



# Wasser in der Atmosphäre

- Wasserdampf ist wichtigster atmosphärischer 'Spurenstoff': [H<sub>2</sub>O] bis 4%!
- Wasser ist in allen drei Aggregatzuständen auf der Erde vorhanden (Sonderstellung im Planetensystem).
- Wasser trägt mit ca. 63% zum natürlichen Treibhauseffekt bei.

Luftbestandteil	Chemische Formel	relativer Anteil am Luftvolumen [%]
Stickstoff	N <sub>2</sub>	87.09
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	20.95
Argon	Ar	0.93
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	0.035
Neon	Ne	0.0018
Helium	He	0.0005
Wasser	H <sub>2</sub> O	0.0003 - 4
Methan	CH <sub>4</sub>	0.00017
Krypton	Kr	0.00011
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	0.00005
Ozon	O <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>6</sup> - 4 · 10 <sup>6</sup>

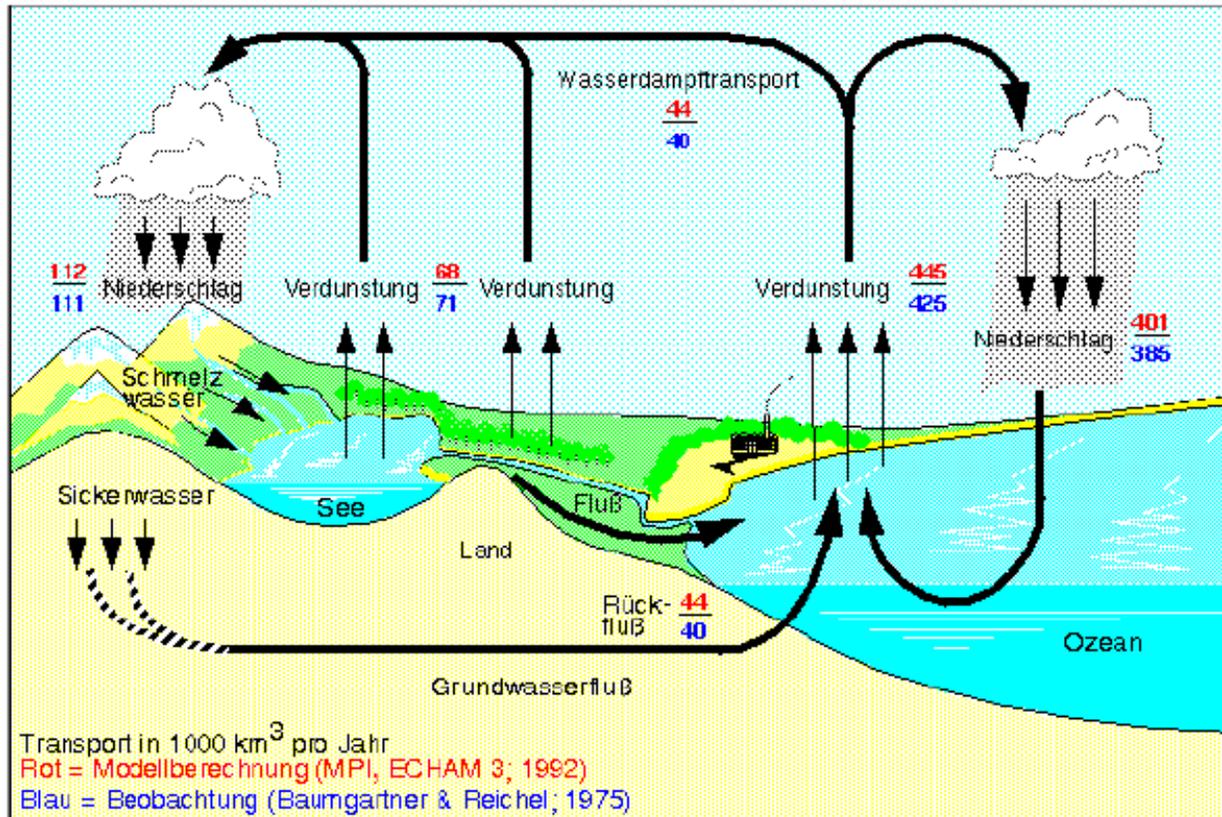
- Transport von Wasserdampf bewirkt einen großen Teil des latitudinalen Energietransports (latente Wärme).
- Wasserkreislauf dient dem Stofftransport.
- Wolken nehmen starken Einfluss auf den atmosphärischen Strahlungstransport (Albedo).
- Wasser ist beteiligt an allen wesentlichen luftchemischen Reaktionen.
- Nasse Deposition ist ein effektiver Auswaschvorgang in der Troposphäre.

*Antike*: Flüsse werden aus unterirdischen Höhlen gespeist

*Leonardo da Vinci* (1452-1519): Zusammenhang zwischen Verdunstung und Niederschlag, „Wasser ist der Antrieb des Lebens“

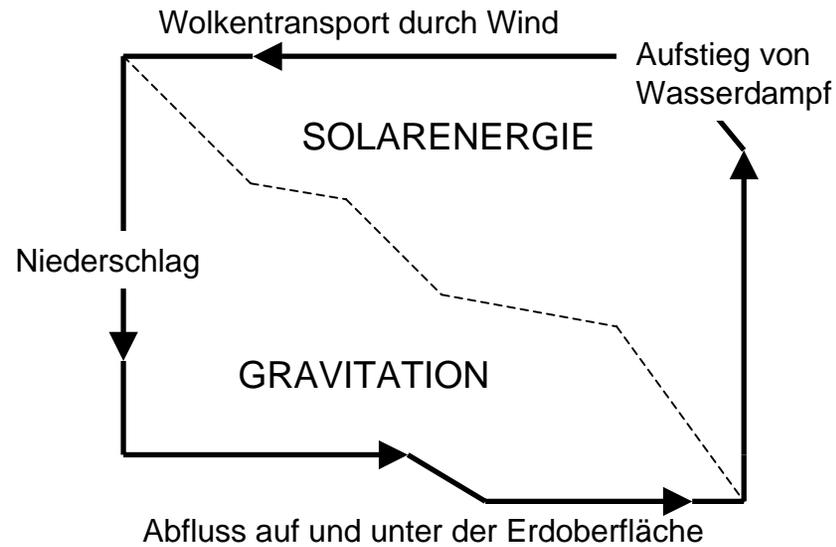
*Perrault* (1608-1680): Flüsse werden durch Niederschlag gespeist. Im Einzugsgebiet der Seine fällt genügend Regen und Schnee, um die Seine mit Wasser zu versorgen.

*Dalton* (1760-1844): erste korrekte Beschreibung des Wasserkreislaufs



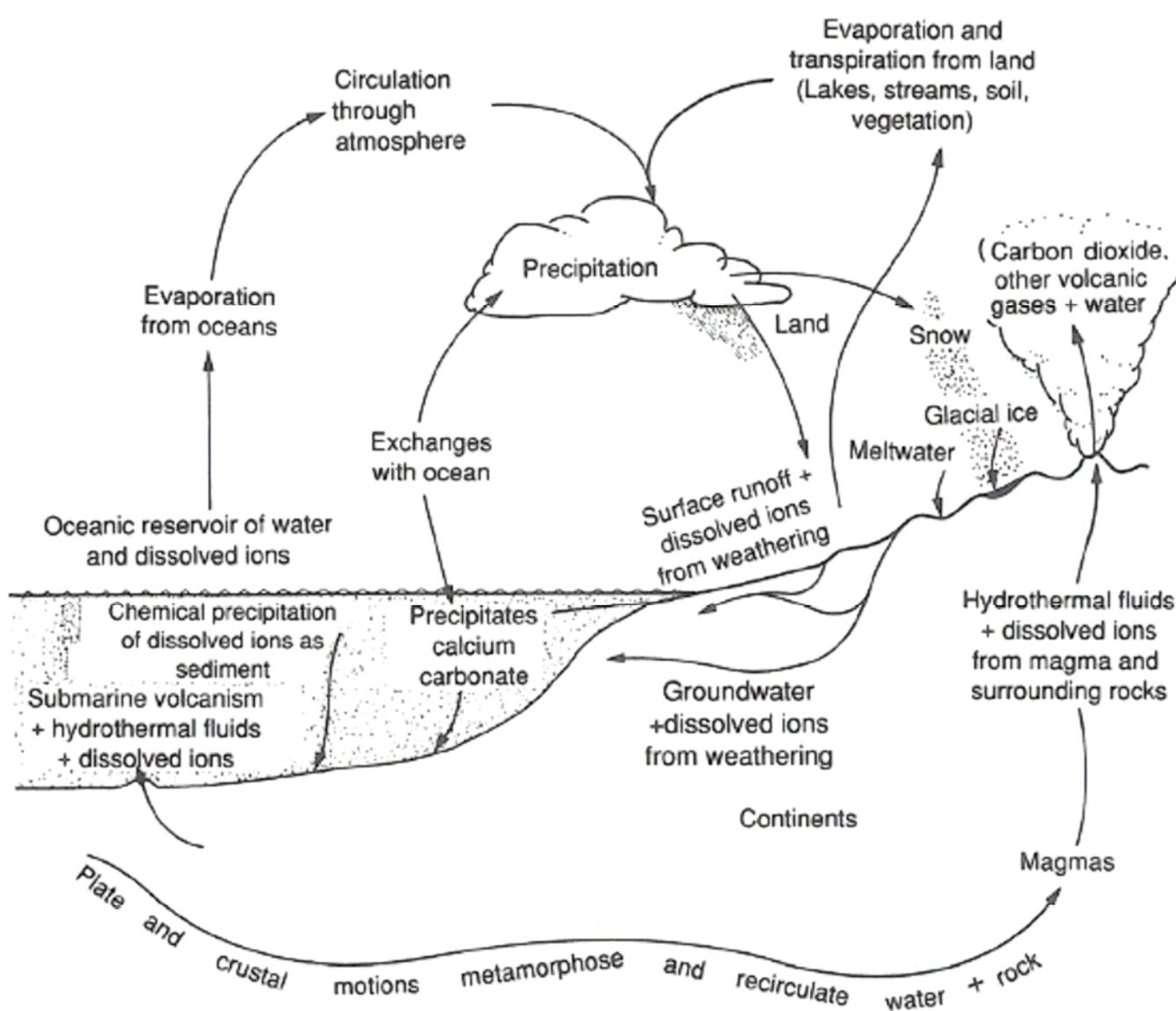


# Antriebskräfte





# Wasserkreislauf



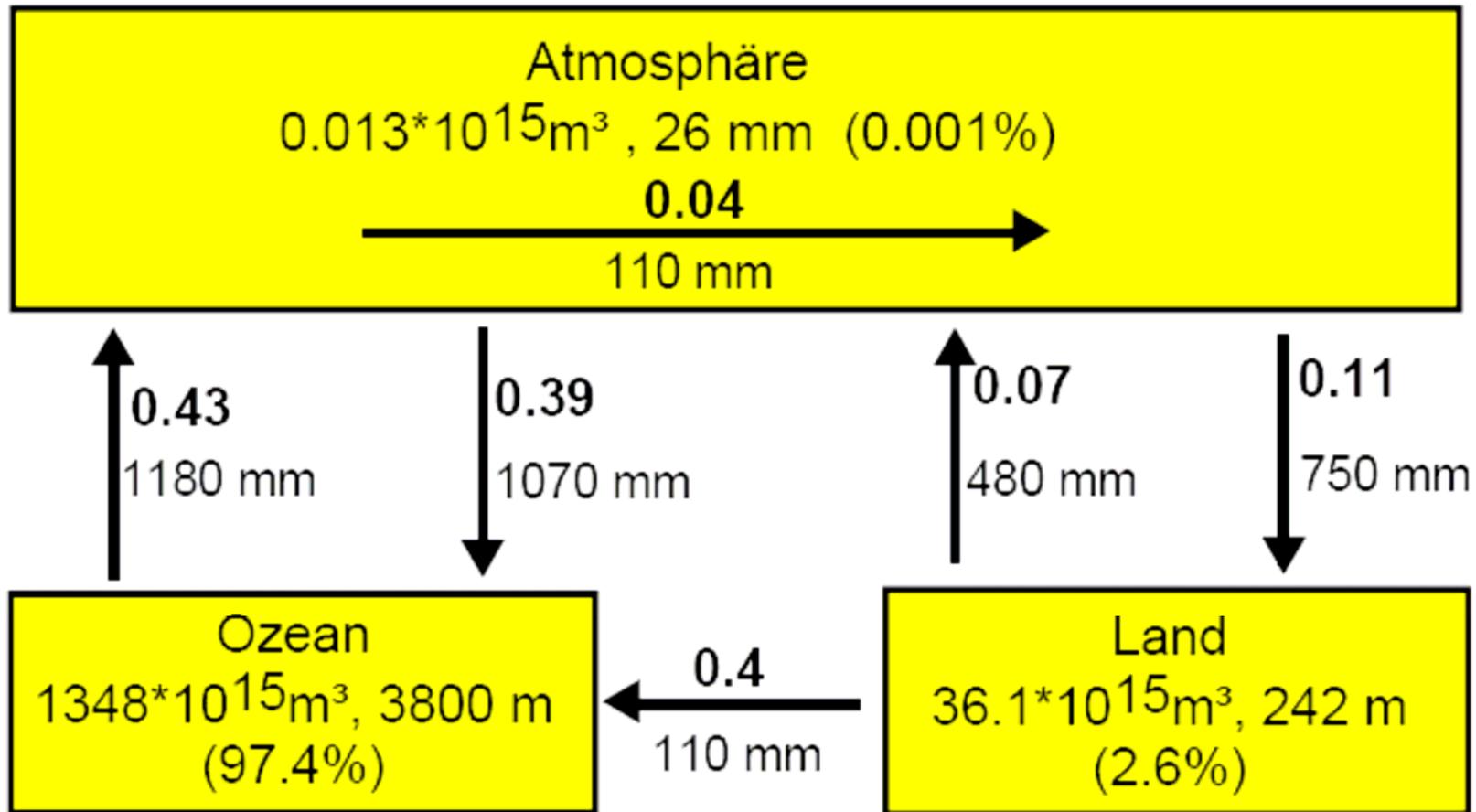


# Hydrosphäre

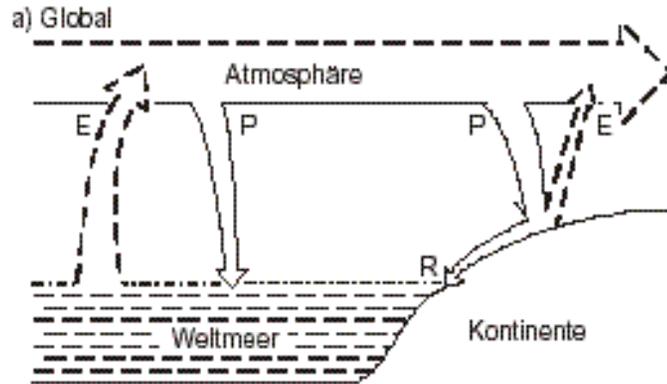
Teil der Hydrosphäre	Wasservolumen		Verweilzeit in Jahren
	in km <sup>3</sup>	in %	
Total	1 385 984 610	100	
Süßwasser	35 029 210	2,53	
Weltmeere	1 338 000 000	96,5	3 000
Eis und Schnee	24 364 100	1,76	> 10 000
Grundwasser	23 400 000	1,69	bis zu 10 000
Oberflächenwasser	189 990	0,014	0,01-10
Bodenfeuchte	16 500	0,0012	1
<b>Atmosphäre</b>	<b>12 900</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,027</b>
Organismen	1120	< 10 <sup>-5</sup>	< 0,02



# Globale Wasserbilanz



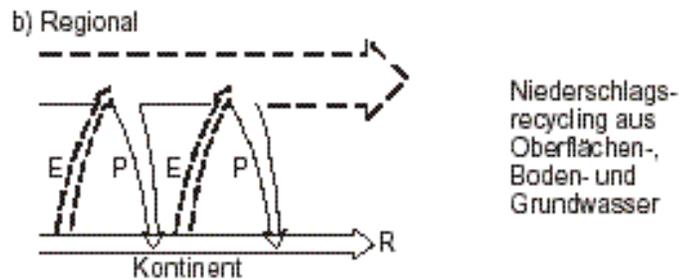
Flüsse sind in  $10^{15} \text{ m}^3/\text{Jahr}$  (fett) und mm/Jahr dargestellt



Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung)

$$P = E + R + \Delta S$$

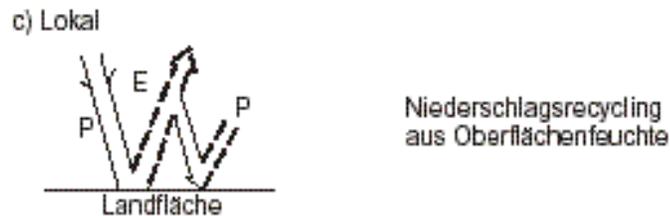
$P$  Niederschlag,  $E$  Verdunstung,  $R$  Abfluss,  $\Delta S$  Wasservorratsänderung



Infiltration („effektiver“ Niederschlag):

$$\Delta W = P - (E + R_0 + R_G)$$

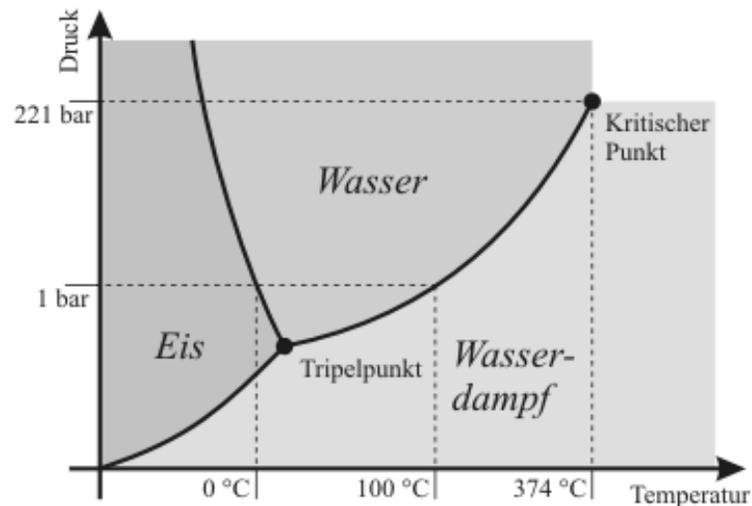
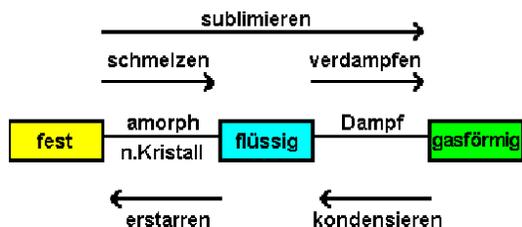
$R_0$  Oberflächenabfluss,  $R_G$  Grundwasserabfluss



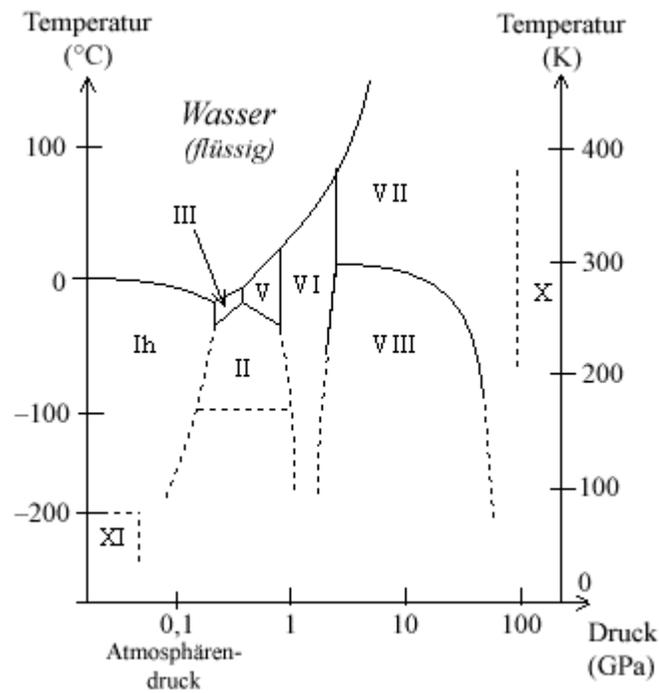


# Wasser - Eigenschaften

Wasser ist eine transparente und nahezu farblose Flüssigkeit, zudem geschmacks- und geruchslos.



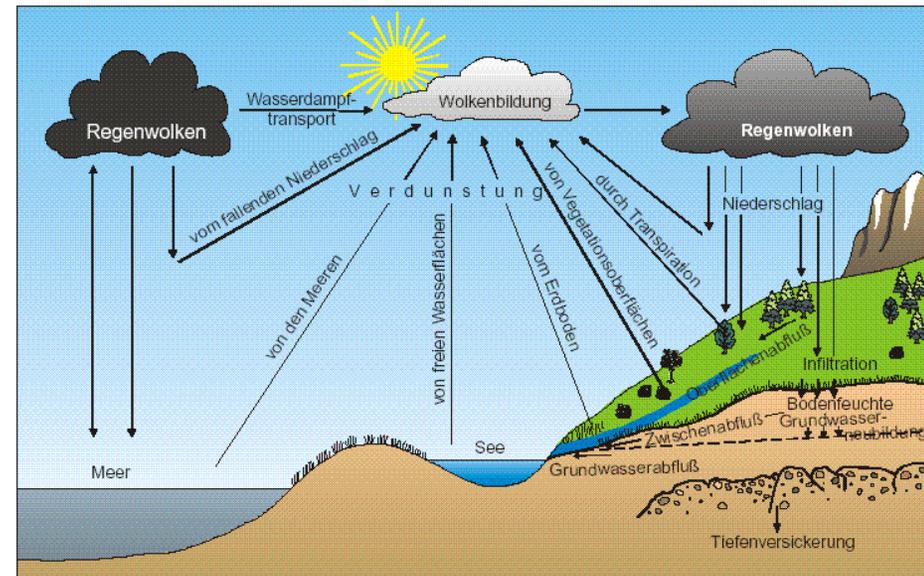
Chemische Formel	H <sub>2</sub> O
Molmasse	18,012 g/mol
Dichte	1 g/cm <sup>3</sup> bei 0 °C
Schmelzpkt./-wärme	0 °C / 332 kJ/kg
Siedepkt./-wärme	100 °C / 2257 kJ/kg
Tripelpkt.	0,01 °C bei 6,1 Pa
spez. Wärme	4187 J/(K·kg)
Wärmeleitfähigkeit	0,597 W/mK bei 20 °C
Viskosität	1,0 mPa s bei 20 °C
Oberflächenspannung	72,8 mN/m bei 20 °C
Dielektrizitätskonstante	80,35 bei 20 °C





- Die Verdunstung ist der 'primäre' Prozess im Wasserkreislauf, er bestimmt die Umsätze im Kreislauf aus Verdunstung und Niederschlag
- Die Verdunstung (und die Kondensation) verknüpft den Wasserkreislauf mit dem Energiekreislauf => Latente Wärme.
- Die Verdunstung wird von der Energiebilanz, der Intensität des bodennahen Austauschs sowie der Verfügbarkeit von Wasser bestimmt.

Verdunstung (**Evapotranspiration**) von vegetativ bedecktem Boden =  
**Evaporation** vom Boden aus  
+ **Transpiration** von Pflanzenorganen  
+ **Interzeptionsverdunstung** von benetzten Pflanzenoberflächen





**Ort, Bedingung**      **Verdunstung [mm/Jahr]**

## **Mitteleuropa**

Unbewachsener Ackerboden	180
Rasen	350
Sumpfige Wiese	700
Offene Wasseroberfläche	500 - 600

## **Nordafrika**

Bewässerte Baumwollfelder	3000 - 4000
---------------------------	-------------

Offene Wasseroberfläche	1000
-------------------------	------

<b>Globales Mittel</b>	<b>1000</b>
------------------------	-------------

**(0) Empirische Formeln** (z. B. von TURC)

**(1) Energiebilanz:**  $Q = (L * E) + H + G$

mit Nettoeinstrahlung  $Q$ , spez. Verdampfungswärme  $L$ , fühlbare Wärme  $H$ , Bodenwärmestrom  $G$

**(2) Aerodynamisches Konzept**

(Verdunstungsformel nach DALTON (1802))

$$E = f(v) (e_s(T_o, p_o) - e)$$

mit Windgeschwindigkeit  $v$ , Sättigungsdampfdruck an Oberfläche  $e_s$ , Dampfdruck der Luft  $e$

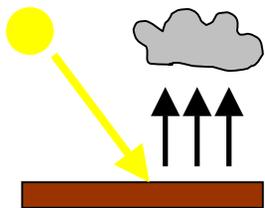
**(3) Kombiniertes Konzept**

(Verdunstungsformel nach PENMAN-MONTEITH)

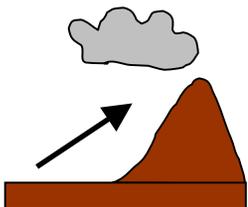
$$E = \frac{\Delta(Q - G) + \frac{c_p \rho}{r_a} (e_s - e)}{\left( \Delta + \gamma \left( 1 + \frac{r_s}{r_a} \right) \right) L}$$

mit  $\Delta = \Delta e_s / \Delta T$ , Dichte der Luft  $\rho$ , spez. Wärme der Luft  $c_p$ , aerodynamischer Widerstand  $r_a(v)$ , Stomatawiderstand  $r_s(v)$ , psychrometrische Konstante  $\gamma$

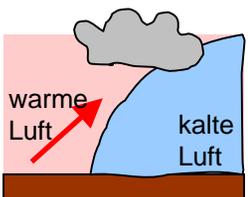
- (1) Überschreitung der atm. **Wasserdampfsättigung** (Sättigungsdampfdruck  $e_{SW} = 100\%$  rel. Feuchte) aufsteigender und abkühlender Luftpakete.
- (2) **homogene** und **heterogene** (z. B. an Aerosolpartikeln) **Keimbildung** (Nukleation) durch Kondensation bzw. Sublimation.
- (3) Wachstum der Tröpfchen und Eispartikel (**Koaleszenz** [Koagulation kleiner flüssiger Tropfen], **Bergeron-Findeisen-Effekt** [Wachstum der Eiskristalle zu Lasten der Wassertröpfchen]).



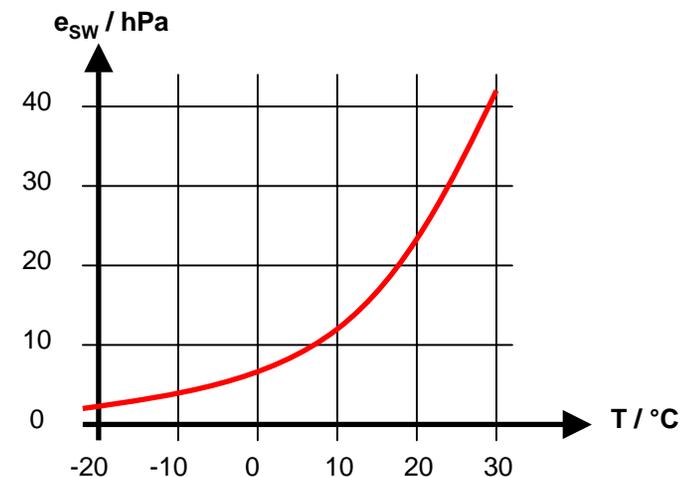
**Abkühlung durch Konvektion:** Aufstieg oberflächennaher warmer Luftmassen durch Sonneneinstrahlung



**Orographische Abkühlung:** Aufstieg von windgetriebenen Luftmassen an orograph. Hindernissen, z. B. Gebirge



**Zyklonische Abkühlung:** großräumige Druckunterschiede führen zu Luftbewegungen mit Kontaktzonen warmer und kalter Luft-massen



Temperaturabhängiger Sättigungsdampfdruck für Wasser



# Homogene Nukleation

Als homogene Kondensation wird der Prozess bezeichnet, bei dem ohne Anwesenheit von Kondensationskernen spontane Verbindung von (Wasser-) Molekülen Kondensationströpfchen entstehen. Je kleiner dabei die entstehenden Tröpfchen sind, desto größer ist der Wasserdampfpartialdruck (Übersättigung), für den flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht stehen. Dies ist eine Folge der Zunahme der (positiven) **Oberflächenenergie** (proportional zu  $r^2$ ) gegenüber der (negativen) **Bindungsenergie** (proportional zu  $r^3$ ). In natürlichen Wolken tritt homogene Nukleation nicht auf, da in der Atmosphäre immer heterogene Kondensationskeime in Form von feinen Aerosolpartikeln vorliegen.

$$\Delta G_{\text{hom. Nukl.}} = n \cdot (\mu_l - \mu_g) + A \cdot \sigma$$

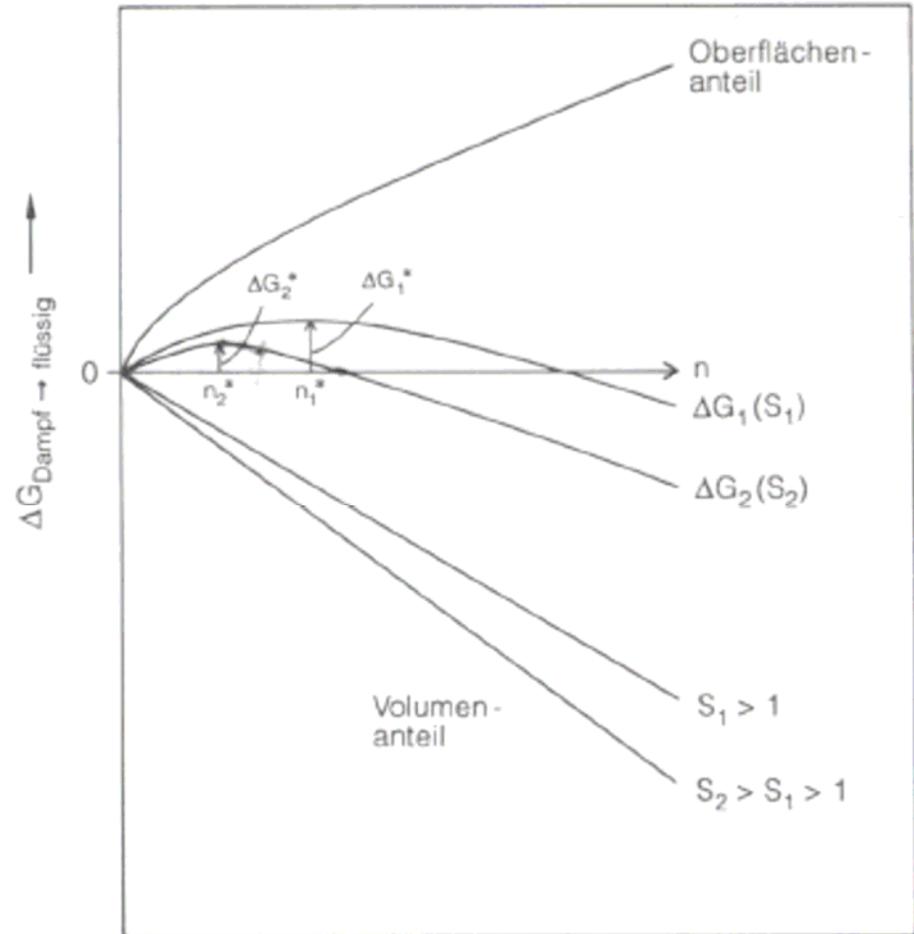
(negative) Volumenenergie

(positive) Oberflächenenergie

- $n$  Anzahl der im Tröpfchen kondensierten Moleküle
- $\mu$  freie Enthalpie in der Gasphase (g) und der flüssigen Phase (l)
- $A$  Oberfläche
- $\sigma$  Oberflächenspannung

$$\Delta G_{\text{hom. Nukl.}} = -n \cdot kT \cdot \ln \frac{p}{p_0} + A \cdot \sigma$$

Sättigung





# Homogene Nukleation

kritischer Tröpfchenradius:

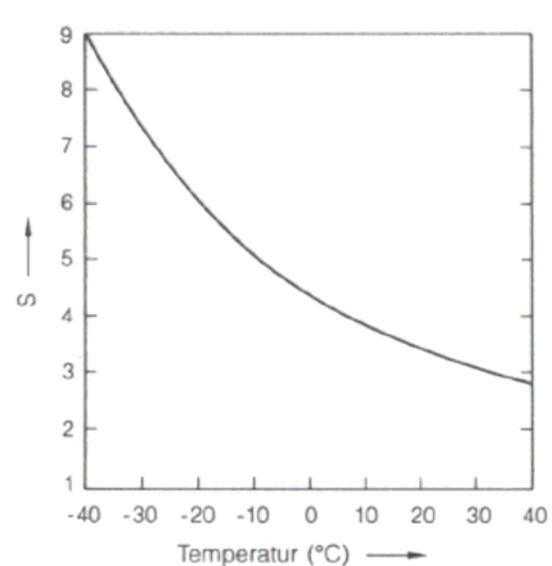
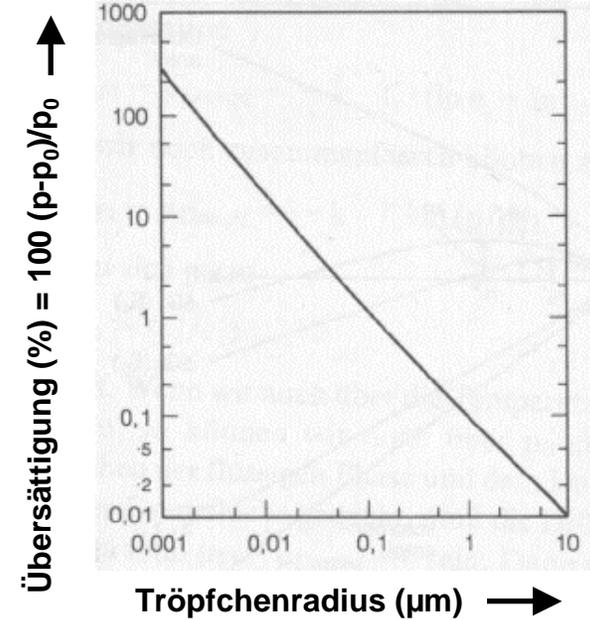
$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho_l RT \cdot \ln S^*}$$

kritischer Übersättigung:

$$S^* = \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho_l RT \cdot r^*}\right)$$

kritischer freie Enthalpie:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \cdot r^{*2} \cdot \sigma = \frac{1}{3} A^* \cdot \sigma$$



Die **heterogene Nukleation**, die Anlagerung von Wassermolekülen auf Aerosolpartikeln ist der **Hauptmechanismus zur Wolkenbildung**. Wegen seiner polaren Eigenschaft haben Wassermoleküle die Neigung, existierende Oberflächen zu benetzen. Stehen also Partikel zur Verfügung, die hinreichend groß sind, so erniedrigt sich die zur Kondensation nötige Übersättigung erheblich. Für ein Teilchen mit  $r = 1 \mu\text{m}$  beträgt die nötige Übersättigung nur noch 0.1%.

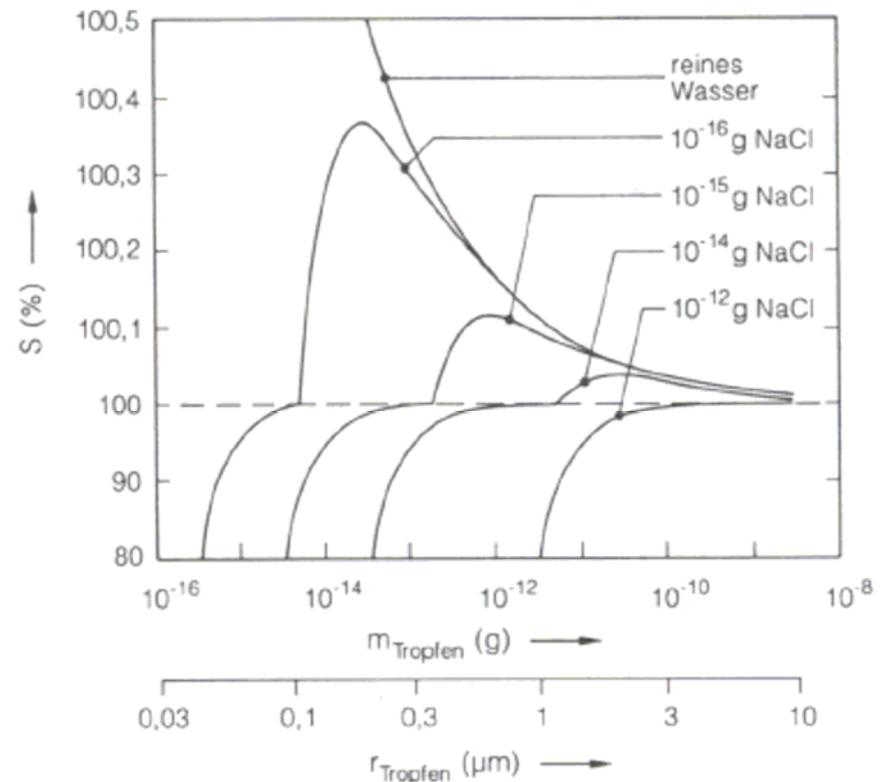
## 1.) Partikel sind hydrophil oder hydrophob.

Für den Fall nur teilweise benetzbarer Oberflächen bildet der Flüssigkeitsfilm am Rand der benetzbaren Oberfläche einen Kontaktwinkel mit der Teilchenoberfläche, der sich von 0 unterscheidet. Für ein teilweise benetzbares Teilchen von  $r = 1 \mu\text{m}$  mit einem Kontaktwinkel von  $5^\circ$  erhöht sich die Übersättigung auf 0.6%; für einen Kontaktwinkel von  $12^\circ$  auf 3%.

## 2.) Wasserlösliche Partikel erniedrigen den Wasserdampfdruck gegenüber nichtlöslichen Partikeln.

Die Dampfdruckerniedrigung wird durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben:

$$\Delta p = \frac{\rho_g}{\rho_l} \cdot RT \cdot n_L$$



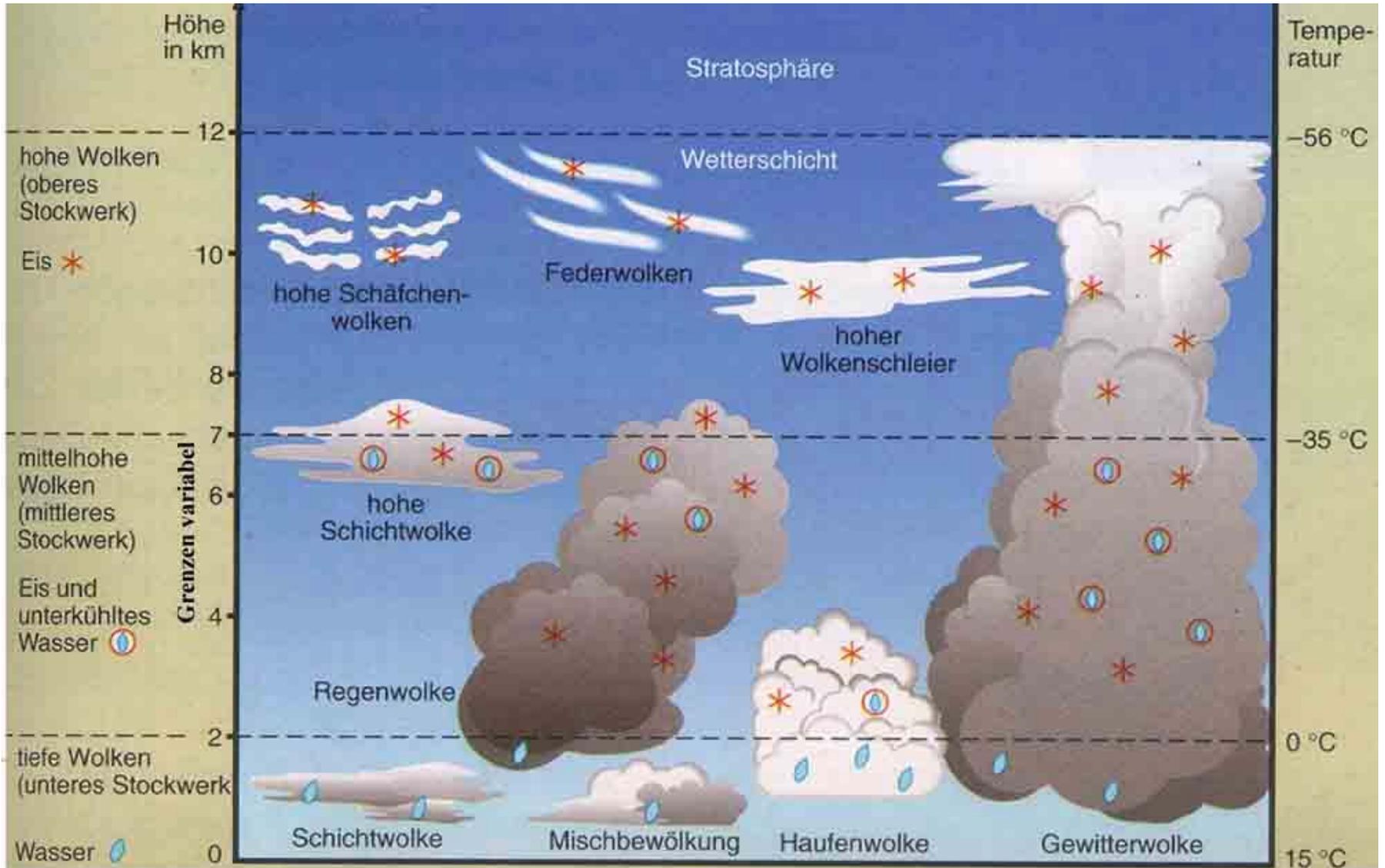


# Wolkenbildung

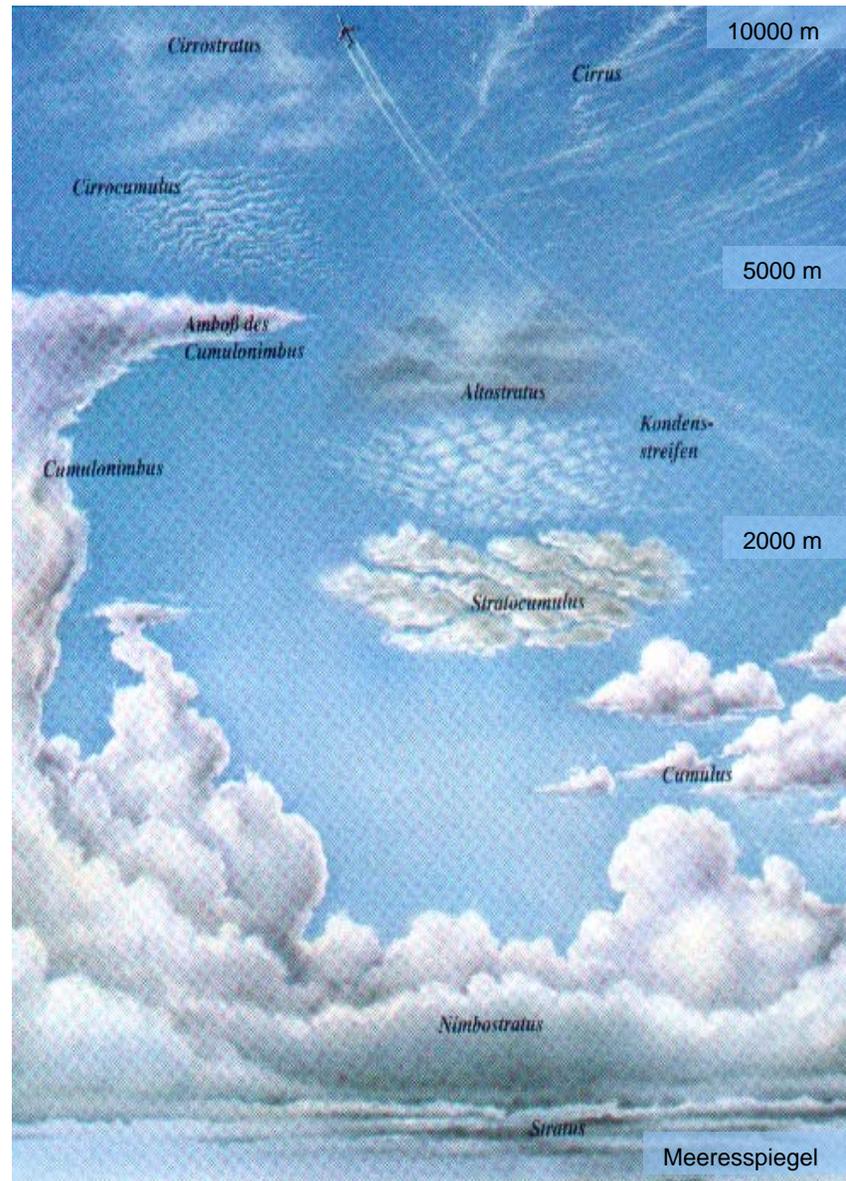
---

Atmosphärenchemie  
WS 2005/06  
Dr. R. Tuckermann

Wachstum und Aufbau der Wolkenröpfchen



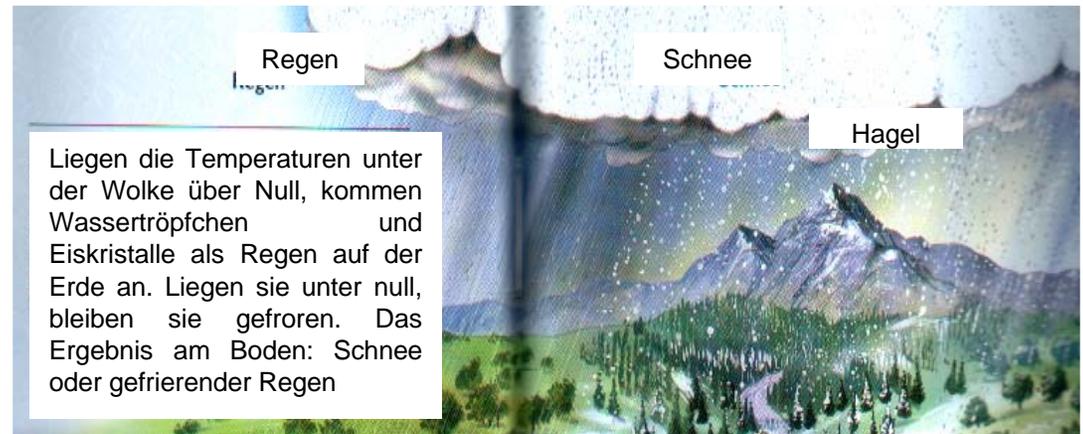
Die Klassifikation beruht auf der Höhe und dem Aussehen einer Wolke. Ähnliche Wolken in unterschiedlicher Höhe haben unterschiedliche Namen, auch wenn sie gleich aussehen. Je nach der Höhe unterscheidet man drei Gruppen von Wolken: die hohen Wolken treten oberhalb von 6000m auf, die mittelhohen zwischen 2000 und 6000m und die tiefen Wolken unterhalb von 2000m. Cumulus-Wolken können sich bis über 10km erstrecken



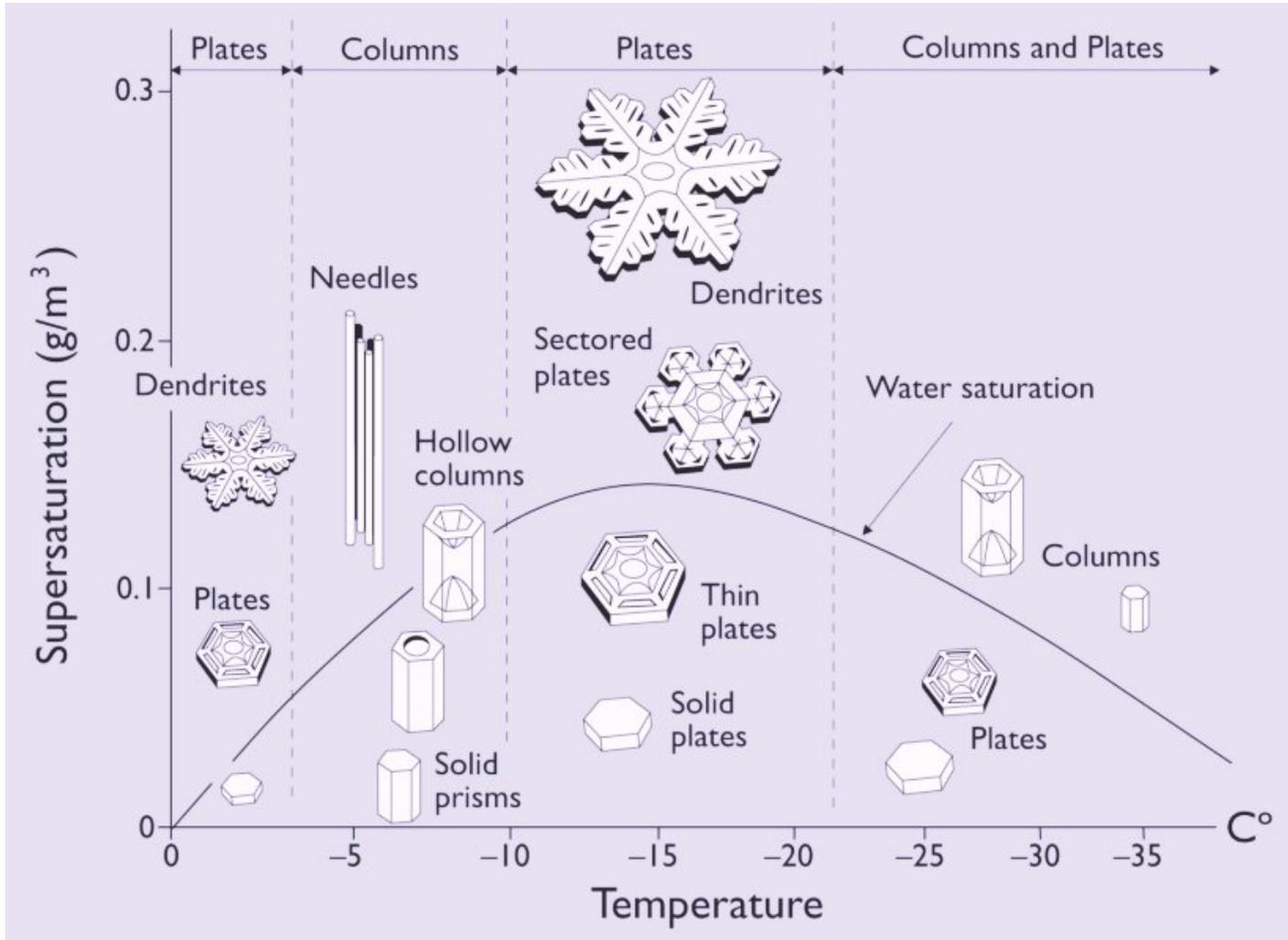
**Niederschlag** ist (nach DIN 1996 !!!) Wasser in der Atmosphäre, das nach Kondensation oder Sublimation von Wasserdampf in der Lufthülle ausgeschieden wurde und sich infolge der Schwerkraft entweder zur Erdoberfläche bewegt (fallender Niederschlag) oder zur Erdoberfläche gelangt ist (gefallener Niederschlag).

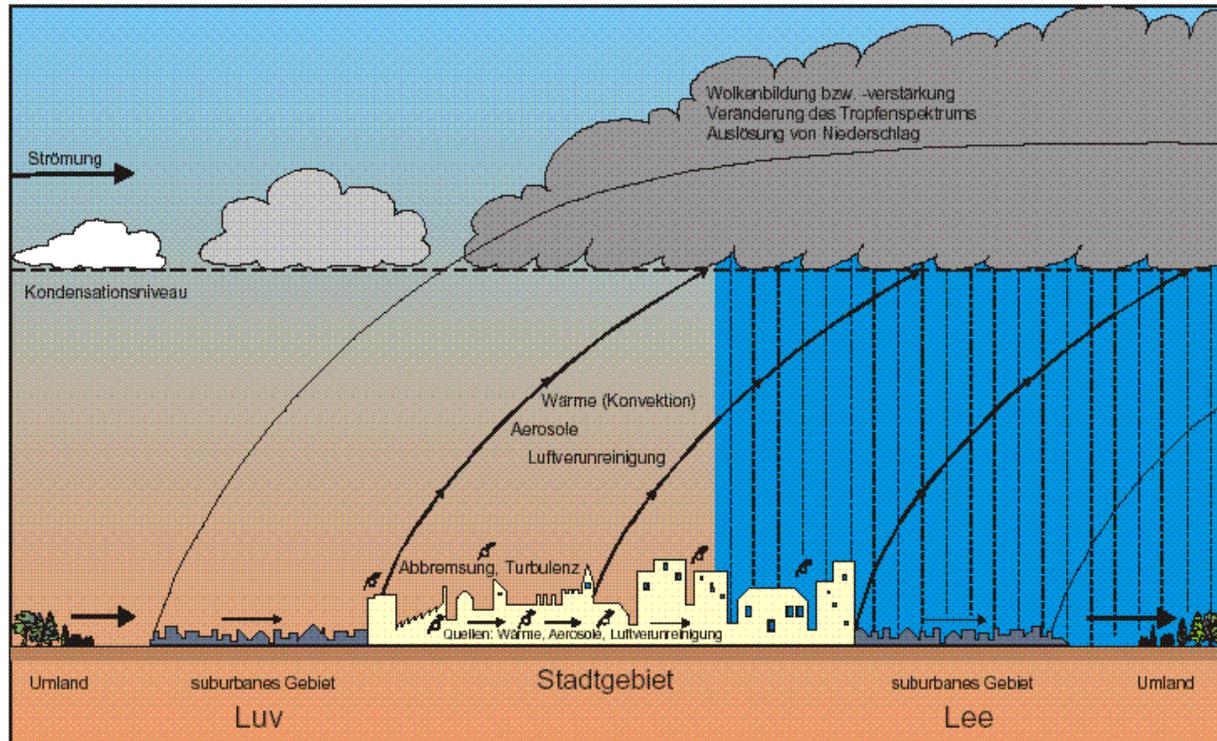
## Niederschlagsarten

- *Fallender Niederschlag:*  
 Sprühregen (Niesel), Regen, Schnee, Graupel, Griesel, Hagel, Eiskörnchen -nadeln
- *Abgesetzter Niederschlag:*  
 Tau und Reif
- *Abgefangener Niederschlag:*  
 Nebelniederschlag, Raureif



Regentyp	Intensität mm/h	Tropfen- durchmesser mm	Fallge- schwindigkeit m/s
Nieseln	0,25	0,20	-
leichter Regen	1-5	0,45	2,0
starker Regen	15-20	1,50	5,5
Sturmregen	100	3,00	8,0





**„Wärmeinsel“-Effekt:** verstärkte Konvektion, Wolken und Niederschlagsbildung über Stadtgebieten

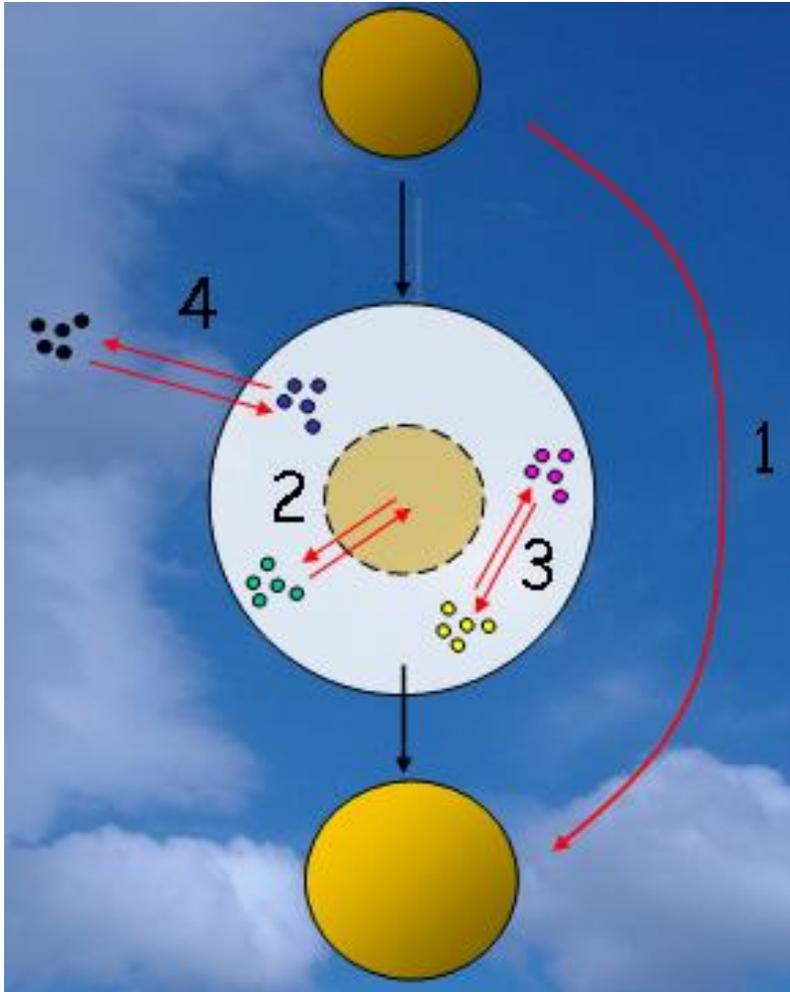
**Rauhigkeitseffekt:** Städtische Bebauung als Hindernis für bodennahe Luftströmung

**Aerosoleffekt:** verstärkten Wolkenbildung durch anthropogene Luftverschmutzung (Aerosole)



Nicht weniger als hundert chemische Reaktionen laufen in einem Wassertropfen ab. Sie wirken sich oft in Änderungen in der Säure des Niederschlages aus und verursachen sauren Regen. Saurer Regen ist schädlich für die Vegetation und Tiere, die in Seen und Flüssen leben. Er führt auch zur Erosionen an Gebäuden. Die wichtigsten chemischen Substanzen in saurem Regen sind die Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und die Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ).

- **Vertikale Umverteilung** von Spurenstoffen, **horizontaler Transport** über große Entfernungen
- Signifikante **Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit** gegenüber Gasphase
- Niederschlagsbildung; effektiver Mechanismus zur **Entfernung von Spurenstoffen**
- **Veränderung des Strahlungsbudget** und photochemischer Prozesse in der Gasphase



Vier hauptsächliche Prozesse finden in einem Wolkentropfen statt:

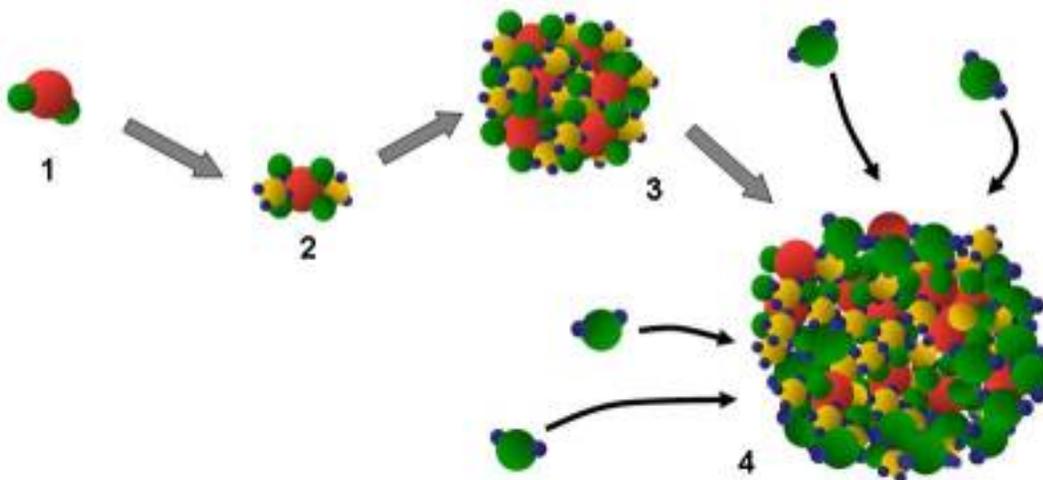
(1) Änderung der Zusammensetzung und Größe der Wolkondensationskeime durch **Kondensation** und **Verdunstung**.

(2) **Auflösung** des löslichen Teils der Partikel

(3) **Reaktionen** in wässriger Phase im Inneren des Wassertropfens

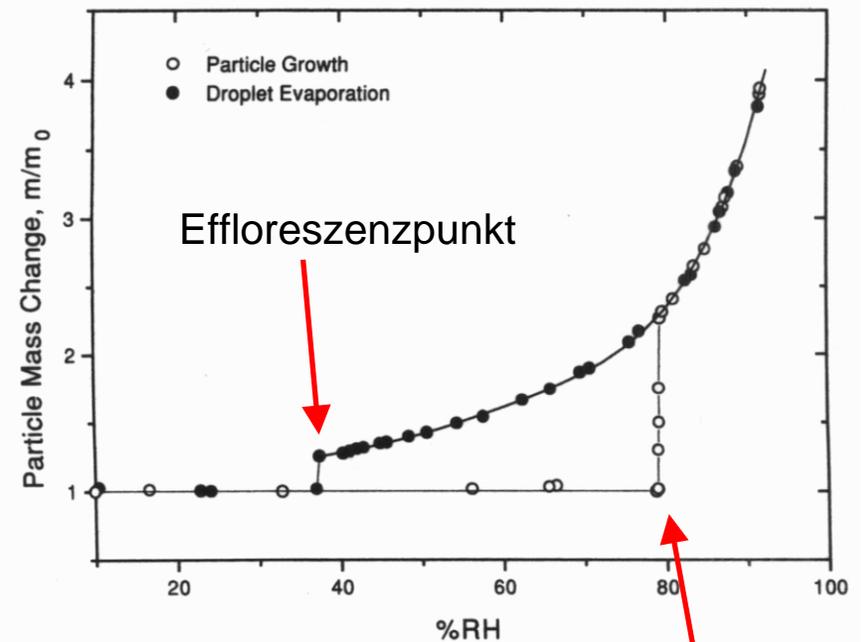
(4) **Austausch** zwischen der atmosphärischen Gasphase und der flüssigen Phase.

Die wasserlöslichen Bestandteile eines Aerosolteilchens bestimmen seine Fähigkeit, zu einem Regentropfen zu wachsen. Die chemische Zusammensetzung der Partikel, die als Wolkenkondensationskeime (CCN) fungieren, bestimmt die Anfangszusammensetzung des Wolkentropfchens, da seine löslichen Bestandteile in das kondensierte Wasser übergehen. Die weniger hygroskopischen Partikel, wie z. B. Pollen oder Partikel aus Biomasseverbrennung verbleiben in der umgebenden Luft. Die Partikel aus der Verdunstung von Wolkentropfen unterscheiden sich von denen, die in die Wolke eintraten, da in der Wolke Reaktionen ablaufen.



Ein Schwefeldioxid-Molekül (1) wandelt sich in Ammoniumsulfat (2) um. Diese wiederum wächst zu einem Ammoniumsulfat-Partikel (3) an. Diese Partikel sind hygroskopisch, was bedeutet, dass sie in Gegenwart von Wasser (4) schnell wachsen.

Substanz	Fließpunkt RH in %
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	40
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	62
$\text{NaCl}$	76
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80
$\text{NaNO}_3$	80
$\text{KHSO}_4$	86



Deliquescenzpunkt  
(Fließpunkt)



# Aufnahme atmosphärischer Gase in Wolkentropfen

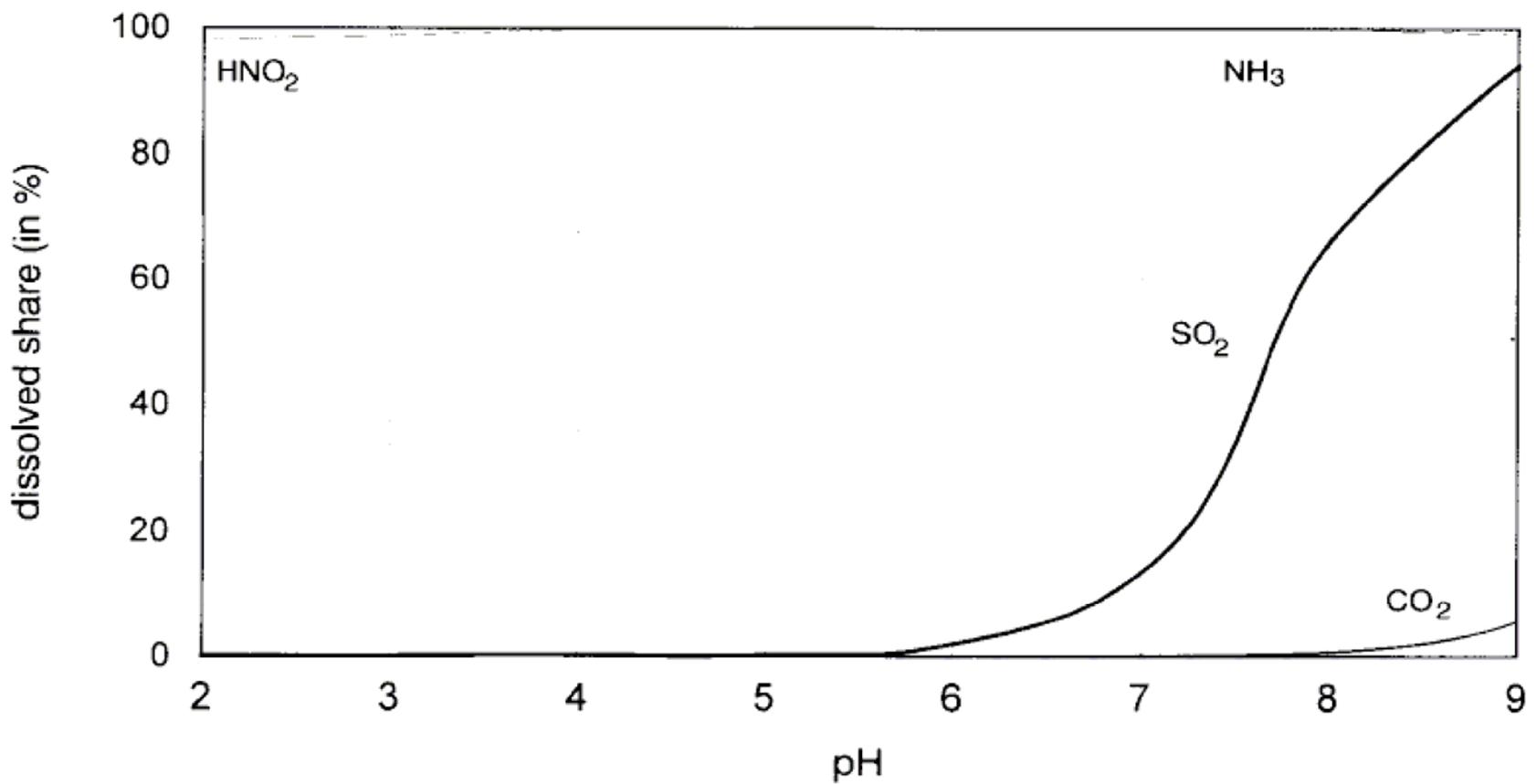
Ob eine chemische Spezies in der Gasphase verbleibt oder ob sie in Wassertropfen aufgenommen wird, wird nach dem sogenannten Henry-Gleichgewicht bestimmt.  $A_{aq} = H_A \cdot P_A$ , wobei  $A_{aq}$  die Konzentration in der wässrigen Phase in mol/L ist,  $P_A$  der Partialdruck von A in der Gasphase in atm und  $H_A$  die **Henry-Konstante** für das betrachtete Gas. Einige Spezies gehen auch zurück in die Gasphase und bewegen sich vom Tropfen weg; andere verbleiben, wenn einmal eingefangen, mit der wässrigen Phase verbunden, bis diese wieder verdunstet.

Komponente	H in Mol dm <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup>	Komponente	H in Mol dm <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup>
HCl	$1.7 \cdot 10^6$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$7.4 \cdot 10^4$
HNO <sub>3</sub>	$1.5 \cdot 10^5$	O <sub>3</sub>	$1.3 \cdot 10^{-2}$
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^5$	OH	$2.5 \cdot 10^1$
CH <sub>3</sub> COOH	$5.0 \cdot 10^3$	RCHO	$4.2 \cdot 10^3$
HCOOH	$3.7 \cdot 10^3$	ROOH	$9.0 \cdot 10^3$
CH <sub>3</sub> OOH	$2.25 \cdot 10^2$	H <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-1}$
NH <sub>3</sub>	$5.8 \cdot 10^1$	CO <sub>2</sub>	$3.1 \cdot 10^{-2}$
HNO <sub>2</sub>	$4.9 \cdot 10^1$	NO <sub>3</sub>	$2.1 \cdot 10^5$
SO <sub>2</sub>	$1.2 \cdot 10^0$		



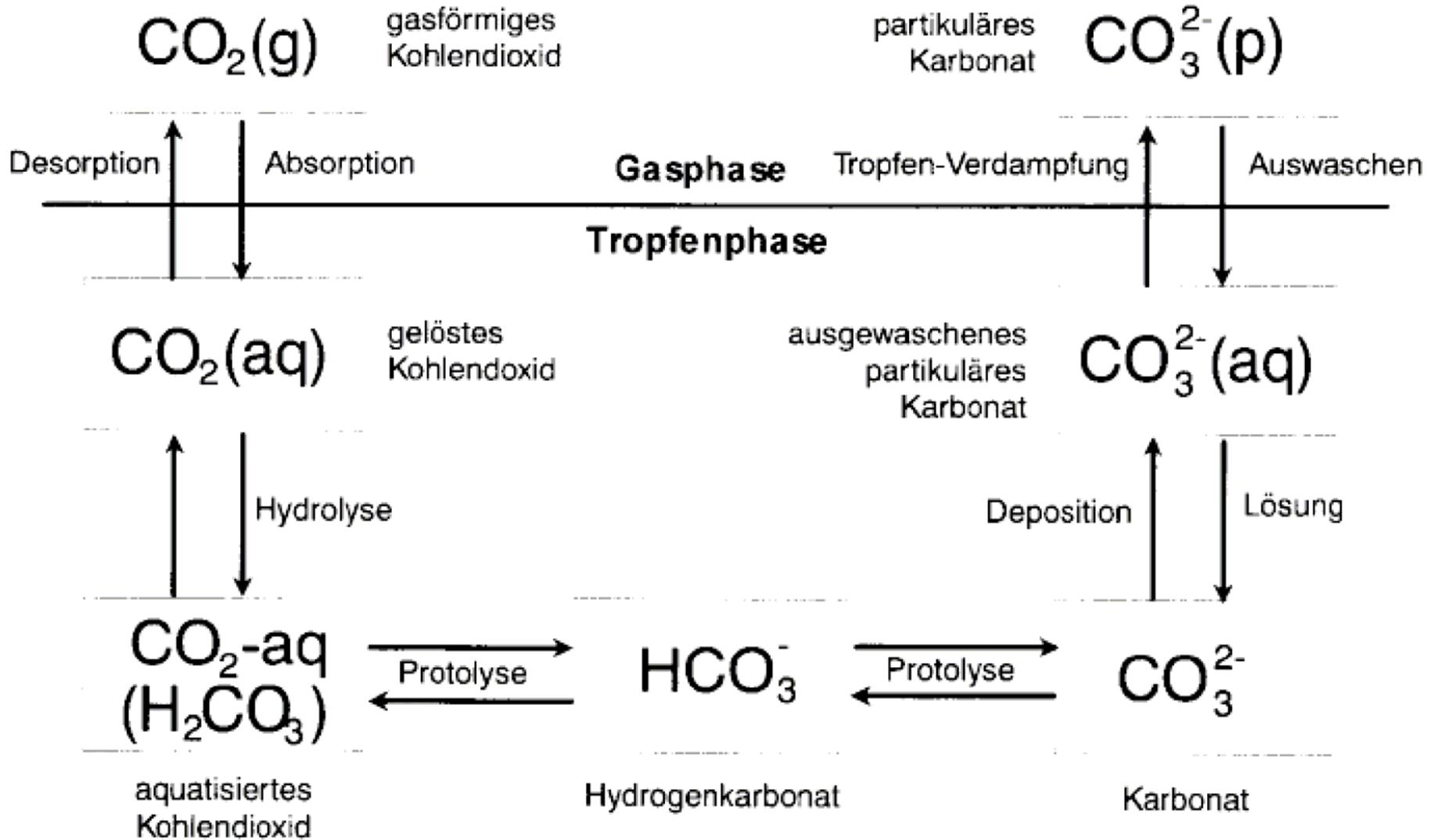
# Reservoir-Verteilung von Gasen zwischen Gas- und Tropfenphase

Atmosphärenchemie  
WS 2005/06  
Dr. R. Tuckermann





# CO<sub>2</sub>-Gas-Flüssig-Gleichgewicht





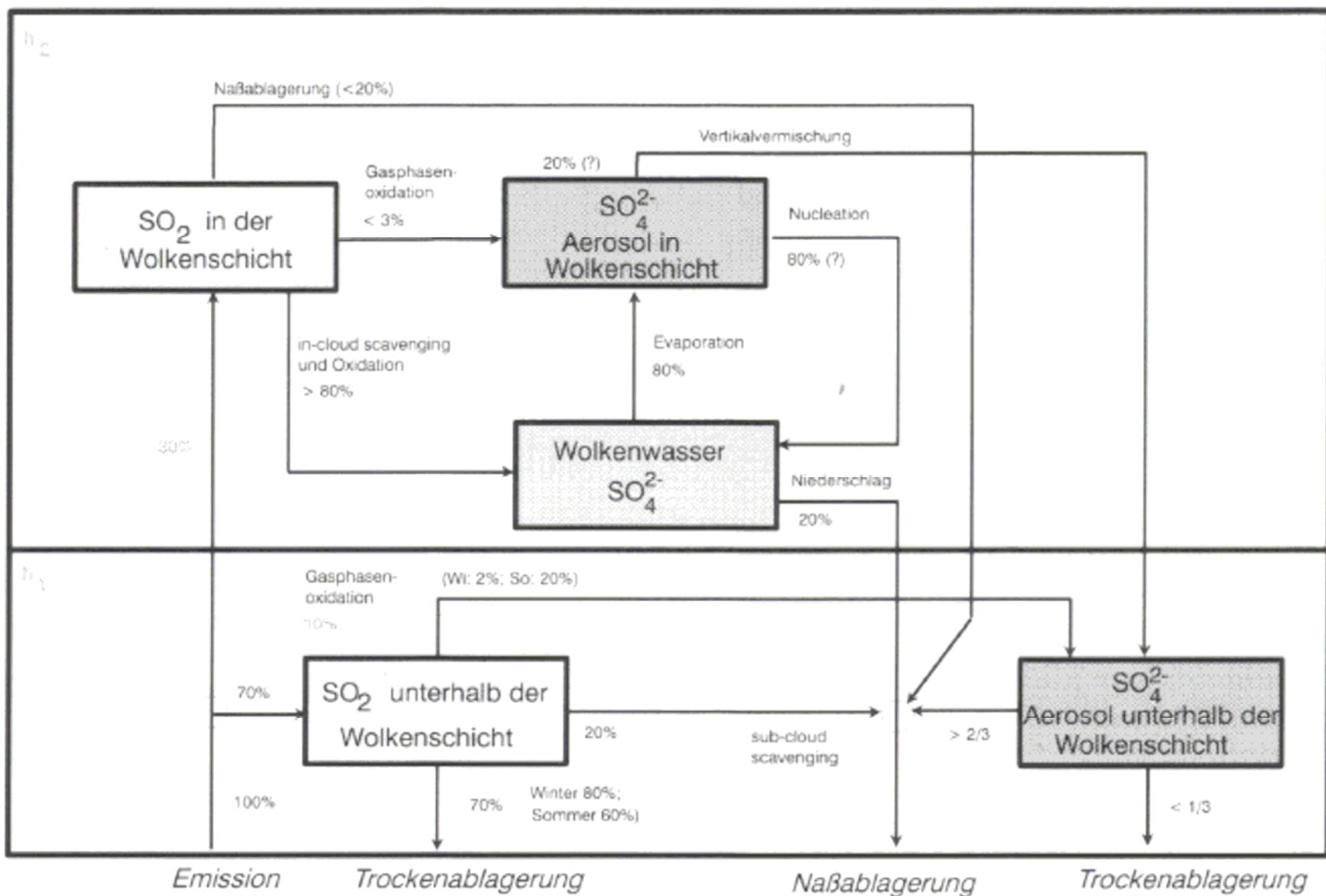
# Atmosphärische Säuren und Basen

Atmosphärenchemie  
WS 2005/06  
Dr. R. Tuckermann

	starke Säuren	schwache Säuren	starke Basen	schwache Basen
<b>Gase</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{NH}_3$	
	$\text{HCl}$	$\text{HO}_2$		
	$\text{HNO}_3$	$\text{RCOOH}$		
	$\text{HNO}_2$	$\text{ROOH}$		
<b>Aerosol und gelöste Stoffe</b>	$\text{HSO}_4^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
		$\text{NH}_4^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HSO}_4^-$
		$\text{HSO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{SO}_3^{2-}$
			$\text{O}^{2-}$	$\text{HSO}_3^-$
			$\text{RCOO}^-$	$\text{NO}_3^-$
			$\text{NO}_2^-$	

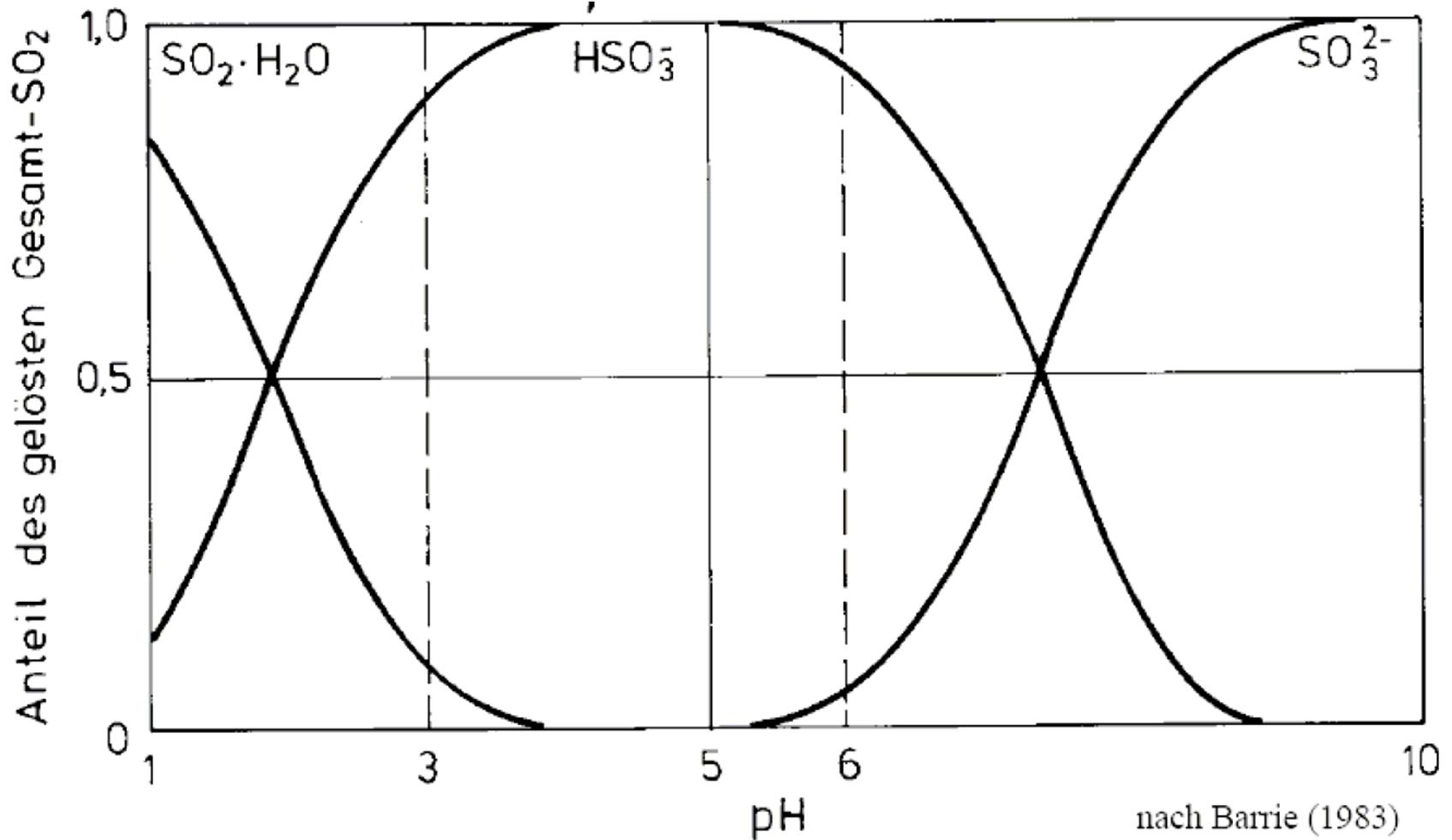


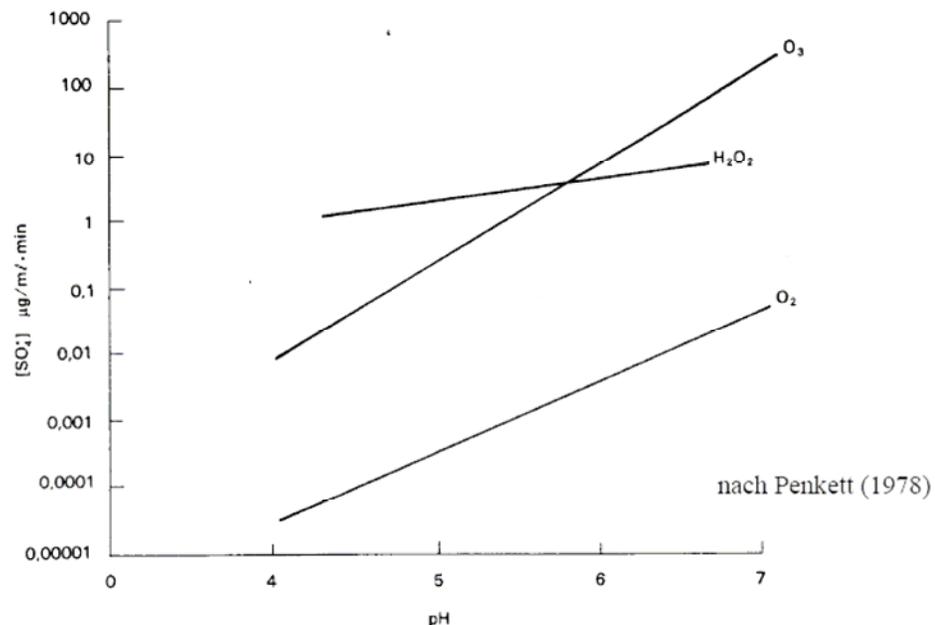
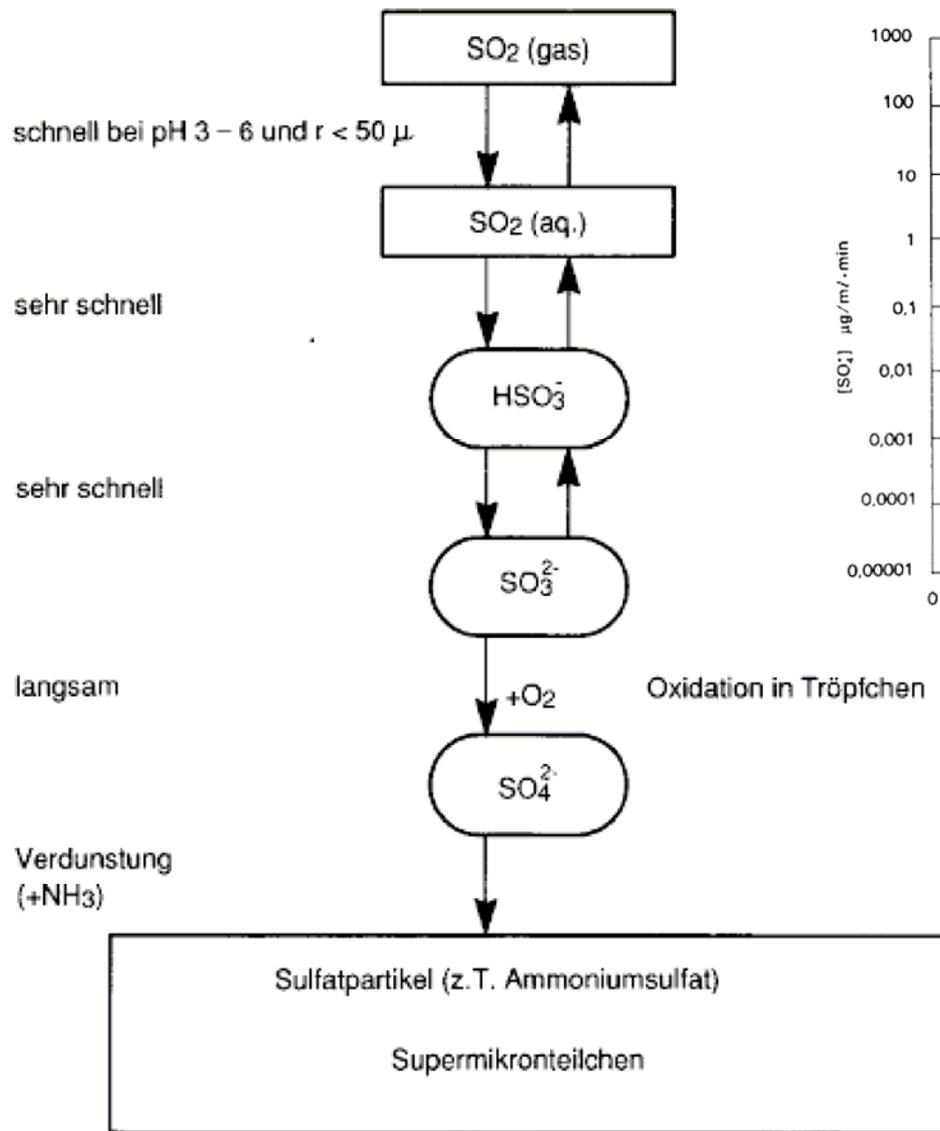
# Schwefel-Reservoirverteilung in der Wolkenschicht

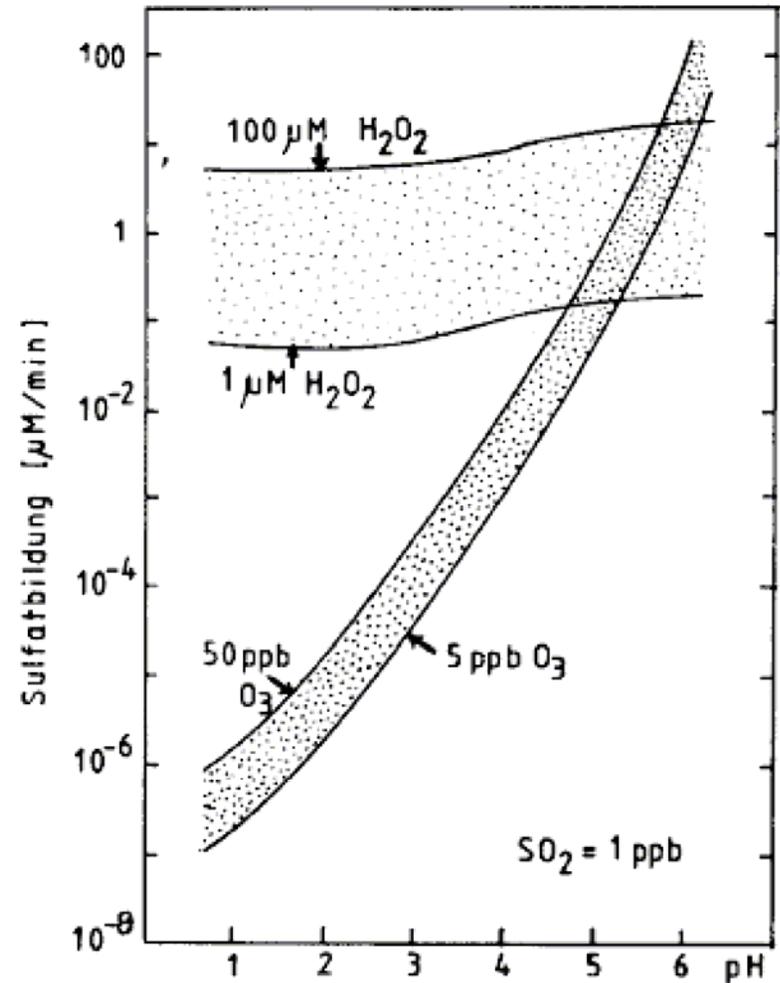
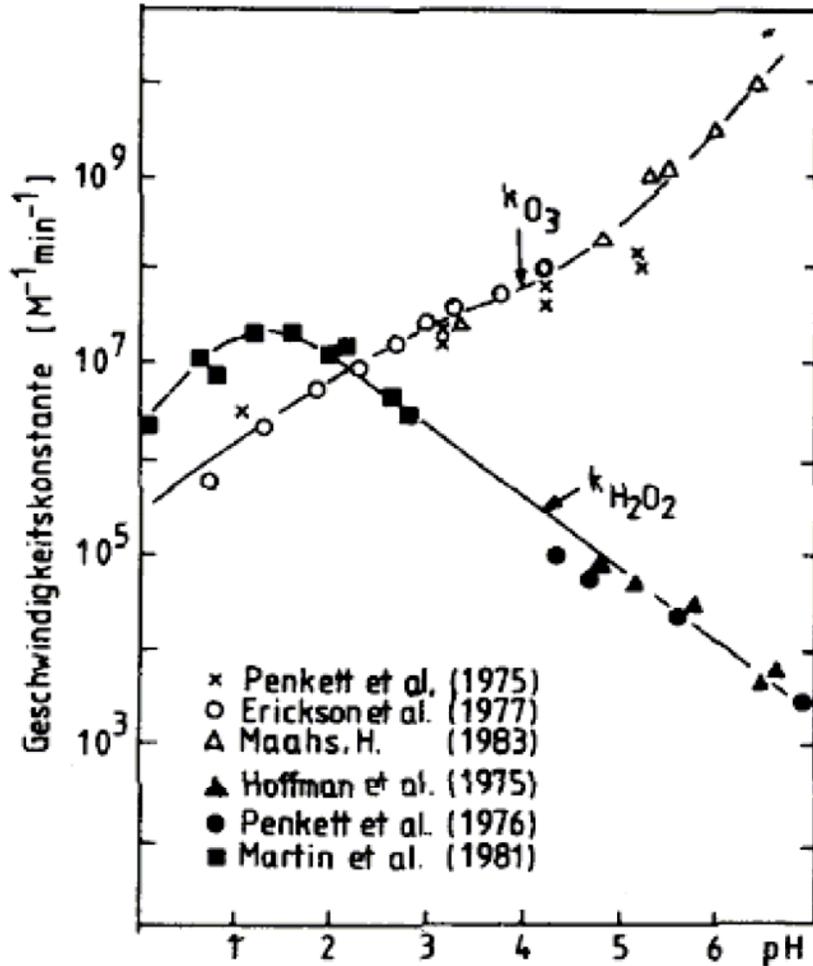




# SO<sub>2</sub>-Aufnahme in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C







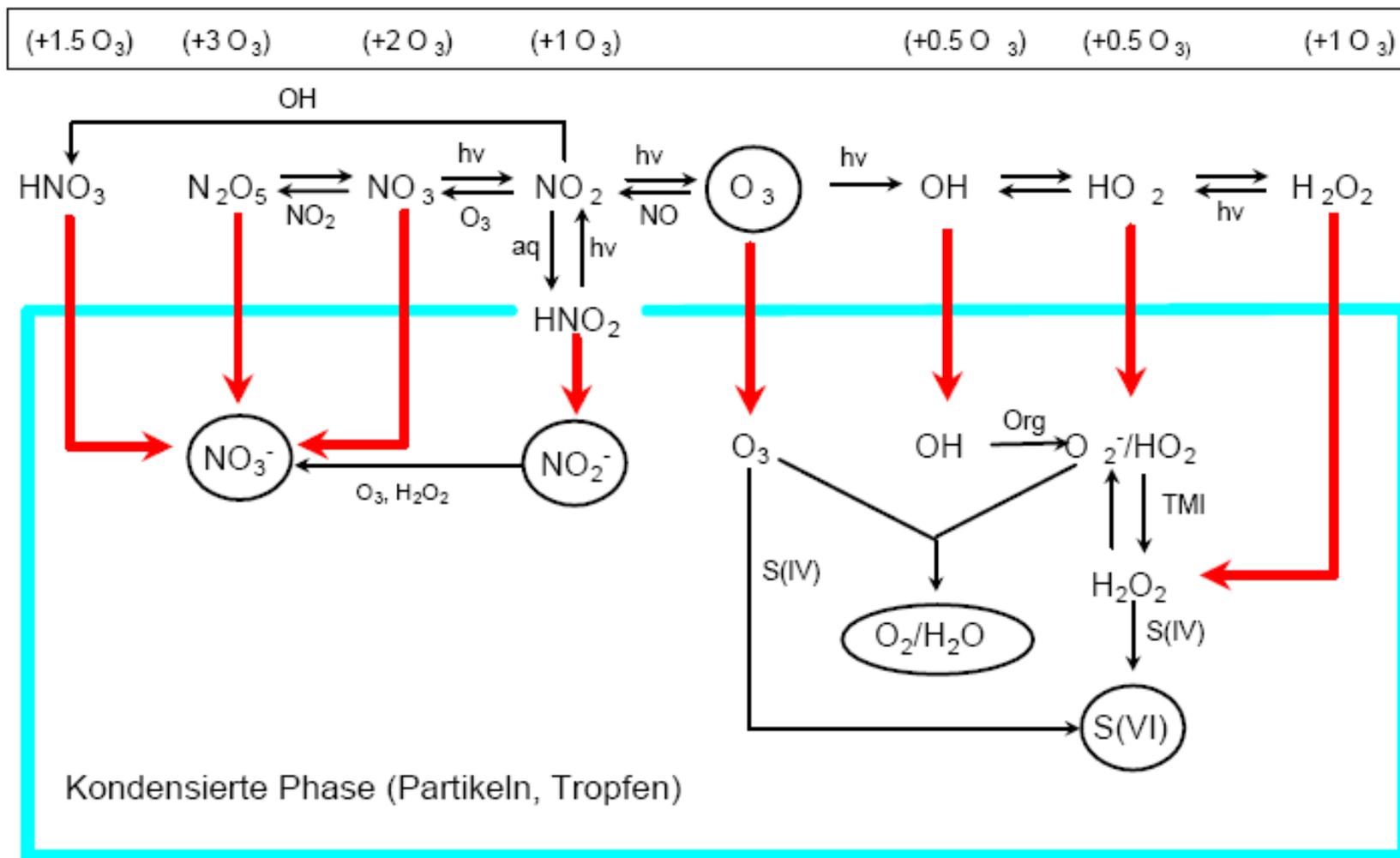


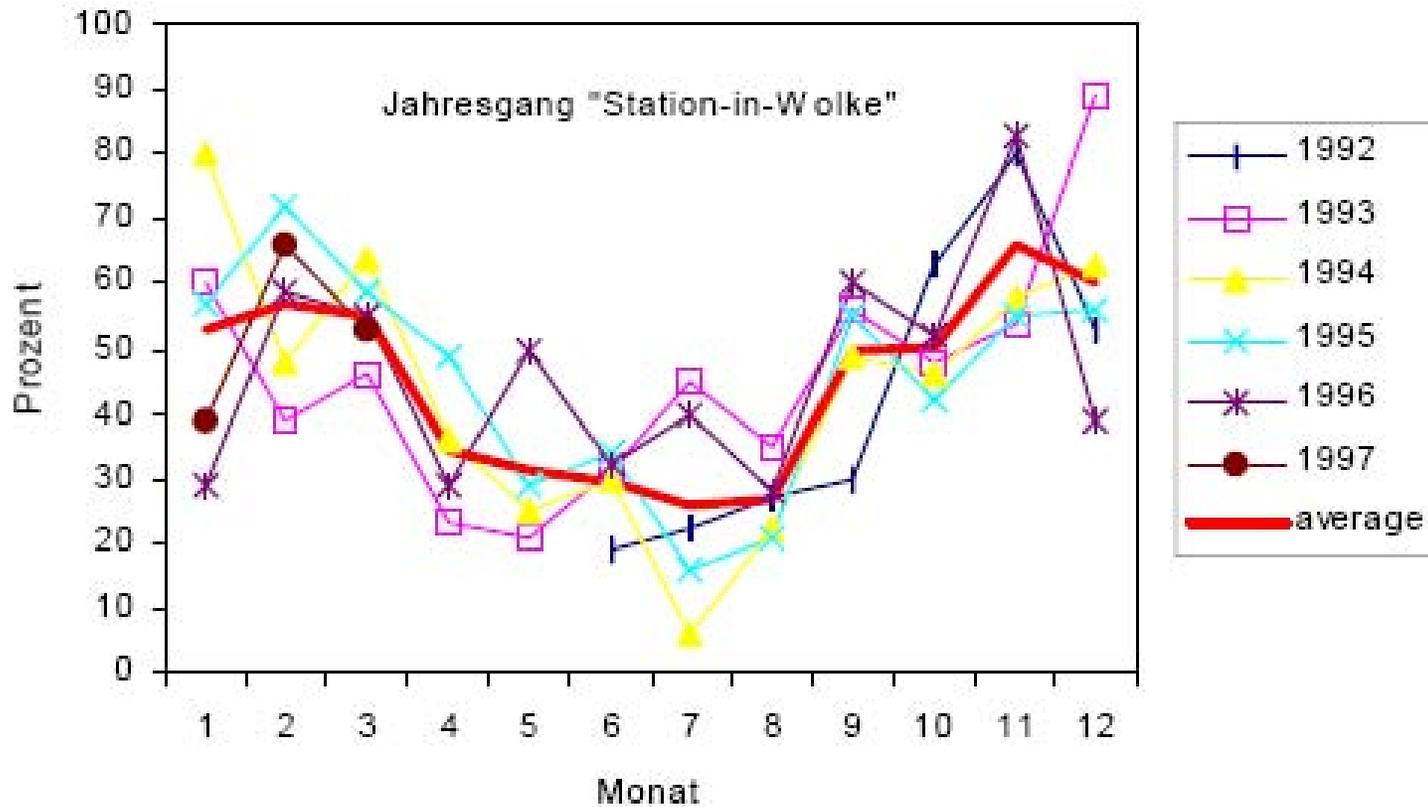
# Sulfatbildung in Wolken

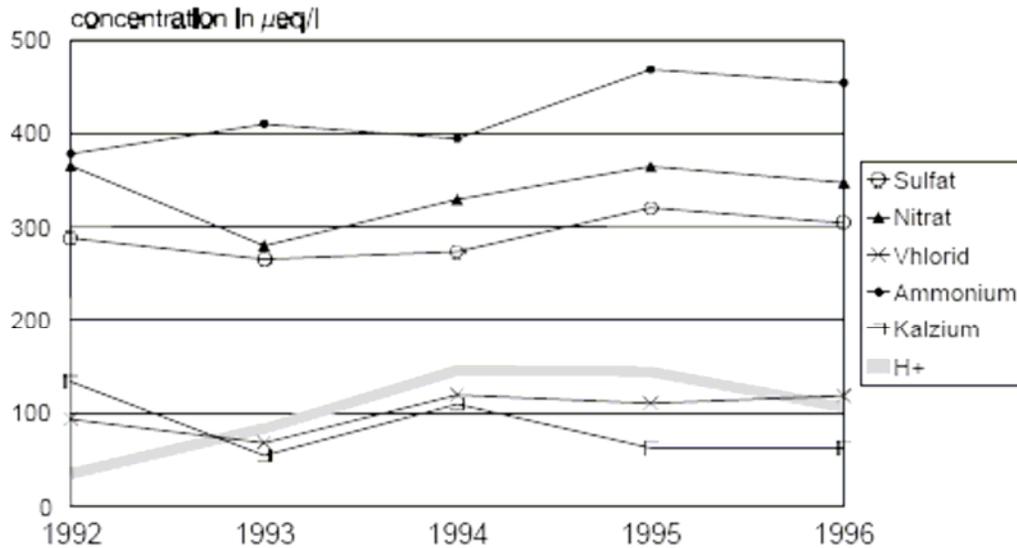
Prozentuale Anteile der Reaktionspfade mit  
Ozon und Wasserstoffperoxid

	Sommer- tag	Sommer- nacht	Winter- tag	Winter- nacht
Ozon	0,3	2,2	65,5	24,1
Wasserstoffperoxid	99,6	87,3	26,7	34,7

Modellergebnisse nach Möller und Mauersberger (1995)

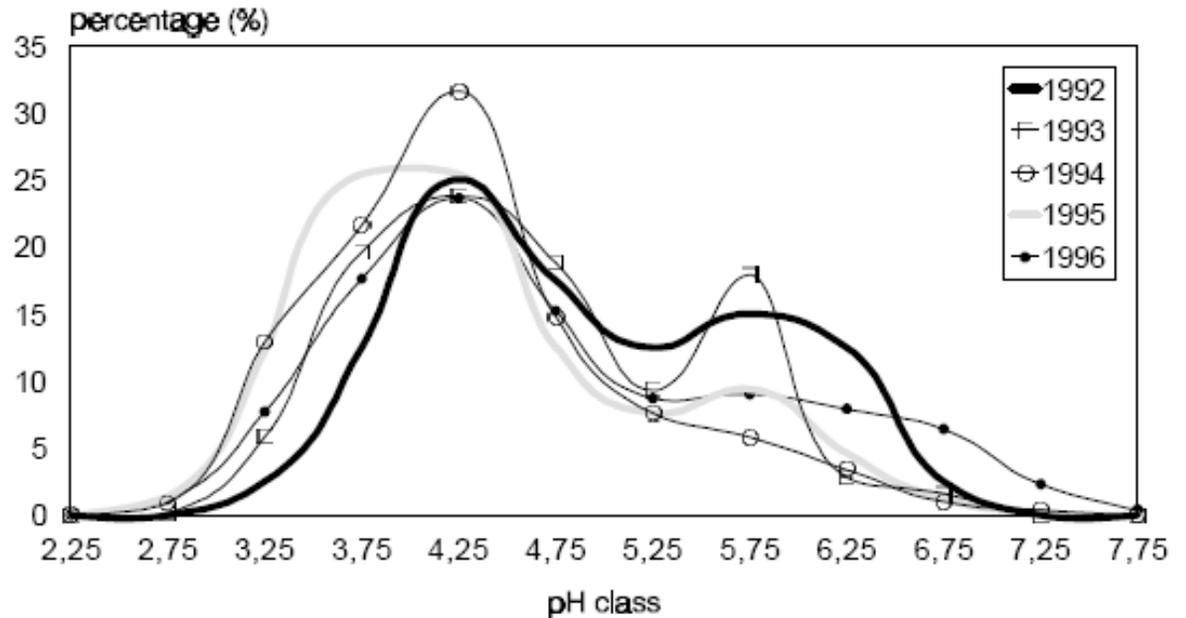


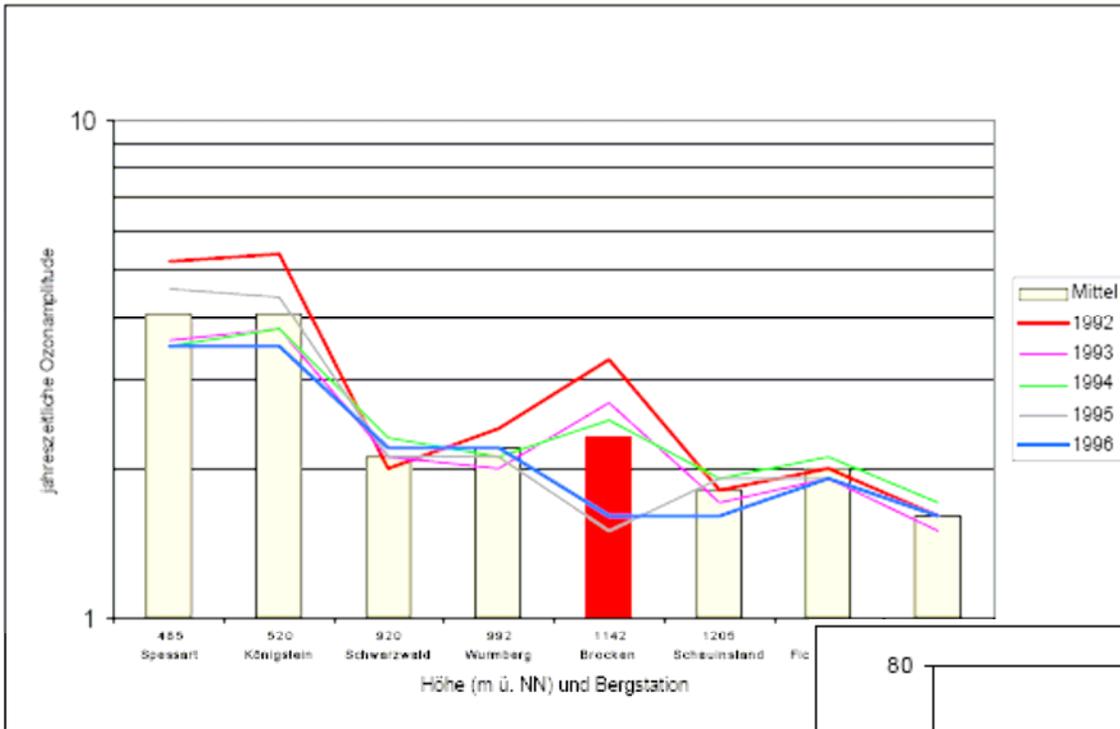




Trend von Ionenkonzentrationen (Jahresmittelwerte) im Wolkenwasser an der Brocken-Station.

Häufigkeitsverteilung des pH im Wolkenwasser an der Brocken-Station.





Abhängigkeit der jahreszeitlichen Ozonamplitude von der Höhe über NN für die Jahre 1992 bis 1996

Trend des Winter-Ozon-Minimums an verschiedenen deutschen Bergstationen

