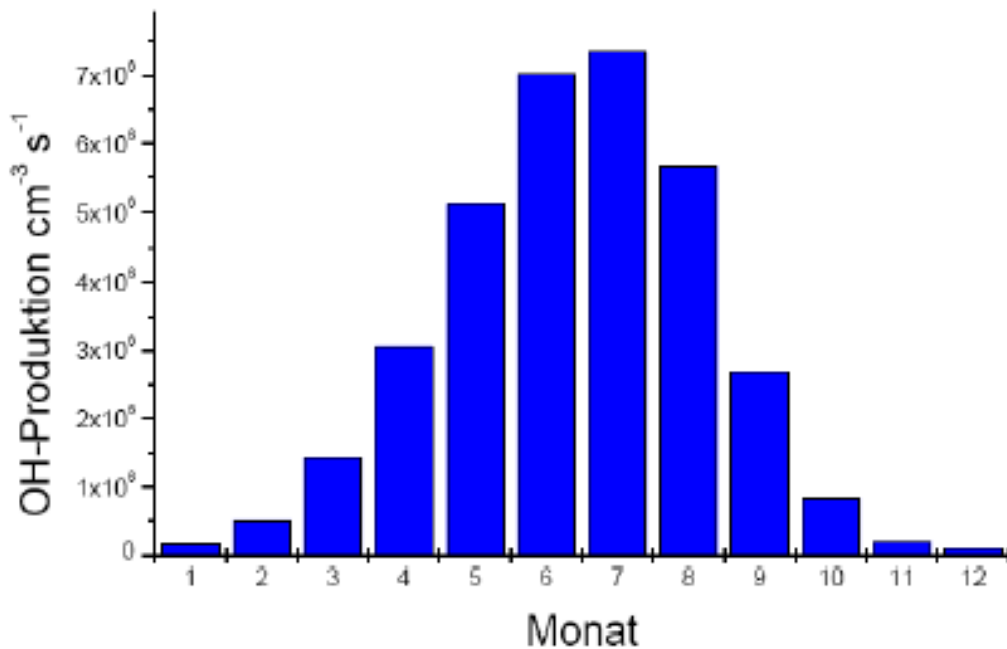
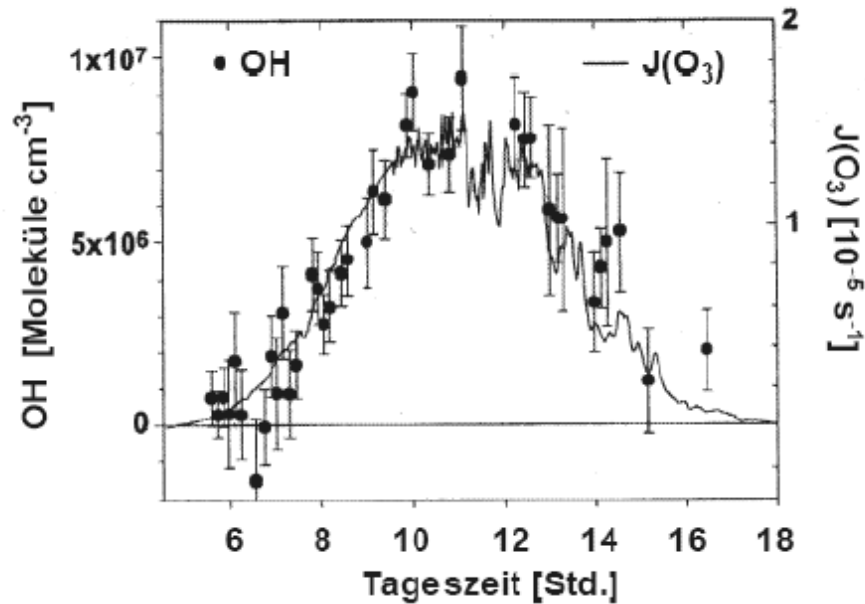
IS UV LASER INDUCED FLUORESCENCE A
METHOD TO MONITOR TROPOSPHERIC OH ?

G. Ortgies, K.-H. Gericke, F.J. Comes

Institut für Physikalische Chemie, Universität Frankfurt a.M., FRG

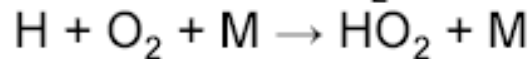
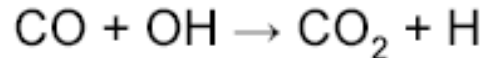


OH-Produktion

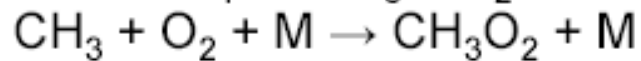


OH-Reaktionen in der Troposphäre

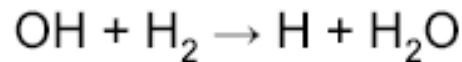
Oxidation von Kohlenmonoxid



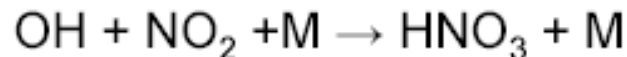
Abbau von Kohlenwasserstoffen



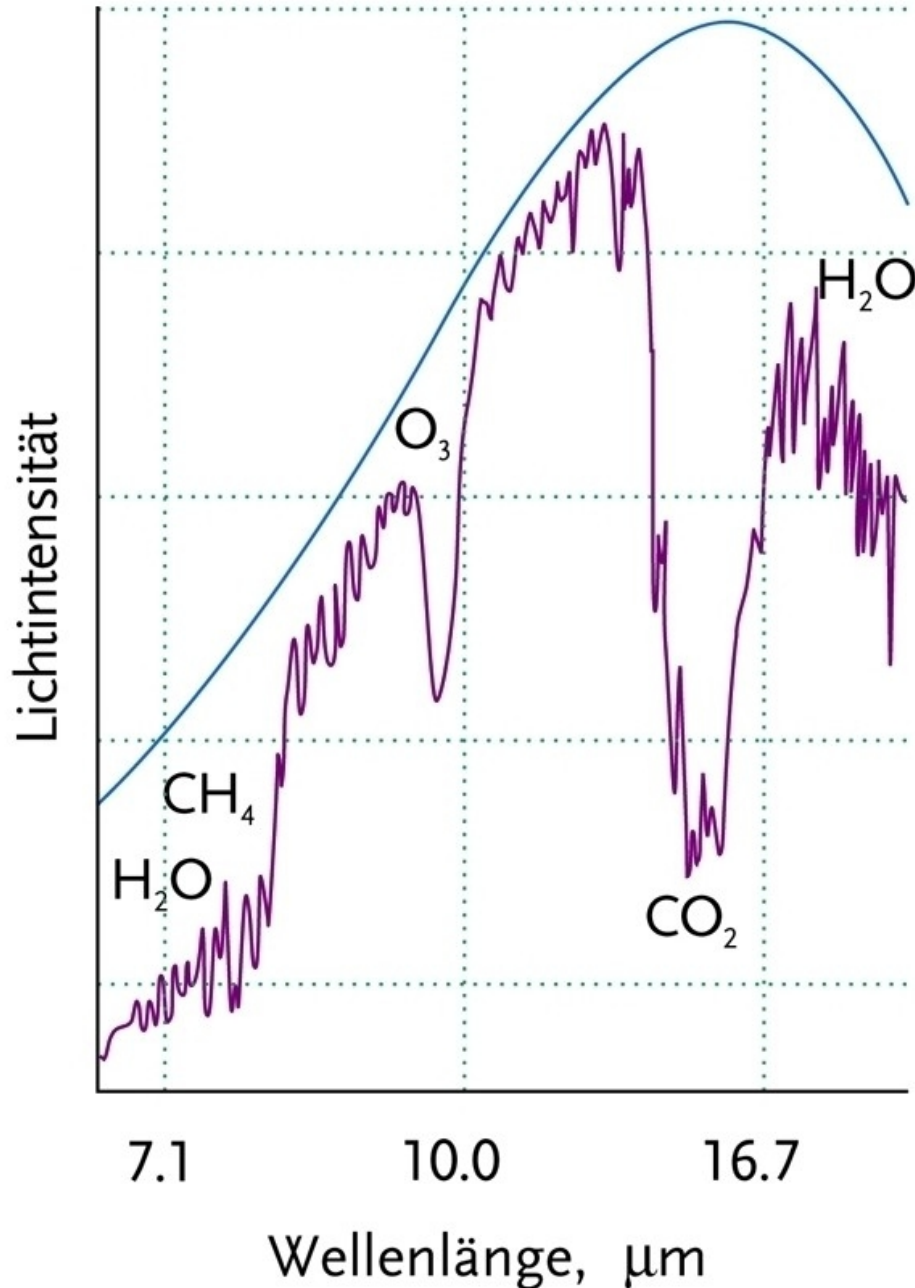
Weitere Abbaureaktionen



Reaktion mit Stickoxiden



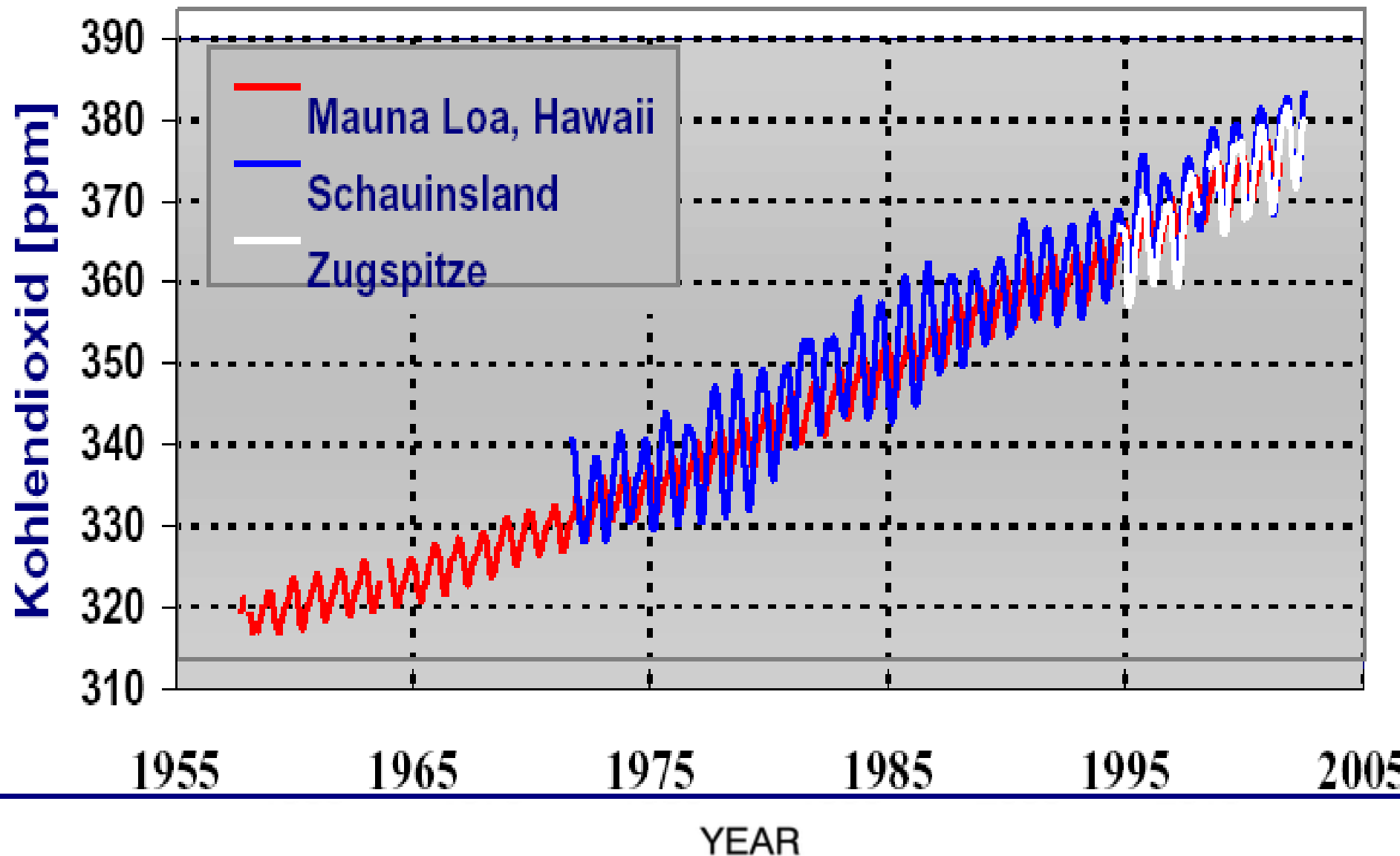
Infrarotstrahlung der Erde



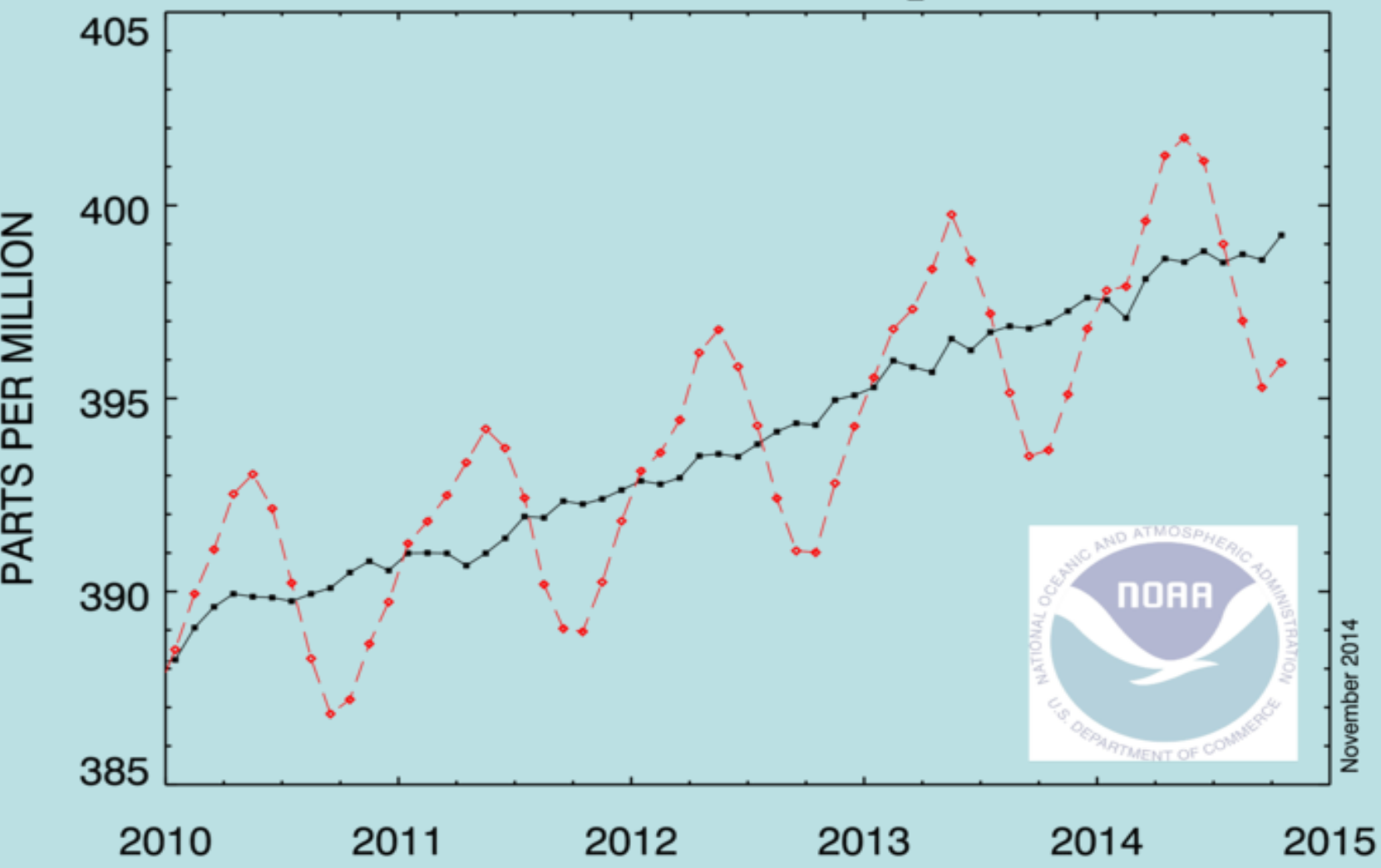
Blaue Kurve:
bei Abwesenheit von Treibhausgasen

Lila Kurve:
reale Infrarotabstrahlung

Erderwärmung durch CO₂-Anstieg

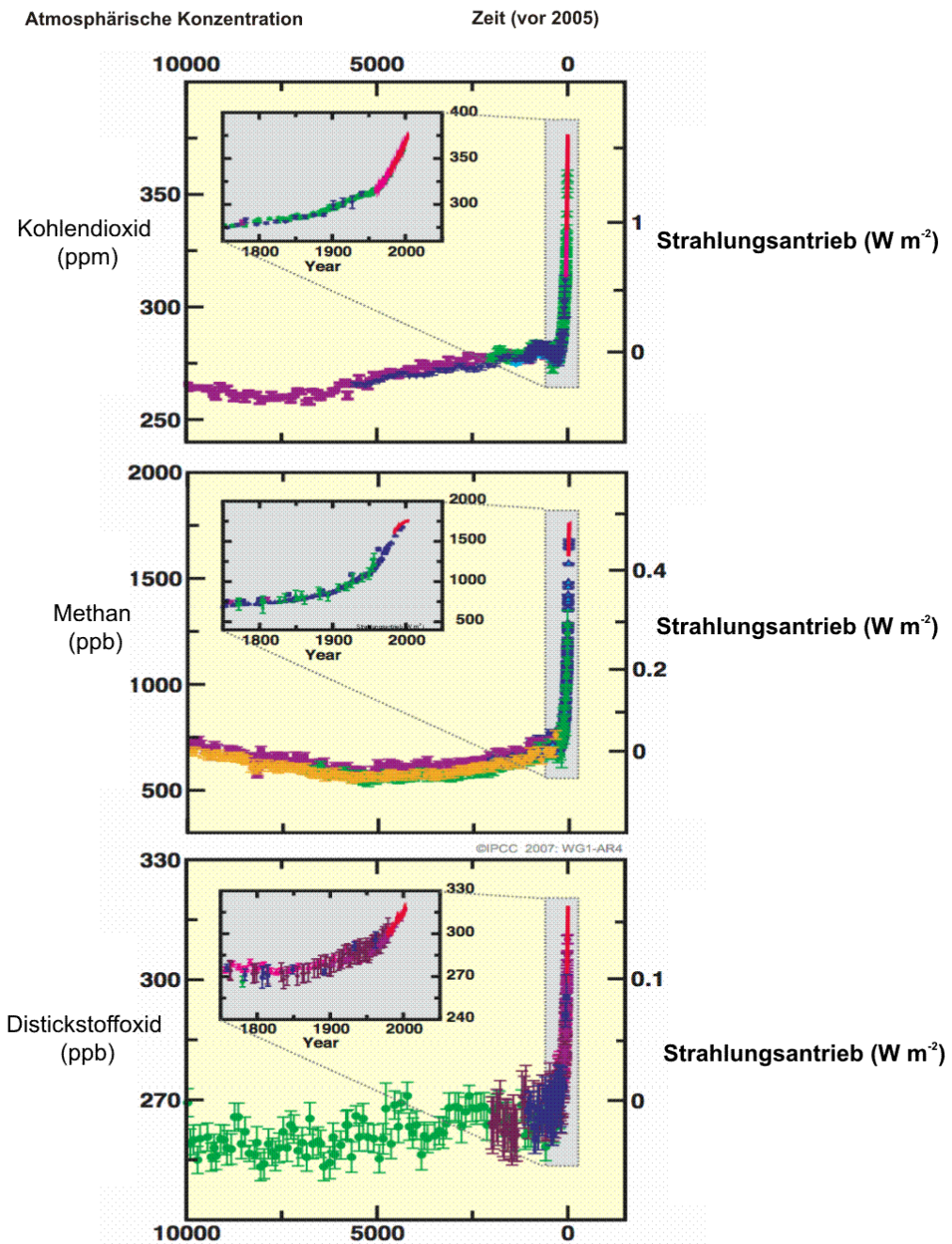


RECENT MONTHLY MEAN CO₂ AT MAUNA LOA

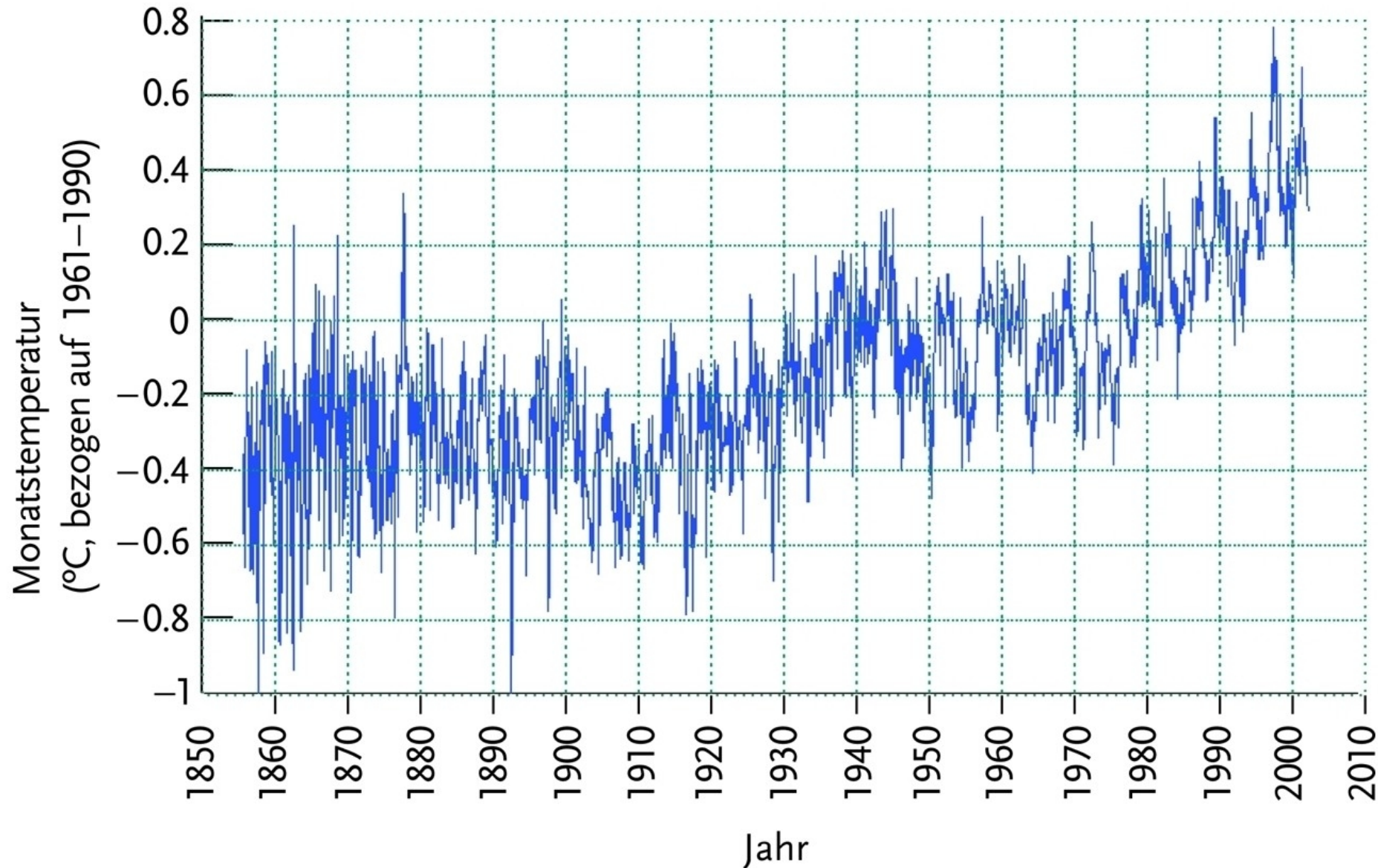


November 2014

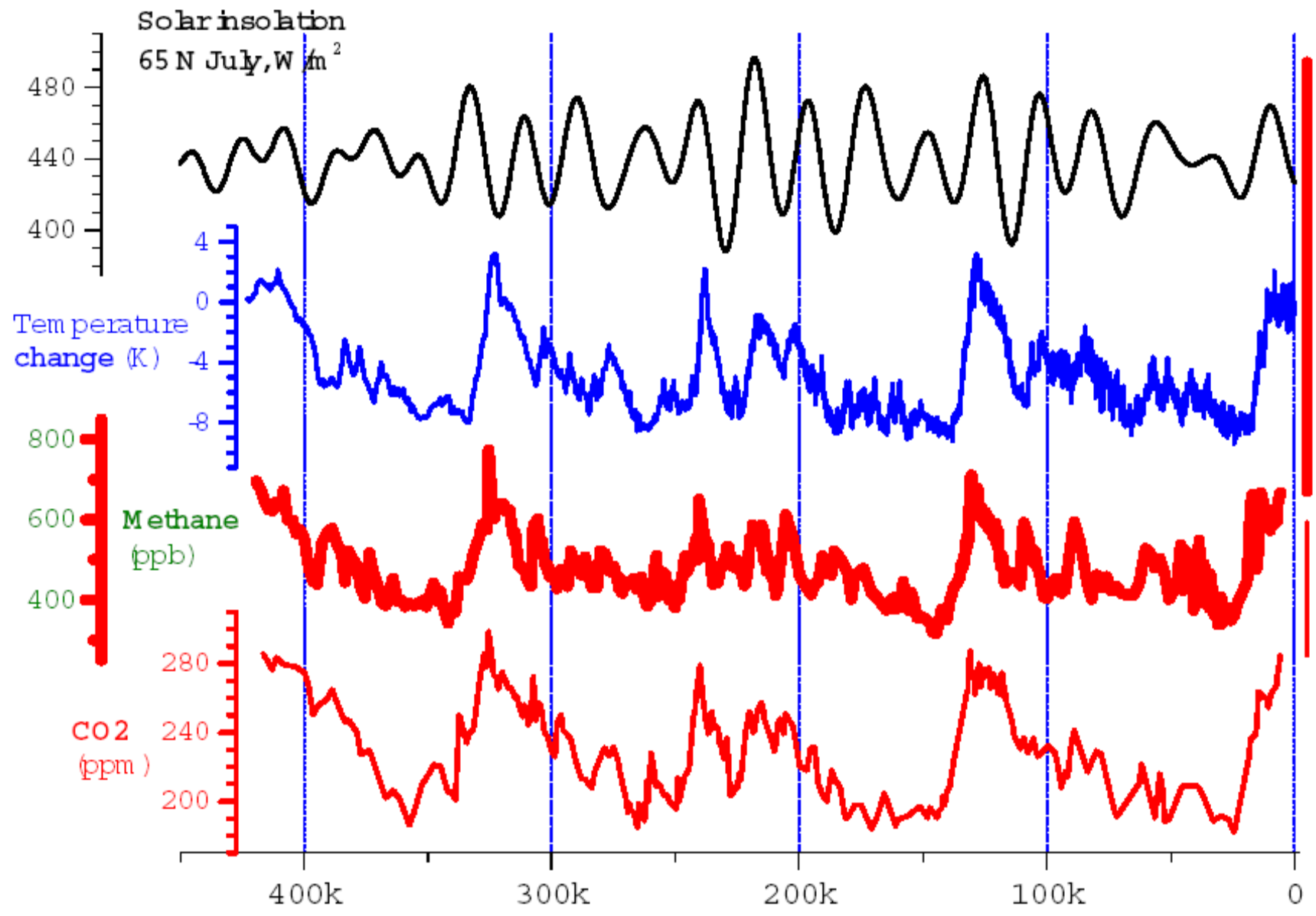
Atmosphärische Konzentration der Treibhausgase (CO₂, CH₄, N₂O)

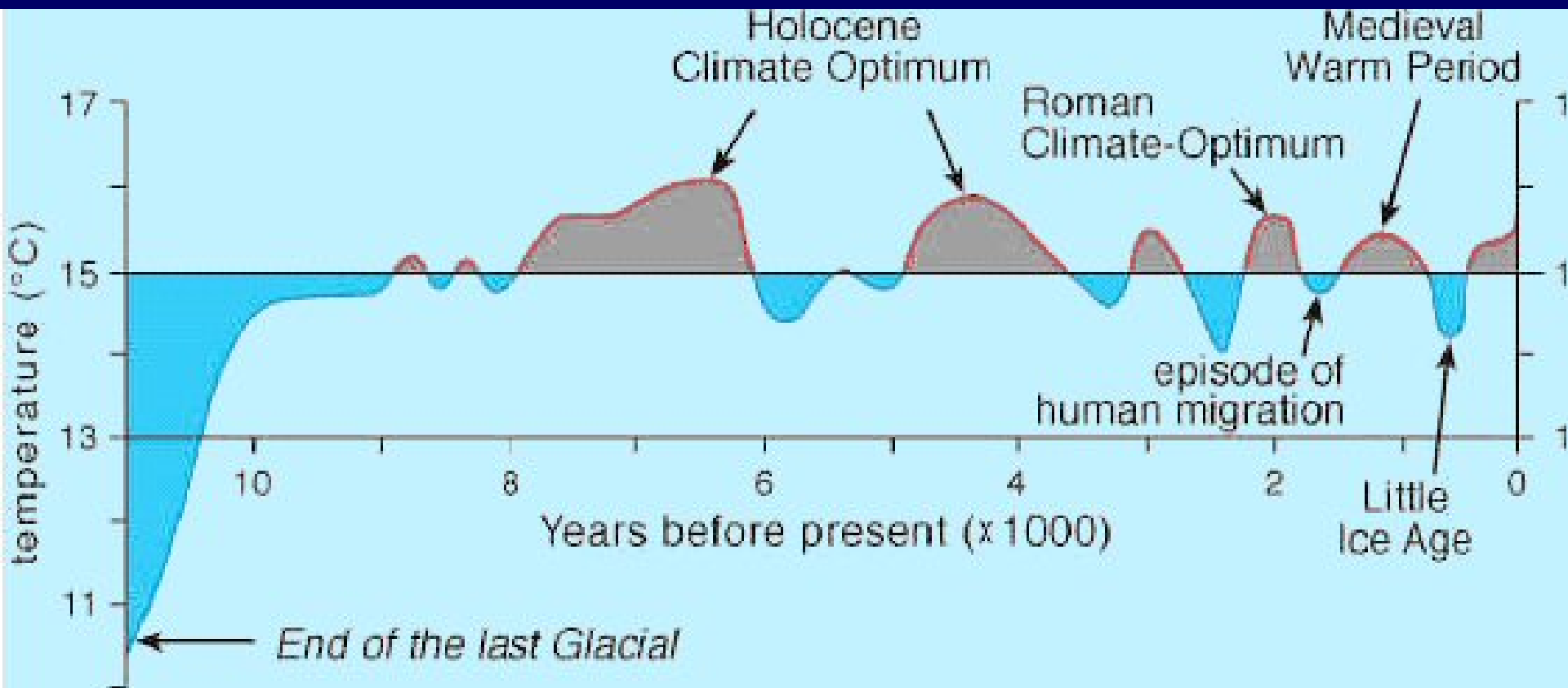


Änderung der Oberflächentemperatur der Erde



Klima der Vergangenheit / Daten aus „Vostok“ Eisbohrkern





Average near-surface temperatures of the northern hemisphere during the past 11,000 years (after Dansgaard et al., 1969, and Schönwiese, 1995)

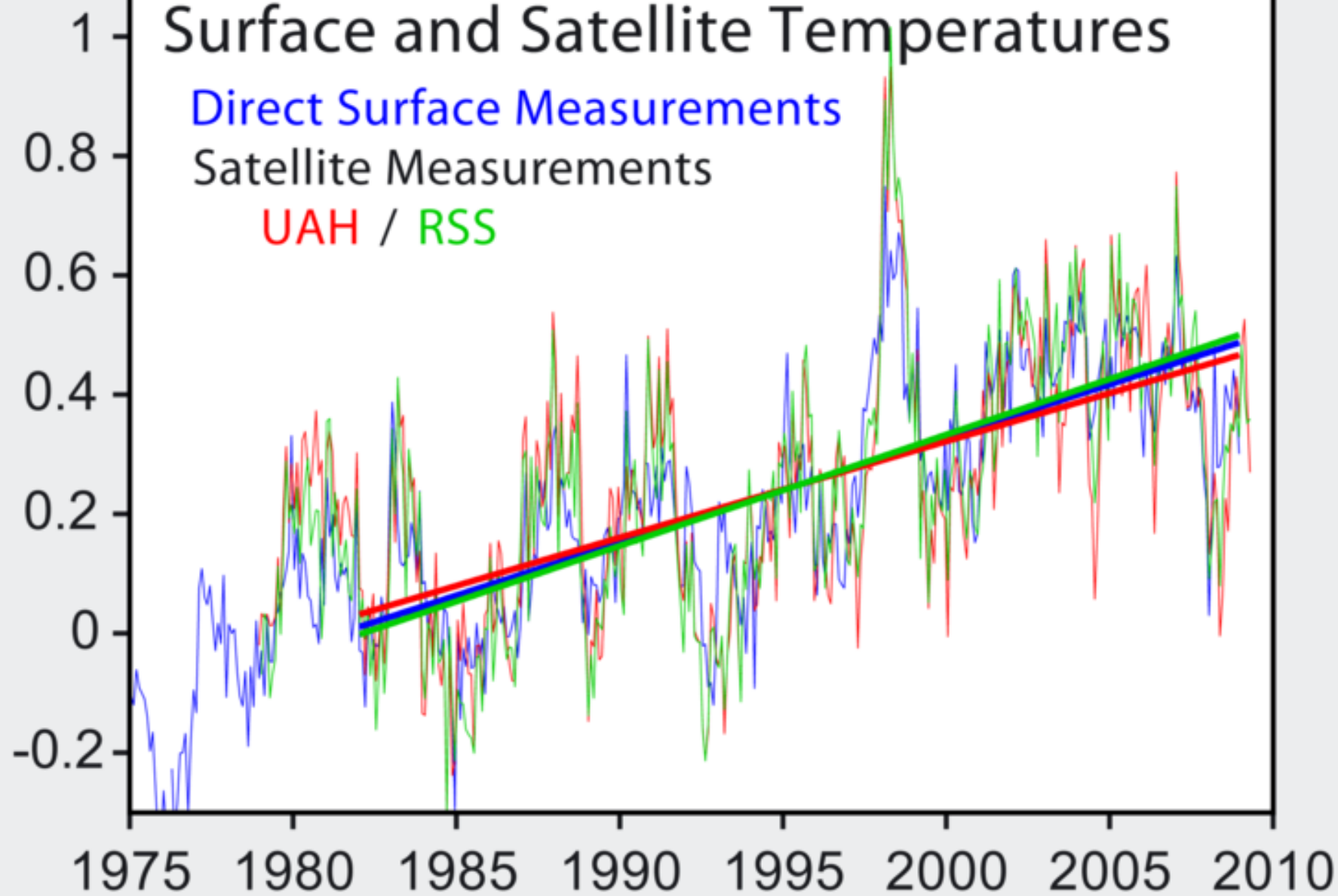
Surface and Satellite Temperatures

Temperature Anomaly ($^{\circ}\text{C}$)

Direct Surface Measurements

Satellite Measurements

UAH / RSS

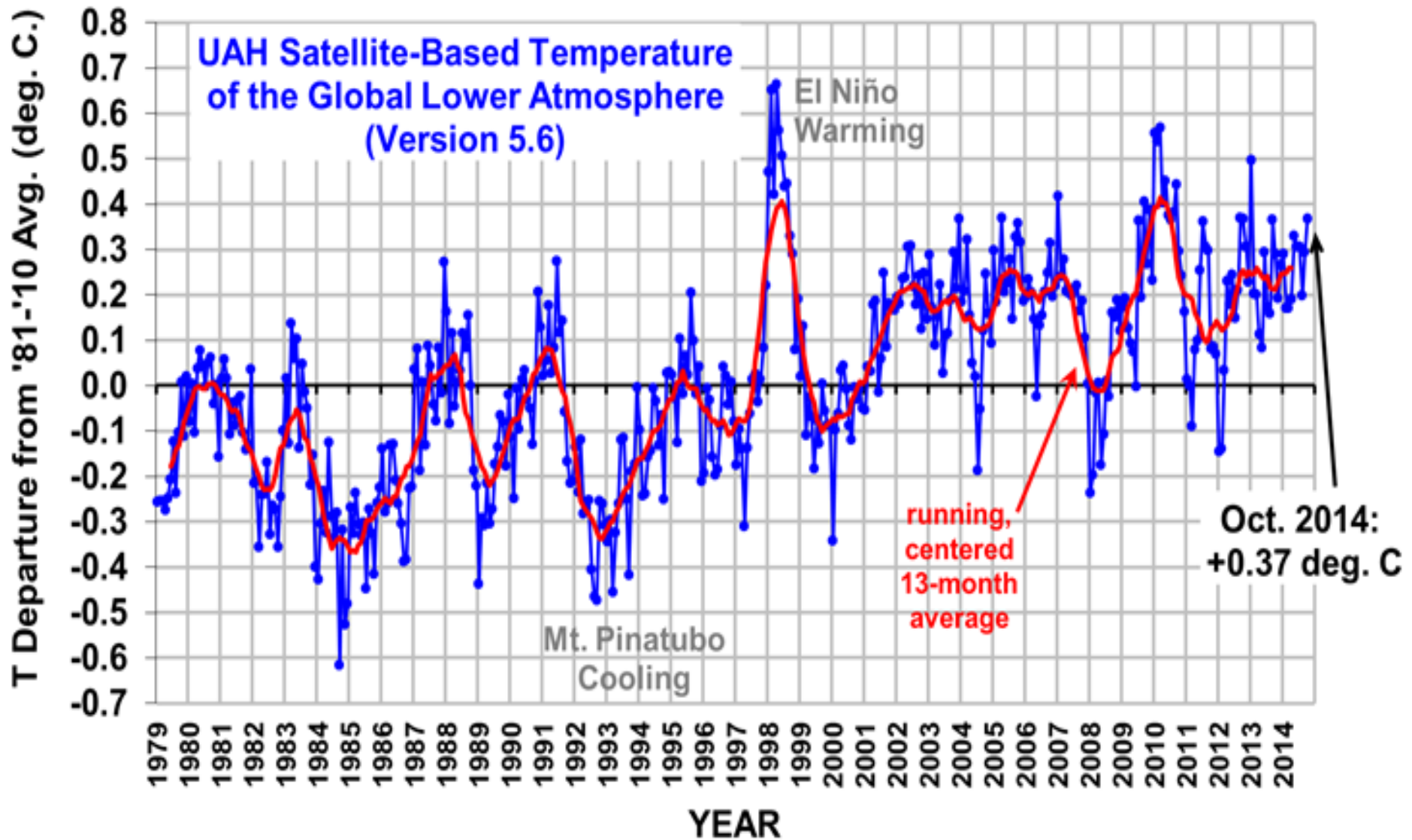


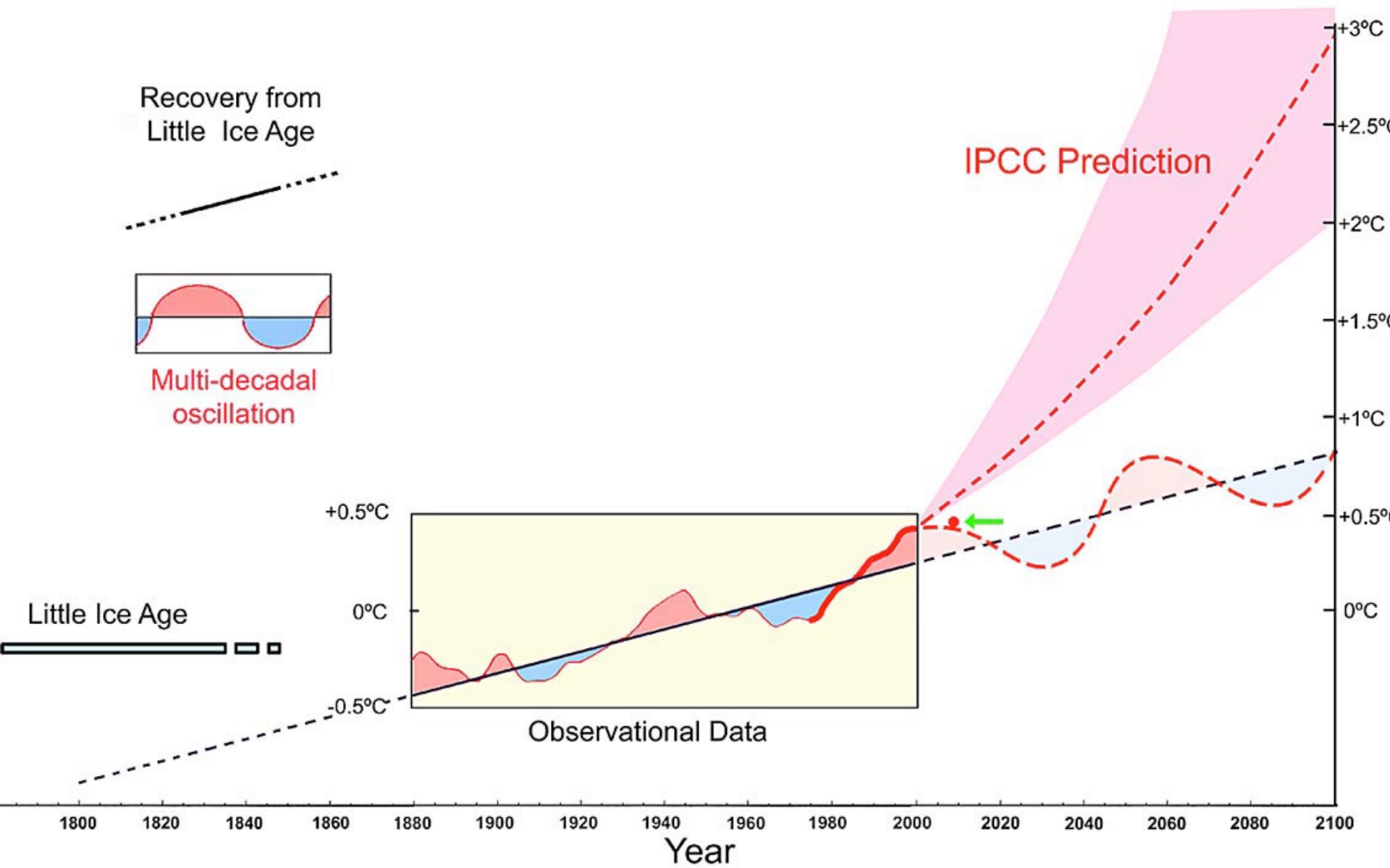
Global Average UAH&RSS

2002+ Best Fit

CO2

Neue Daten gibt es Mitte Januar für das Vorjahr





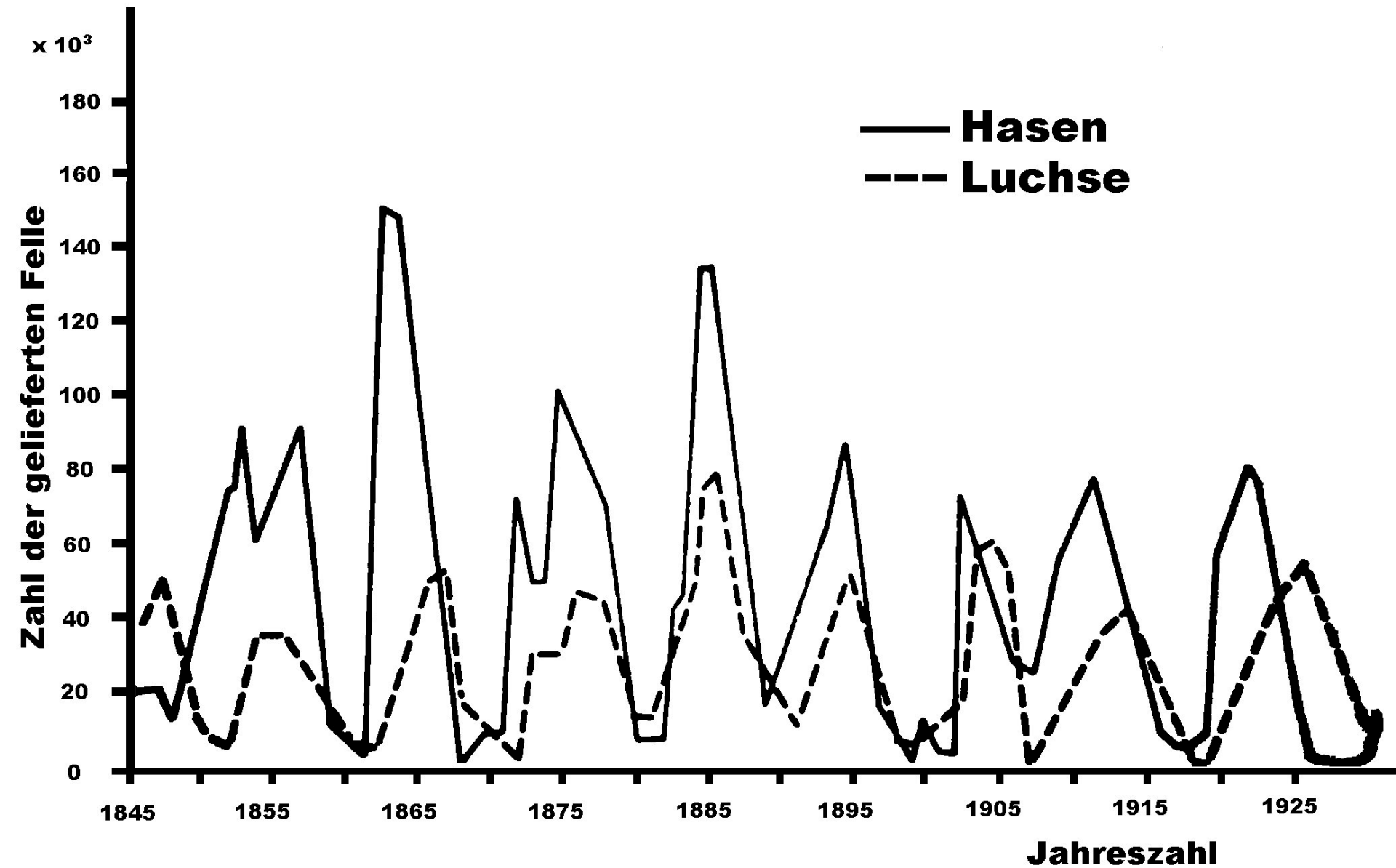
Oszillierende Reaktionen

Oszillierende Reaktionen sind gekennzeichnet durch räumlich bzw. zeitlich periodisch ändernde Konzentrationen der Reaktanten.

Allgemein bekannt sind in der

- Biologie: Jäger-Beute-Zyklen (Kaninchen / Füchse)
- Wirtschaft: Preis-Nachfrage-Zyklen (Schweineproduktion/Schweinefleischpreis)

Populationsverlauf von Hase und Luchs

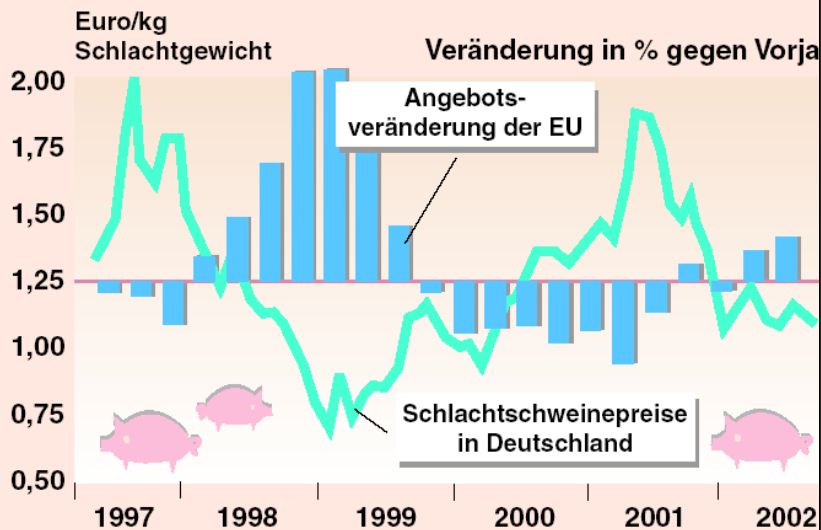


Der Schweinezyklus

Prof. Dr. **Arthur Hanau (1902-1986)** war in den dreißiger Jahren Mitarbeiter am Institut für Konjunkturforschung. Seine herausragende Dissertation „Die Prognose der Schweinepreise“ gilt als Geburtsstunde der landwirtschaftlichen Marktlehre. Mit ihr begründete Hanau den so genannten „Schweinezyklus“.

Hanau war Gründer des Instituts für landwirtschaftliche Marktforschung in Völkenrode/ Braunschweig

Schweinepreise in Deutschland und Angebotsveränderung in der EU

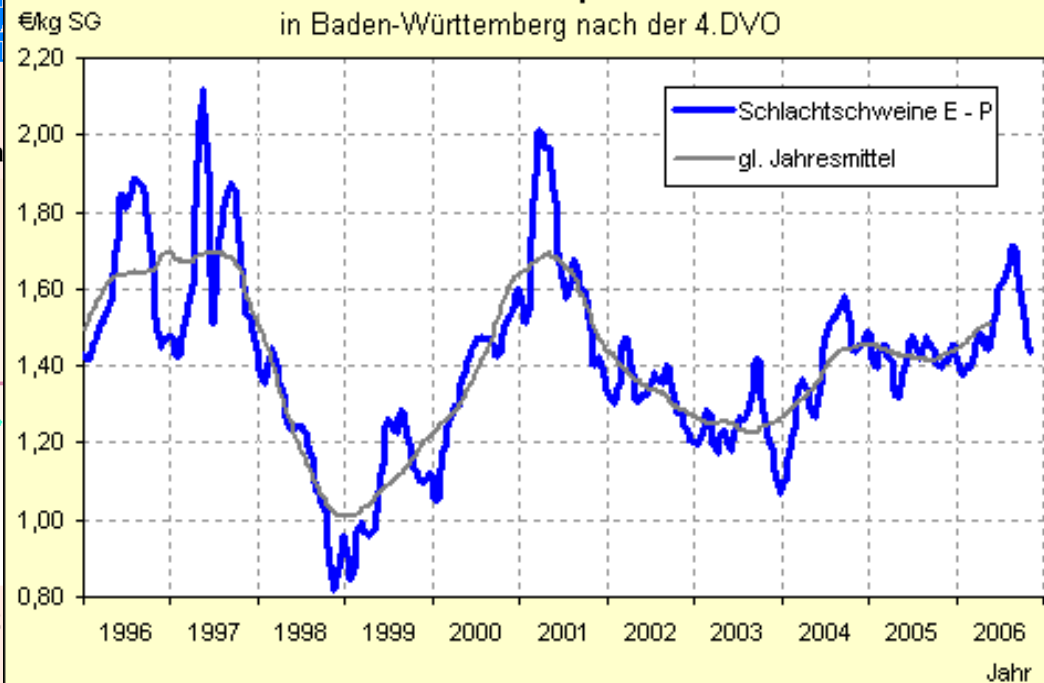


Quelle: ZMP

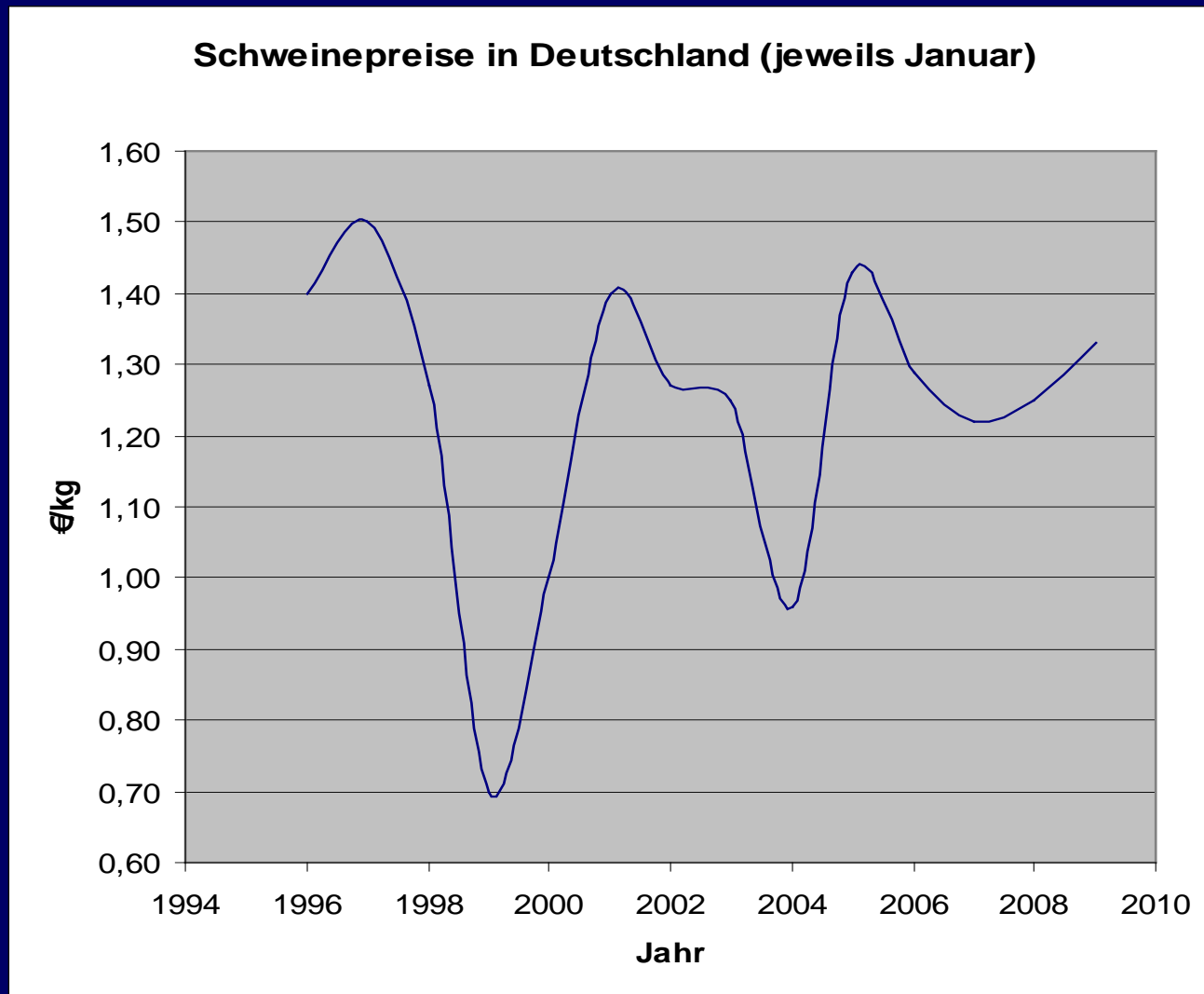
© DBV-Situationsbericht 2003 - Q

Schlachtschweinepreise E - P

in Baden-Württemberg nach der 4. DVO



Der Schweinezyklus heute



<http://www.landwirt.com/schweinemarkt/>

Oszillierende Reaktionen

Oszillierende Reaktionen sind gekennzeichnet durch räumlich bzw. zeitlich periodisch ändernde Konzentrationen der Reaktanten.

Allgemein bekannt sind in der

- Biologie: Jäger-Beute-Zyklen (Kaninchen / Füchse)
- Wirtschaft: Preis-Nachfrage-Zyklen (Schweineproduktion/Schweinefleischpreis)

Solche Vorgänge lassen sich mit dem **Lotka-Volterra-Mechanismus** als Verkettung von drei Elementarvorgängen beschreiben



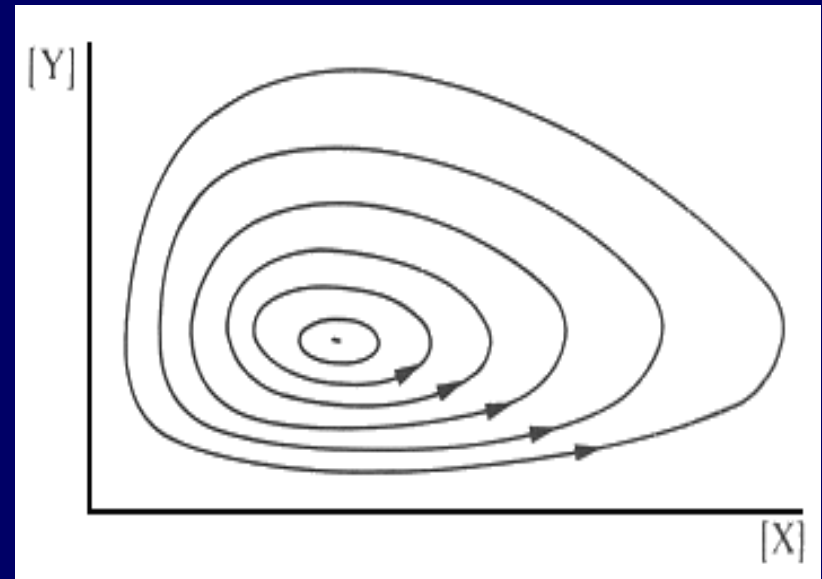
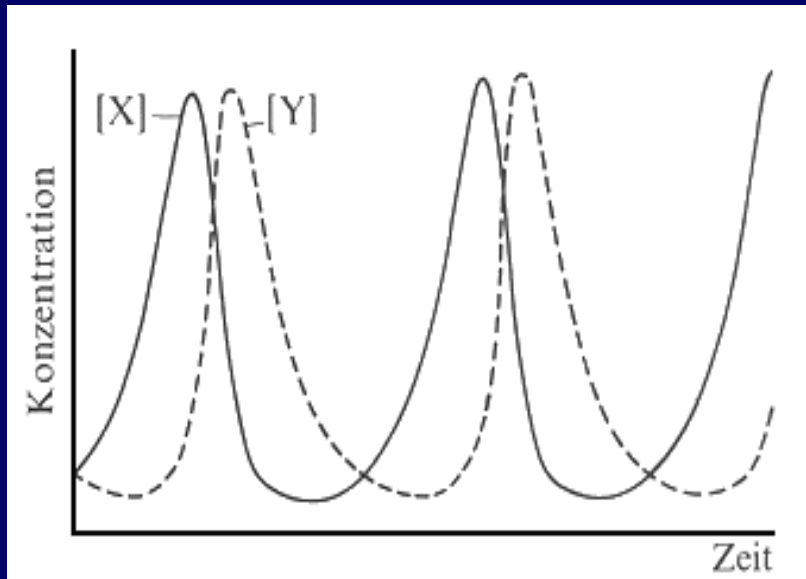
Als Geschwindigkeitsgleichungen werden erhalten

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[X] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$

Oszillierende Reaktionen

Zwei Auftragungen numerischer Lösungen des Lotka-Volterra-Mechanismus:



Prominenteste oszillierende chemische Reaktion ist die **Bjelousow-Shabotinski-Reaktion** zwischen Malonsäure, Bromat (X), Bromid (Y), 2Ce^{4+} (Z) in saurer Lösung. Der Mechanismus wurde von Richard Noyes aufgeklärt. Darin verknüpft sind 21 chemische Spezies über 18 Einzelschritte. Die wichtigsten Aspekte fasst das folgende Gleichungssystem („Oregonator“):



autokatalytisch

Oszillierende Reaktionen

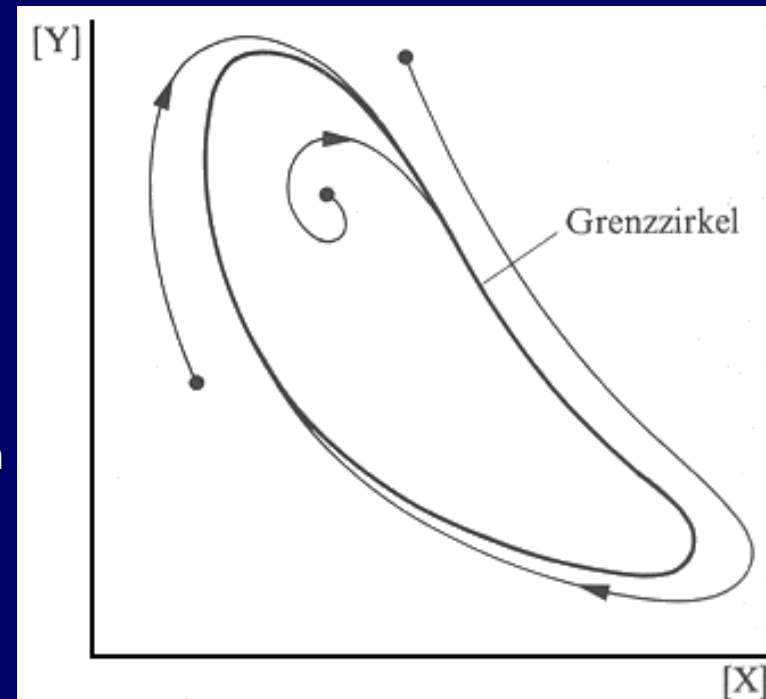
Biochemisch wichtige oszillierende Reaktionen:

- Erregung des Herzmuskels
- Glykolyse (schnelle ATP-Gewinnung durch Glucosespaltung)

Oszillierende Reaktionen werden intensiv erforscht. Als Voraussetzungen gelten heute

- (1) Die Reaktionen müssen weit entfernt vom Gleichgewichtszustand ablaufen
- (2) Die Reaktionen müssen autokatalytische Schritte enthalten
- (3) In dem System müssen zwei stationäre Zustände auftreten

Bei manchen Reaktionen wird, unabhängig von den Startbedingungen, nach einiger Zeit immer die gleiche geschlossene Bahn erreicht. Diese Bahn heißt Grenzzirkel.



Autokatalyse

Merkmal autokatalytischer Reaktionen ist, dass ein Produkt auch als Edukt in die Reaktion eingeht



(Beispiele: H^+ -katalysierte Hydrolyse Essigsäureanhydrid, neutronenvermittelte Uranspaltung in einer Atombombe)

Als Umsatzraten werden beobachtet:

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

Die aktuellen Konzentrationen werden mit der Umsatzvariablen x beschrieben:

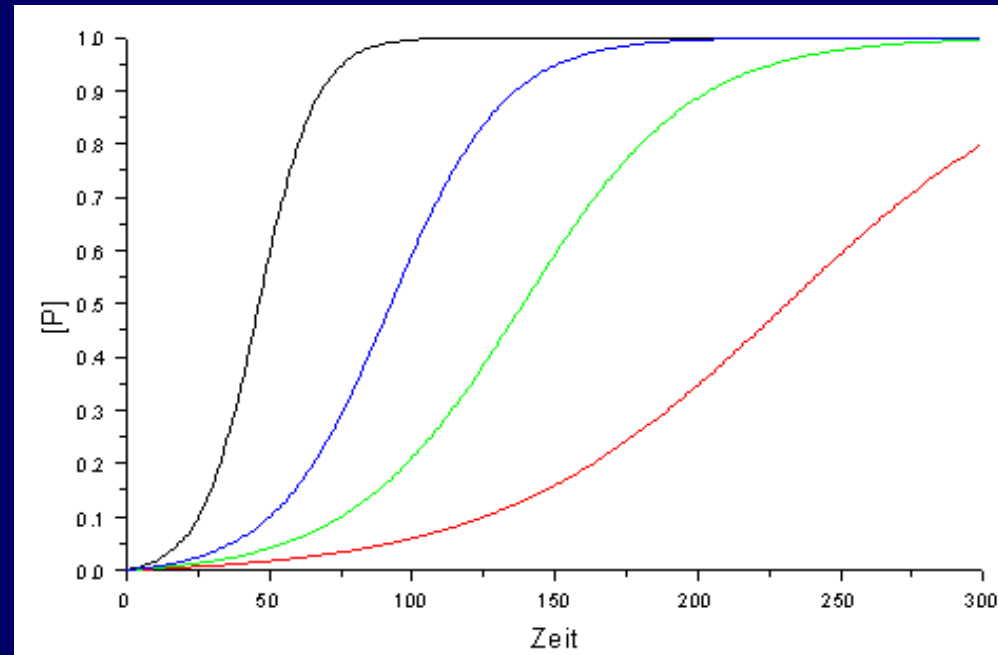
$$[A]=a-x, [B]=b+x, [P]=x.$$

Wenn $[P]_0=0$ gilt, dann ist

$$\frac{d[x]}{dt} = k(a-x)(b+x)$$

Integration der Differentialgleichung liefert

$$[B] = \frac{(a+b)}{1 + (a/b) \cdot e^{-(a+b)kt}}$$



Produktbildung bei autokatalytischer Reaktion

- Anfangskonzentration $b = a/100$

- Variiert wird Geschwindigkeitskonstante k

Komplexe Kinetik

Ende Kapitel 3