

# FOTOKÉMIAI REAKCIÓK, REAKCIÓKINETIKAI ALAPOK



Légköri nyomanyagok forrásai: bioszféra  
hidroszféra  
litoszféra  
világűr  
emberi tevékenység

**AMI BELÉP, ANNAK TÁVOZNI IS KELL!**

Légköri nyomanyagok nyelői: száraz ülepedés  
nedves ülepedés/rejtett ülepedés



Nyomanyagok látszólag forrás és/vagy nyelő nélkül

**DE:**

nincs egyirányú tendencia  
esetleg van napi/évi menet



**FORRÁS/NYELŐ A LÉGKÖRBEŒEN MAGÁBAN**

kémiai folyamatok (keletkezés/elreagálás)

Kémiai reakciók sebessége: reagensek mennyisége  
energia mennyisége

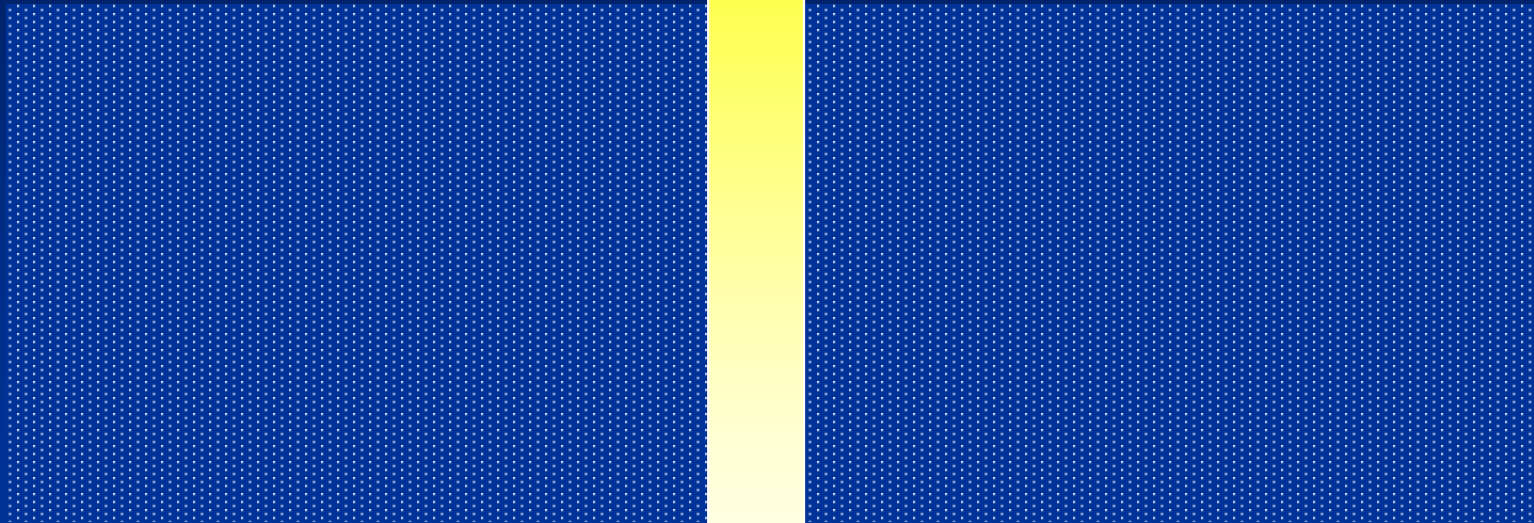
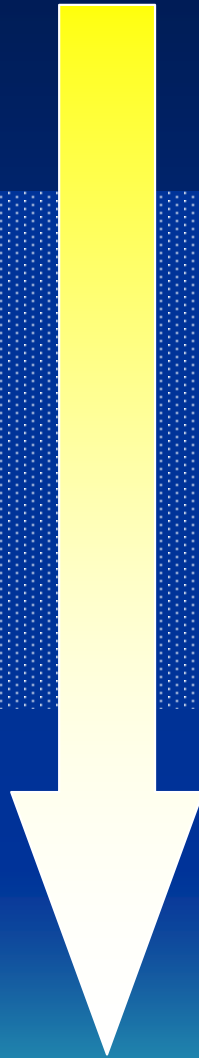
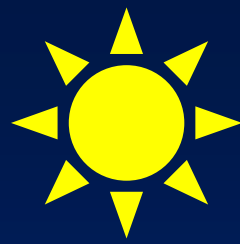
Aktuális koncentráció: környezeti feltételek  
+  
reakcióidő

# A légkör legmeghatározóbb kémiai reakciói a fotokémiai (fény hatására végbemenő) reakciók

Energia: az elnyelt fotonok energiája  
(elektromágneses sugárzás, forrása a Nap)

A fény térben és időben változik →  
→ a fotokémiai reakciók sebessége változik →  
→ koncentrációk változnak →  
→ befolyásolja a közvetlenül nem érintett nyomanyagok mennyiségét is





$$dI \approx -b I dz$$

|  
abszorpciós együttható ( $\lambda$  függő) [1/m]

$$dI = -b I dz$$

$$- \ln [I(z)] = b z + k$$

$$z = 0 \quad \rightarrow \quad - \ln [I(0)] = k$$

$$- \ln [I(z_2)] + \ln [I(z_1)] = b (z_2 - z_1)$$

$$- \ln [I(z_2)/I(z_1)] = b (z_2 - z_1)$$

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

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

homogén közegben:  $b(z) = b$

optikai vastagság  
légkörben: optikai mélység ( $\lambda$  függő)

$\delta_a$

$$I = I_0 e^{-\delta_a}$$

Bouguer-Beer-Lambert törvény

$\tau$

átbocsátási együttható,  
transzmittancia ( $\lambda$  függő)

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



egy molekulára eső elnyelés/abszorpció:

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

abszorpciós hatáskeresztmetszet ( $\lambda$  függő)

**Molekuláris elnyelés**

$$\delta_a$$

**Molekuláris szórás  
(Rayleigh-szórás)**

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

**Részecske szórás  
(Mie-szórás)**

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

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

$$I_{akt} = I_d + I_{szórt}$$

aktinikus energia-fluxus/intenzitás

**(fotokémiaailag potenciálisan aktív sugárzás)**



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

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

**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 $\rightarrow$ gerjesztett állapot



Disszociál (fotolízis,  
fotodisszociáció)



Kémiai reakcióra  
válíké képessé



Energiaátadás  
(ütközéses deaktiváció)



Fluoreszkál



Ionizálódik



**troposzféra**  
**sztratoszféra**



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

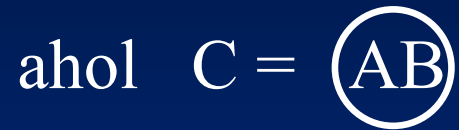
$A^*$  azonnal továbbalakul



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

**J** a reakció sebességi együtthatója

$$J = \int_{\lambda} I_{\text{akt}}(\lambda) \sigma_A(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda$$



ütközés valószínűsége arányos a koncentrációk szorzatával

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

aktivációs energia

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

Arrhenius formula

Arrhenius paraméter (ha nem függ T-től)

**k** megadása **A**-val és **E**-vel

reakciósebességet ismerjük  $\Longrightarrow$  koncentráció-változás számolható



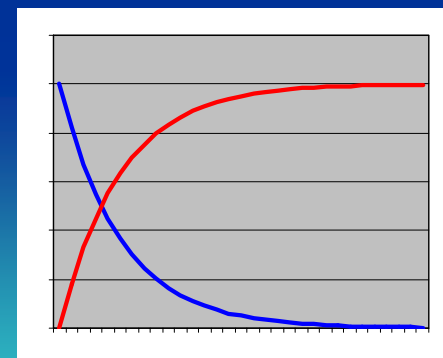
$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{d[\text{D}]}{dt} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = k [\text{A}][\text{B}]$$

## EGYSZERŰ BOMLÁS

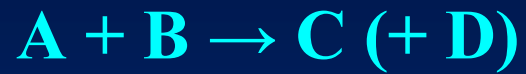


$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{d[\text{D}]}{dt} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}] \quad [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 \cdot e^{-kt}$$

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



# EGYESÜLÉS, CSEREBOMLÁS



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

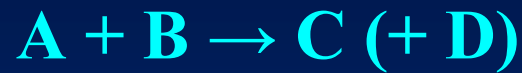
**[B] is változik → nem állandó együtthatós diff. egyenlet [A]-ra!**



**numerikus módszerek**



# SPECIÁLIS ESET



$$[B] \gg \gg [A]$$



$$[O_3] \sim 500-1000 \times [NO]$$

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

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

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

!



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

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2 k [A] [A] [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 2 k [A] [A] [B]$$



$$-\frac{d[A]}{2 dt} = k [A]^2 [B]$$



$$\frac{d[C]}{2 dt} = k [A]^2 [B]$$

## Általánosítás:



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

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  egész számok — szstöchiometriai együtthatók

A-ban  $\alpha$ -ad rendű, B-ben  $\beta$ -ad rendű reakció

A reakció  $\alpha+\beta$ -ad rendű

**Csak elemi reakciókra igaz!**

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Arrhenius formula}$$

ha  $T \uparrow$ , akkor  $k \uparrow$

Termikus reakciók speciális esete:

## NYOMÁSFÜGGŐ REAKCIÓK



# SZABAD GYÖKÖK:

Párosítatlan spínű elektron a külső héjon →  
→ nagy reakcióképesség

Jelölés:  $A\cdot$ ,  $(AB)\cdot$ ,  $(AB)_2\cdot$

Legegyszerűbbek:  $H\cdot$ ,  $O_2\cdot$ ,  $(NO)\cdot$ ,  $(NO_2)\cdot$ ,  $(OH)\cdot$

nagy reaktivitás → fontos szerep a levegőkémiában

kis mennyiség

rövid légköri tartózkodási idő

nagy idő- és térbeli változékonyság

# GYÖKKÉPZŐDÉSI REAKCIÓLÁNC:



**hidroxil gyök**



**metil gyök**



**metil-peroxi gyök**



1.  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + (\text{O}^*)^2\cdot$
2.  $(\text{O}^*)^2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 (\text{OH})\cdot$
3.  $\text{CO} + (\text{OH})\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}_2$
4.  $\text{CH}_4 + (\text{OH})\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)\cdot$
5.  $(\text{CH}_3)\cdot + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O}_2)\cdot$

$$\frac{d[\text{O}^*]}{dt} = J_1[\text{O}_3] - k_2[\text{O}^*][\text{H}_2\text{O}]$$

2. reakció nagyon gyors,

amíg  $J_1$ ,  $k_2$ ,  $[\text{O}_3]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$  nem változik lényegesen:

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

$$J_1[\text{O}_3] = k_2[\text{O}^*][\text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{O}^*] = \frac{J_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{H}_2\text{O}]}$$

1.  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + (\text{O}^*)^{2\cdot}$
2.  $(\text{O}^*)^{2\cdot} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 (\text{OH})\cdot$
3.  $\text{CO} + (\text{OH})\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}_2$
4.  $\text{CH}_4 + (\text{OH})\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)\cdot$
5.  $(\text{CH}_3)\cdot + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O}_2)\cdot$

Általánosítás:

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

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \underbrace{2 k_2 [\text{O}^*][\text{H}_2\text{O}]}_{P_1 = P_{\text{OH}}} - \underbrace{k_3 [\text{CO}][\text{OH}] + k_4 [\text{CH}_4][\text{OH}]}_{L_1 + L_2 = L_{\text{OH}}} = 0$$

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

$$[\text{A}] = \frac{\sum_i P_i}{\sum_i L_i}$$

**kvázistacionárius közelítés**

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

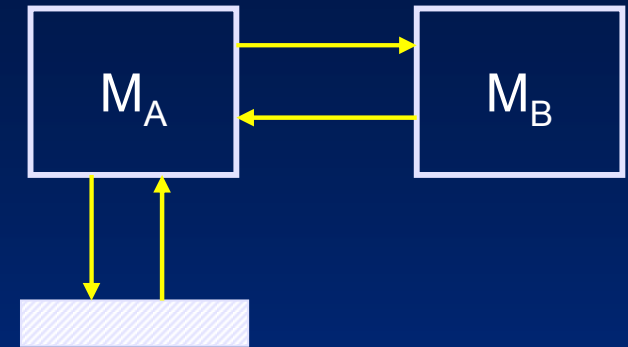
**Mindig ellenőrizni kell a jogosságát!**



# TARTÓZKODÁSI IDŐ:

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

$$\begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \parallel \\ c = -\frac{dc}{dt} \cdot \tau & \xrightarrow{\text{yellow arrow}} & \tau = -\frac{c}{\frac{dc}{dt}} \end{array}$$



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

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