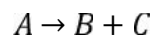


Χημική Αντίδραση Πρώτης Τάξεως



$$c_A = c_0 e^{-k}$$

Συντελεστής αντίδρασης πρώτης τάξεως k_1 (s⁻¹)

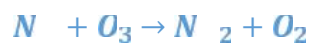
Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$: Ο χρόνος που χρειάζεται να έχουμε $c_A = c_0/2$. Τότε

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Χρόνος ζωής τ : Ο χρόνος που χρειάζεται να έχουμε $\frac{c_A}{c_0} = e^{-1} = 0,368$

Επομένως $\tau = \frac{1}{k} \Rightarrow t_{1/2} = \tau \times 0,693$

Παράδειγμα



$$k(298 \text{ K}) = 1,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_N = \frac{1}{k [O_3]}$$

Στο επίπεδο θάλασσας στον αέρα έχουμε $2,55 \times 10^{19}$ molecules cm^{-3} (μόρια αέρα).

Μέση συγκέντρωση O_3 στο επίπεδο της θάλασσας: 50 ppb

Άρα για το όζον $(50 \times 10^{-9}) \times (2,5 \times 10^{19}) = 1,25 \times 10^{12}$ molecules cm^{-3}

$$\tau_N = \frac{1}{k[\text{O}_3]} = \frac{1}{(1,9 \times 10^{-12})(1,25 \times 10^{12})} = 4 \text{ s}$$

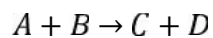
Επίσης

$$\tau_{\text{O}_3} = \frac{1}{k[N]}$$

Εαν η συγκέντρωση του NO είναι 10 ppb τότε μπορούμε να υπολογίσουμε ότι

$$\tau_{\text{O}_3} = 3,5 \text{ m}$$

Χημική Αντίδραση Δεύτερης Τάξεως



Συντελεστής αντίδρασης δεύτερης τάξεως k_2 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Χημική Αντίδραση Τρίτης Τάξεως

Συντελεστής αντίδρασης τρίτης τάξεως k_3 ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

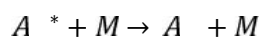
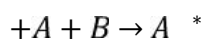


Αντιδράσεις Τρίτης Τάξεως είναι πολύ δύσκολο να συμβούν στην ατμόσφαιρα ώστε να υπάρχει ταυτόχρονη σύγκρουση τριών μορίων A, B και M.

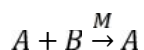
Αυτό που συμβαίνει είναι ότι μόρια A και B συγκρούονται και παράγουν ένα ενδιάμεσο μόριο AB* (το * αναφέρεται σε μια ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση λόγω ταλάντωσης (vibration)).

Για το μετασχηματισμό του AB* σε AB η περίσσεια ενέργεια μεταφέρεται μέσω σύγκρουσης με άλλο μόριο M. Στην ατμόσφαιρα το ρόλο του M τον έχουν οι ενώσεις N₂ και O₂.

Επομένως αντιδράσεις τρίτης τάξεως μπορούν να αναλυθούν ως:



Αλλιώς εκφράζεται με την παρακάτω αντίδραση:



Ασκήσεις

1. Ποιός είναι ο χρόνος ζωής των CHF_2Cl (HCFC-22) και CH_2ClCF_3 (HCFC-133a) με αντίδραση με το OH στην τροπόσφαιρα ; Υποθέστε ότι η μέση συγκέντρωση του OH είναι $[\text{OH}] = 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ και η μέση θερμοκρασία στην τροπόσφαιρα είναι $T = 250 \text{ K}$. Οι σταθερές αντίδρασης είναι:

$$k_{\text{OH} + \text{CHF}_2\text{Cl}} = 1,0 \times 10^{-11} e^{\frac{1}{T}} \quad \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{OH} + \text{CH}_2\text{ClCF}_3} = 5,6 \times 10^{-11} e^{\frac{1}{T}} \quad \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

2. Υπολογίστε το χρόνο ζωής ατόμων O με την παρακάτω αντίδραση:



Η αντίδραση λαμβάνει στην επιφάνεια του εδάφους και θερμοκρασία 298 K. Η σταθερά αντίδρασης τρίτης τάξεως για αυτή την αντίδραση είναι $4,8 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Πως αλλάζει ο χρόνος ζωής των ατόμων O σε υψόμετρο 25 km ;

3. Η πιο σημαντική οξειδωτική ένωση στην ατμόσφαιρα είναι η ρίζα του υδροξυλίου (OH). Μια αποδεκτή μέθοδος για τον υπολογισμό της σταθεράς αντίδρασης μιας χημικής ένωσης με το υδροξύλιο είναι να γίνει μέτρηση της μείωσης της συγκέντρωσης της σε ένα αντιδραστήρα παρουσία OH σε σχέση με τη μείωση της συγκέντρωσης μιας άλλης χημικής ένωσης για την οποία η σταθερά της αντίδρασης είναι γνωστή. Έχουμε δύο ενώσεις A και B, A η ένωση για την οποία πρέπει να προσδιοριστεί η σταθερά της αντίδρασης και B είναι η ένωση για την οποία γνωρίζουμε τη σταθερά της αντίδρασης. Δείξτε ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων A και B σε ένα τέτοιο αντιδραστήρα μπορούν να περιγραφούν από την παρακάτω μαθηματική σχέση:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{k_A}{k_B} \ln \frac{[B]_0}{[B]_t}$$

όπου $[A]_0$ και $[B]_0$ είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις, $[A]_t$ και $[B]_t$ είναι οι συγκεντρώσεις το χρόνο t και k_A και k_B είναι οι σταθερές αντίδρασης με το υδροξύλιο. Επομένως κάνοντας τη γραφική παράσταση του $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$ σε σχέση με το $\ln \frac{[B]_0}{[B]_t}$ δίνει ευθεία γραμμή με κλίση k_A/k_B . Γνωρίζοντας το k_B κάποιος μπορεί να υπολογίσει το k_A από την κλίση της ευθείας.