

Reaktionskinetik

Chemische Reaktionen spielen eine wichtige Rolle in der irdischen Atmosphäre. So führt z.B. die Photolyse von Sauerstoff und der darauffolgende Reaktionszyklus (Chapman-Zyklus) zur Bildung einer Ozonschicht in der Stratosphäre. Ohne die Ozonschicht wäre das Leben auf der Erde in der jetzigen Form nicht denkbar, da sie schädliche UV-Strahlung absorbiert. Die Emission von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden durch 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 (z.B. Vegetation, Vulkane) oder anthropogene (Verkehr, Kraftwerke, etc.) Prozesse in die Atmosphäre abgegeben werden.

Chemische Reaktionen in der Atmosphäre kann man grob in folgende Klassen aufteilen:

- *Homogene Reaktionen*, bei denen die beteiligten Reaktanden in der gleichen Phase vorliegen (in der Atmosphäre im Allgemeinen die Gasphase)
- *Heterogene Reaktionen*, bei denen die Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen (z.B. Reaktionen von Gasmolekülen an Wolkentröpfchen oder Eiskristallen)
- *Photochemische Reaktionen*, d.h. die chemische Umwandlung von Gasmolekülen durch solare Strahlung

Man ist daran interessiert,

- wie sich die Konzentrationen der Reaktionspartner als Funktion der Zeit verhalten (Geschwindigkeit der Reaktion)
- wann chemische Reaktionen spontan ablaufen
- welche Konzentrationen sich in Gleichgewicht einstellen
- welche Energiebilanz chemische Reaktionen haben

Bei der mikroskopischen Betrachtung von chemischen Reaktionen gelten folgende Voraussetzungen:

- 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 Weglänge zwischen zwei Kollisionen
- Chemische Reaktionen finden nur dann statt, wenn sich (genau) zwei Teilchen treffen.

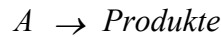
Letztere Voraussetzung impliziert, dass man bei der Betrachtung der Kinetik von chemischen Reaktionen diese in nicht weiter unterteilbare **Elementarreaktionen** zerlegen muss.

Praktisch setzen sich chemische Prozesse in der Regel aus Ketten von Elementarreaktionen zusammen (z.B. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$), solche Reaktionen heißen "komplexe Reaktionen". Sie zu verstehen heißt die Elementarreaktionen zu identifizieren aus denen sie sich zusammensetzen und deren Geschwindigkeiten zu bestimmen.

Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung

Reaktionen 'nullter' Ordnung

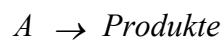
Reaktionen nullter Ordnung sind in der Regel von der Form



Edukt A zerfällt mit einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktionen erster Ordnung

Reaktionen erster Ordnung (unimolekulare Reaktionen) sind von der Form



Hierbei zerfällt A mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die proportional zu seiner Konzentration [A] ist (die Ursachen behandeln wir später, Unimolekulare Reaktionen sind tatsächlich Komplexe Reaktionen):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = -k \cdot dt$$

mit der Reaktionskonstante k (oder Reaktions – Geschwindigkeitskonstante, Engl. reaction rate constant) in Einheiten von 1/sec. Durch Integration erhält man:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = -k \cdot \int_0^t dt$$

bzw.

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot t \quad \text{oder} \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

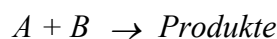
mit der Anfangskonzentration $[A_0]$ bei $t = 0$. Die Konzentration nimmt also exponentiell mit der Zeit ab. Die Lebensdauer, d.h. die Zeit τ , nach der die Konzentration auf $1/e$ abgenommen hat, bzw. die Halbwertszeit, d.h. die Zeit $\tau_{1/2}$, nach der die Hälfte der ursprünglichen Konzentration von A vorhanden ist, betragen:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Beispiele für Reaktionen erster Ordnung sind der radioaktive Zerfall oder die Photodissoziation.

Reaktionen zweiter Ordnung

Reaktionen zweiter Ordnung sind von der Form



(Beispiel: $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$)

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

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

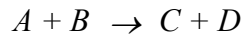
Mit der Reaktionskonstanten k in Einheiten von $1/(\text{Mol} \cdot \text{sec})$. Nimmt man an, dass die Konzentration des Reaktanden B während der Reaktion konstant bleibt (z.B. weil seine Konzentration viel höher ist als die von A), erhält man wieder ein (Pseudo-) Exponentialgesetz (Reaktion 'pseudo erster Ordnung'):

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

und die Lebensdauer beträgt

$$\tau = \frac{1}{[B] \cdot k}$$

Bemerkung: Elementarreaktionen sind stets von der Form



Reaktionen dritter Ordnung

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



Diese neutralen Stoßpartner sind meist Stickstoff- oder Sauerstoff- Moleküle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher eine Funktion der Konzentration von M und somit des Druckes:

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

bzw.

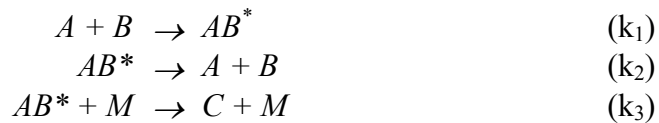
$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k'(p) \cdot [A] \cdot [B]$$

mit der jetzt druckabhängigen Reaktionskonstanten

$$k'(p) = k \cdot [M] = k \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

wobei im letzten Schritt das ideale Gasgesetz $p = [M] \cdot R \cdot T$ verwendet wurde.

Aber hier ist Vorsicht geboten, denn oben wurde davon ausgegangen, dass es sich bei den betrachteten Reaktionen um Elementarreaktionen handelt. Reaktionen dritter Ordnung können jedoch in der Regel in Elementarreaktionen zerlegt werden. Beispielsweise können 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:

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

bzw.

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

Die Produktionsrate von C ist dann

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

wobei der in der geschweiften Klammer stehende Ausdruck zu einer neuen (druckabhängigen) Reaktionskonstante k'' zusammengefasst wurde. Man kann nun zwei Grenzfälle unterscheiden:

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

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

also näherungsweise eine Reaktion zweiter Ordnung.

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

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

was einer Reaktion dritter Ordnung entspricht.

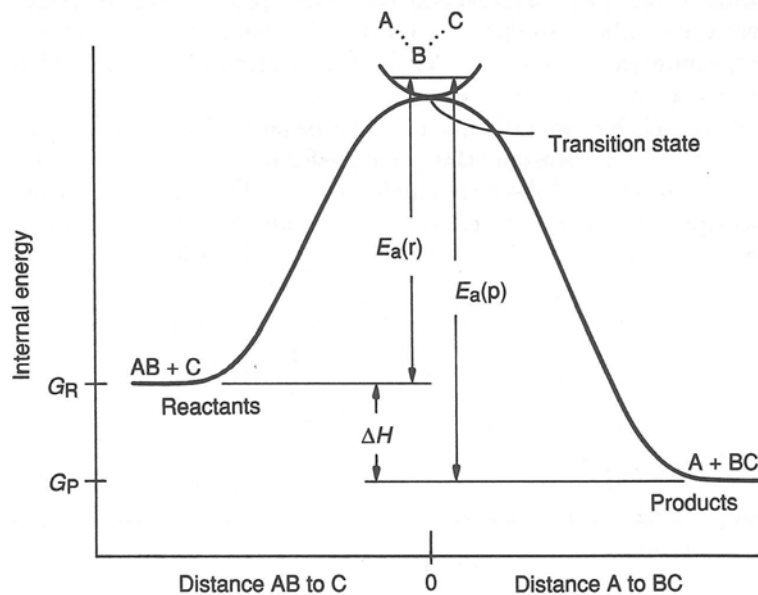
Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionskonstanten – Kinetische Gastheorie

Um die Reaktionskonstanten zu bestimmen, muss das System mikroskopisch, also unter dem Gesichtspunkt der kinetischen Gastheorie, betrachtet werden. Hierbei setzt man Voraus, dass zwei Moleküle dann miteinander reagieren, wenn:

1. die Moleküle miteinander kollidieren
2. sie dabei eine kinetische Energie haben, die groß genug ist, um die Reaktion ablaufen zu lassen

3. die Bedingungen während der Kollision günstig ist, d.h. die Moleküle z.B. eine passende Orientierung zueinander haben bzw. ein **Zwischenzustand** (Übergangskomplex) existiert, der die Reaktion erlaubt.

Chemische Reaktionen verlaufen im Allgemeinen über einen angeregten Zwischenzustand, der dann entweder in die Produkte oder die ursprünglichen Reaktionspartner zerfällt:



Zur Bildung des angeregten Zwischenzustands muss die *Aktivierungsenergie* E_a aufgewandt werden. Diese liegt in Form von kinetischer Energie der Gasmoleküle vor. Deren Geschwindigkeitsverteilung, d.h. die Zahl der Gasmoleküle im Geschwindigkeitsintervall $[v, v+dv]$ ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben:

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

Mit der kinetischen Energie $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$, bzw.

$$v = \sqrt{2 \cdot \frac{E}{m}} \quad dv = \frac{dv}{dE} \cdot dE = \frac{dE}{\sqrt{2 \cdot E \cdot m}}$$

ergibt sich die Maxwell-Boltzmann-Verteilung als Funktion der Energie:

$$f(E) \cdot dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(k \cdot T)^{3/2}} \cdot \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \cdot dE$$

Der Anteil der Moleküle, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist, beträgt

$$n(E > E_a) = \int_{E_0}^{\infty} f(E) \cdot dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(k \cdot T)^{3/2}} \cdot \int_{E_0}^{\infty} \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \cdot dE$$

Die Integration kann näherungsweise durchgeführt werden, wenn man den Ausdruck \sqrt{E} im Integranden gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt. Dann erhält man:

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

Der gesuchte Reaktionskonstante ist proportional zu diesem Ausdruck. 1889 gab Arrhenius für die Reaktionskonstante folgenden Ausdruck an:

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

Hierbei ist, wie oben bereits gesagt, die Konstante A abhängig von der Kollisionsrate der Moleküle sowie von weiteren Bedingungen, wie z.B. der Orientierung der Moleküle. A ist also maximal so groß wie die Kollisionsrate, und das Verhältnis zwischen A und der Kollisionsrate wird manchmal als *Sterischer Faktor* bezeichnet. Allerdings weiß man heute, dass die Eigenschaften des Übergangskomplexes eine wichtige Rolle spielt.

Bestimmung der Kollisionsrate

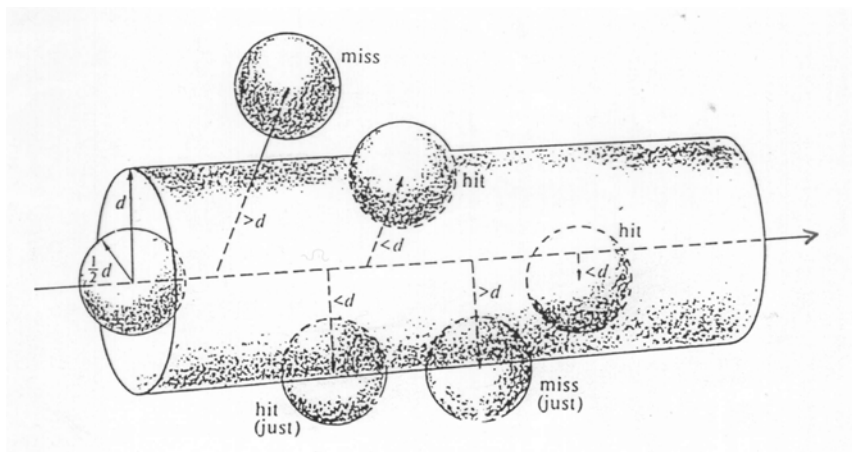
Wie bereits oben gesagt findet eine Reaktion nur statt, wenn sich zwei Moleküle genügend nähern. Wir können den Molekülen A und B daher effektive Radien R_a und R_b zuordnen und sie im Weiteren wie starre Kugeln behandeln.

Betrachtet man ein Molekül, das sich mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} durch ein Gas der Dichte ρ bewegt, dann trifft es nur dann auf ein Molekül, wenn sich dieses innerhalb des *Stoßzylinders* mit der Grundfläche

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

befindet (siehe Abbildung). σ wird als *Stoßwirkungsquerschnitt* bezeichnet. Im Falle von $R_a = R_b = R$ (identische Teilchen) gilt:

$$\sigma = 4\pi \cdot R^2$$



Beispiele für Stoßquerschnitte:

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

Das Volumen des in der Zeit Δt mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} durchflogenen Stoßzylinders beträgt

$$V = \sigma \cdot l = \sigma \cdot \bar{v} \cdot \Delta t$$

In diesem befinden sich

$$N = \rho \cdot V = \rho \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot \Delta t$$

Gasmoleküle. Berücksichtigt man noch, dass sich auch die Gasmoleküle im Stoßzylinder selbst bewegen (das ergibt einen Faktor $\sqrt{2}$), ergibt sich für ein **einzelnes Molekül** die *Stoßfrequenz* (d.h. die Zahl der Kollisionen pro Zeiteinheit):

$$z = \frac{N}{\Delta t} = \sqrt{2} \cdot \rho \cdot \sigma \cdot \bar{v}$$

Zur Bestimmung der Gesamtzahl der Stöße pro Volumen und Zeiteinheit muss man dies noch mit der Dichte multiplizieren:

$$Z = \frac{1}{2} \cdot z \cdot \rho = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \bar{v}$$

Aufgrund der thermischen Energie haben die Luftteilchen die mittlere Translationsenergie:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

mit $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Joule/K (Boltzmann-Konstante).

Daraus folgt die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit:

$$|\bar{v}| \approx \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}}$$

Mit dieser mittleren thermischen Geschwindigkeit fliegen die Moleküle, bis sie auf ein anderes Molekül treffen und dort in einem elastischen Stoß gestreut werden.

Für Luft ergibt sich die mittlere thermische Geschwindigkeit (mit $T = 293\text{K}$, $m = 4.81 \cdot 10^{-26}$ kg):

$$|\bar{v}| \approx 500 \frac{m}{s}$$

Daraus folgt eine mittlere Zeit zwischen zwei Stößen von etwa 10^{-10}s

Die mittlere freie Weglänge eines Gasmoleküls beträgt:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \rho}$$

Für N₂ ergibt sich etwa 70 nm.

Zum Vergleich: Die 'Größe' eines einzelnen Moleküls beträgt etwa 0.1 - 0.3 nm.

Zusammenfassend kann man die Reaktionskonstante aus der Arrhenius-Gleichung mit der eben hergeleiteten Stoßfrequenz wie folgt abschätzen:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \text{ mit } A \leq Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}}$$

und hat somit die gesuchte Abhängigkeit der Reaktionskonstante von Druck (Dichte) und Temperatur. Für zwei unterschiedliche Molekülsorten mit Massen m_a und m_b muss man in dieser Gleichung die Masse durch die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b}$ ersetzen.

Thermodynamik chemischer Reaktionen

Um die Frage, ob eine chemische Reaktion prinzipiell stattfindet, zu beantworten, betrachtet man das System nun vom makroskopischen Standpunkt. Die Antwort hängt von den thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Reaktanden ab. Wenn von außen keine Energie zugeführt wird, kann eine Reaktion nur stattfinden, wenn sie exotherm ist, d.h. wenn Energie freigesetzt wird.

Genaugenommen muß man die Bilanz der Enthalpie betrachten, d.h. der Summe aus innerer Energie und Volumenarbeit:

$$H = U + pV$$

mit H: Enthalpie, U: Innere Energie

Zum Beispiel können bei einer Reaktion aus einem Molekül zwei Moleküle entstehen; die Reaktionsprodukte benötigen dann das doppelte Volumen und eine entsprechende Volumenarbeit muß verrichtet werden.

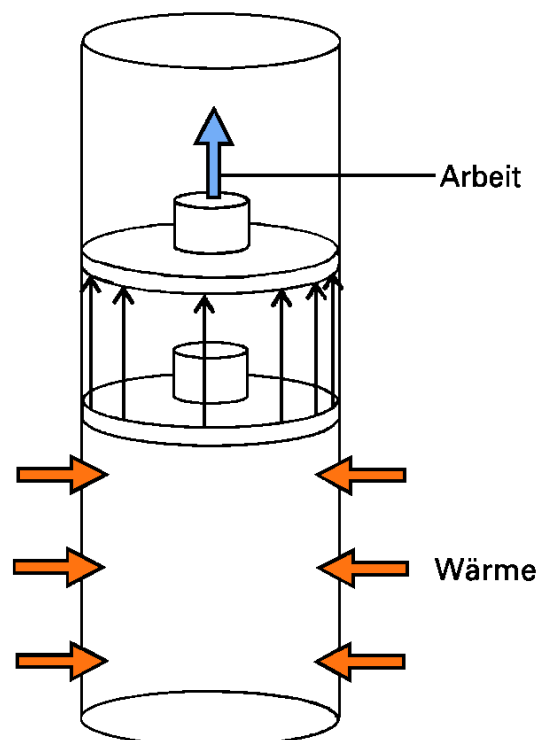
Die Änderung der Enthalpie beträgt

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

bzw. mit $dU = T \cdot dS - p \cdot dV$:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Da chemische Prozesse in der Atmosphäre isotherm sind ($dp = 0$), ist



Wenn ein System bei konstantem Druck sein Volumen ungehindert ändern kann, kann bei Zufuhr einer Wärmemenge ein Teil davon in Form von Arbeit wieder an die Umgebung abgegeben werden. Dadurch ist in diesem Fall die Änderung der Inneren Energie geringer als die zugeführte Wärmemenge.

$$dH = T \cdot dS = dQ$$

Das bedeutet, dass die Änderung der Reaktionsenthalpie dH gleich der Änderung der Wärme dQ des Systems ist.

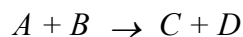
Die (Bildungs-) Enthalpie eines Moleküls wird als Differenz zur stabilsten Form seiner Bestandteile berechnet. Zum Beispiel berechnet sich die Enthalpie eines Sauerstoff-Atoms relativ zum O_2 -Molekül. Die benötigte Energie, um die O_2 -Bindung zu brechen, ist 578 kJ/Mol (bei Raumtemperatur). Folglich ist die Bildungsenthalpie eines O-Atoms 289 kJ/Mol. Diese Werte werden üblicherweise als Differenzwerte notiert:

$$\Delta H_f^0(\text{O-Atom}) = 289 \text{ kJ/Mol}$$

Das tiefgestellte f steht für 'formation'.

Um zu ermitteln, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm ist, müssen die Bildungsenthalpien aller beteiligter Reaktionspartner berücksichtigt werden. Anhand einer solchen Bilanz ist es möglich, zu entscheiden, ob eine chemische Reaktion stattfindet, **ohne eine Laborexperiment durchzuführen**.

Wir betrachten die chemische Reaktion:



Die entsprechende Enthalpiebilanz ist die Differenz der Bildungsenthalpien der Produkte und Edukte:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(C) + \Delta H_f^0(D) - \Delta H_f^0(A) - \Delta H_f^0(B)$$

Falls die Enthalpiebilanz ΔH_R^0 der Reaktion negativ ist, ist die Reaktion exotherm und Energie wird freigesetzt.

Werte für ΔH_R^0 sind für viele Atome und Moleküle bestimmt worden und in Tabellen verfügbar. Üblicherweise sind sie für Raumtemperatur angegeben ($T_0 = 298.15K$). Die Temperaturabhängigkeit kann über die Wärmekapazität berücksichtigt werden:

$$\Delta H(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT$$

Hier ist C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Um zu bestimmen, ob eine Reaktion aus thermodynamischen Gesichtspunkten stattfinden kann, muß neben der Energiebilanz auch noch die Änderung der Entropie betrachtet werden.

Zu diesem Zweck wurde die sogenannte Gibbs'sche freie Enthalpie definiert:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Analog zu ΔH_R^0 berechnet sich auch ΔG_R^0 aus der Differenz zwischen freier Enthalpie von Produkten und Edukten:

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0(C) + \Delta G_f^0(D) - \Delta G_f^0(A) - \Delta G_f^0(B)$$

Für negative Werte von ΔG_R kann die entsprechende Reaktion spontan ablaufen.

Üblicherweise sind neben den ΔH_f^0 -Werten auch die Werte für ΔG_f^0 , S^0 und C_p tabelliert (siehe z.B. Brasseur and Solomon, Aeronomy of the middle atmosphere, IUP 1211).

Häufig sind die Werte in kcal/Mol angegeben. Umrechnung in SI- Einheiten:

1 kcal = 4.814 kJ

Table 2.1 Thermodynamic data for atmospheric species.
From Hampson and Garvin, 1978 (and Shum and Benson, 1983, for HO₂)

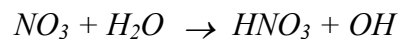
Species (gaseous)	ΔH_f^0 kcal/mole	ΔG_f^0 kcal/mole	S^0 cal/deg mol	C_p^0 cal/deg mol
O(³ P)	59.553	55.389	38.467	5.237
O(¹ D)	104.78			
O(¹ S)	156.40			
O ₂ (³ Σ _g ⁻)	0	0	49.003	7.016
O ₂ (¹ Δ _g)	22.54			
O ₂ (¹ Σ _g)	37.51			
O ₃	34.1	39.0	57.08	9.37
H	52.103	48.588	27.391	4.9679
HCl	-22.062	-22.777	44.646	6.96
HOCl	-18.7	-15.7	56.54	8.88
NOCl	12.36	15.77	62.52	10.68
ClNO ₂	3.0	13.0	65.02	12.71
ClNO ₃	6.28			
Cl ₂ O	19.20	23.3	64.07	11.48
CF ₄	-223.04	-212.37	62.45	14.59
CClF ₃	-169.2	-159.5	68.17	15.99
CF ₂ Cl ₂	-117.5	-108.2	71.91	17.31
CFCl ₃	-69.0	-59.6	74.00	18.65
CCl ₄	-22.94	-12.83	74.02	19.93
CH ₃ Cl	-19.59	-13.98	55.99	9.73
CH ₂ Cl ₂	-22.83	-16.49	64.57	12.16
C ₂ Cl ₄	-2.97	5.15	82.05	22.84
CH ₃ CCl ₃	-34.01	-18.21	76.49	22.07

† Shum and Benson (1983)

H ₂	0	0	31.208	6.889
OH	9.31	8.18	43.890	7.143
HO ₂ †	3.5 ^{+1.0} _{-0.5}	4.4	54.73	8.34
H ₂ O	-57.796	-54.634	45.104	8.025
H ₂ O ₂	-32.58	-25.24	55.6	10.3
N	112.979	108.883	36.622	4.968
N ₂	0	0	45.77	6.961
NO	21.57	20.69	50.347	7.133
NO ₂	7.93	12.26	57.35	8.89
NO ₃	17.0	27.7	60.4	11.2
N ₂ O	19.61	24.90	52.52	9.19
N ₂ O ₄	2.19	23.38	72.70	18.47
N ₂ O ₅	2.7	27.5	85.0	20.2
NH	82.0	80.6	43.29	6.97
NH ₂	45.5	47.8	46.51	8.02
NH ₃	-10.98	-3.93	46.05	8.38
HNO	23.8	26.859	52.729	8.279
HNO ₂	-19.0	-11.0	60.7	10.9
HNO ₃	-32.28	-17.87	63.64	12.75
S	65.7	56.52	40.085	5.658
SO	1.2	-5.0	53.02	7.21
SO ₂	-70.94	-71.74	59.30	9.53
SO ₃	-94.58	-88.69	61.34	12.11
HS	33.3	26.3	46.73	7.76
H ₂ S	-4.93	-8.02	49.16	8.18
CO	-26.416	-32.780	47.219	6.959
CO ₂	-94.051	-94.254	51.06	8.87
CH ₃	34.8	35.3	46.38	9.25
CH ₄	-17.88	-12.13	44.492	8.439
HCO	-25.95	-24.51	53.68	8.26
H ₂ CO	-25.95	-24.51	52.26	8.46
CH ₃ O	3.9	6.4	64.2	8.9
CH ₃ O ₂	6.7			
CH ₃ OOH	-30.8	-17.4	67.9	13.70
CH ₃ NO ₂	-17.86	-1.65	65.69	13.70
CH ₃ ONO	-16.5	-1.5	69.7	16.5
CH ₃ NO ₃	-29.8	-9.4	76.1	16.1
Cl	28.992	25.173	39.457	5.220
ClO	24.47	23.68	53.78	8.23
OCIO	24.5	28.8	61.36	10.03
ClO ₂	21.3	25.1	63.0	11.0
ClO ₃	37			

Beispiel:

Läuft die folgende Bildungsreaktion für HNO₃ spontan ab?



Die Bilanz der Gibbschen freien Enthalpie ergibt:

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0(\text{HNO}_3) + \Delta G_f^0(\text{OH}) - \Delta G_f^0(\text{NO}_3) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) = +74.5 \text{ kJ/Mol}$$

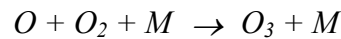
Folglich ist diese Reaktion ohne äußere Energiezufuhr nicht möglich!

...Man kann sich also etwaige Laborexperimente sparen....

Neben der Bedeutung für die Atmosphärenchemie kann es auch aus Gründen der Energiedeposition in der Atmosphäre wichtig sein, die Energiefreisetzung einer gegebenen Reaktion zu quantifizieren.

Beispiel:

Eine in diesem Bereich potentiell wichtige Reaktion ist die Rekombination von atomarem Sauerstoff mit einem Sauerstoffmolekül:



Hier ist M ein an der Reaktion chemisch nicht beteiligtes Molekül der Luft (N₂ oder O₂). Es dient dazu, die Energie- und Impulsbilanz in Einklang zu bringen.

Die Bilanz der Gibbs'schen freien Enthalpie ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_R &= \Delta G^0_f(O_3) + \Delta G^0_f(M) - \Delta G^0_f(O_2) - \Delta G^0_f(O) - \Delta G^0_f(M) \\ &= \Delta G^0_f(O_3) - \Delta G^0_f(O) \\ &= -106.3 \text{ kJ/Mol} \end{aligned}$$

Diese Energie kommt der Atmosphäre in der Höhe zugute, in der diese Reaktion von Bedeutung ist, also im Bereich der Ozonschicht in der Stratosphäre. Dies ist also ein Mechanismus, wie die Absorption solarer Strahlung zur Erwärmung der Stratosphäre führt. Da also in der Stratosphäre selbst eine Wärmequelle vorhanden ist, kann sich dort nicht ein mit der Höhe abnehmendes Temperaturprofil einstellen wie in der Troposphäre. Die Stratosphäre kann als mächtige Inversion angesehen werden; daher auch der Name: 'Geschichtete Sphäre'

Photochemie

Endotherme Reaktionen können stattfinden, wenn die benötigte Energie durch andere Quellen bereitgestellt wird. Eine bedeutende Quelle in der Atmosphäre ist die Absorption von solarer Strahlung.

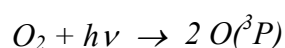
Ein Mol Photonen der Wellenlänge λ hat eine Energie von

$$E = N_a \cdot hc / \lambda$$

mit der Avogadrokonstante $N_a = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/Mol}$.

Beispiel:

Welche Wellenlänge muß ein Photon haben, damit es molekularen Sauerstoff photolytisch spalten kann?



$$\Delta H^0_{\text{R}} = 2\Delta H^0_{\text{f}}(\text{O}) - N_{\text{a}} \cdot hc / \lambda$$

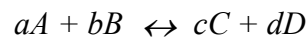
Damit ΔH^0_{R} negativ werden kann, muß $N_{\text{a}} \cdot hc / \lambda > 498.3 \text{ kJ/Mol}$ sein.

Es ergibt sich hieraus, daß das Photon eine Wellenlänge $\lambda \leq 240 \text{ nm}$ haben muß.

Dies ist auch der Grund, warum die Spaltung (und damit auch die Rekombination) von O_2 nahezu ausschließlich in großen Höhen stattfindet. In darunterliegenden Höhenbereichen dringt fast keine solare Strahlung mit so kleiner Wellenlänge mehr ein. Dies ist der Grund für die Lage der Ozonschicht und der Stratosphäre.

Chemisches Gleichgewicht – Das Massenwirkungsgesetz

Wir betrachten eine chemische Reaktion,



wobei jeweils a, b, c und d die Zahl der Moleküle der beteiligten Spezies ist. Da Hin- und Rückreaktion möglich sind, stellt sich die Frage, welche Konzentrationen sich im Gleichgewicht einstellen. Um dies zu beantworten betrachtet man nochmals die Gibbs'sche freie Enthalpie:

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S$$

bzw. differentiell:

$$dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Wenn nur Arbeit gegen den äußeren Druck geleistet wird, ist $dU = dQ - p \cdot dV$. Weiterhin ist $T \cdot dS = dQ$, und bei isothermen Reaktionen $dT = 0$. Somit ergibt sich

$$dG = V \cdot dp$$

bzw. mit dem idealen Gasgesetz für 1 Mol, $p \cdot V = R \cdot T$:

$$dG = \frac{R \cdot T}{p} \cdot dp$$

und nach Integration:

$$G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Statt auf den Partialdruck p kann man die freie Enthalpie auch auf die Konzentration $[X]$ beziehen:

$$G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln([X])$$

wobei man die Konzentration im Logarithmus in Einheiten von 1 Mol/l einsetzt. Betrachtet man nun die o.g. chemische Reaktion, so ist die Änderung der freien Enthalpie wieder gleich der Differenz der freien Enthalpien der Produkte und Edukte:

$$\Delta G_r = (c \cdot G_c^0 + d \cdot G_d^0 - a \cdot G_a^0 - b \cdot G_b^0) + c \cdot R \cdot T \cdot \ln([C]) + d \cdot R \cdot T \cdot \ln([D]) - a \cdot R \cdot T \cdot \ln([A]) - b \cdot R \cdot T \cdot \ln([B])$$

bzw. mit $\Delta G_r^0 = c \cdot G_c^0 + d \cdot G_d^0 - a \cdot G_a^0 - b \cdot G_b^0$:

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

Dies ist die gesamte Änderung der Reaktionsenthalpie bei Ablauf der Reaktion. Im Gleichgewicht ist $\Delta G_r = 0$ und somit

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

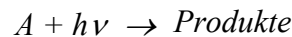
Diese Gleichung bestimmt die sich einstellenden Konzentrationen der beteiligten Reaktanden bei bekannter Reaktionsenthalpie. Sie wird als *Massenwirkungsgesetz* bezeichnet und die Konstante

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}}$$

als *Gleichgewichtskonstante*.

Photochemische Reaktionen

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



Analog zur oben beschriebenen Reaktion erster Ordnung kann man die Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse schreiben als

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

Die Reaktionskonstante J wird *Photolysefrequenz* genannt. Sie hängt ab von

- *der Fähigkeit des Moleküls, Licht einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren.* Neben der Anregung des Moleküls in das Kontinuum entstehen daher durch Übergänge zwischen elektronischen, Vibrations- und Rotationsniveaus charakteristische Absorptionsbanden. Das Photon muss daher die zu einem Übergang passende Wellenlänge besitzen. Darüber hinaus sind mögliche Übergänge zwischen einzelnen Energieniveaus des Moleküls oder Atoms durch Auswahlregeln eingeschränkt. Die Zahl der auf einer Strecke ds von einem Gas der Konzentration $[A]$ absorbierten Photonen der Wellenlänge λ ist (Lambert-Beer'sches Gesetz)

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

mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt σ .

- *der Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption zur Dissoziation des Moleküls führt.* Dies ist nur möglich, wenn die Energie des Photons größer als die Bindungsenergie des

Moleküls bzw. als die Aktivierungsenergie zur Spaltung des Moleküls ist, $h\nu > E_a$. Diese Wahrscheinlichkeit wird als *Quantenausbeute* (quantum yield) ϕ bezeichnet. Häufig ist ϕ näherungsweise eine Stufenfunktion, d.h.

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

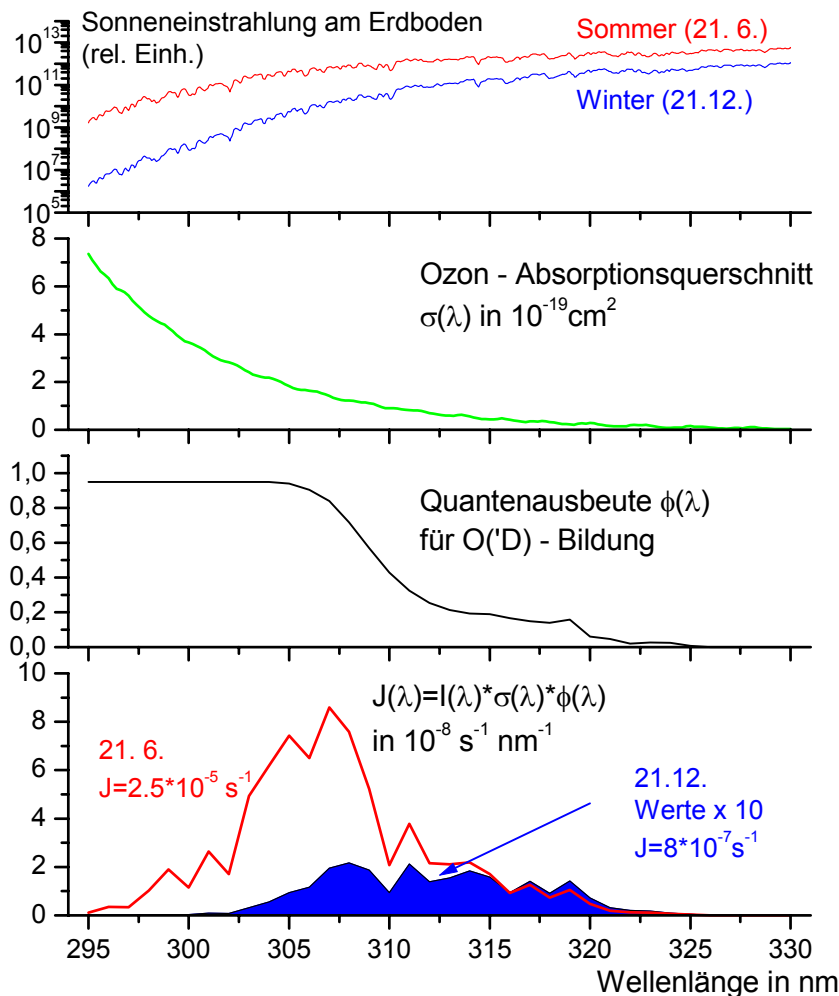
- dem Photonenfluss aus allen Raumrichtungen (*Aktinischer Fluss F*). Dieser ergibt sich aus Integration der Intensität I (d.h. Zahl der Photonen pro Fläche, Zeiteinheit Raumwinkel) über die gesamte Kugelsphäre:

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

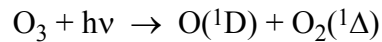
Mit dem eben gesagten ist die Photolysefrequenz J (in s^{-1}) gegeben durch:

$$J = \int_0^\infty \phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda$$

Als atmosphärischer Parameter geht hier der aktinische Fluss $F(\lambda)$ ein. Dieser ist eine Funktion der Höhe, des Sonnenstands, der Bewölkung, der Bodenalbedo, der Aerosolkonzentration, etc. Er kann entweder mit Photometern gemessen oder mit Strahlungstransportmodellen numerisch bestimmt werden.



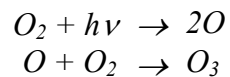
Beispiel: Die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen:



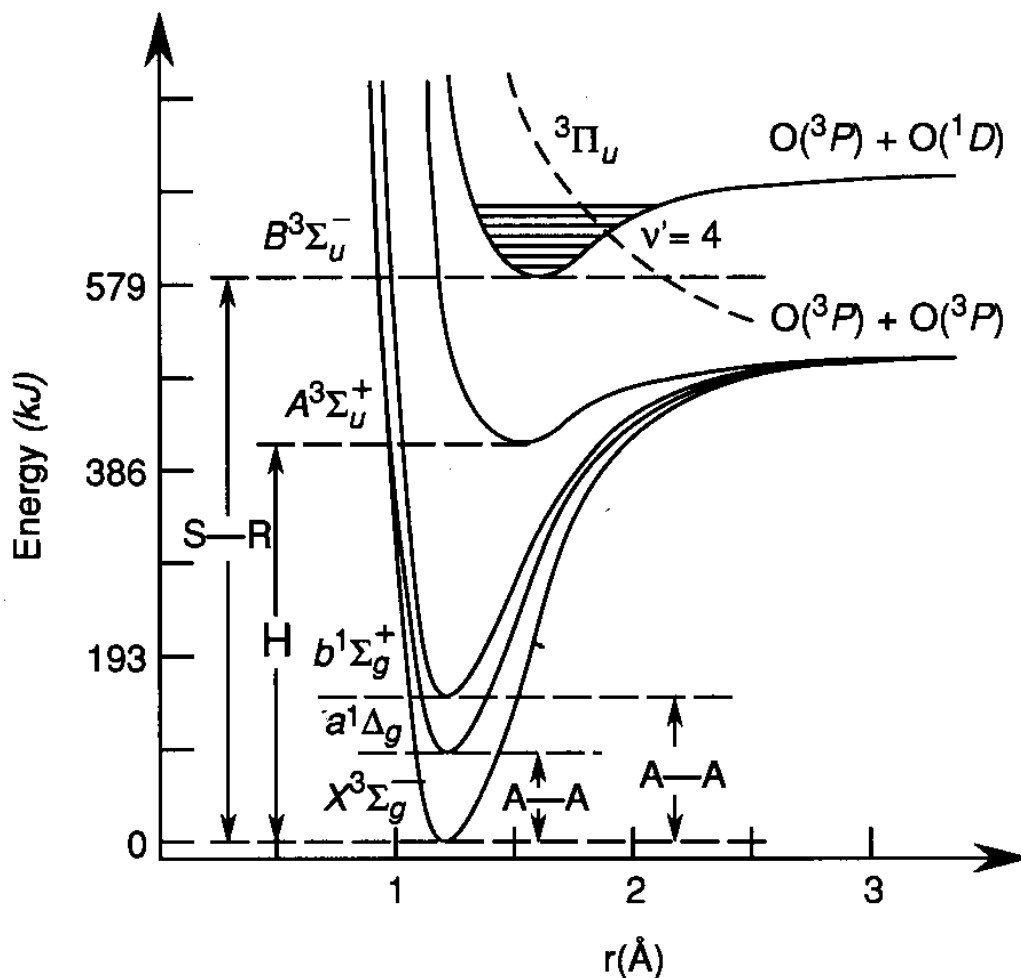
Spektrale Abhängigkeit des Strahlungsfluß der Sonne, $F(\lambda)$; des Ozon-Absorptionsquerschnitts, $\sigma(\lambda)$ und der Quantenausbeute $\Phi(\lambda)$ für die Reaktion. Das Integral ist in der Praxis nur über das Wellenlängenintervall von ca. 280 nm bis 320 nm auszuführen.

Beispiel: Photolyse von Sauerstoff

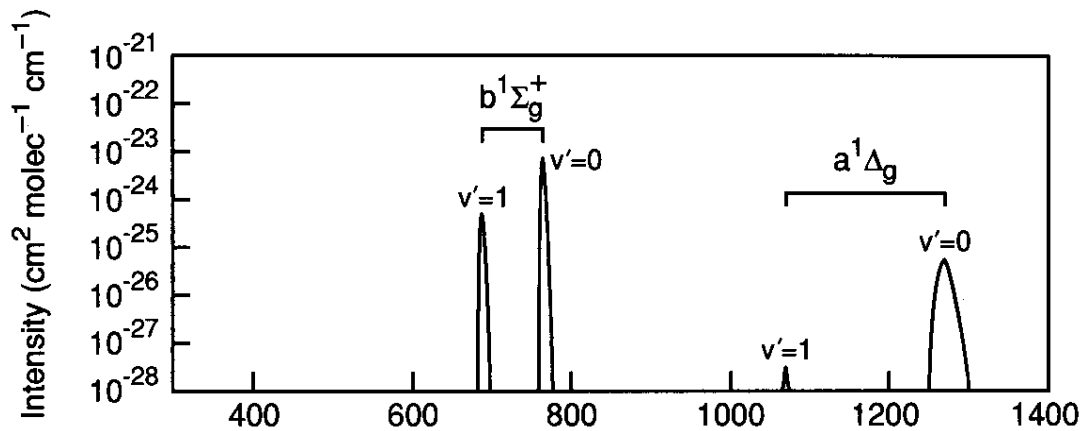
Die Photolyse von Sauerstoff durch solare Einstrahlung hoher Energie in der Stratosphäre ist von großer Bedeutung für die Zusammensetzung der Atmosphäre, da sie zur Bildung von Ozon führt:



Molekularer Sauerstoff (O_2) kann durch Licht auf verschiedene elektronische Niveaus angeregt werden:

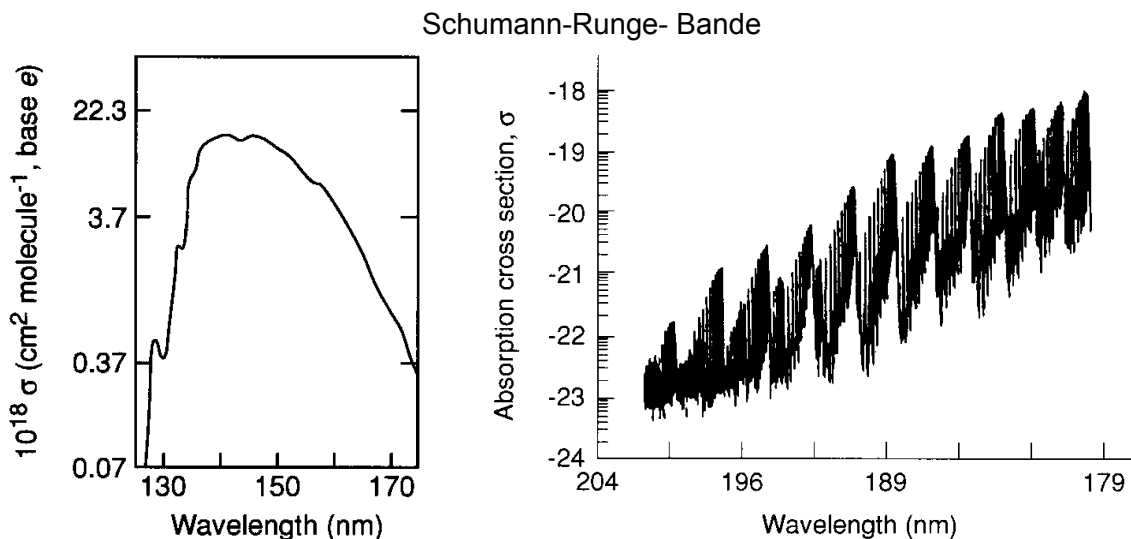


Absorption im Roten und Infraroten („atmosphärische Sauerstoffbanden“) führt zum Übergang des Sauerstoffmoleküls vom Grundzustand (der ein Triplettzustand ist) in einen der ersten beiden elektronischen Anregungszustände ($X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ und $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$):



Da diese angeregten Zustände Singulettzustände sind, ist die Absorption aufgrund der Auswahlregeln sehr schwach.

Im UV absorbiert Ozon beim Übergang vom Grundzustand in die Zustände $A^3\Sigma_u^+$ (Herzberg-Kontinuum zwischen 190 und 300nm) und $B^3\Sigma_u^-$ (Schumann-Runge-Bande zwischen 130 und 200nm):

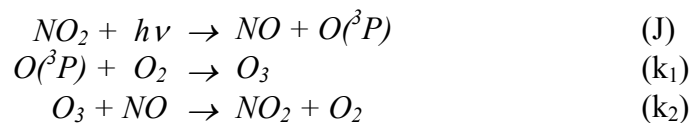


Dem Niveau $B^3\Sigma_u^-$ ist oberhalb der Vibrationsquantenzahl $v = 4$ der abstoßende Zustand $^3\Pi_u$ überlagert. Übergänge in diesen Zustand führen zur Photodissoziation des Sauerstoff-Moleküls, wobei zwei Sauerstoff- Atome im Triplettzustand, $O(^3P)$, gebildet werden. Dies ist der Grundzustand des Sauerstoff- Atoms. Photonen mit Energien oberhalb der Schumann-Runge- Bande führen zur Bildung von zwei Sauerstoff- Atomen im Zustand $O(^3P)$ und $O(^1D)$, wobei der Singulett- Zustand einem elektronisch angeregten Sauerstoff- Atom entspricht. Bei noch kurzwelligerem Licht kann auch $O(^1S)$ entstehen:

Elektronisches Niveau der gebildeten Sauerstoff- Atome	Grenzwellenlänge [nm]
$O(^3P) + O(^3P)$	242.4
$O(^3P) + O(^1D)$	175.0
$O(^3P) + O(^1S)$	133.2

Beispiel: Photochemisches Gleichgewicht zwischen Ozon und Stickoxiden

In der Troposphäre stehen, zumindest bei Abwesenheit von OH- Radikalen und organischen Radikalen, Stickoxide (NO und NO₂) im Gleichgewicht mit Ozon über folgende Reaktionen:



Die Konzentration von NO ändert sich einerseits durch die Photolyse von NO₂ (Produktion) als auch durch die Reaktion von NO mit O₃ (Abbau):

$$\frac{d[NO]}{dt} = J \cdot [NO_2] - k_3 \cdot [NO] \cdot [O_3]$$

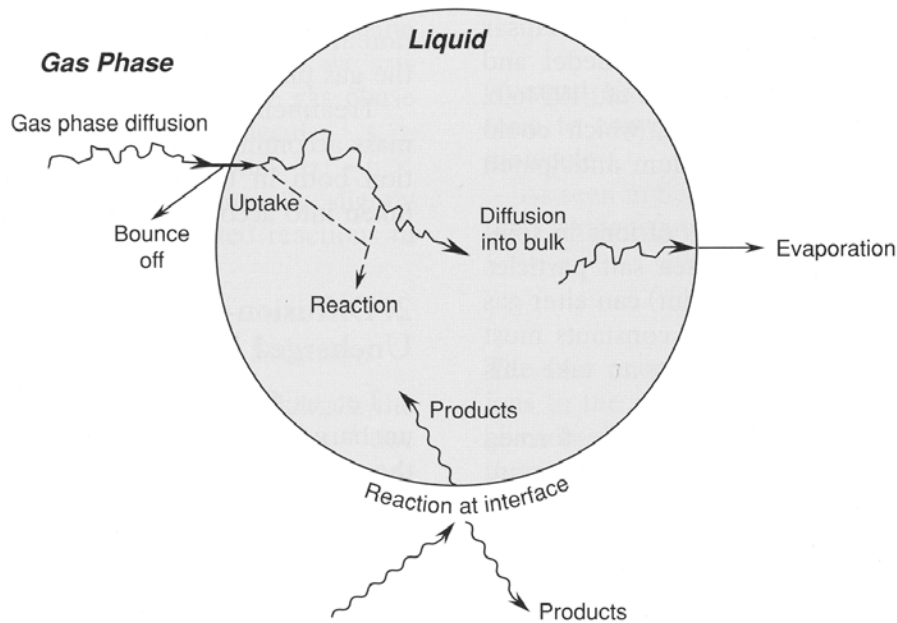
Im photostationären Gleichgewicht ist $\frac{d[NO]}{dt} = 0$ und somit:

$$L = \frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k_3}{J} \cdot [O_3] = const.$$

Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von NO₂ und NO ist durch die Ozonkonzentration sowie die Photolyserate bestimmt und wird *Leighton-Verhältnis* genannt.

Heterogene Reaktionen

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 SO₂ zu Schwefelsäure an Wassertröpfchen eine wichtige Rolle (saurer Regen).



Heterogene Reaktionen sind sehr komplexe Vorgänge, die wesentlich von den Eigenschaften der beteiligten flüssigen oder festen Teilchen bestimmt werden. Hier sollen nur kurz die grundlegenden Ideen bei der Beschreibung von heterogenen Prozessen umrissen werden. Eine genauere Beschreibung findet sich z.B. bei Finlayson-Pitts.

Die Interaktion zwischen Gasmolekülen und Flüssigkeiten kann man in folgende Schritte zerlegen:

1. *Transport der Gasmoleküle zur Oberfläche:* Zunächst müssen die Gasmoleküle zur Oberfläche diffundieren. Die Geschwindigkeit des Transports zur Oberfläche wird durch den Diffusionskoeffizienten D_g bestimmt.
2. *Aufnahme des Gasmoleküls an der Oberfläche:* Nicht jede Kollision eines Gasmoleküls führt auch 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 in den Tropfen:* Die Geschwindigkeit der Diffusion in das innere des Tropfens wird durch den Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase D_l bestimmt.
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:

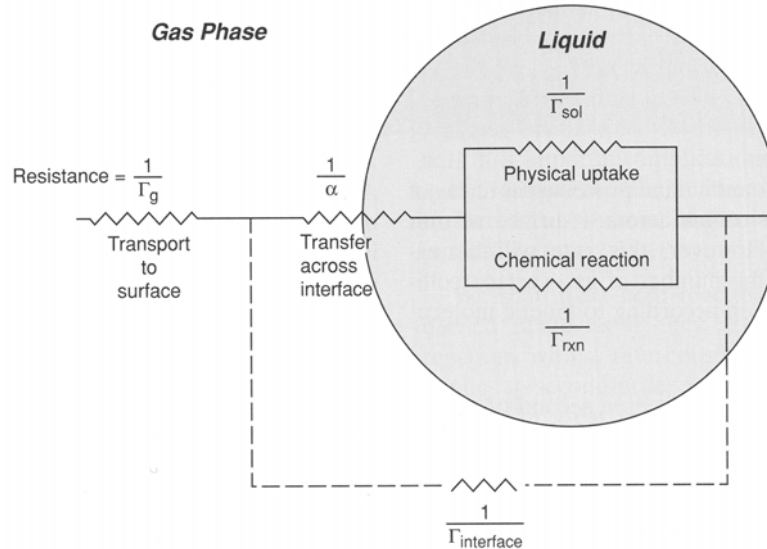
$$[X] = H \cdot p$$

mit der Löslichkeitskonstante H . Dieses Gleichgewicht bedeutet jedoch nicht, dass keine Gasmoleküle mehr ausgetauscht werden. Vielmehr ist im Gleichgewicht der Fluss aus der Flüssigphase in die Gasphase gleich dem Fluss in umgekehrter Richtung.

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 zu Teilchenoberfläche, bei Reaktionen innerhalb des Teilchens proportional zum Volumen

Widerstandsmodell

Diese Prozesse 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 der pro Sekunde auf ein Partikel mit Oberfläche A auftreffenden Gasmoleküle (Stoßfrequenz) ist:

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

Die Leitfähigkeiten bei der Aufnahme von Gasmolekülen durch Teilchen 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 von Gasmolekülen durch das Teilchen, relativ zur Zahl der Stöße von Gasmolekülen pro Zeiteinheit γ_{net} , ist dann:

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

Näheres zur Bestimmung der einzelnen Leitfähigkeiten findet sich z.B. in Finlayson-Pitts, S. 159ff.