



Chemische Reaktionen spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphäre. So führt z.B. die Photolyse von Sauerstoff und der darauffolgende Reaktionszyklus (Chapman-Zyklus) zur Bildung einer Ozonschicht in der Stratosphäre. Die verstärkte Emission von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden durch den Menschen (Verkehr und Industrie) führt zu Sommersmog und der Bildung von Ozon in Bodennähe. Andererseits bilden sich auch reaktive Moleküle (Radikale), die Schadstoffe abbauen, die durch natürliche oder anthropogene Prozesse in die Atmosphäre abgegeben werden.



- Ein Gas kann als Teilchenwolke angesehen werden, deren Mitglieder in dauernder zufälliger Bewegung sind (Richtung und Geschwindigkeit)
- Die Teilchen gehorchen statistischen Gesetzen, z.B. ist die Wahrscheinlichkeit einer Teilchengeschwindigkeit $[v, v + \Delta v]$ exakt gegeben. (Große Teilchenzahl!)
- Die Teilchen sind klein gegenüber der mittleren freien Weglänge zwischen zwei Kollisionen.
- Chemische Reaktionen finden nur statt, wenn sich mindestens/genau zwei Teilchen treffen (Elementarreaktionen).



Thermische Oxidation von Methan: Reaktionsmechanismus



Startreaktion:



1. Kettenreaktion



2. Kettenreaktion



Kettenverzweigung:



3. Kettenreaktion



Abbruchreaktionen:





Kenngrößen chemischer Reaktionen

Atmosphärenchemie
WS 2005/06
Dr. R. Tuckermann

- Konzentrationen der Reaktionspartner als Funktion der Zeit (Reaktionsgeschwindigkeit)
- Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanden
- Energiebilanz der chemische Reaktionen



- **Homogene Reaktionen**, bei denen die beteiligten Reaktanden in der gleichen Phase vorliegen (in der Atmosphäre i. a. Gasphasereaktionen)
 - Unimolekulare Reaktionen ($A \rightarrow B+C$); ($A \rightarrow B+B$)
 - Bimolekulare Reaktionen ($A+B \rightarrow C+D$); ($A+A \rightarrow B+C$)
 - Drei-Körper-Reaktionen ($A+B+M \rightarrow C+M$); ($A+A+M \rightarrow B+M$)
 - Gleichgewichtsreaktionen
- **Heterogene Reaktionen**, bei denen die Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen, z. B. Reaktionen von Gasmolekülen an Wolkenröpfchen oder Eiskristallen.
- **Photochemische Reaktionen**, d.h. die chemische Umwandlung von Gasmolekülen durch solare Strahlung
 - Photolyse
 - radikalische Kettenreaktion



Reaktion nullter Ordnung

Reaktionen nullter Ordnung sind in der Regel von der Form



Edukt A zerfällt mit einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit.



Reaktionen 1. Ordnung

Reaktionen erster Ordnung sind von der Form



Hierbei zerfällt A mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die proportional zu seiner Konzentration [A] ist

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \longrightarrow \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

mit der Reaktionskonstante k (engl. reaction rate constant) in den Einheiten s^{-1} , der Anfangskonzentration $[A]_0$ und der Lebensdauer $\tau = 1/k$ bzw. Halbwertszeit $\tau_{1/2} = \ln(2)/k$.

Beispiele: Radioaktiver Zerfall, Photodissoziation.



Reaktionen 2. Ordnung

Reaktionen zweiter Ordnung sind von der Form



Hierbei werden A und B im gleichen Maße verbraucht, und diese Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zum Produkt der Konzentrationen von A und B:

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

Mit der Reaktionskonstanten k in Einheiten von $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Mit $[B] = \text{const.}$ erhält man (Rektion pseudo erster Ordnung):

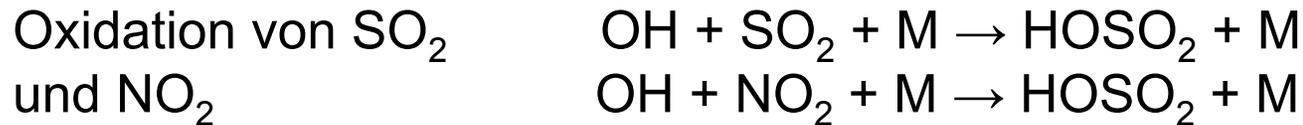
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k[B]t} \quad \longrightarrow \quad \tau^A = \frac{1}{k[B]}$$



Reaktionen 3. Ordnung

In der Atmosphäre können Reaktionen der Form $A + B \rightarrow C$ häufig nicht ablaufen, da Energie- und Impulssatz nicht gleichzeitig eingehalten werden können. Die Reaktionen laufen dann unter Einbeziehung eines neutralen Stoßpartners M ab: $A + B + M \rightarrow C + M$

Beispiele:



Die neutralen Stoßpartner sind meist Stickstoff- oder Sauerstoff- Moleküle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Konzentration von M (d. h. des Druckes):

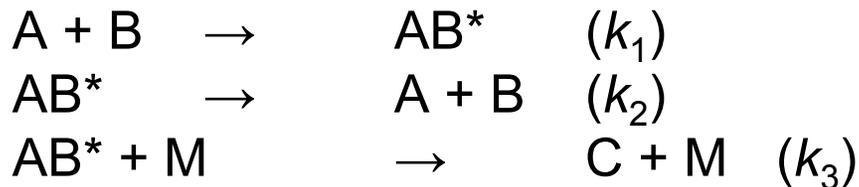
$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B][M] = -k'(p)[A][B]$$

mit der druckabhängigen Reaktionskonstanten $k'(p) = k \cdot [M] = k \cdot p/RT$



Reaktionen 3. Ordnung

Reaktionen dritter Ordnung können jedoch in der Regel in Elementarreaktionen zerlegt werden. Es können z. B. angeregte Zwischenzustände auftreten, die dann entweder die Anregungsenergie an den neutralen Stosspartner abgeben oder wieder zu den ursprünglichen Reaktanden zerfallen:



Um die Produktionsrate von C zu bestimmen, nimmt man an, dass sich die Konzentration des Zwischenzustands AB^* nicht ändert:

$$0 = \frac{d[AB^*]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][M]$$

$$\longrightarrow [AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3[M]}$$



Reaktionen 3. Ordnung

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[AB^*][M] = \left\{ \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]} \right\} [A][B] = k''[A][B]$$

1) Grenzfall hohen Druckes: Hier ist k_2 gegenüber $k_3[M]$ im Nenner vernachlässigbar und es ergibt sich:

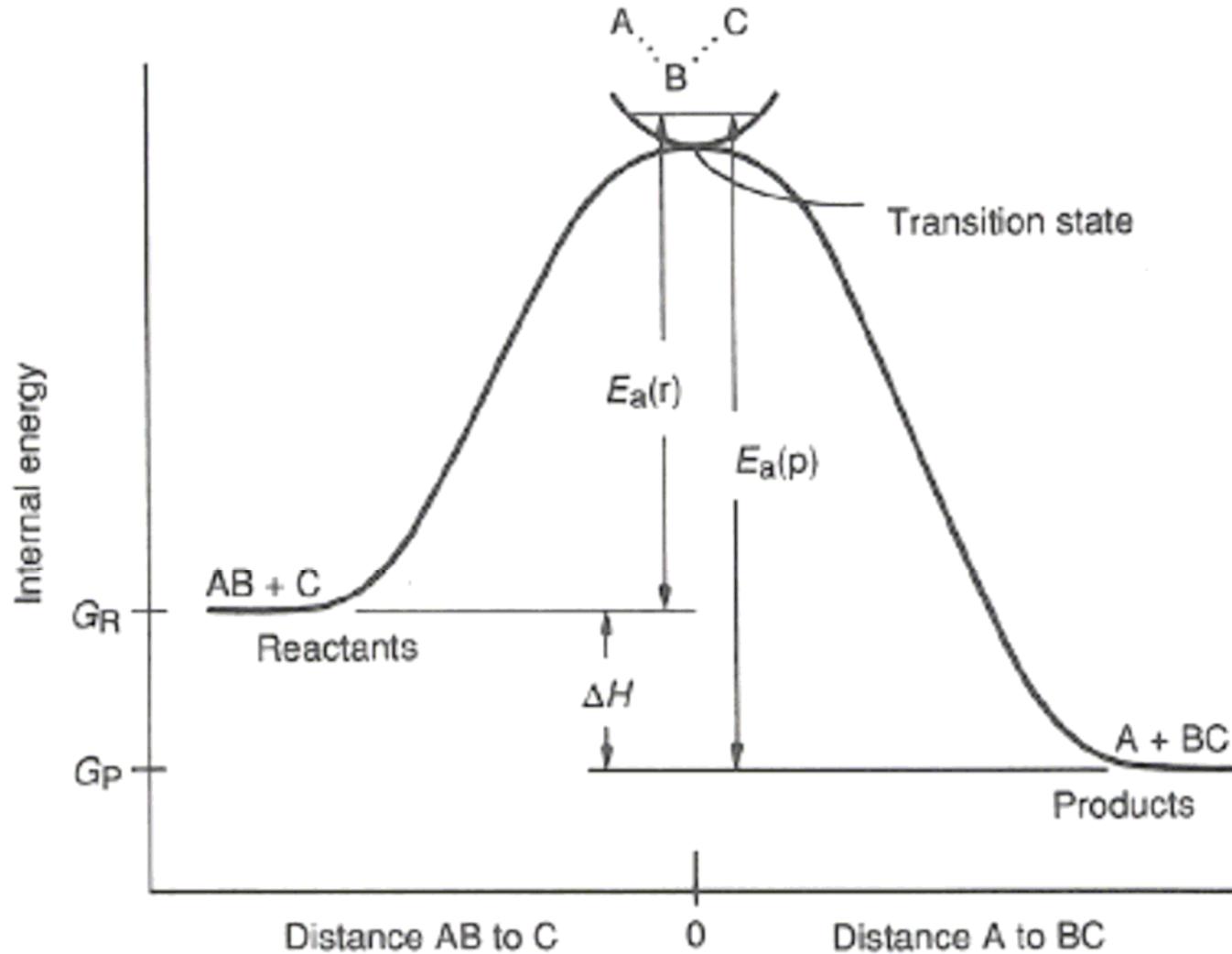
$$\frac{d[C]}{dt} \approx k_1 [A][B]$$

also näherungsweise eine Reaktion zweiter Ordnung.

2) Grenzfall niedrigen Druckes: hier ist $k_3[M]$ gegenüber k_2 im Nenner vernachlässigbar und es ergibt sich:

$$\frac{d[C]}{dt} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} [M][A][B]$$

was einer Reaktion dritter Ordnung entspricht.





Boltzmann-Verteilung:

$$f(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

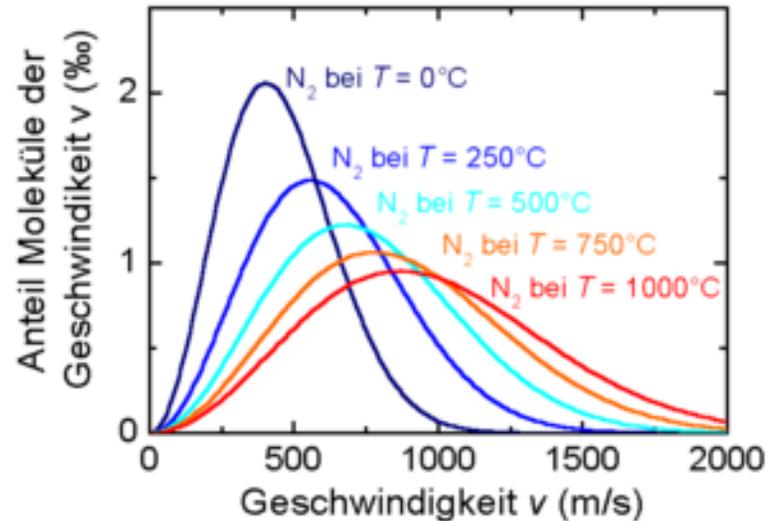
mit $E = \frac{1}{2} mv^2$ ergibt sich:

$$n(E > E_a) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{E_a}{kT}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

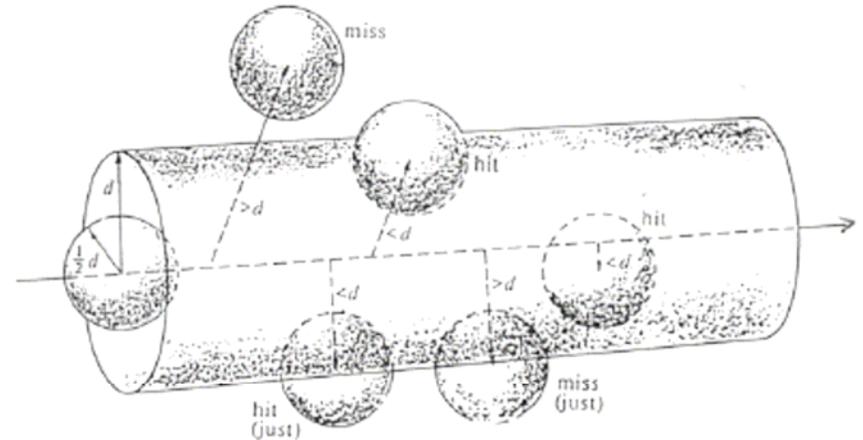
Der präexponentielle Faktor A in der Arrhenius-Gleichung entspricht dem Produkt aus Kollisionsrate Z und Orientierungsfaktor P (Orientierung der Moleküle).



Stoß(wirkungs)querschnitt σ :

$$\sigma = \pi \cdot (R_a^2 + R_b^2) \approx 4\pi R^2$$

| Molekül | Stoßquerschnitt [10^{-15} cm^2] |
|-----------------|---|
| H ₂ | 2.7 |
| N ₂ | 4.3 |
| O ₂ | 4.0 |
| CO ₂ | 5.2 |



Gesamtzahl der Stöße pro Volumen und Zeiteinheit :

$$Z = \frac{1}{2} \frac{N}{\Delta t} \cdot \rho = \frac{1}{2} (\sqrt{2} \rho \sigma \bar{v}) \cdot \rho = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \rho^2 \bar{v}$$

mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit der Moleküle :

$$\bar{v} \approx \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

➔ Präexponentieller Faktor A:

$$A \leq Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \rho^2 \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

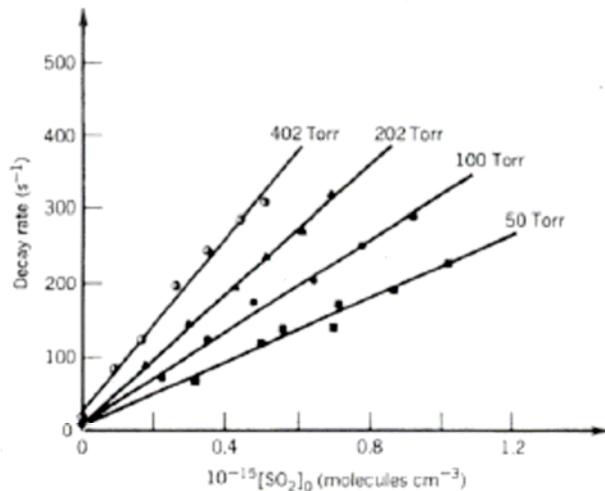


FIGURE 4.1. Plots of the OH decay rates against the initial SO_2 concentration at total pressures of Ar from 50 to 402 Torr (from Atkinson, et al., 1976).

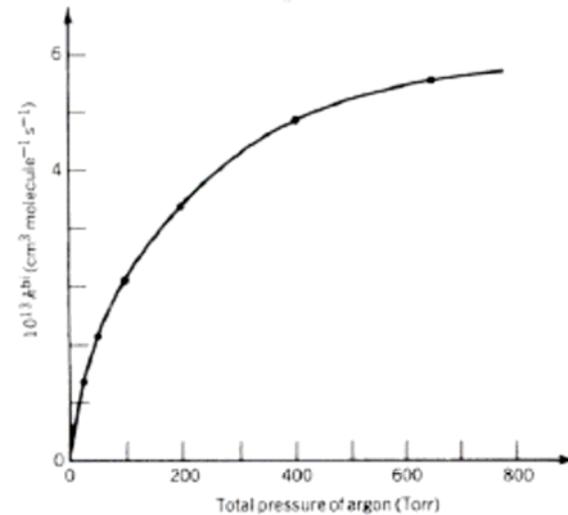


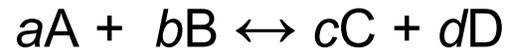
FIGURE 4.2. Plot of k_{15}^{H} against total pressure for $\text{M} = \text{Ar}$ for the reaction of OH with SO_2 (from Atkinson et al., 1976).

OH-Abbaurrate in Abhängigkeit des Drucks und der SO_2 -Ausgangskonzentration.

Die Steigung der Abbaurrate ergibt die Reaktionskonstante.



Viele chemische Reaktionen sind reversible, d.h., es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Edukten und Produkten ein:



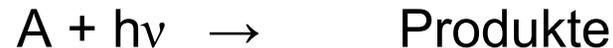
Die Gleichgewichtskonstante $K = k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$ ist eine thermodynamische Größe und wird durch die freie Reaktionsenthalpie der Gleichgewichtsreaktion bestimmt:

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}\right) = -RT \cdot \ln(K)$$



Photochemische Reaktion

Die Absorption eines Photons der Frequenz ν durch ein Molekül kann unter Umständen zu dessen Spaltung führen (Photolyse).



Analog zur bereits beschriebenen Reaktion 1. Ordnung kann man die Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse schreiben als

$$\frac{d[A]}{dt} = -J[A]$$

Die Reaktionskonstante J ($[J] = \text{s}^{-1}$) wird Photolysefrequenz genannt.

Die Photolysefrequenz hängt ab von:

- *der Fähigkeit des Moleküls, Licht einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren.*
Lambert-Beersche Gesetz:

$$dI = -I(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot [A] \cdot ds$$

- *Der Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption zur Dissoziation des Moleküls führt.*
Quantenausbeute:

$$\Phi(\lambda) \approx \begin{cases} 0 & h\nu < E_a \\ 1 & \dots h\nu \geq E_a \end{cases}$$

- *dem Photonenfluss aus allen Richtung*

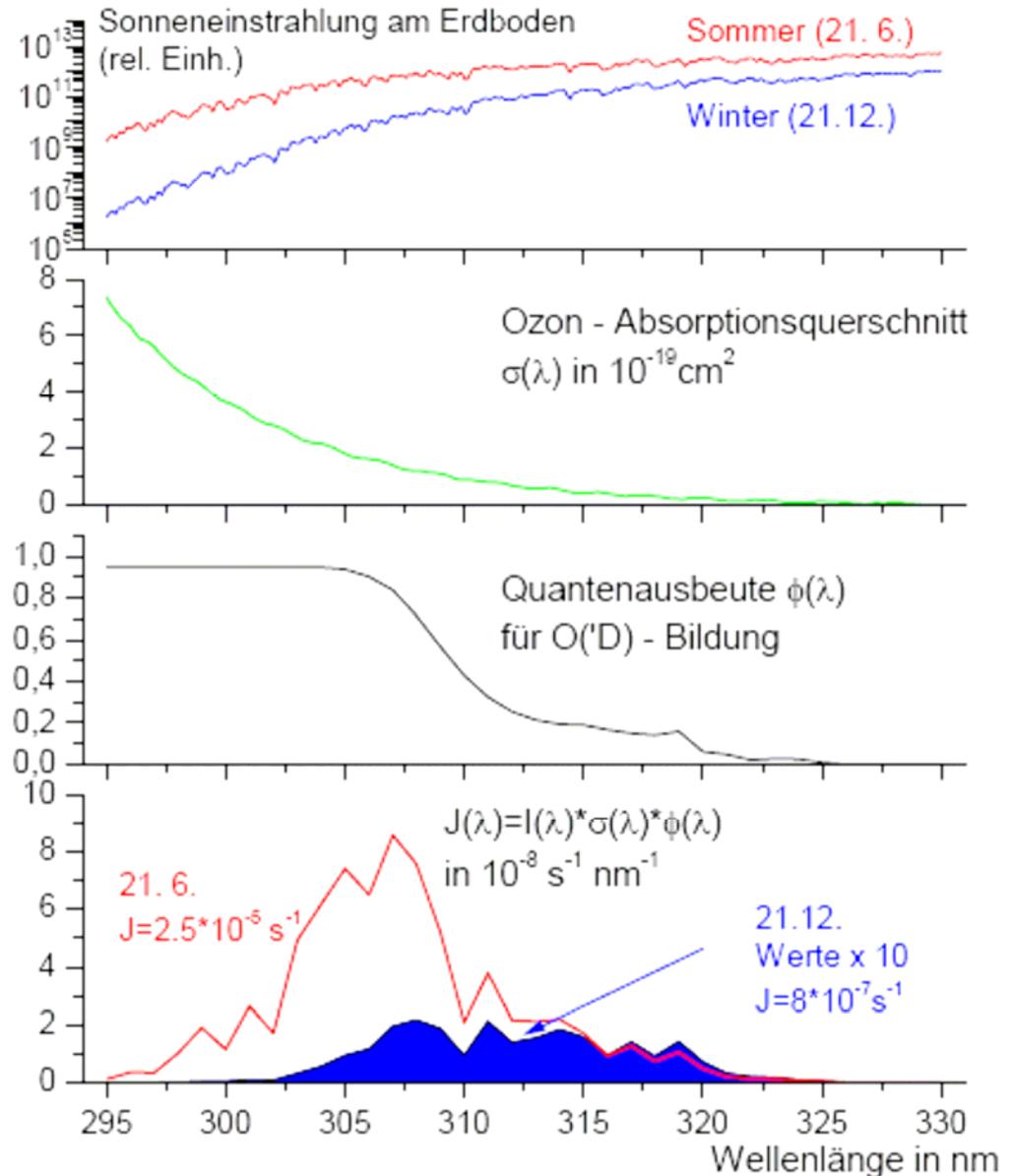
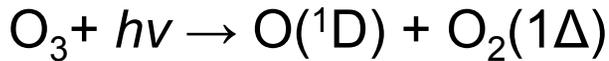
$$F(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I(\lambda, \vartheta, \varphi) \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$$



$$J = \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda$$

Beispiel:

Bildung von angeregten Sauerstoffatomen

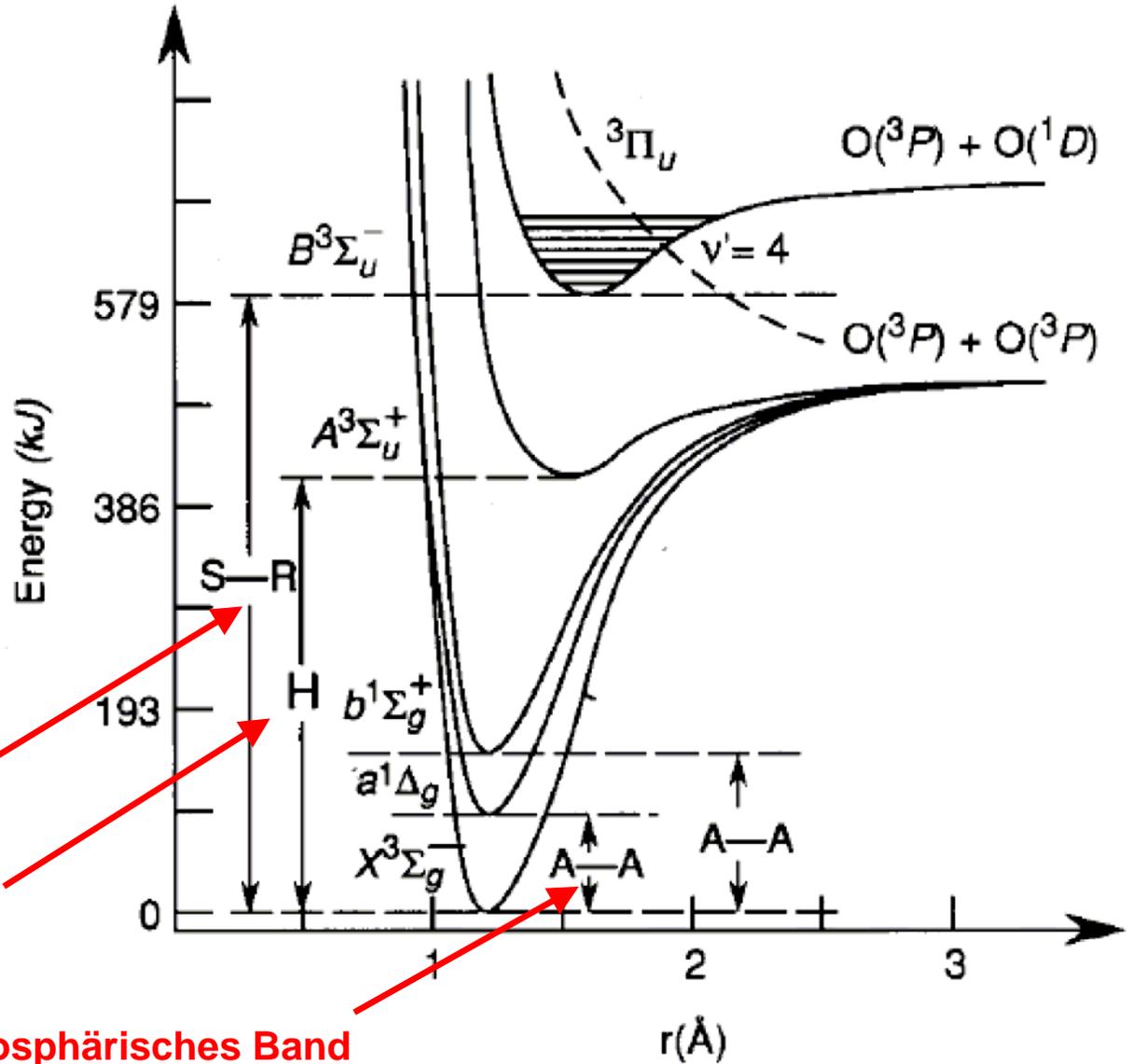
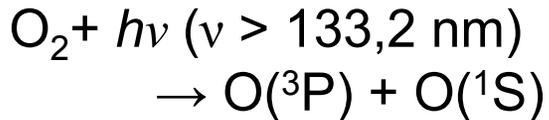
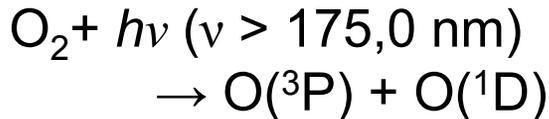
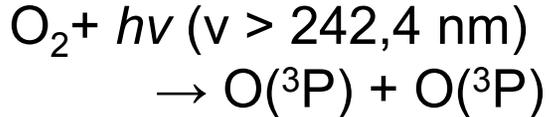




Photolyse

Beispiel:

Photolyse von Sauerstoff



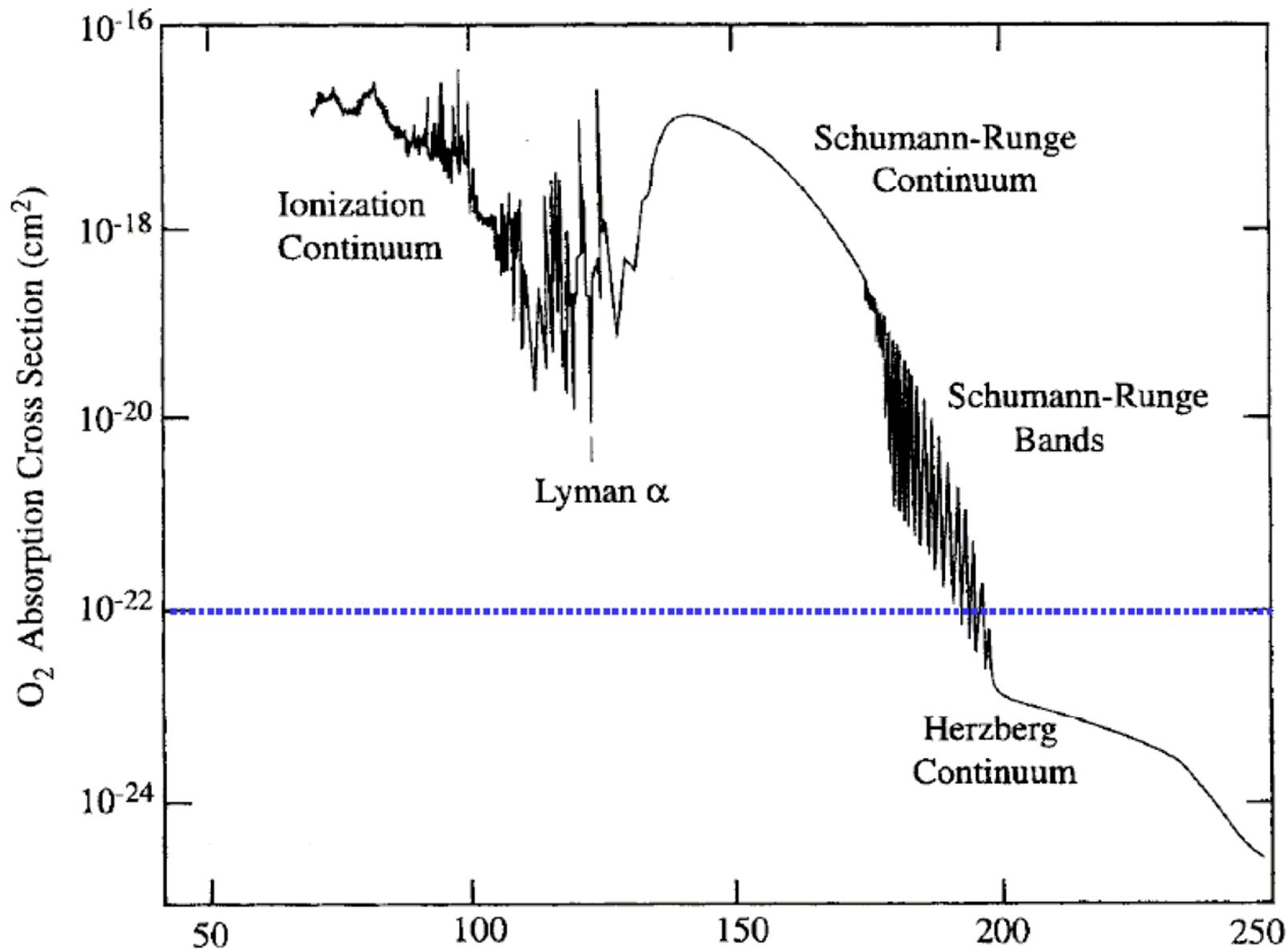
Schumann-Runge-Band

Herzberg-Kontinuum

Atmosphärisches Band



Photolyse





Radikale sind chemische Spezies mit einem ungepaarten Elektron in der äußeren Valenzschale. Aufgrund des ungepaarten Elektrons besitzen sie eine hohe freie Energie und sind um vieles reaktiver als nicht-radikalische Spezies.

Radikale können durch hohe Temperaturen, energiereiche elektromagnetische Strahlung ($h\nu$) und ionisierende Strahlung (Radioaktivität) entstehen.

Startreaktion: Nicht-Radikal + $h\nu$ \rightarrow Radikal• + Radikal•

Kettenreaktion: Radikal• + Nichtradikal \rightarrow Radikal• + Nichtradikal

Abbruchreaktion: Radikal• + Radikal• + M \rightarrow Nichtradikal + M

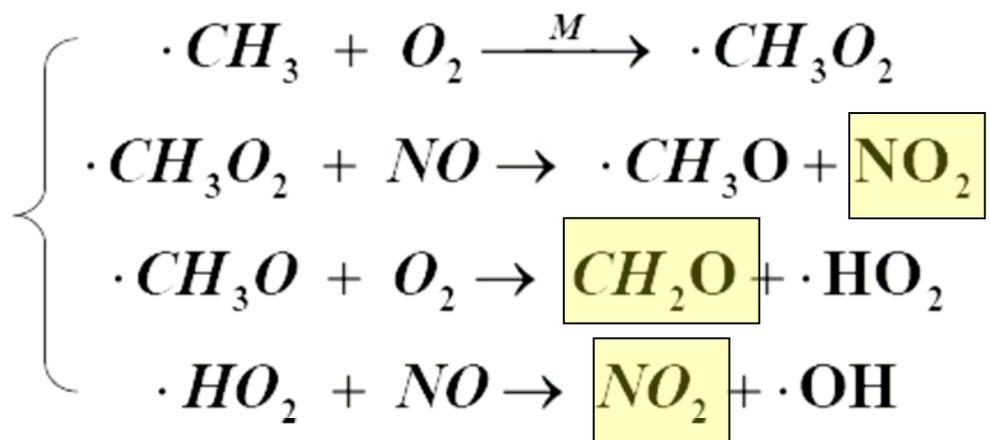


Beispiel einer radikalischen Kettenreaktion

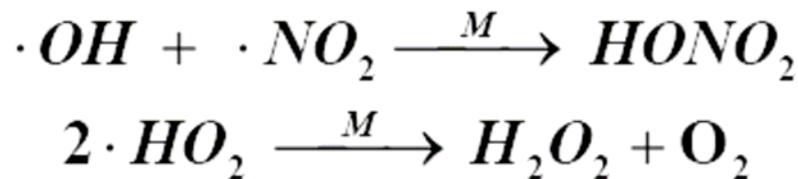
Die atmosphärische Oxidation von Methan durch OH-Radikale führt in Gegenwart von NO zur Bildung von Formaldehyd und NO₂:



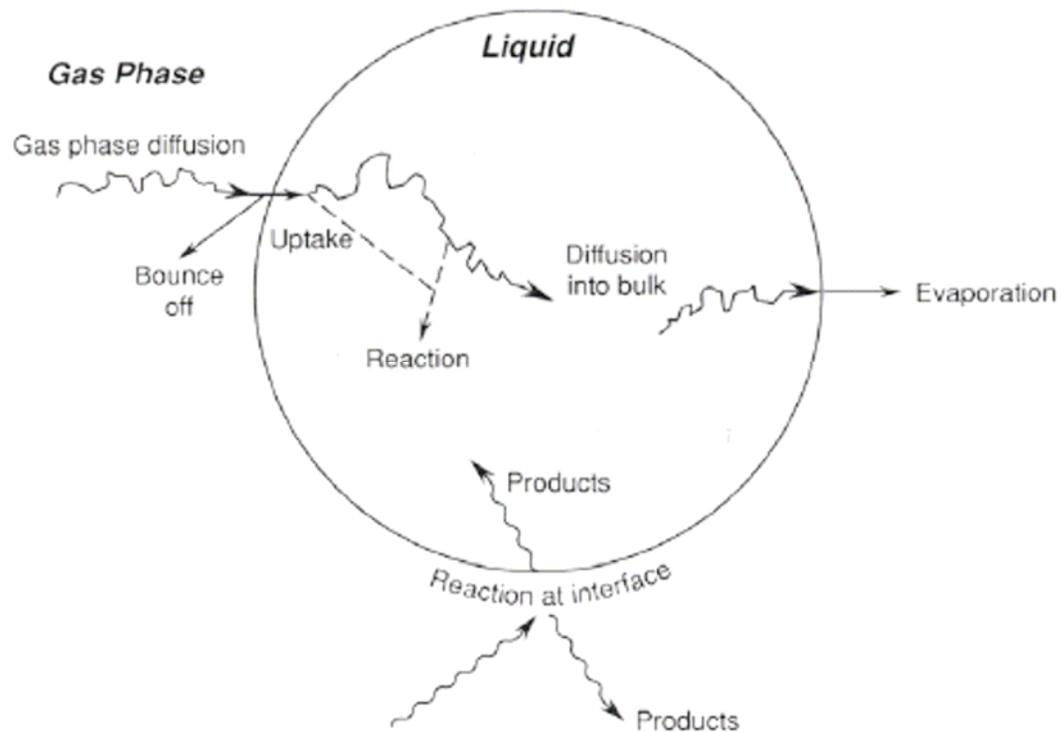
Kettenreaktion:



Abbruchreaktionen:



Heterogene Reaktionen in der Atmosphärenchemie sind definiert als Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten oder Festkörpern. Es gibt zahlreiche wichtige heterogene Reaktionen in der Atmosphäre, z. B. lösen Reaktionen von Chlorverbindungen an Partikeln unterschiedlicher Zusammensetzung in polaren stratosphärischen Wolken das Ozonloch aus. In der Troposphäre spielt die Umwandlung von SO_2 zu Schwefelsäure an Wassertröpfchen eine wichtige Rolle (saurer Regen).





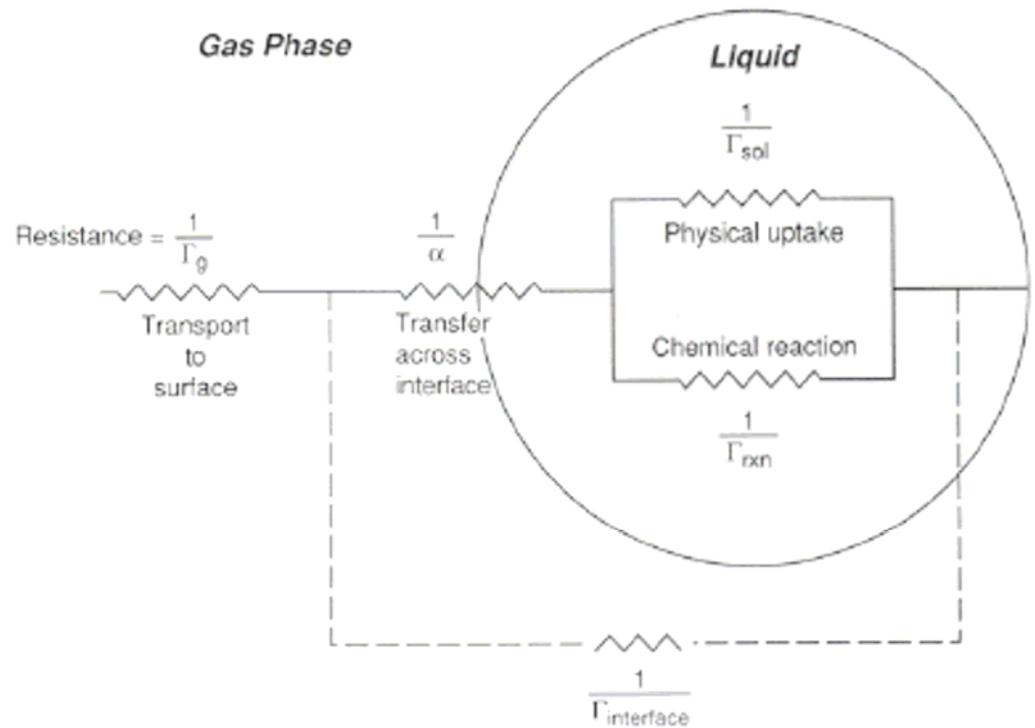
Interaktion von Gasmolekülen und Flüssigkeiten:

1. **Transport der Gasmoleküle** in der Gasphase **zur (Flüssigkeits-)Oberfläche** (Diffusion D_g).
2. **Aufnahme des Gasmoleküls an der Oberfläche** (Nicht jede Kollision eines Gasmoleküls führt zur Aufnahme in die flüssige Phase. Die Effektivität der Aufnahme wird durch den Massenakkommodationskoeffizienten beschrieben: $\alpha = \text{Zahl der von der Oberfläche aufgenommenen Moleküle} / \text{Zahl der Stöße.}$)
3. **Diffusion im Tropfen** (Diffusionskoeffizient D_l)
4. **Löslichkeitsgesetz** (Falls die aufgenommenen Moleküle innerhalb der Flüssigphase nicht (oder nicht schnell genug) chemisch reagieren, kann sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampfdruck p und Konzentration in der Flüssigphase $[X]$ einstellen: $[X] = H \cdot p$ mit der Löslichkeits- bzw. Henry-Konstante H)
5. **Reaktion in der Flüssigphase** (Die Reaktion kann entweder an der Oberfläche stattfinden oder innerhalb des Partikels, je nach Verhältnis zwischen Diffusionskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Reaktionen an der Oberfläche ist die Reaktionsrate proportional zur Partikeloberfläche, bei Reaktionen innerhalb des Partikels proportional zum Volumen.)

Die Einzelprozesse bei heterogenen Reaktionen können durch ein Widerstandsmodell beschrieben werden, das für jeden einzelnen Schritt bei der Interaktion zwischen Gasmolekülen und Teilchen eine ‚Leitfähigkeit‘ relativ zur Zahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Gasmoleküle definiert.

Die Zahl Z der pro Sekunde auf ein Partikel mit Oberfläche A auftreffenden Gasmoleküle (Stoßfrequenz) ist :

$$Z = |\bar{v}| \cdot \rho \cdot \frac{A}{4} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cdot \rho \cdot \frac{A}{4}$$





Die Leitfähigkeiten bei der Aufnahme von Gasmolekülen durch Teichen sind im Einzelnen:

1. Leitfähigkeit bei der Diffusion in der Gasphase: Γ_g
2. Leitfähigkeit bei der Aufnahme der Gasmoleküle an der Oberfläche: α
3. Zahl der chemisch reagierenden Moleküle pro aufgenommene Moleküle: Γ_r
4. Zahl der physikalisch gelösten Moleküle pro aufgenommene Moleküle: Γ_s

Die Nettoaufnahme γ_{net} von Gasmolekülen durch das Partikel relativ zu derr Zahl der Stöße von Gasmolekülen pro Zeiteinheit ist dann

$$\frac{1}{\gamma_{net}} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_s}$$