

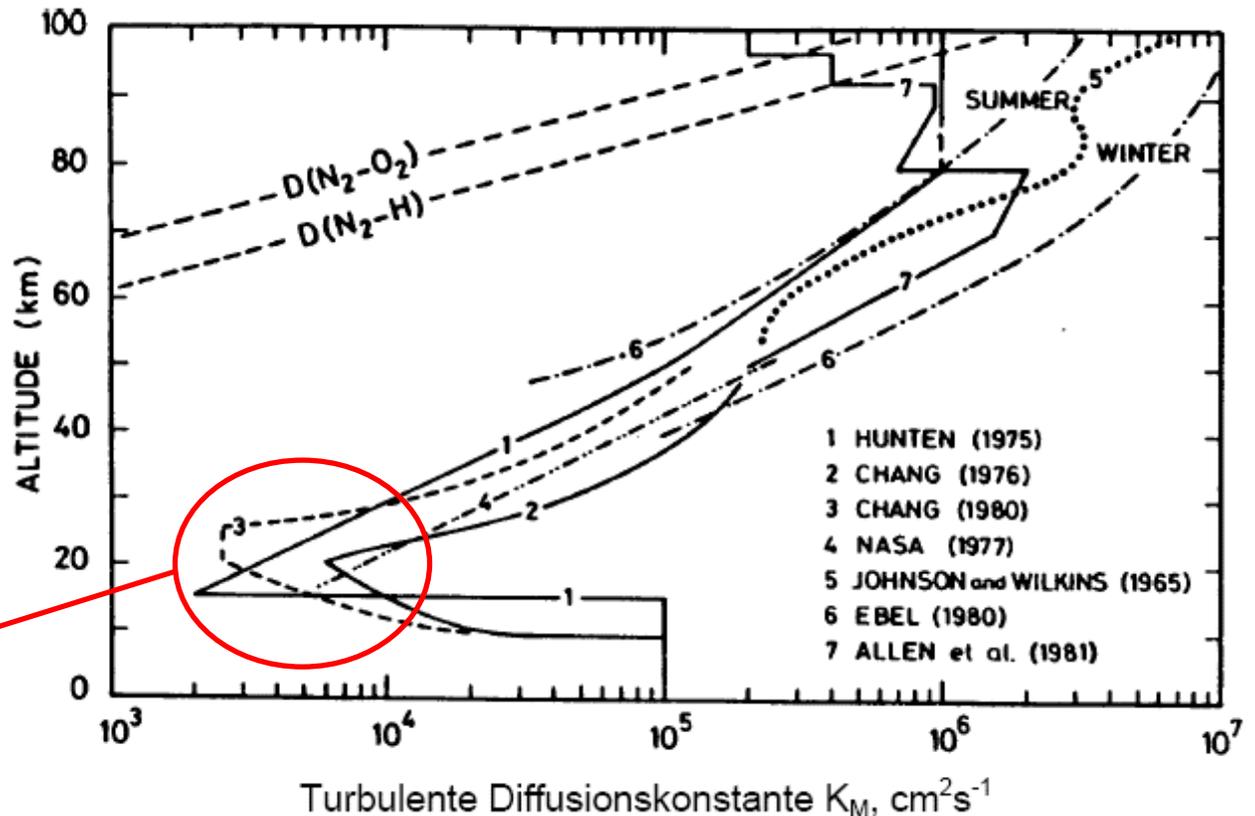
Molekulare Diffusion D_M : 1. Ficksches Gesetz

$$j = -D_M \frac{dC}{dx}$$

„turbulente“ Diffusion: K_M

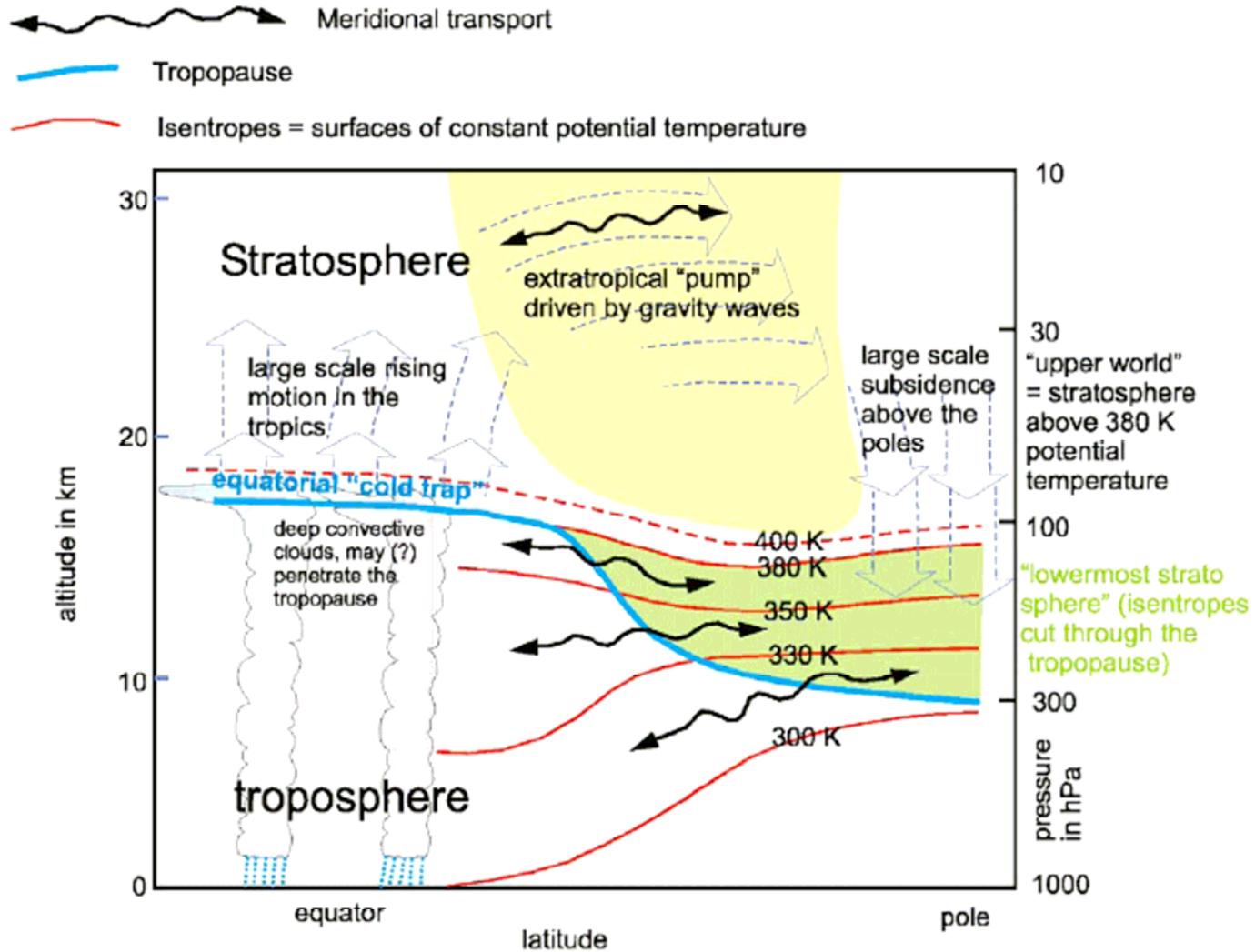
In der Atmosphäre überwiegt bis ca. 100 km Höhe die turbulente Diffusion gegenüber der molekularen Diffusion.

Lokales Minimum in Höhe der Tropopause/untere Stratosphäre.





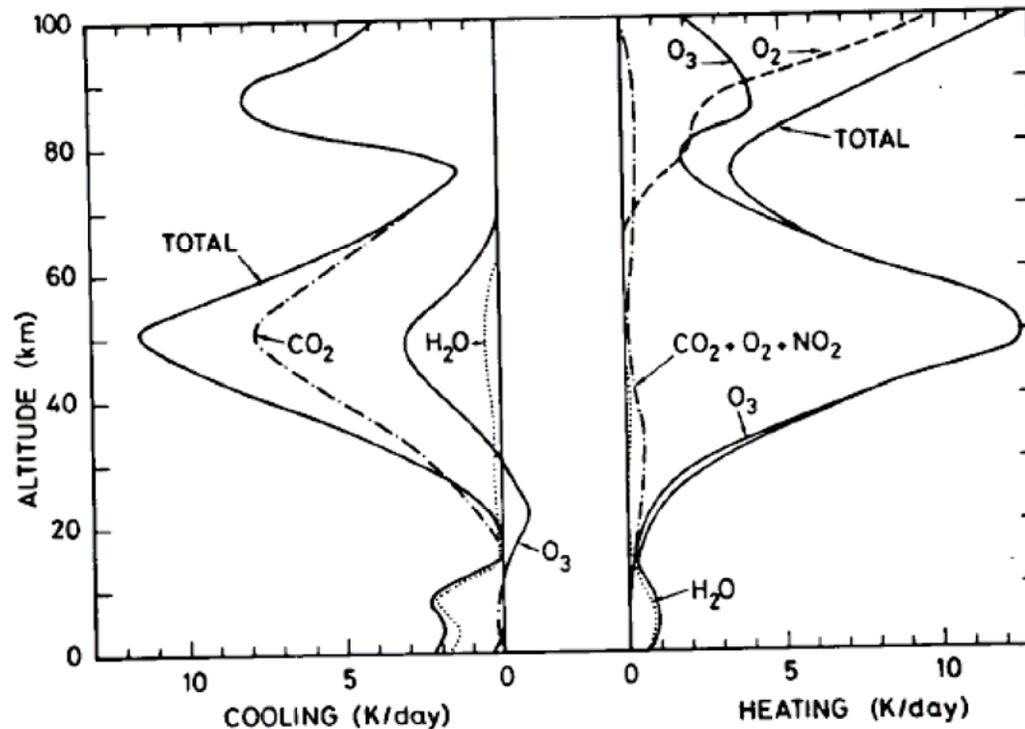
Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre





Strahlungsgleichgewicht

Im Gegensatz zur Troposphäre, in der der Wärmeaustausch hauptsächlich durch Konvektion stattfindet, wird die Temperatur der Stratosphäre durch das Strahlungsgleichgewicht bestimmt: IR-aktive Gase (CO_2 , O_3 und H_2O) kühlen durch Emission die Stratosphäre, Absorption von UV-Strahlung durch O_3 erwärmt die Stratosphäre.





Stratosphärisches Ozon

- 1839 C. F. Schönbein benennt das Gas nach griech. ozein (riechen) **Ozon**.
- 1858 Ozon wird durch Houzeau in der Luft nachgewiesen.
- 1864 Aufklärung der richtigen chemischen Zusammensetzung ("Dioxid des Sauerstoffatoms", also O_3) durch Soret.
- 1879 Der franz. Physiker A. Cornu zieht aus Änderungen der UV-Abbruchkante des solaren UV den Schluss, dass ein atmosphärischer Spurenstoff für die UV-Absorption verantwortlich sein muss.
- 1880 W. N. Hartley entdeckt die Absorption von UV-Licht (unterhalb 300 nm) durch Ozon (**Hartley-Banden**).
- 1882 Ozonverflüssigung durch Chappuis, Entdeckung der Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich (**Chappuis-Bande**).
- 1890 Sir W. Huggins entdeckt eine neue Liniengruppe im Spektrum des Sirius, die später durch Fowler und Strutt als Absorption des irdischen Ozons gedeutet wurde (**Huggins-Banden**).
- 1902 Entdeckung der **Stratosphäre** durch L. Teisserenc de Bort und R. Aßmann durch hochfliegende Gummi-Ballonsonden.



Stratosphärisches Ozon

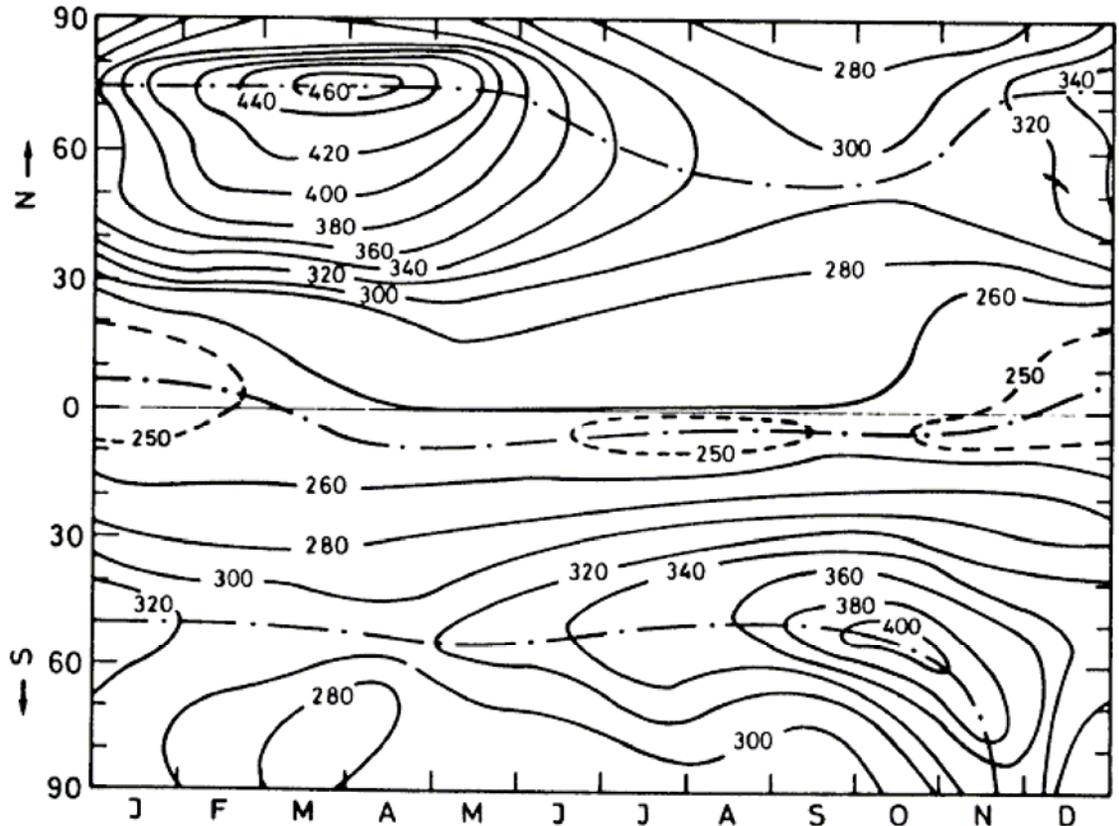
- 1918 Strutt zieht den Schluss, dass das Ozon in einer Schicht deutlich oberhalb 10 km angesiedelt sein müsse (**Ozonschicht**).
- 1925 Erster Einsatz eines speziellen Ozonspektrometers durch Gordon Miller Bourne **Dobson**.
- 1929 Erste Ozonkonferenz in Paris: S. Chapman stellt erste theoretische Überlegungen zur Photochemie des Ozons in der Stratosphäre an (**Chapman-Zyklus**).
- 1950 Entdeckung der Emissionsbanden des Hydroxylradikals (OH) im Nachtleuchten. Daraufhin Betrachtung der **HOx-Chemie** im Zusammenhang mit der Ozonchemie durch Bates und Nicolet (**HOx-Zyklus**).
- 1970 Beginn von Satellitenmessungen von Ozon.
- 1971 Entdeckung der **katalytischen Ozonvernichtung durch Stickoxide (NOx-Zyklus)** durch P. Crutzen.
- 1975 S. Rowland und M. Molina finden weitere Hinweise für den **Zusammenhang zwischen Halogenverbindungen und Ozonabbau (ClOx-Zyklus)**.
- 1985 Entdeckung des Ozonloches über der Antarktis** durch Farman *et al.* vom British Antarctic Survey.
- 1995 **Nobelpreis** für die Erklärung der Vorgänge die zum Ozonloch führen für P. Crutzen, M. Molina und S. Rowland.



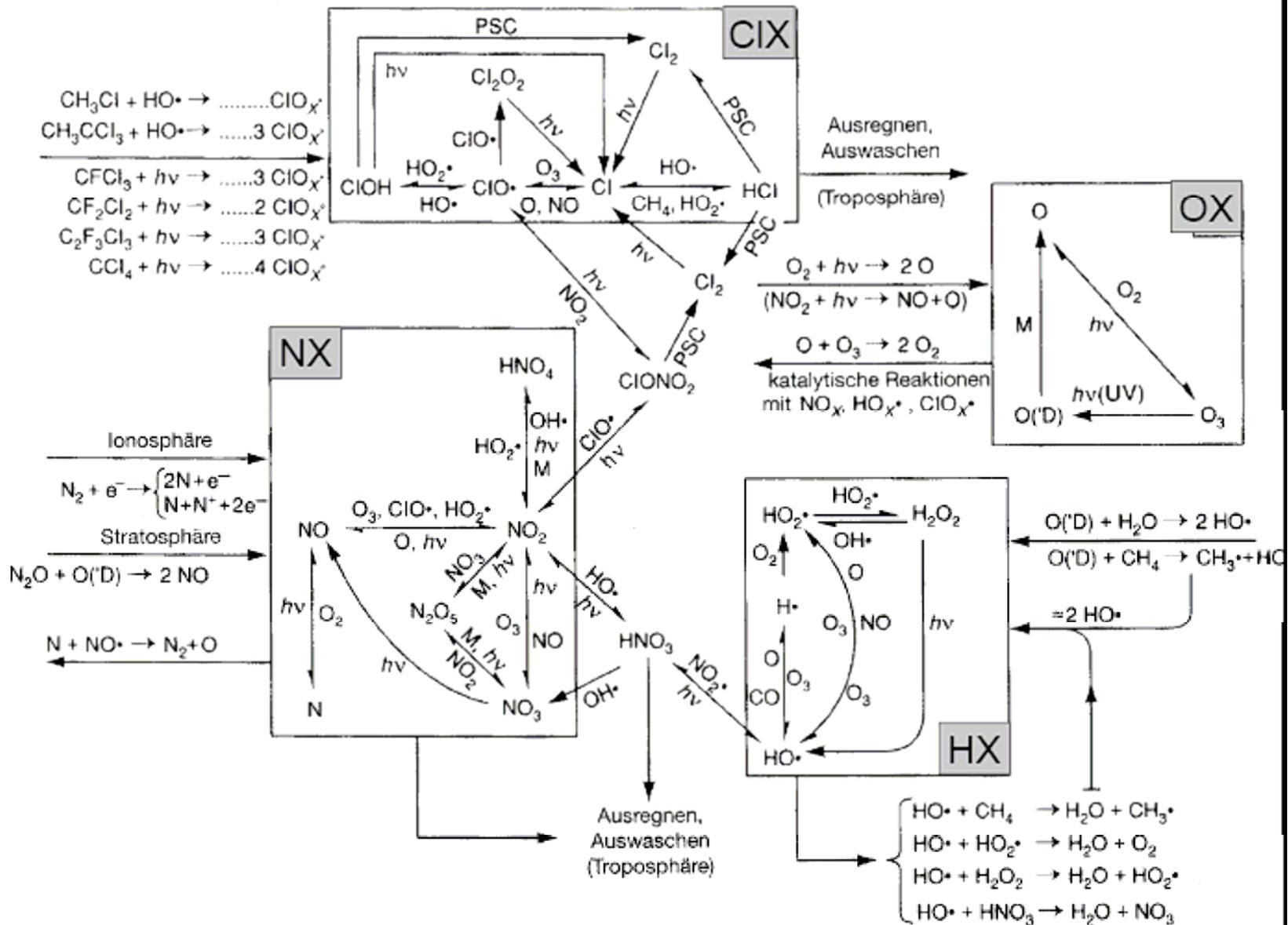
Skalenhöhe

$$S_i = \frac{1}{p_0} \int p_i(z) dz$$

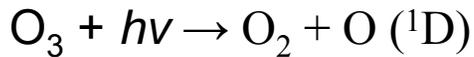
| | |
|--------------|----------|
| Stickstoff | 6250 m |
| Sauerstoff | 1670 m |
| Argon | 74 m |
| Kohlendioxid | 2,5 m |
| Wasser | 0,025 m |
| Ozon | 0,0035 m |
| | = 350 DU |



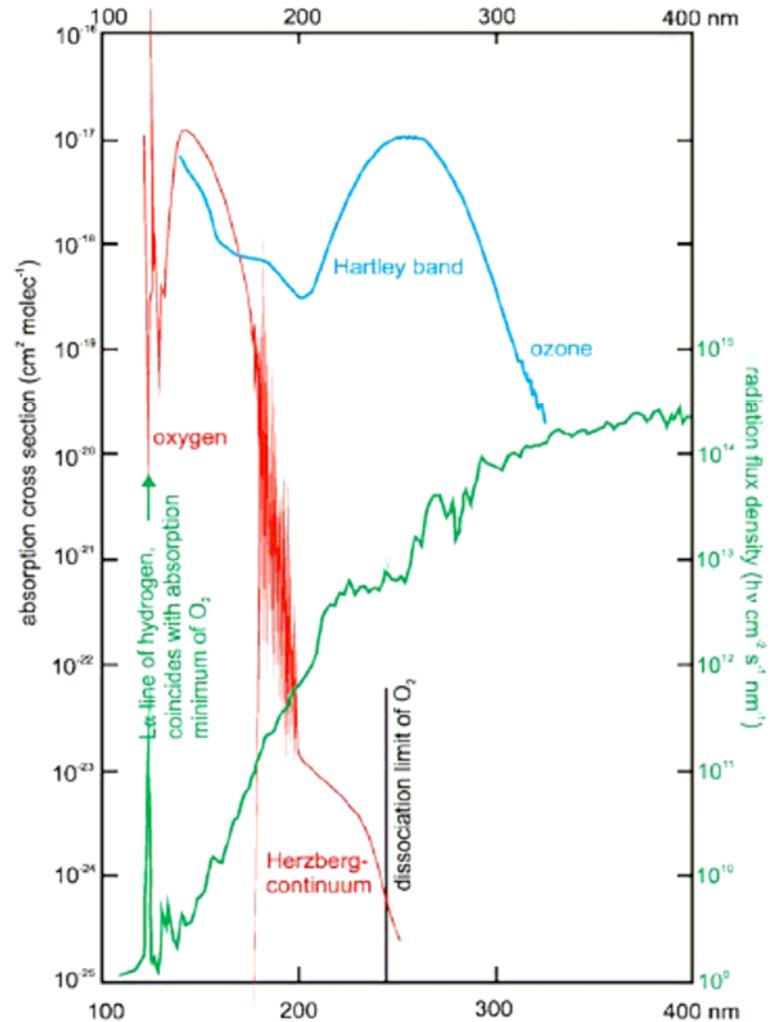
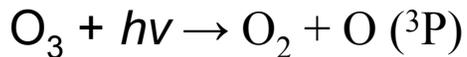
1 mm Skalenhöhe entsprechen 100 Dobson-Units.

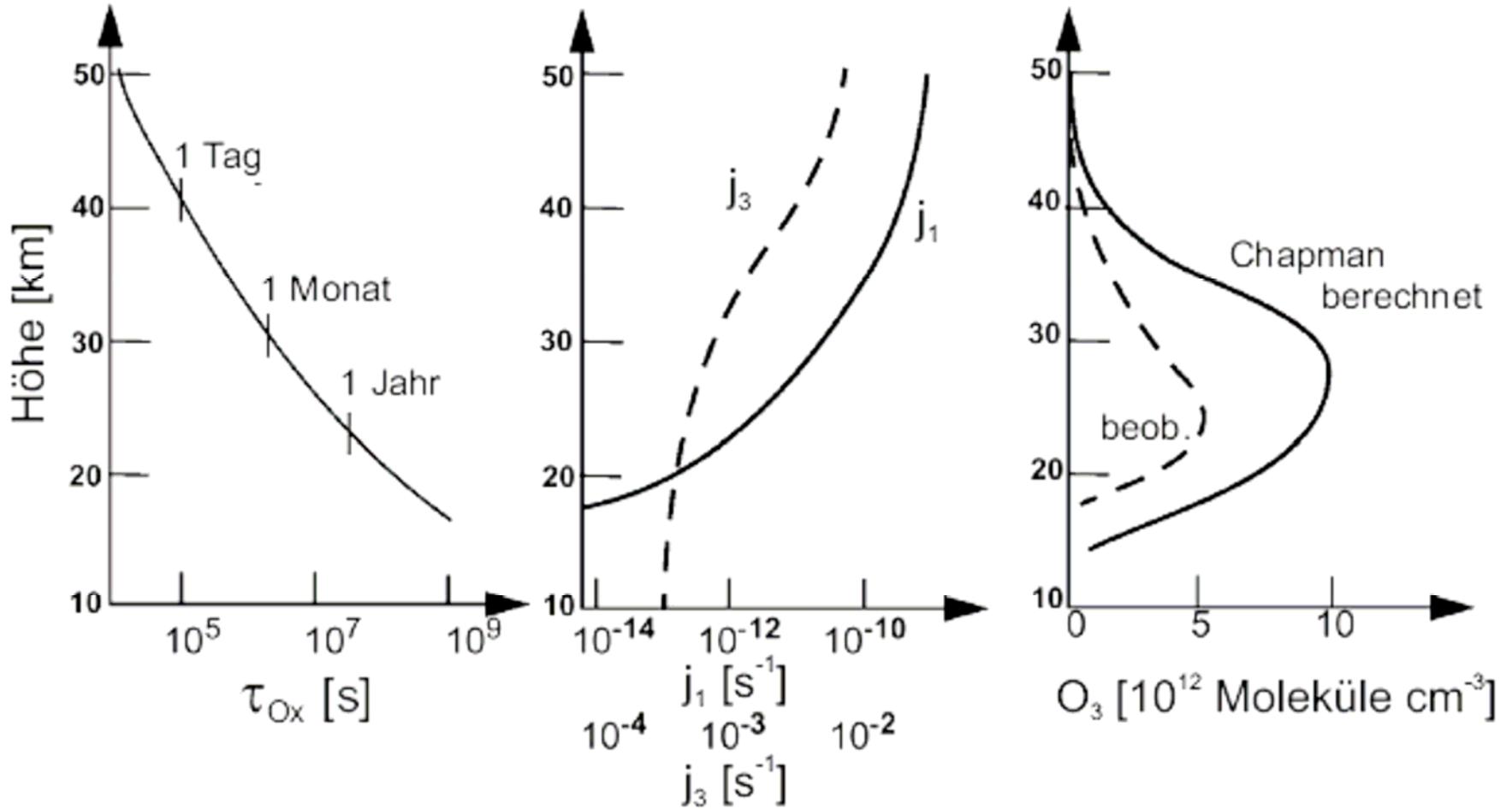


Hartley-Banden ($\lambda = 200 - 310 \text{ nm}$):



Huggins-Banden ($\lambda = 310 - 400 \text{ nm}$):





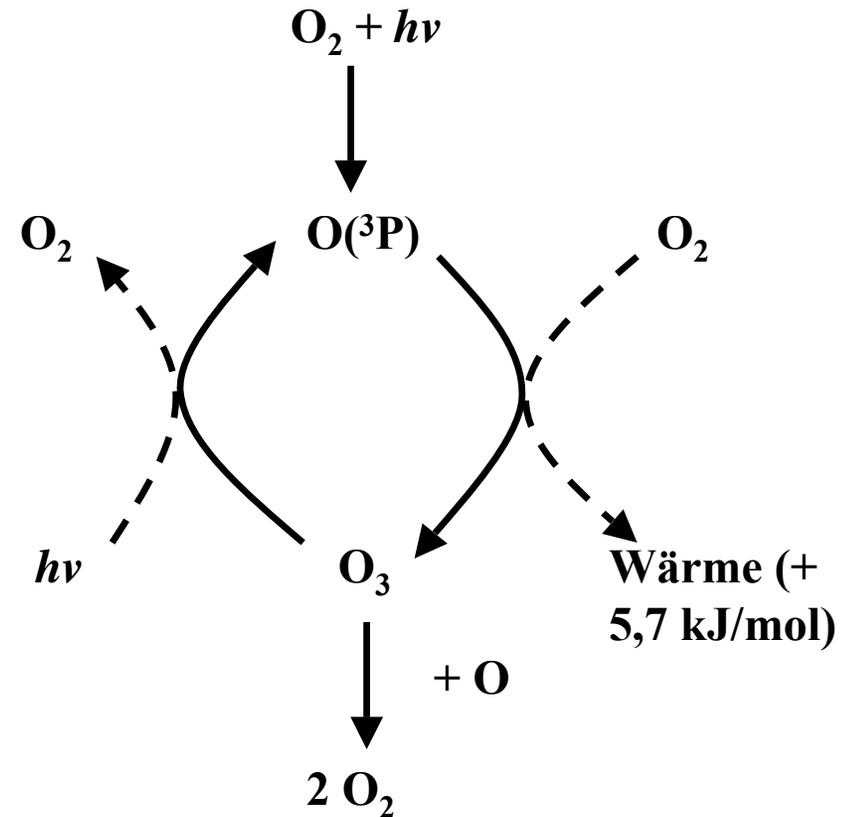
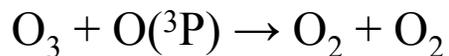
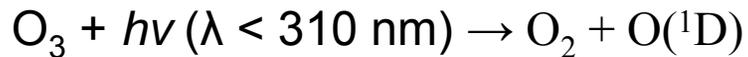


Chapman-Zyklus

Ozonproduktion:



Ozonabbau:

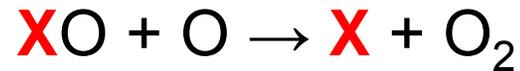
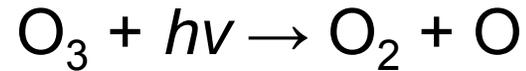
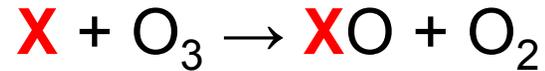


Chemische Familie:

$$[\text{O}_x] = [\text{O}({}^3\text{P})] + [\text{O}({}^1\text{D})] + [\text{O}_3]$$



Katalytische Abbaureaktionen



Abbau erfolgt
nur bei
Tageslicht !!

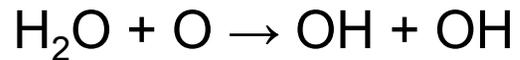
X = OH, NO, Cl, Br,



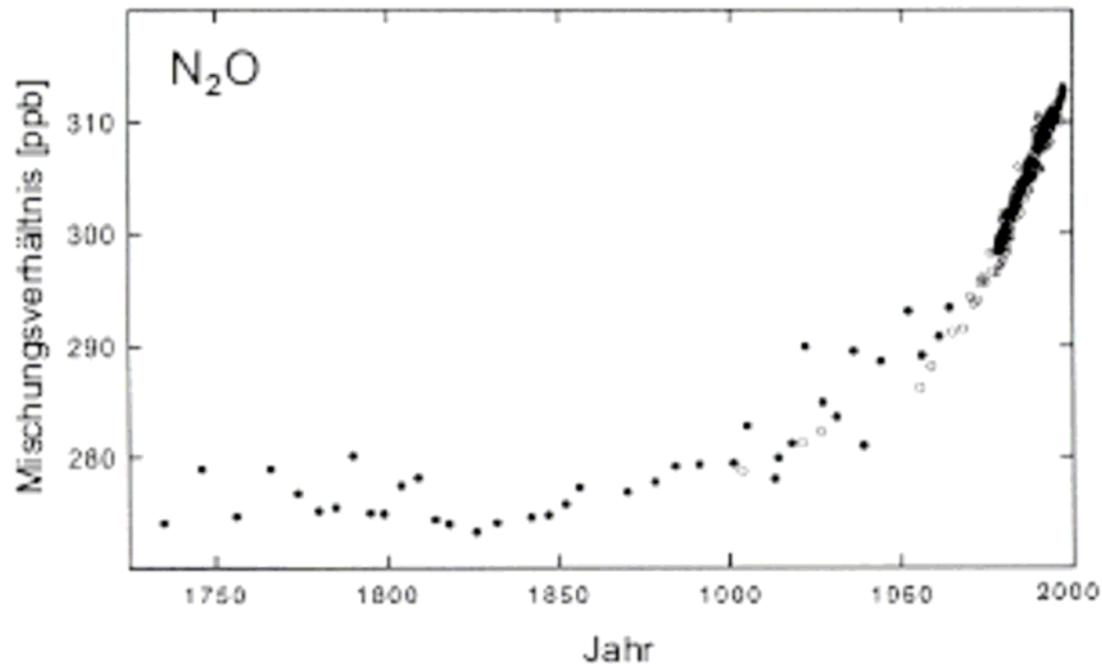
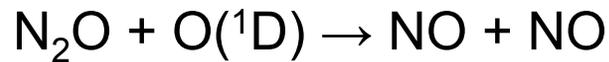


HOx-Zyklus (Hampson 1964)

- OH-Radikal: „Waschmittel der Atmosphäre“
- OH-Produktion in der Stratosphäre durch Oxidation von Methan (bzw. anderen Kohlenwasserstoffen)



- NO-Produktion aus dem troposphärischen Quellgas N₂O (Lachgas)





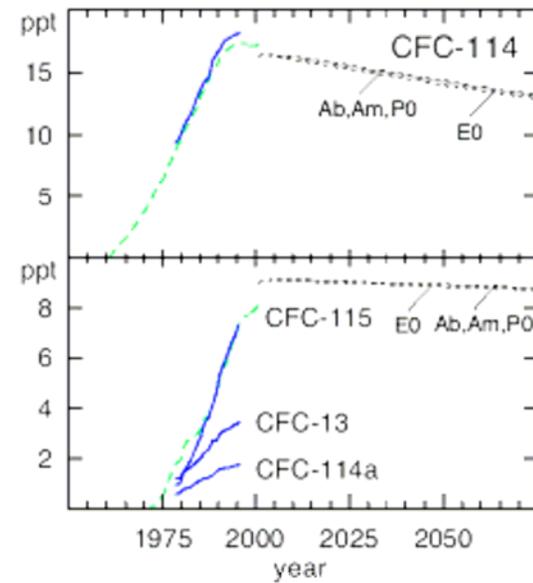
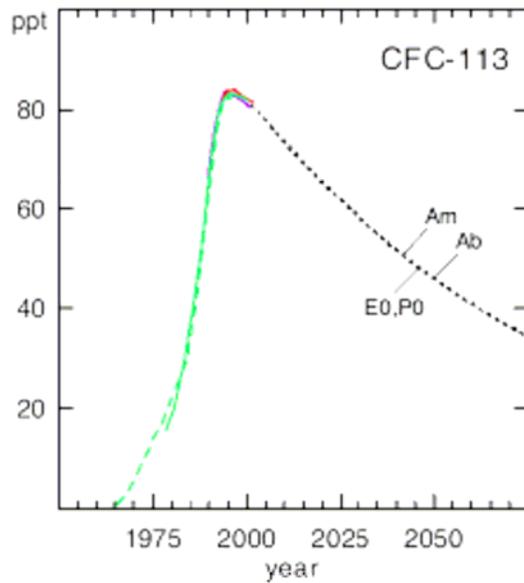
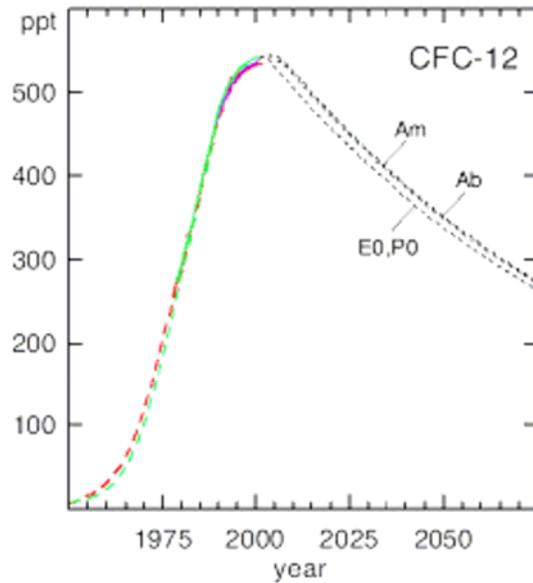
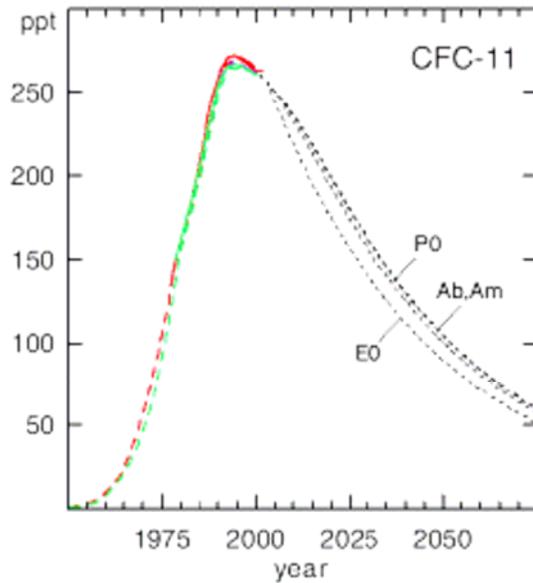
ClOx-Zyklus (Molina/Rowland 1974)

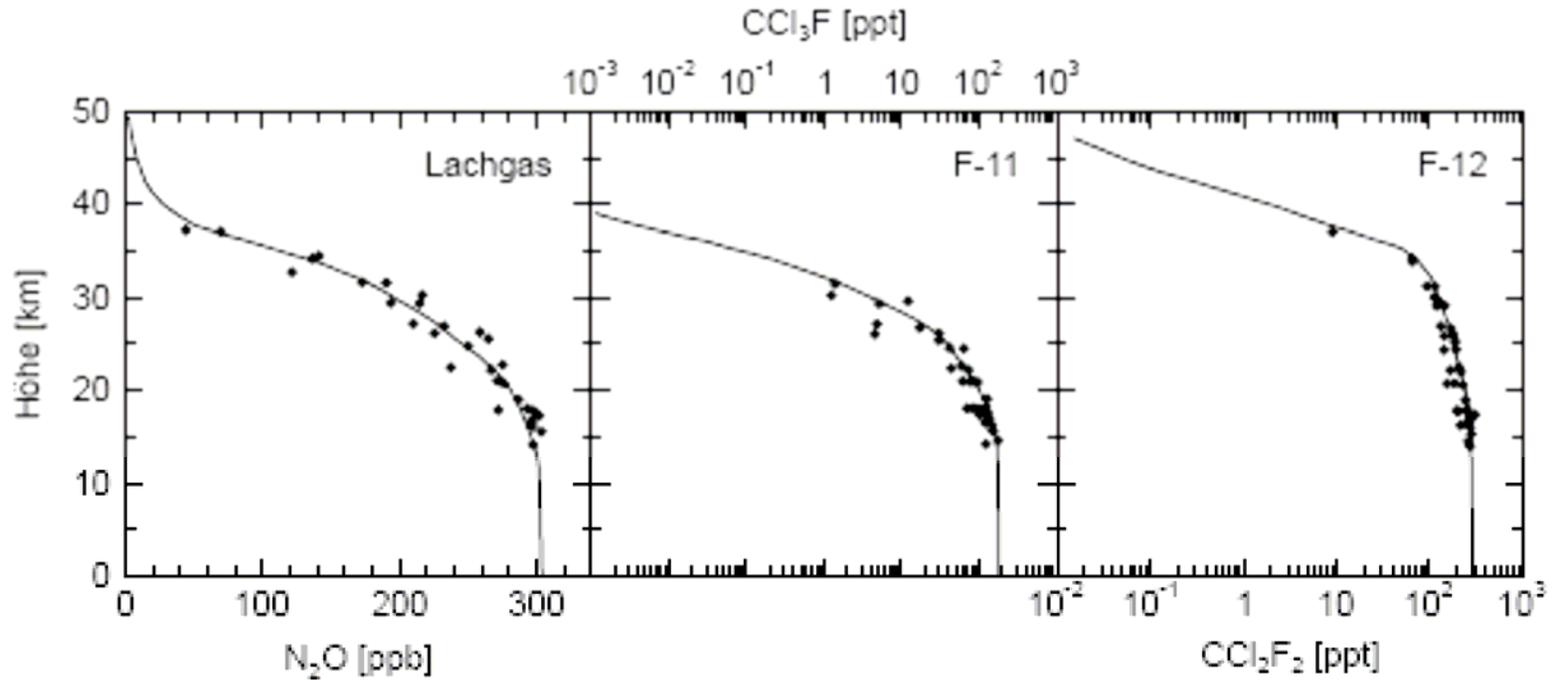
- Natürliches Quellgas CH_3Cl (Plankton, Algen, Vulknausbrüche)
- Anthropogene FCKWs (**F**luor-**C**hlor-**K**ohlen**W**asserstoffe): CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CCl_4
 - in der Troposphäre chemisch inert
 - in der Stratosphäre (photo-)chemische Spaltung:
 - $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl}\cdot + \dots$
 - $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu (\lambda < 230 \text{ nm}) \rightarrow \text{Cl}\cdot + \dots$
 - $\text{CFCl}_3 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO} + \dots$
- Der anthropogene Eintrag von FCKWs in die Atmosphäre übersteigt den natürlichen um einen Faktor 5.

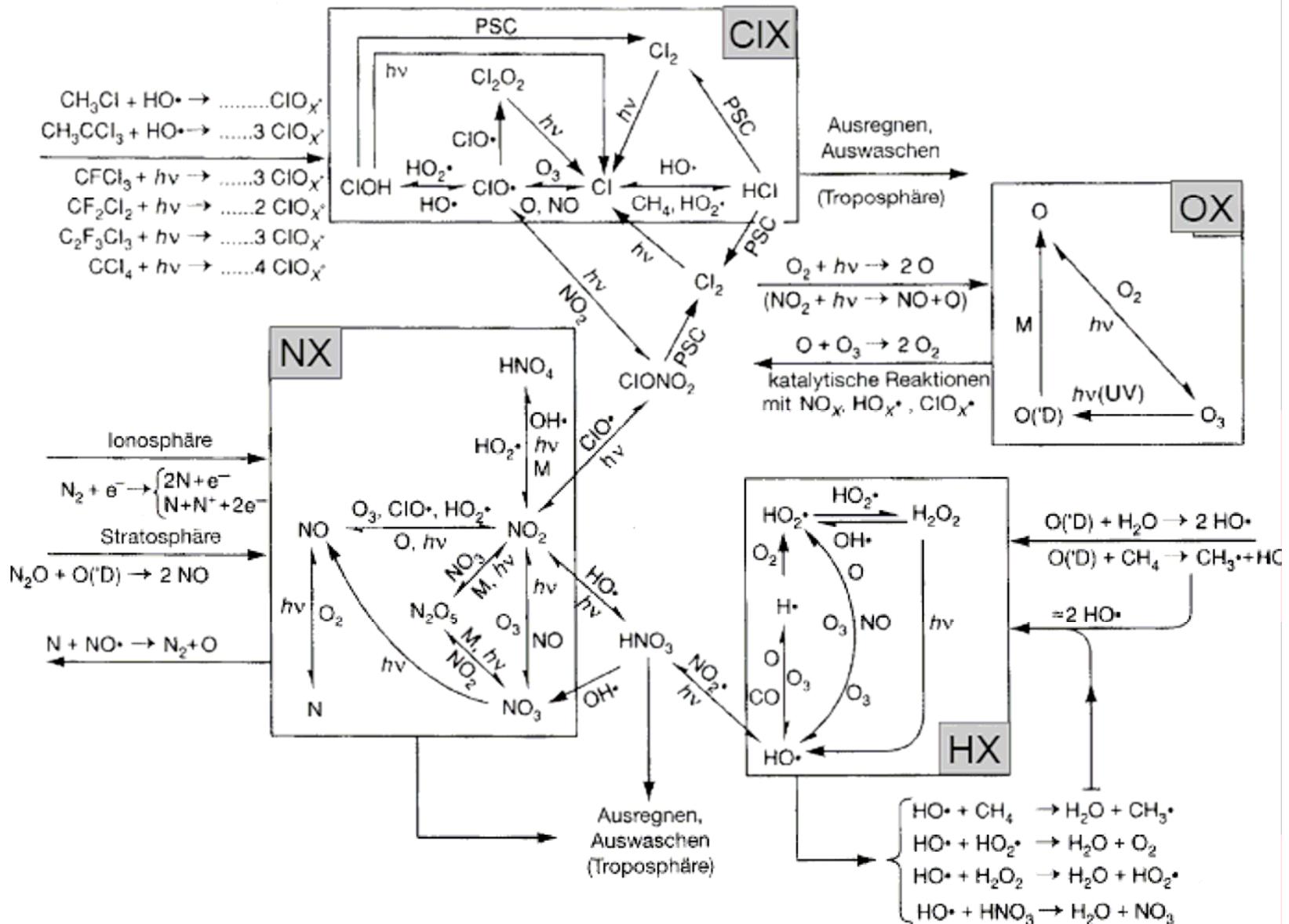


Atmosphärische CFC-Konzentrationen

CFCl_3

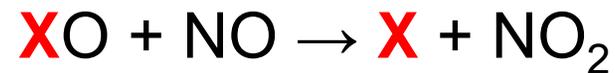
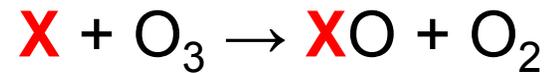


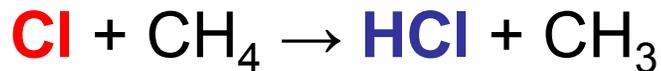
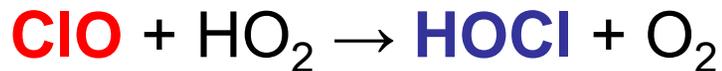
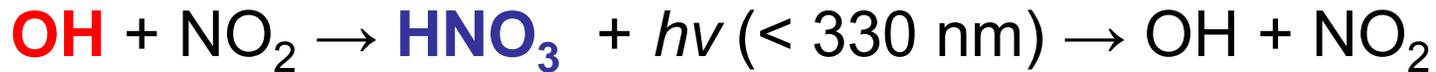




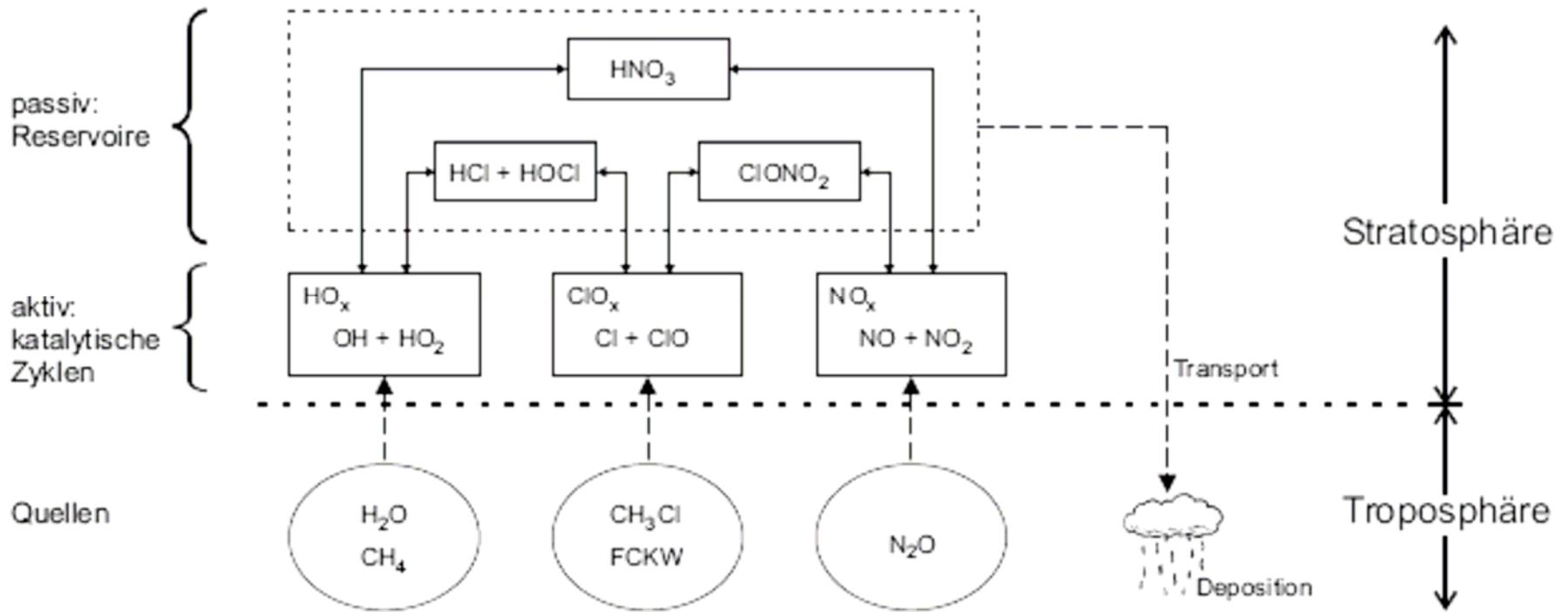


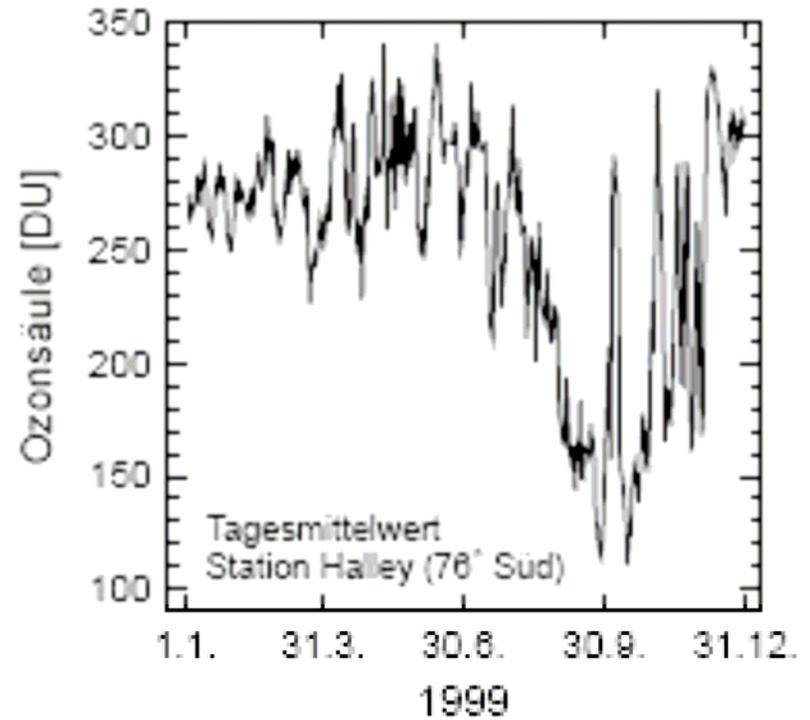
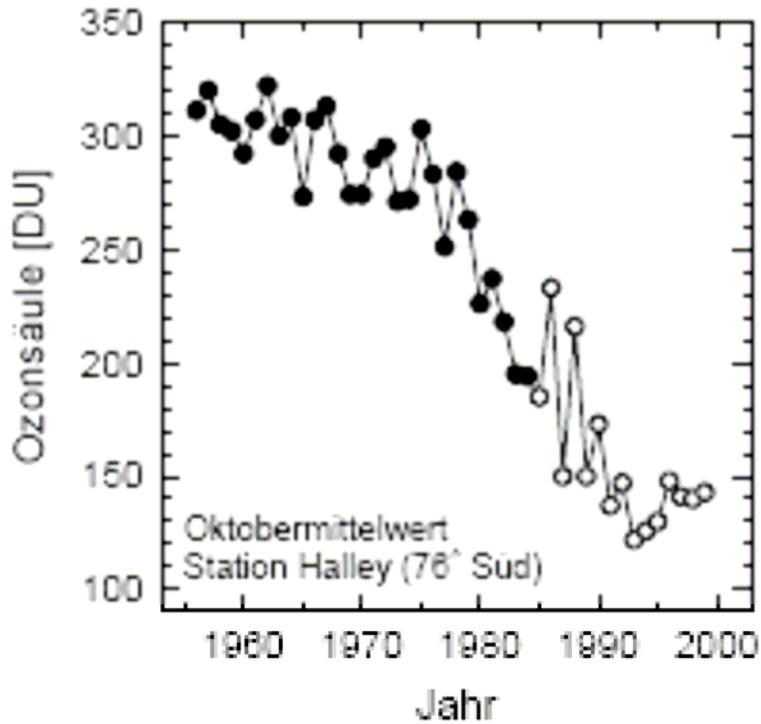
- Bei Nullzyklen bleibt [Ox] konstant
- Nullzyklen bewirken eine Verlangsamung des Ozonabbaus.

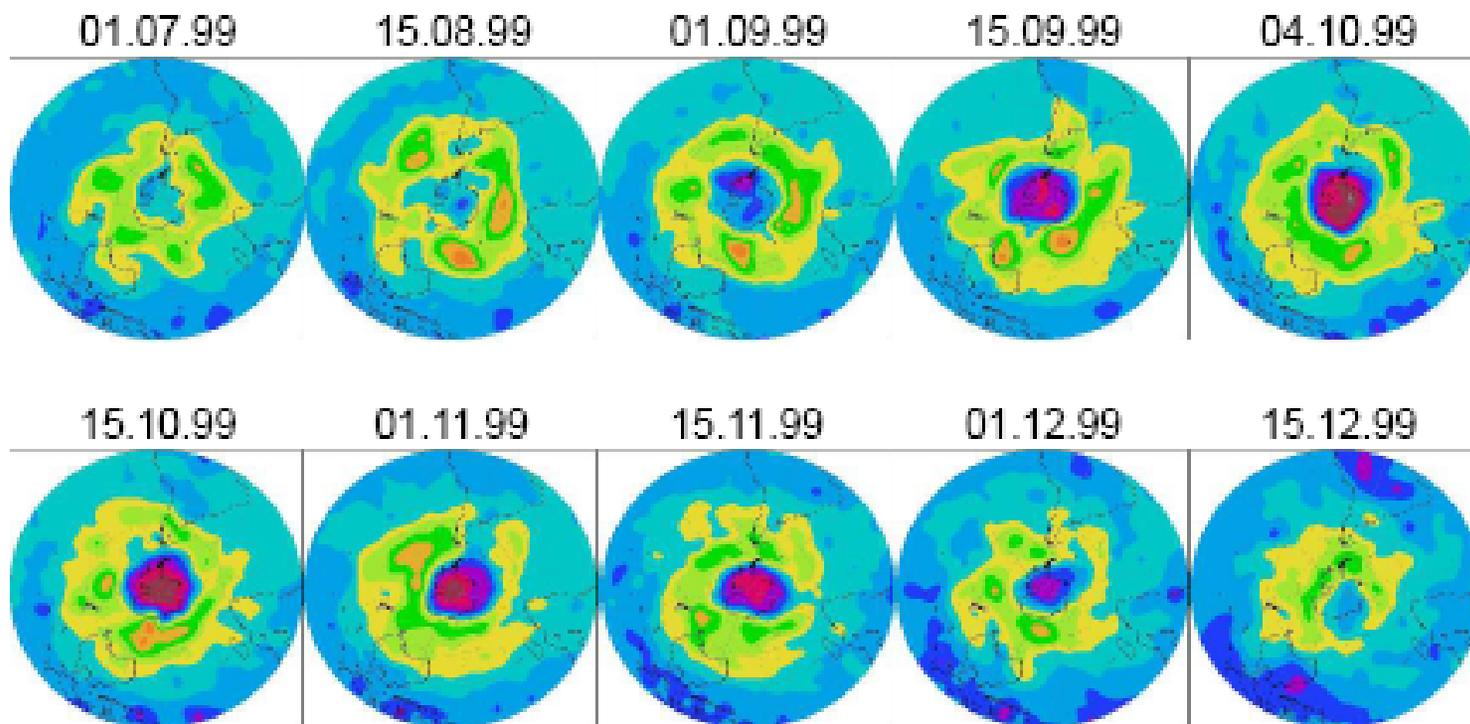




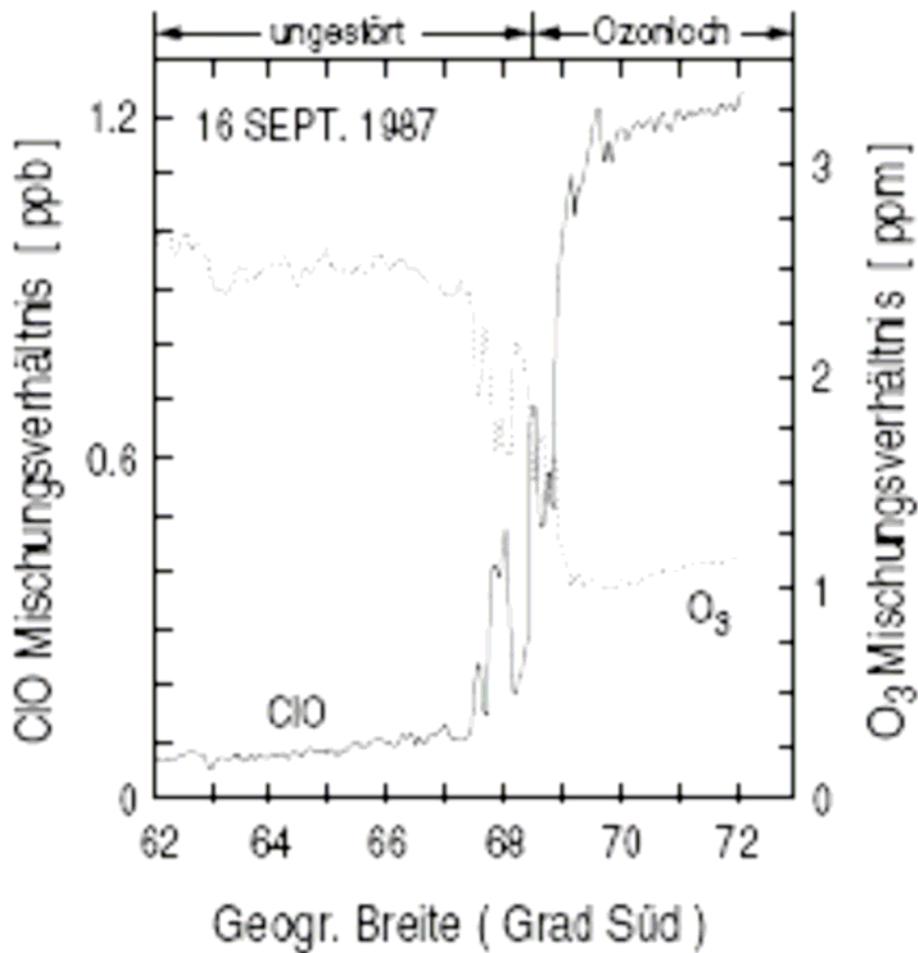
- Reservoorgase entziehen den Abbauzyklen (zeitweise) den radikalischen Katalysator.
- Reservoorgase werden (Photo-)chemisch gespalten oder aus der Atmosphäre ausgetragen.
- In der Stratosphäre sind 70% des Chlors in HCl gebunden.

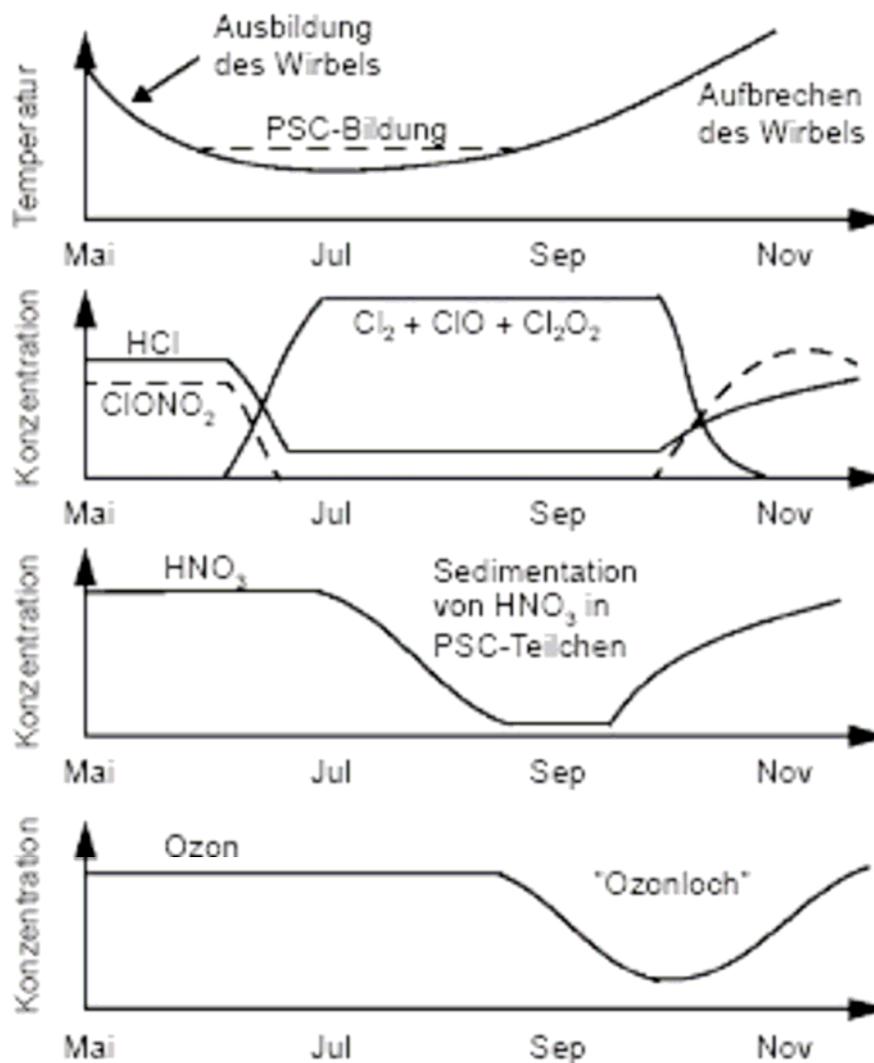






Gesamtozon [Dobson-Einheiten]







Arktisches Ozonloch

