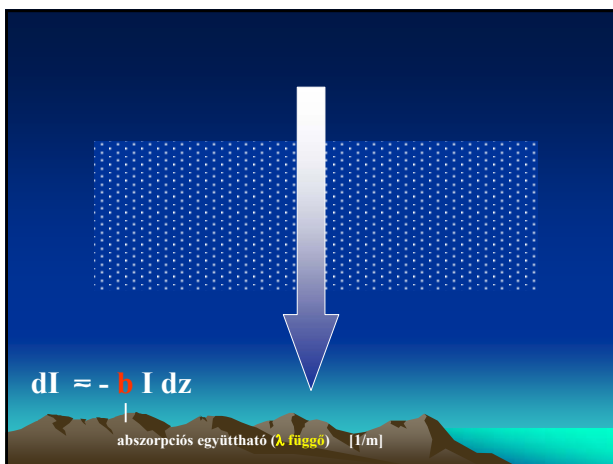


FOTOKÉMIAI REAKCIÓK, REAKCIÓKINETIKAI ALAPOK



$$\frac{I(z_2)}{I(z_1)} = e^{-\int_{z_1}^{z_2} b(z) dz}$$

homogén közegben: $b(z) = b$
 optikai vastagság
 légkörben: optikai mélység (λ függő)

$$I = I_0 e^{-\delta_a}$$
Beer-Lambert törvény

δ_a τ
 átbocsátási együttható,
 transzmittancia (λ függő)

ami nem megy át, az elnyelődik $\rightarrow 1 - \tau = \alpha$ (abszorbancia [λ függő])

egy molekulára eső elnyelés/abszorpció:

$$\sigma = \frac{b}{N} \quad \left[\frac{1}{\text{m}} \right] / \left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \Rightarrow [\text{m}^2]$$

abszorpció hatáskeresztmetszet (λ függő)

Molekuláris elnyelés

δ_a

Molekuláris szórás
(Rayleigh-szórás)

$\delta_m \sim \lambda^{-4}$

Részecske szórás
(Mie-szórás)

$\delta_p \sim \lambda^{-p}$
 $p \in [1...4]$

$$I_d = I_0 e^{-(\delta_a + \delta_m + \delta_p) / \cos \chi} \quad \chi < 65^\circ$$

$$I_{\text{akt}} = I_d + I_{\text{szórt}} \quad \text{aktinikus energia-fluxus/intenzitás}$$

(fotokémiaailag potenciálisan aktív sugárzás)

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Planck-tv.}$$

$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planck állandó

A légköri kémiai folyamatok szempontjából
lényeges hullámhossz-tartomány

$$200 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$$

lényeges elnyelése csak az ózonnak van

1. lépés: foton/energia elnyelés → gerjesztett állapot



Disszociál (fotolízis, fotodisszociáció) $A^* \rightarrow B + C$

Kémiai reakcióra válik képessé $A^* + D \rightarrow E (+ F)$

Energiaátadás (ütközéses deaktiváció) $A^* + M \rightarrow A + M$

Fluoreszkál $A^* \rightarrow A + h\nu$

Ionizálódik $A^* \rightarrow A^+ + e^-$

troposzféra
sztratoszféra



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



$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \phi_1 j[A]$$

a reakció kvantumhasznosítási tényezője

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} = \phi_2 j[A]$$

a reakció sebességi együtthatója

$$\phi_i \leq 1 \quad \sum \phi_i = 1 \quad \phi \text{ } \lambda\text{-függő!}$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \text{elnyelt fotonok száma}$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \int_{\lambda} \underbrace{I_{akt}(\lambda)}_{j - A^* \text{ keletkezésének sebességi együtthatója}} \underbrace{\sigma_A(\lambda)}_{\text{elnyelő „felület”}} [A] d\lambda \quad \left| \quad \frac{d[A^*]}{dt} = j[A] \right.$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \phi_i j [A]$$

$$\int_{\lambda} I_{akt}(\lambda) \sigma_A(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad \left\{ \begin{array}{l} B \text{ anyag} \\ \text{keletkezésének} \\ \text{sebességi} \\ \text{együtthatója} \end{array} \right.$$

$A + B \rightarrow C$

ahol $C = \textcircled{AB}$

ütközés valószínűsége arányos a koncentrációk szorzatával

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

Arrhenius formula

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

aktivációs energia

Arrhenius paraméter (ha nem függ T-től)

k megadása A-val és E-vel

reakciósebességet ismerjük \implies koncentráció-változás számolható

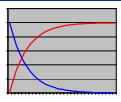
$A + B \rightarrow C + D$

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

EGYSZERŰ BOMLÁS

$A (+ h\nu) \rightarrow C + D$

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

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


EGYESÜLÉS, CSEREBOMLÁS

$A + B \rightarrow C (+ D)$

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

[B] is változik \rightarrow nem állandó egyíthetős diff. egyenlet [A]-ra!

⇓

numerikus módszerek

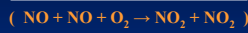
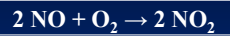
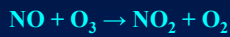
SPECIÁLIS ESET



$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k \underbrace{[B]}_{k' [A]} [A]$$

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

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k't} = [A]_0 e^{-k[B]t}$$

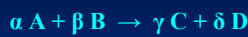


$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k [NO] [NO] [O_2]$$

$$-\frac{d[NO]}{dt} = 2 k [NO] [NO] [O_2] \longrightarrow -\frac{d[NO]}{2 dt} = k [NO]^2 [O_2]$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = 2 k [NO] [NO] [O_2] \longrightarrow \frac{d[NO_2]}{2 dt} = k [NO]^2 [O_2]$$

Általánosítás:



$$-\frac{d[A]}{\alpha dt} = -\frac{d[B]}{\beta dt} = \frac{d[C]}{\gamma dt} = \frac{d[D]}{\delta dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

α, β, γ, δ egész számok — sztoichiometriai együtthatók

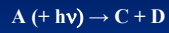
A-ban α-ad rendű, B-ben β-ad rendű reakció

A reakció α+β-ad rendű

Csak elemi reakciókra igaz!

Sebességi együtthatók mértékegységei:

1. rendű reakciók (bomlás):



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

↓
1/s - [A] mértékegységétől függetlenül

Sebességi együtthatók mértékegységei:

2. rendű reakciók (egyesülés):



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

ha [A], [B], [C], [D] (darab)/cm³, akkor k cm³/s

ha [A], [B], [C], [D] ppm, akkor k 1/(ppm·min)

Sebességi együtthatók mértékegységei:

3. rendű reakciók (egyesülés):



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

ha [A], [B], [C], [D], [E] (darab)/cm³, akkor k cm⁶/s

ha [A], [B], [C], [D], [E] ppm, akkor k 1/(ppm²·min)

Sebességi együtthatók mértékegységei:

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot \frac{p}{RT} \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm}^3}$$

1 min = 60 s

p és T ismeretében
k mértékegységei
egymásba
átszámíthatók

$$k = A(T) \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

E: J/mol
RT: K
E/RT: J/mol/K
dimenzió nélküli

A mértékegységéből derül ki, hogy miben kapom k-t

Termikus reakciók speciális esete:

NYOMÁSFÜGGŐ REAKCIÓK



SZABAD GYÖKÖK:

Párosítatlan spinű elektron a külső héjon →
→ nagy reakcióképesség

Jelölés: A·, (AB)·, (AB)^{2·}

Legegyszerűbbek: H·, O^{2·}, (NO)·, (NO₂)·, (OH)·

nagy reaktivitás → fontos szerep a levegőkémiában
kís mennyiség
rövid légköri tartózkodási idő
nagy idő- és térbeli változékonyság

GYÖKKÉPZŐDÉSI REAKCIÓLÁNC:

1. $O_3 + hv \rightarrow O_2 + (O^*)^2$
2. $(O^*)^2 + H_2O \rightarrow 2(OH)^{\cdot}$ hidroxil gyök
3. $CO + (OH)^{\cdot} \rightarrow H^{\cdot} + CO_2$
4. $CH_4 + (OH)^{\cdot} \rightarrow H_2O + (CH_3)^{\cdot}$ metil gyök
5. $(CH_3)^{\cdot} + O_2 \rightarrow (CH_3O_2)^{\cdot}$ metil-peroxi gyök

1. $O_3 + hv \rightarrow O_2 + (O^*)^2$
2. $(O^*)^2 + H_2O \rightarrow 2(OH)^{\cdot}$
3. $CO + (OH)^{\cdot} \rightarrow H^{\cdot} + CO_2$
4. $CH_4 + (OH)^{\cdot} \rightarrow H_2O + (CH_3)^{\cdot}$
5. $(CH_3)^{\cdot} + O_2 \rightarrow (CH_3O_2)^{\cdot}$

$$\frac{d[O^*]}{dt} = J_1[O_3] - k_2[O^*][H_2O]$$

2. reakció nagyon gyors,
amíg $J_1, k_2, [O_3], [H_2O]$ nem változik lényegesen:

$$\frac{d[O^*]}{dt} = 0$$

$$J_1[O_3] = k_2[O^*][H_2O]$$

$$[O^*] = \frac{J_1[O_3]}{k_2[H_2O]}$$

1. $O_3 + hv \rightarrow O_2 + (O^*)^2$
2. $(O^*)^2 + H_2O \rightarrow 2(OH)^{\cdot}$
3. $CO + (OH)^{\cdot} \rightarrow H^{\cdot} + CO_2$
4. $CH_4 + (OH)^{\cdot} \rightarrow H_2O + (CH_3)^{\cdot}$
5. $(CH_3)^{\cdot} + O_2 \rightarrow (CH_3O_2)^{\cdot}$

Általánosítás:

$$\frac{d[OH]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = \underbrace{2 k_2 [O^*][H_2O]}_{P_1 = P_{OH}} - \underbrace{(k_3 [CO] + k_4 [CH_4])[OH]}_{L_1 + L_2 = L_{OH}} = 0$$

$$[OH] = \frac{P_{OH}}{L_{OH}}$$

$$[A] = \frac{\sum P_i}{\sum L_i}$$

kvázistacionárius közelítés
quasi/pseudo steady-state approximation (QSSA/PSSA)

Mindig ellenőrizni kell a jogosságát!

TARTÓZKODÁSI IDŐ:

$$M = F \cdot \tau \quad / \div V$$

$$c = -\frac{dc}{dt} \cdot \tau \quad \longrightarrow \quad \tau = -\frac{c}{\frac{dc}{dt}}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[B][A] + k_2[C][A] + \dots = \sum_i L_i [A]$$

$$\tau = \frac{[A]}{\sum_i L_i [A]} = \frac{1}{\sum_i L_i} \quad \left(= \frac{1}{L} \right)$$
