

PC IV - Reaktionsdynamik

Kapitel 4



**Modellierung chemischer Reaktionen
Beispiele aus der Atmosphärenchemie**

Erdatmosphäre



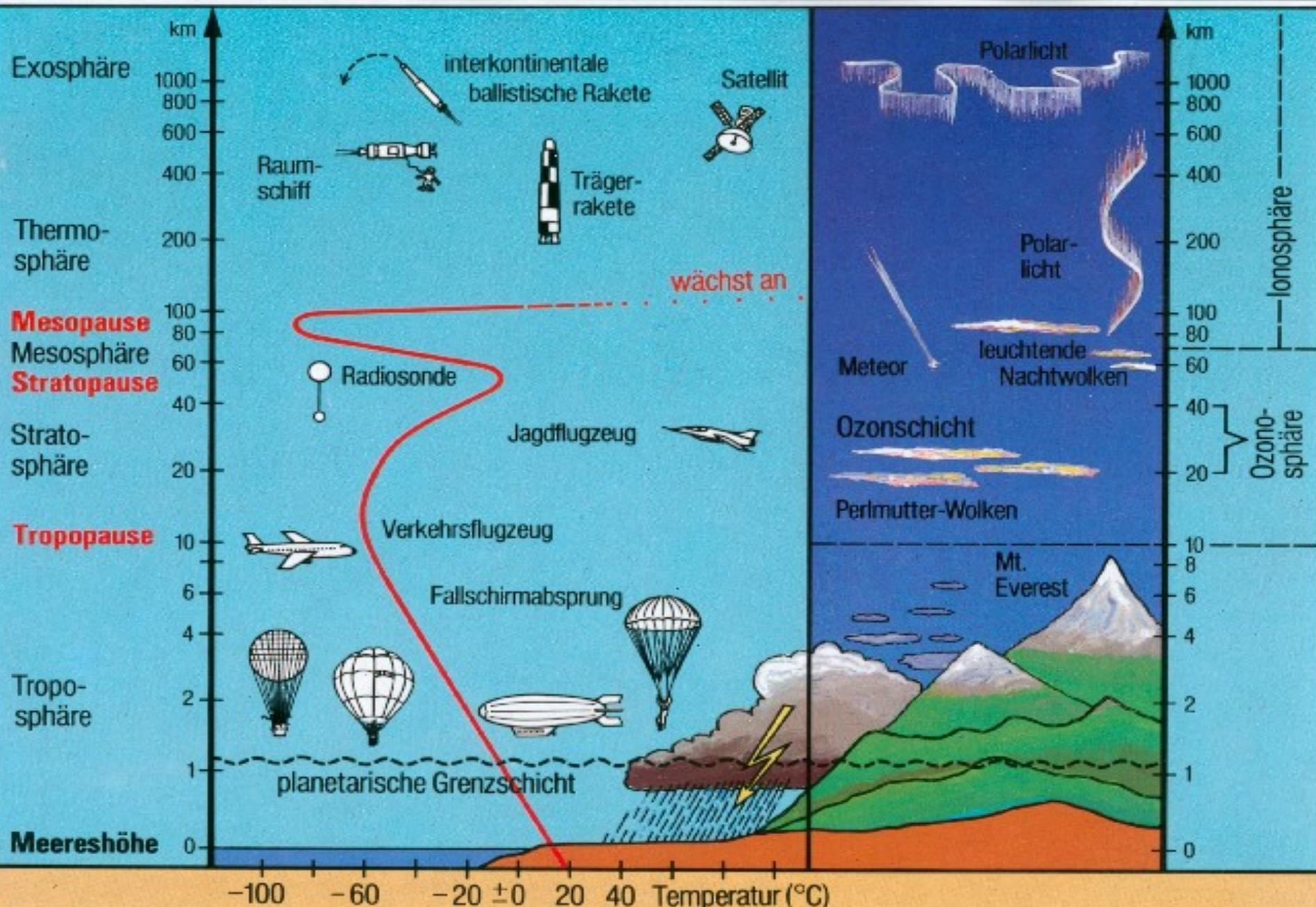
$$p_h = p_{h_0} \cdot e^{-h/h_0}$$

mit $h_0 = 8,0 \text{ km}$

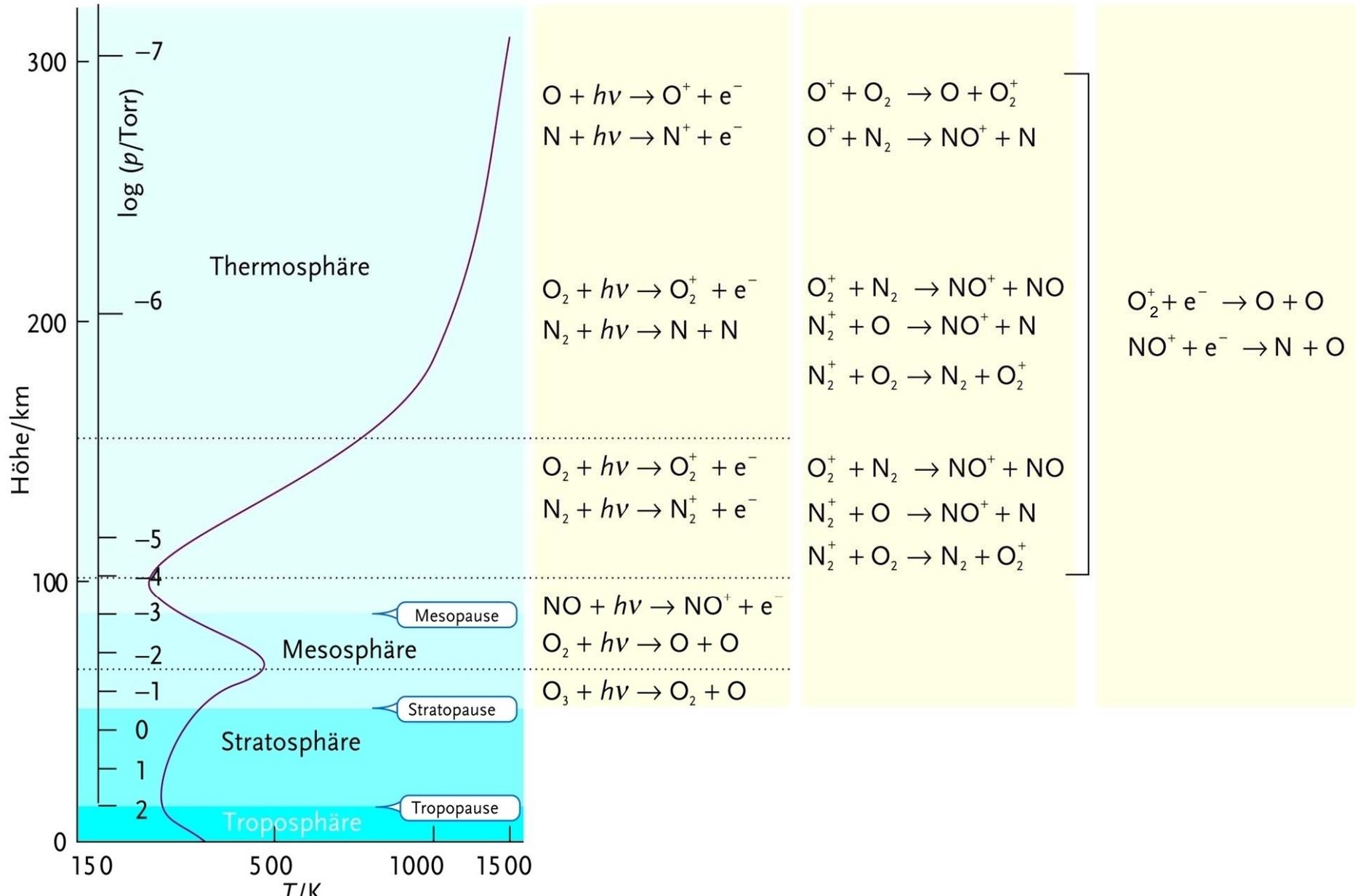
Klassifizierungen der Erdatmosphäre über :

- Zusammensetzung der Luft in Homosphäre und Heterosphäre
- Temperaturverlauf in Troposphäre, Stratosphäre, Thermosphäre und Exosphäre
- Ionisierungsgrad der Gasteilchen in Neutrosphäre und Ionosphäre.

Schichtung der Atmosphäre mit Temperaturprofil

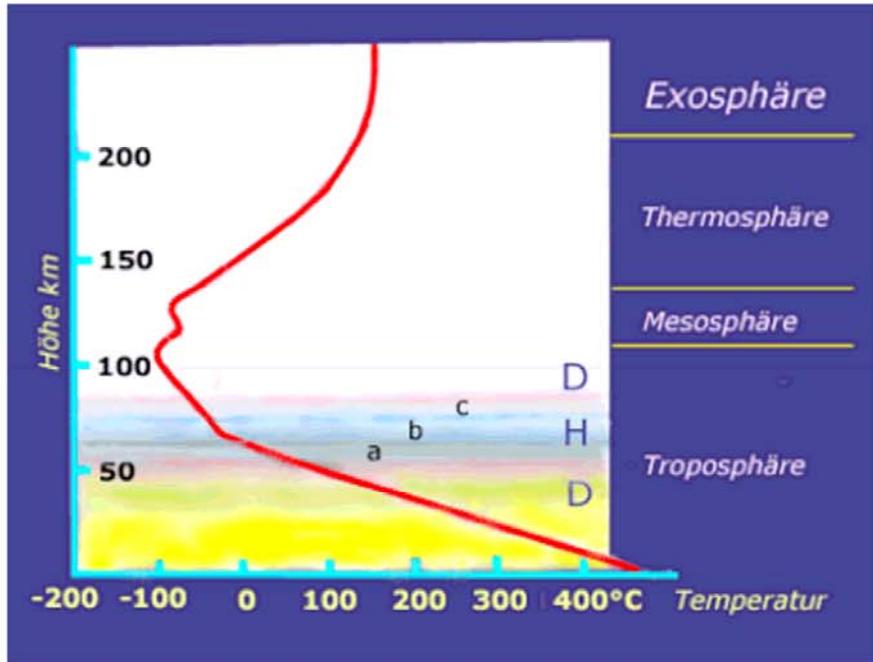


Temperaturprofil und hierfür relevante Reaktionen



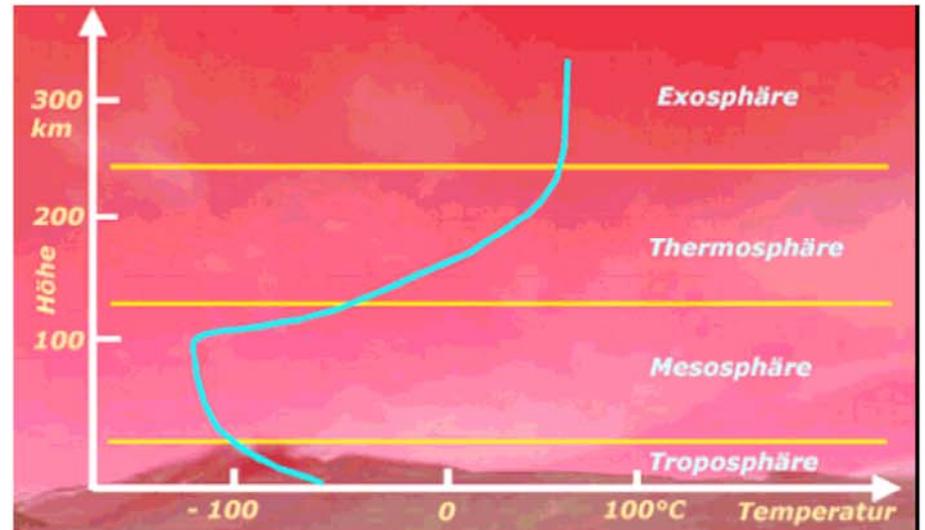


Venus, Erde, Mars



Venus

Mars





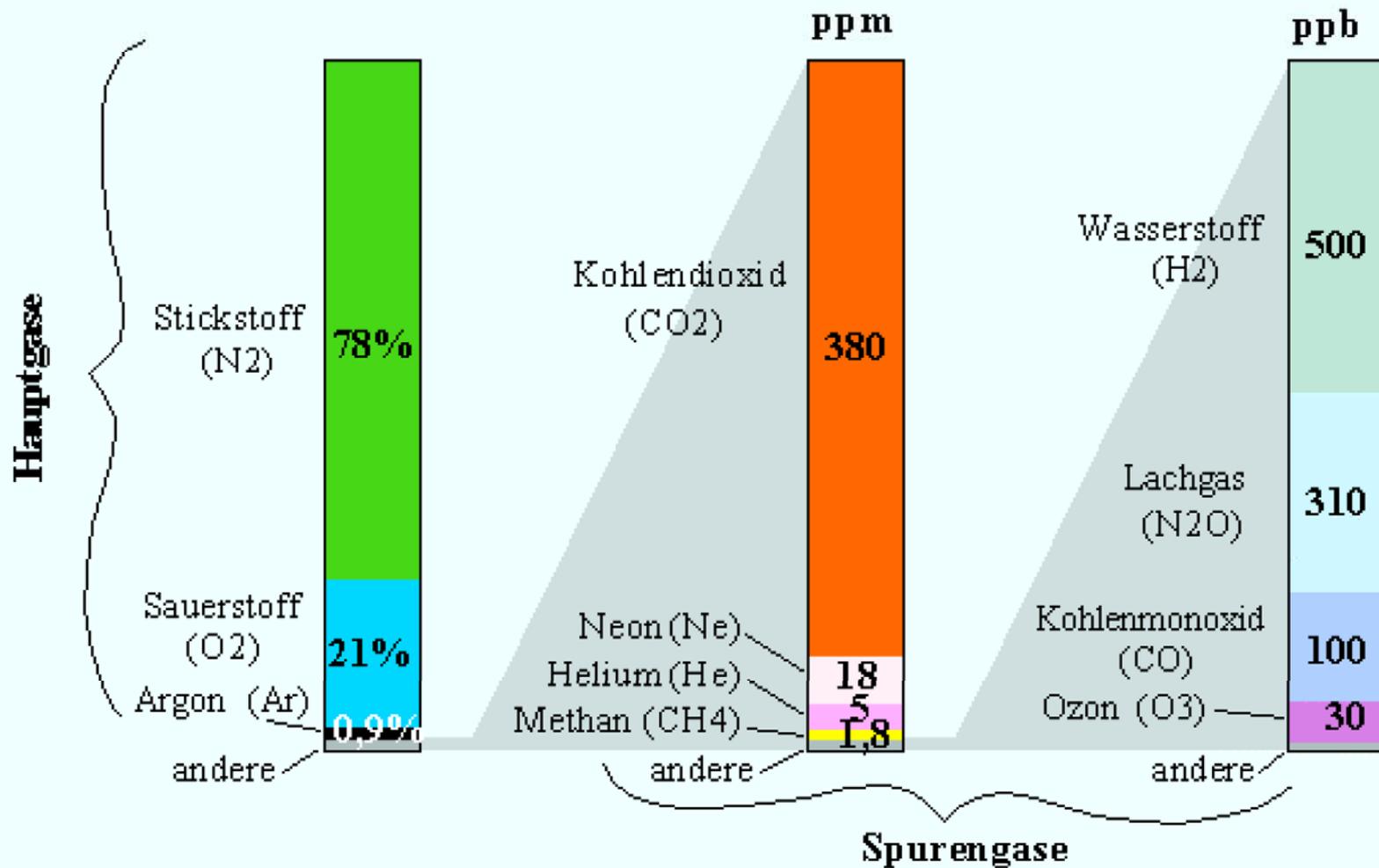
Venus, Erde, Mars



	Venus	Erde	Mars
Mittlerer Abstand zur Sonne / 10^8 km	108	150	228
Länge eines Jahres	225	1	1,88
Länge des Tages	243	1	1,03
mittlerer Planetenradius / km	6049	6371	3390
mittlere Dichte g/cm^3	5,23	5,52	3,96
Oberflächentemperatur / K	732	288	223
Treibhauseffekt / K	466	33	3
Druck 10^5 Pa	90	1	0,007
Zusammensetzung der Atmosphäre / %	CO ₂ (0,96) N ₂ (0,035) SO ₂ ($1,5 \cdot 10^{-4}$) H ₂ O ($1 \cdot 10^{-4}$)	N ₂ (0,78) O ₂ (0,21) Ar (0,01)	CO ₂ (0,95) N ₂ (0,03) Ar (0,015)



Zusammensetzung der Atmosphäre



trockene Luft

Mittlere Zusammensetzung von <i>trockener</i> Luft in der Troposphäre	Volumenanteile / %
Stickstoff	78,08
Sauerstoff	20,95
Argon	0,934
Neon	0,0018
Helium	0,0005
Krypton	0,0001
Xenon	0,000 009
Kohlenstoffdioxid	0,035
Methan	0,000 17
Distickstoffmonoxid	0,000 03
Kohlenstoffmonoxid*	0,000 02
Wasserstoff	0,000 05
*zeigt starke zeitliche Fluktuationen	

Die mittleren physikalischen Daten von trockener Luft sind:

molare Masse

$$M = 28,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

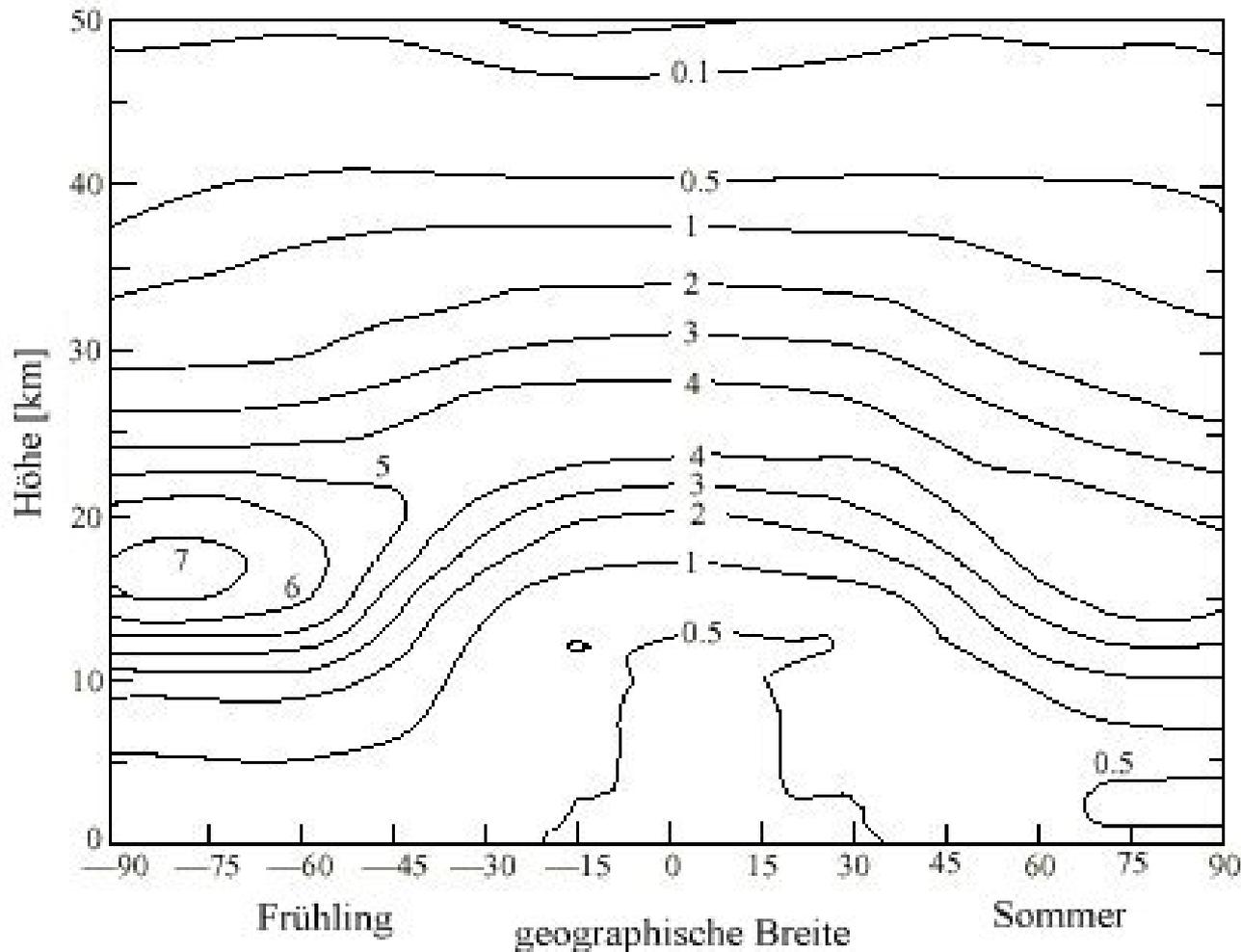
Dichte $\rho = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
(bei 0 °C und 1013 hPa)

Siedepunkt

$$T = -194,3 \text{ °C}$$

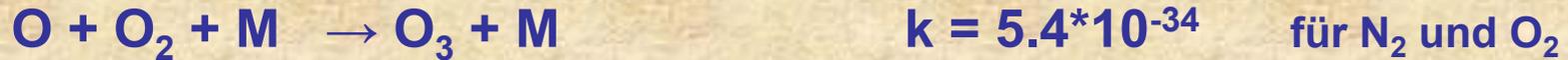
Stratosphärisches Ozon

Oberhalb von 100 nm absorbieren Stickoxide die Sonnenstrahlung;
bis ca. 240 nm absorbiert Sauerstoff vollständig;
bis ca. 310 nm absorbiert Ozon: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$



Linien gleicher
Ozonkonzentration [10^{12}
Moleküle/cm³] für
unterschiedliche
geographische Breiten
und als Funktion der
Höhe

Modellierung von HO_x Reaktionen



Simulationen

Beispiele für Simulationsrechnungen sind im Excel-File im Download-Bereich zu finden:

- a) Nur O_x Reaktionen für Blitzlichtphotolyse
- b) Nur O_x Reaktionen für kontinuierlichen Photonenfluß
- c) H_xO_y Reaktionen zusätzlich

Photolyse des Ozons und der aktinische Fluss



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k [h\nu] [\text{O}_3]$$

mit $k = \sigma \cdot c \cdot \phi$; $c \cdot [h\nu] = I$ (ϕ : Quantenausbeute)

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -I \cdot \sigma \cdot \phi \cdot [\text{O}_3]$$

Die Größen I , σ , ϕ sind wellenlängenabhängig
 I ist hier die Leistungsdichte [Photonen/(Fläche Zeit)],
die auch Photonenfluss genannt und mit F abgekürzt wird.

Photolyserate: $j = I_\lambda \sigma(\lambda) \phi(\lambda)$

$I_\lambda = \text{spektrale Leistungsdichte} =$

j : **aktinischer Fluss** [Photonen \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ \cdot nm $^{-1}$] (unabhängig von Richtung)

$$J = \int j(\lambda) d\lambda$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -J [\text{O}_3] \quad \text{Einheit } J: [\text{s}^{-1}]$$

Beispiel spektrale Leistungsdichte

Beispiel für I_λ einer Lampe:

Lichtleistung von $P = 10 \text{ W}$ im Bereich von 500 nm bis 600 nm konstante Leistung

In einer Entfernung von $r = 1 \text{ m}$ ist die Fläche $A = 12,6 \text{ m}^2$ ($A = 4\pi r^2$) und I_λ :

$$I_\lambda = \frac{P}{A \cdot \Delta\lambda} = \frac{10 \text{ W}}{12,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot (600 \text{ nm} - 500 \text{ nm})} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$$

Um 550 nm ist die Zahl der Photonen pro Sekunde $\frac{P}{h\nu} = P \cdot \frac{\lambda}{hc}$:

$$I_\lambda = 2 \cdot 10^{12} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$$

Licht: Energie, Leistung, Intensität, spektrale Leistungsdichte

Eine Glühlampe hat einen Wirkungsgrad von maximal 10%. Eine 100 Watt Lampe daher eine **Lichtleistung** von $P = 10 \text{ W}$.

Die **Energie E** ist $E = \int P dt = P \cdot t$. In 1 Stunde = 3600 s, also $E = 10 \cdot 3600 \text{ Ws} = 36 \text{ kJ}$

Die **Intensität I** wird häufig geschrieben, wenn man nicht genau weiß, was man meint ;-)

$$I = E / A \text{ (Energie / Fläche) [J/m}^2 \text{]} .$$

In einer Entfernung von $r = 1 \text{ m}$ ist die Fläche $A = 12,6 \text{ m}^2$ ($A = 4\pi r^2$) und $I = 36 \text{ 000} / 12,6 \text{ J/m}^2$

Da $E = h\nu$ für ein Photon ist $\Rightarrow I = h\nu/A = hc / (\lambda A)$ [Photonen/cm²].

Hier kommt bereits die Frequenz bzw. die Wellenlänge des Lichts ins Spiel.

Der **Photonenfluss** $F = I / t = E/(A t) = P/A$ [Watt / (Fläche Zeit)]

$$F = 10\text{W} / 12,6 \cdot 10^4 \text{cm}^2 = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} = 2 \cdot 10^{14} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ um } 550 \text{ nm}$$

Die spektrale Leistungsdichte I_λ oder $F_\lambda = P / (A \cdot \Delta\lambda)$

Es sei im Bereich von 500 nm bis 600 nm eine konstante Leistung, dann ergibt unser Beispiel:

$$I_\lambda = P / (A \cdot \Delta\lambda) = 10\text{W} / (12,6 \cdot 10^4 \text{cm}^2 \cdot (600\text{nm} - 500\text{nm})) = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1} . \text{ Um } 550 \text{ nm ist die Zahl der}$$

$$P / (h\nu) = P \cdot N_{hc} : I_\lambda = 2 \cdot 10^{12} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$$

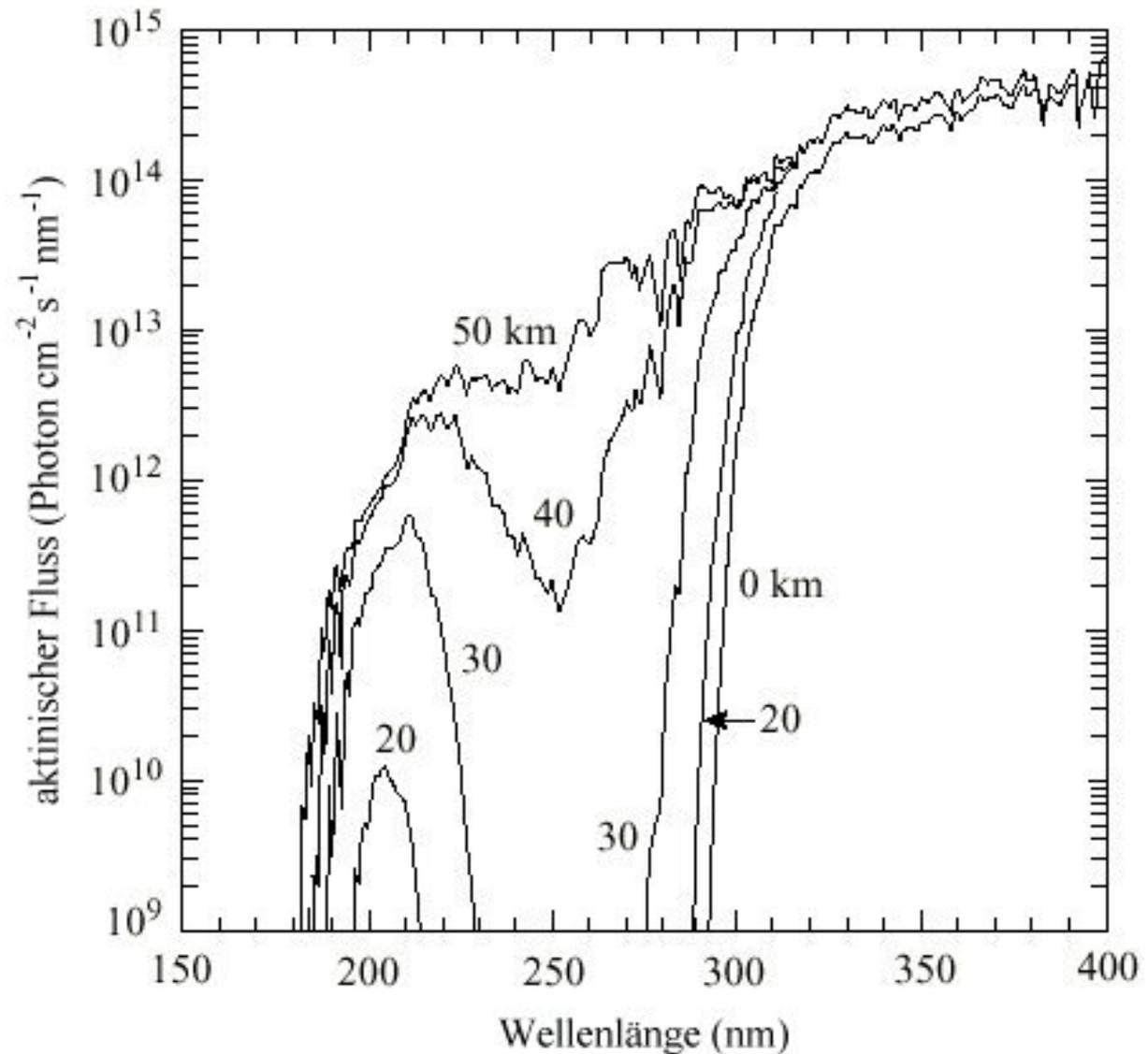
Der **aktinische Fluss** ist unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes, entspricht aber ansonsten der spektralen Leistungsdichte.

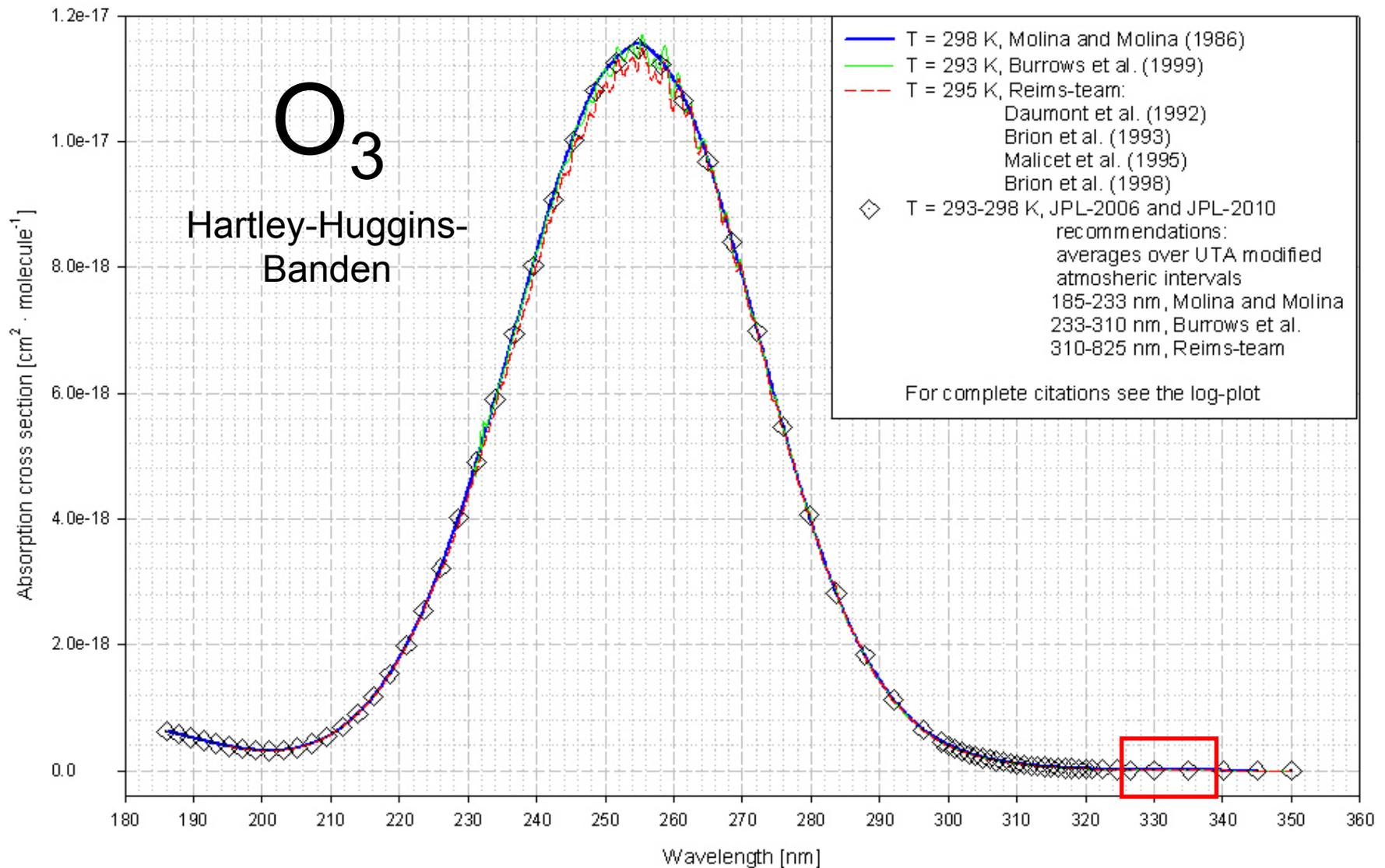
Der aktinische Fluss

Aktinischer Fluss I_λ
bei unterschiedlichen
Höhen.

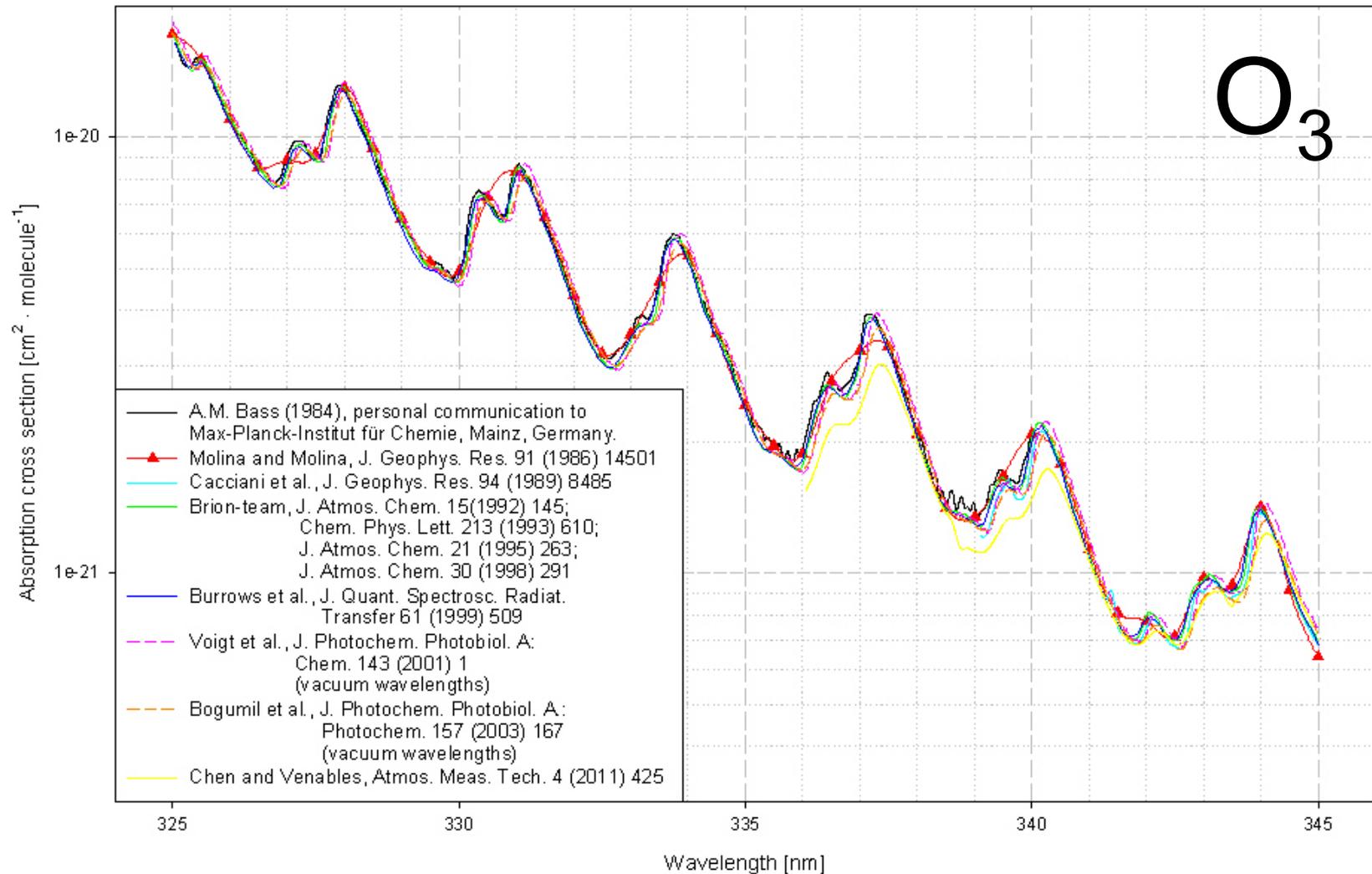
Die Photolyserate ist:

$$J = \int I_\lambda \sigma(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda$$



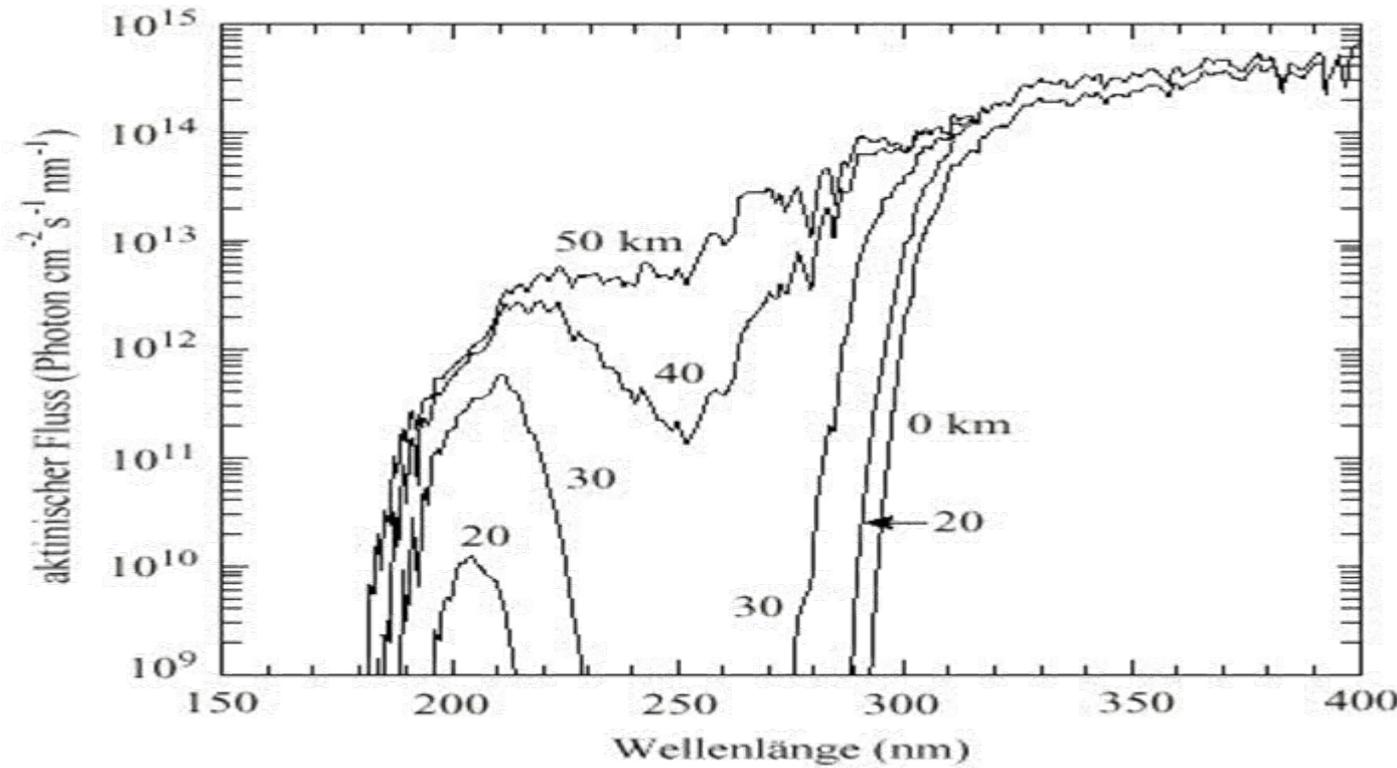


Absorption cross sections of ozone O₃ at room temperature (Hartley-Huggins bands)
Evaluation for JPL-2006 and JPL-2010 recommendations

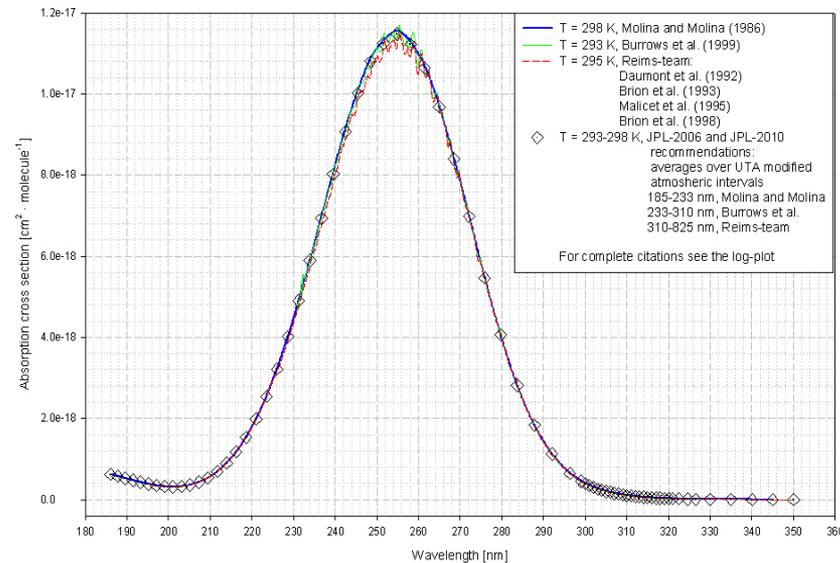


Absorption cross sections of ozone O₃ in the region of the Huggins bands at room temperature (325-345 nm)

Der aktinische Fluss

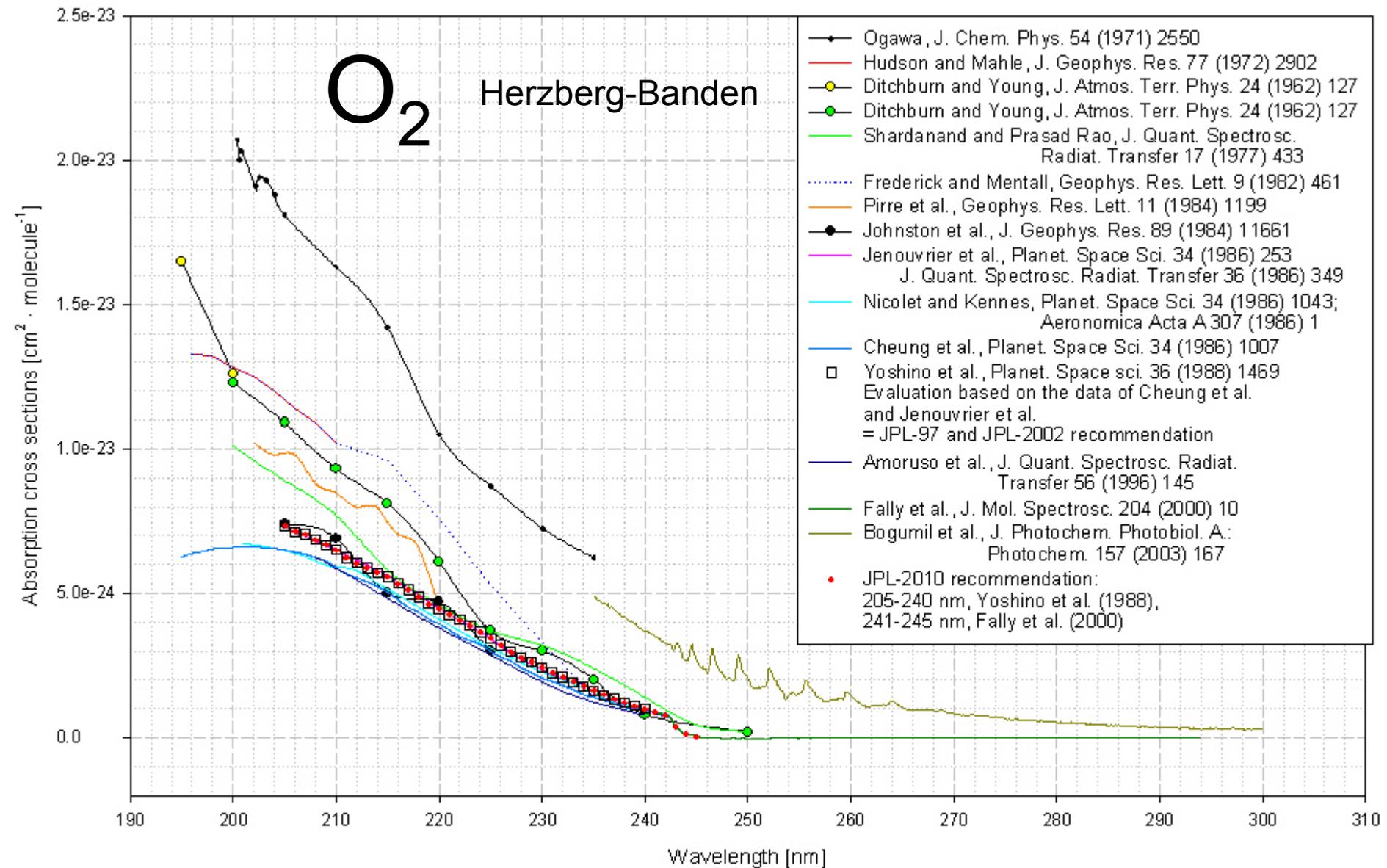


Aktinischer Fluss
bei unterschiedlichen Höhen.
Die Photolyserate ist:
$$J = \int I_{\lambda} \sigma(\lambda) f(\lambda) d\lambda$$

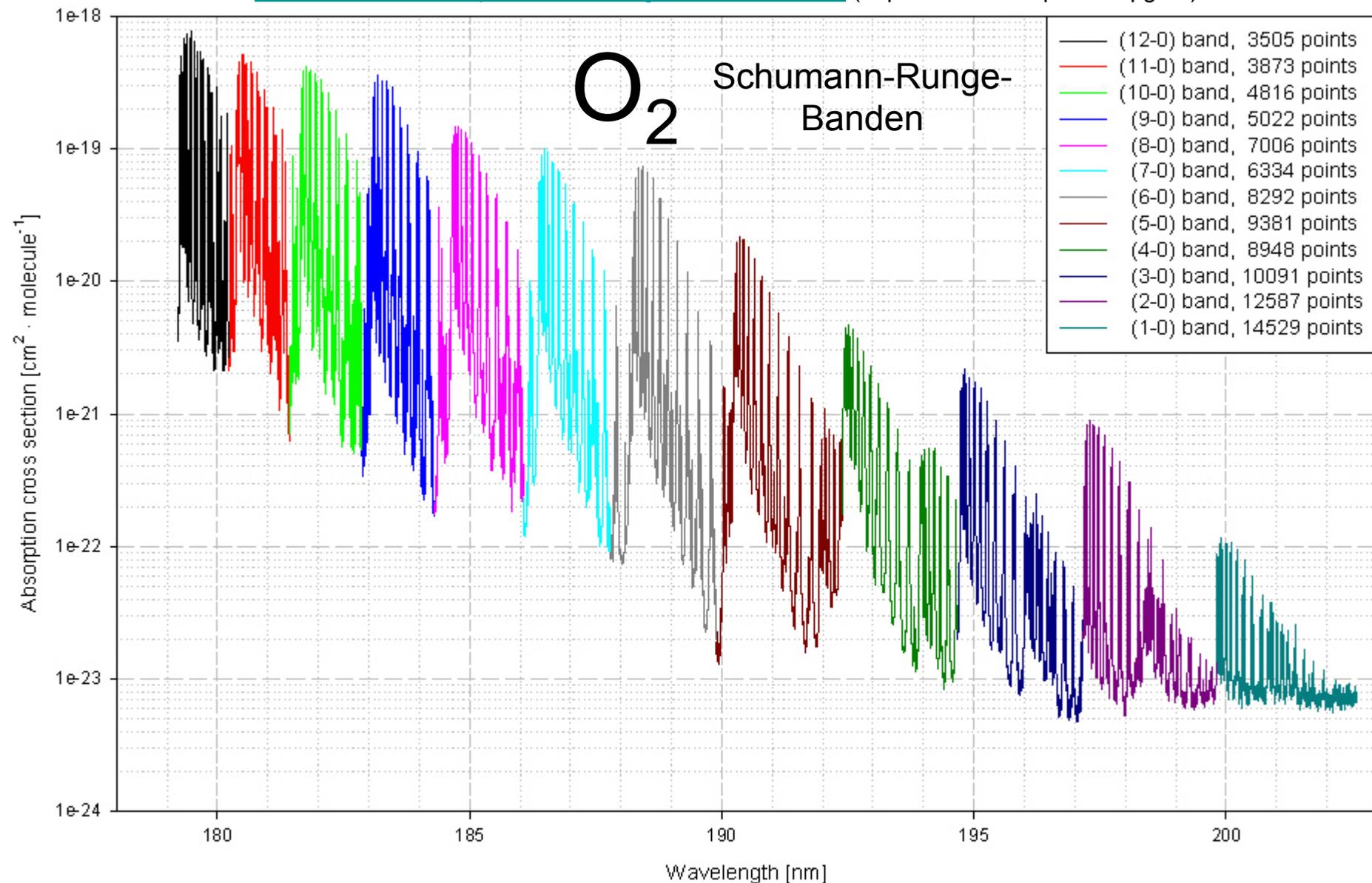


Absorptionsquerschnitt

Absorption cross sections of ozone O₃ at room temperature (Hartley-Huggins bands)
Evaluation for JPL-2006 and JPL-2010 recommendations



Absorption cross sections of oxygen O₂ in the Herzberg continuum at room temperature (195-300 nm)



Absorption cross sections in the Schumann-Runge region of oxygen O₂ at 300 K,
 Yoshino et al., Planet. Space Sci. 40 (1992) 185

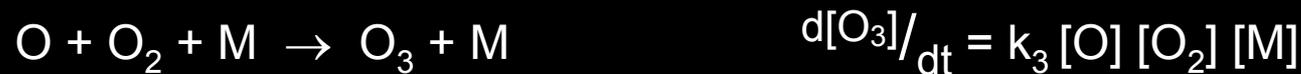
Der Chapman-Mechanismus

Zielsetzung: Beschreibung des Ozon-Fließgleichgewichts in verschiedenen Höhen der Erdatmosphäre. **Sydney Chapman** stellte dazu 1929 erste Modellrechnungen mit O , O_2 und O_3 vor. Die Einzelreaktionen:

a) Photolyse Ozon



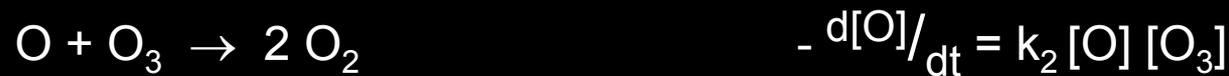
b) Ozonbildung



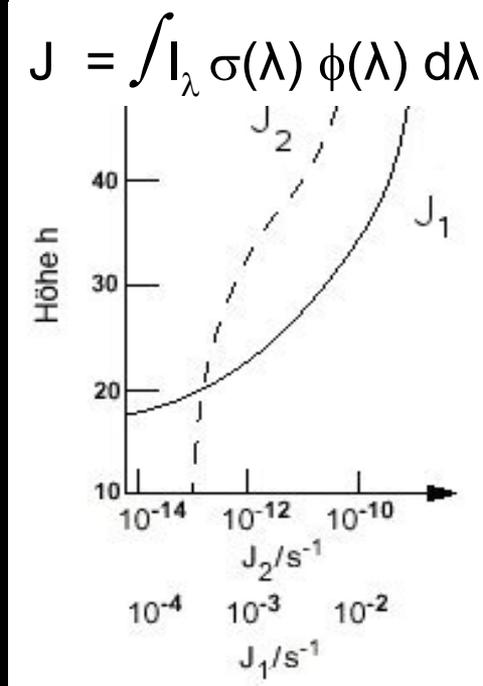
c) Sauerstoffradikalbildung aus Photolyse des Sauerstoffs O_2



d) Ozonabbau durch Sauerstoffradikale



J_1 und J_2 stellen **Photolyseraten** dar, die vom Photonenfluss bestimmt werden. Hintergrund dafür ist der aktinische Fluss“.



Der Chapman-Mechanismus

Wenn zwischen Reaktionswegen a) und b) ein Fließgleichgewicht vorliegt, gilt

$$\frac{[O]}{[O_3]} = J_1 / k_3 [O_2][M] \quad (1)$$

Einen Ozonzerfalls-Seitenweg eröffnen c) und d). Im Fließgleichgewicht ist

$$J_2 [O_2] = k_2 [O][O_3] \quad (2)$$

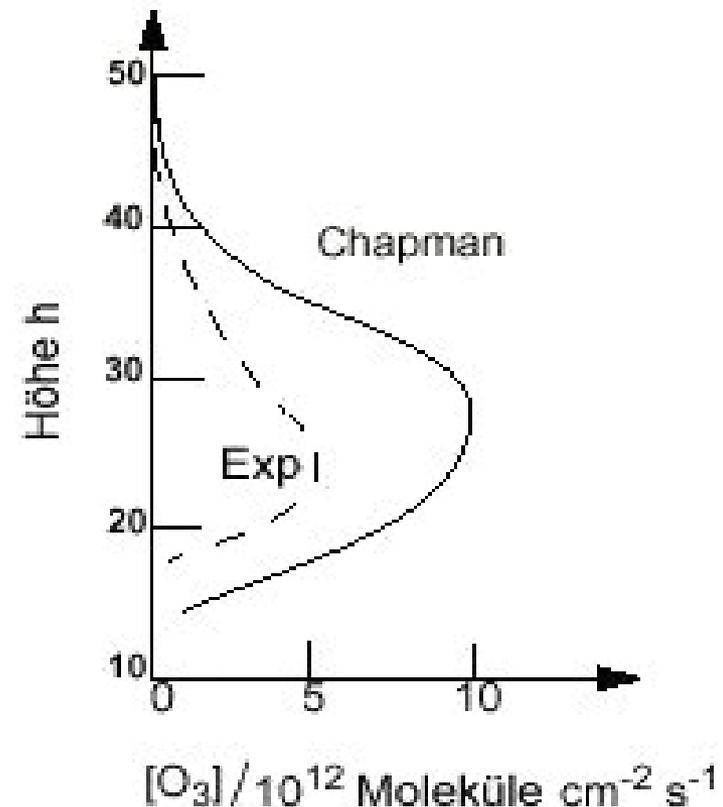
Kombination von (1) und (2) über die Konzentration des atomaren Sauerstoffs ergibt:

$$[O_3] = \left(J_2 k_3 [M] / J_1 k_2 \right)^{1/2} [O_2]$$

Verbleibende Probleme:

- Höhenabhängigkeit von J_1
- die „Anfangsbedingungen“ an der Grenze der Erdatmosphäre. Als Annahmen wurden benutzt $[O_3] = 0$ und kleine Konzentration $[O_2]$.

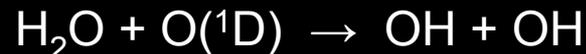
Das Diagramm rechts zeigt errechnete —
und beobachtete Ozonkonzentrationen ---
in verschiedenen Höhen.
Offensichtlich gibt es weitere O_3 -Senken.



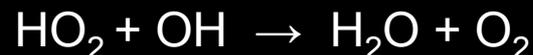
Katalytische Verlustzyklen von Ozon

Wichtigste katalytische Verlustzyklen:

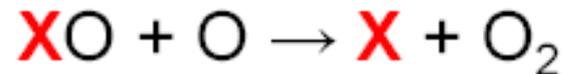
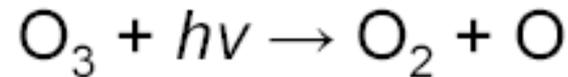
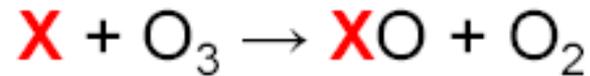
- Hydroxylradikal
 - NO-Komponenten
 - Chloratom
- } natürliche Prozesse
anthropogen



Abbruch des katalytischen Ozon-Abbaus durch Entfernung von HO_x ; z.B.:



Schema des katalytischen Ozonabbaus



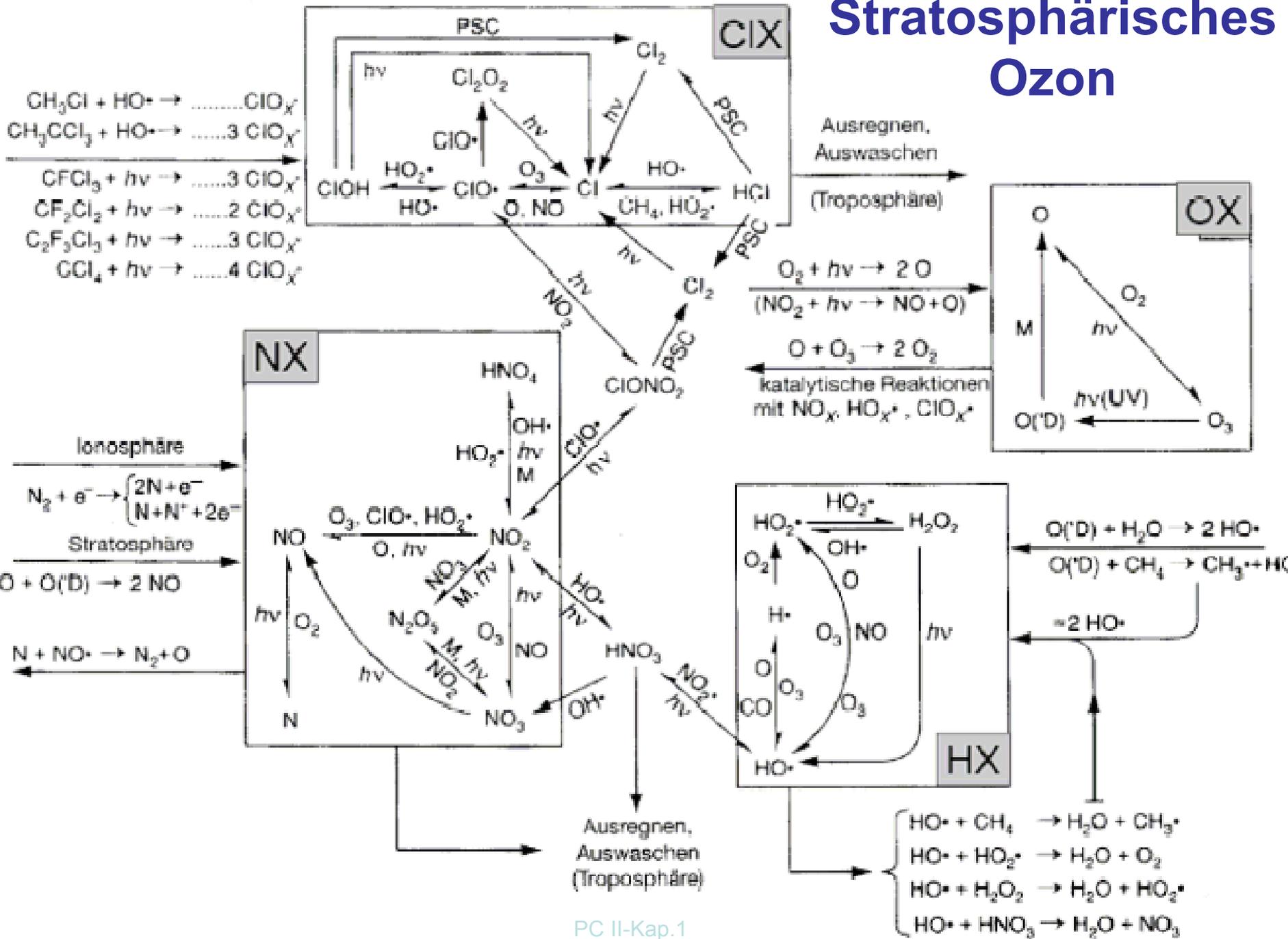
Abbau erfolgt
nur bei
Tageslicht !!

X = OH, NO, Cl, Br,



NO wird über troposphärisches N_2O erzeugt: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$

Stratosphärisches Ozon



OH-Produktion

Die wichtigste Quelle der OH-Radikale ist die Photolyse von Ozon durch UV-Licht mit Wellenlängen < 320 nm (UV-B Bereich) bzw. < 411 nm:



Die angeregten Sauerstoffatome $\text{O}(^1\text{D})$ können durch Stoßpartner M (z. B. N_2 , O_2 , aber auch H_2O) deaktiviert werden:



Ein gewisser Teil (zwischen 5% und 20%) der angeregten Sauerstoffatome reagiert aber entsprechend:



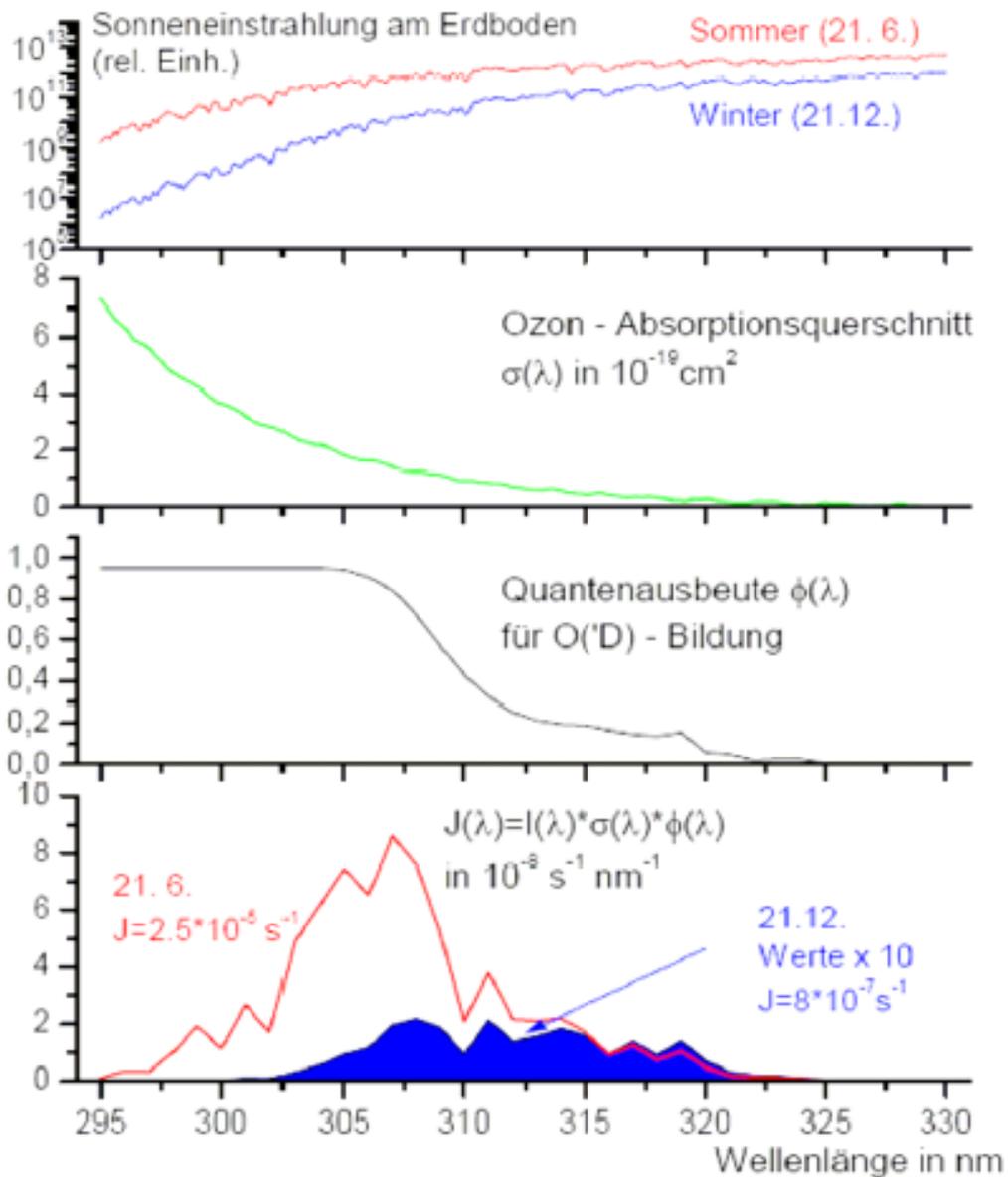

$$v = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{3a}[\text{N}_2] + k_{3b}[\text{O}_2] + k_{3c}[\text{H}_2\text{O}]}$$

OH-Produktion – O(¹D)

Ozon Photolysefrequenz:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) d\lambda$$

Intensität \nearrow
 Quantenausbeute \nearrow
 Wirkungsquerschnitt \nearrow



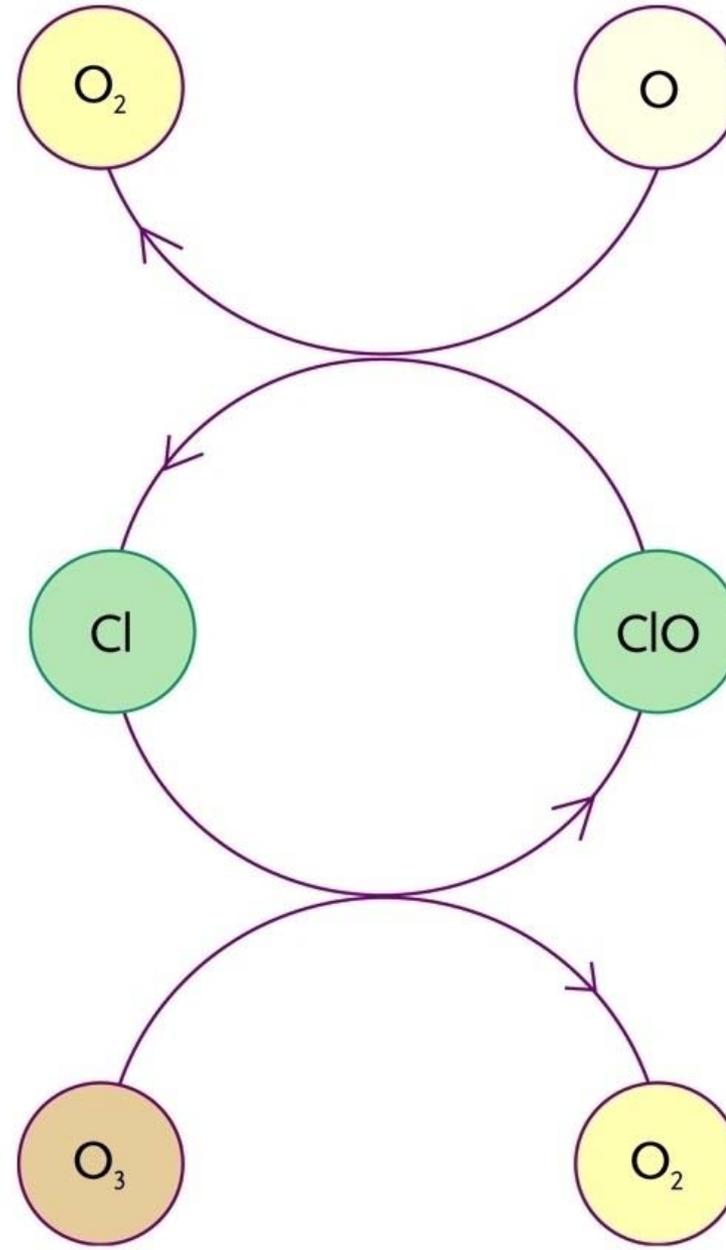
Modellierung von HO_x Reaktionen

$O_3 + h\nu$	$\rightarrow O_2 + O(1D)$	$\Phi = 0.9$	$O(1D) = O(^1D)$
	$\rightarrow O_2 + O$	$\Phi = 0.1$	$O = O(^3P)$
$O + O_3$	$\rightarrow 2 O_2$	$k = 1.5 \cdot 10^{-14}$	
$O + O_2 + M$	$\rightarrow O_3 + M$	$k = 5.4 \cdot 10^{-34}$	für N ₂ und O ₂
$O(1D) + H_2O$	$\rightarrow 2 OH$	$k = 2.3 \cdot 10^{-10}$	
	$\rightarrow O + H_2O$	$k = 4 \cdot 10^{-12}$	
$O(1D) + O_2/N_2$	$\rightarrow O + O_2/N_2$	$k = 5 \cdot 10^{-11}$	ähnlich groß für N ₂ & O ₂
$OH + OH$	$\rightarrow H_2O + O$	$k = 2 \cdot 10^{-12}$	
$OH + OH + M$	$\rightarrow H_2O_2 + M$	$k = 2.5 \cdot 10^{-31}$	
$OH + O_3$	$\rightarrow HO_2 + O_2$	$k = 5 \cdot 10^{-14}$	
$OH + HO_2$	$\rightarrow H_2O + O_2$	$k = 3 \cdot 10^{-11}$	
$HO_2 + HO_2$	$\rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k = 3 \cdot 10^{-12}$	
$HO_2 + O_3$	$\rightarrow OH + 2O_2$	$k = 2 \cdot 10^{-15}$	

ClO_x-Zyklus

- Natürliches Quellgas CH₃Cl (Plankton, Algen, Vulkanausbrüche)
- Anthropogene FCKWs (**F**luor-**C**hlor-**K**ohlen**W**asserstoffe): CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCI₃, CCl₄

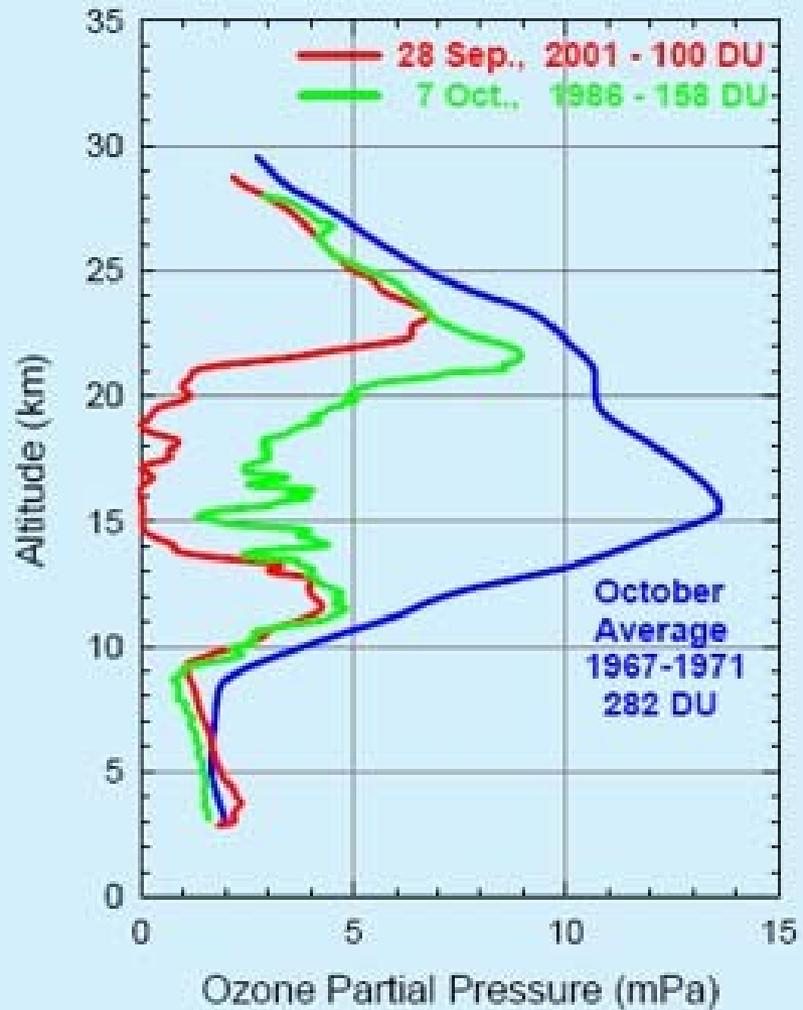
Katalysekreislauf für die Zersetzung von Ozon durch Chloratome



Ozonkonzentrationen Antarktis

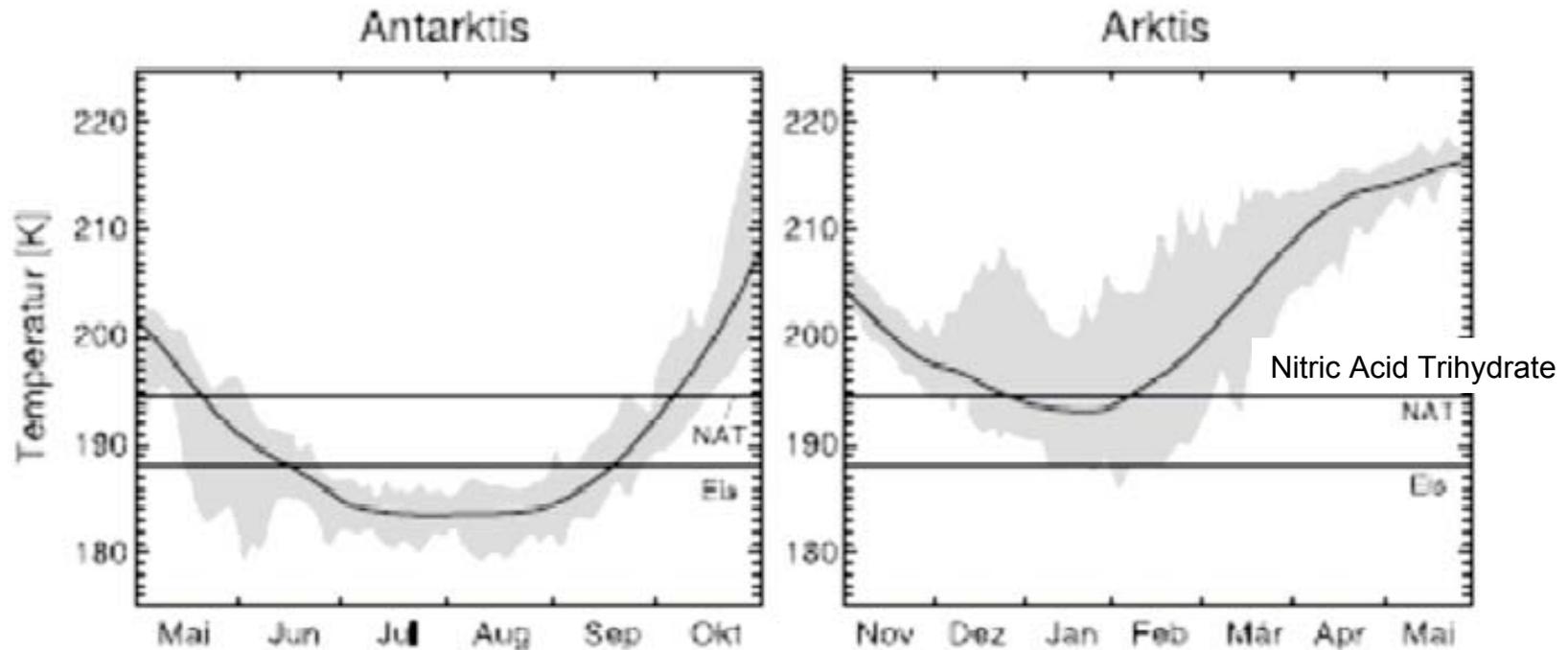


CMDL South Pole ozone/ H₂O balloon launch.



South Pole ozone at maximum depletion.

Temperaturen am Nord- und Südpol



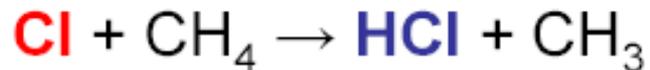
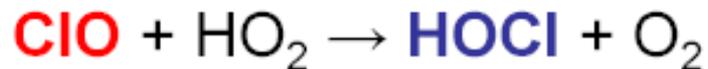
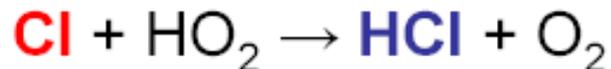
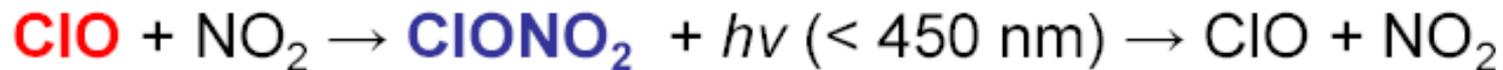
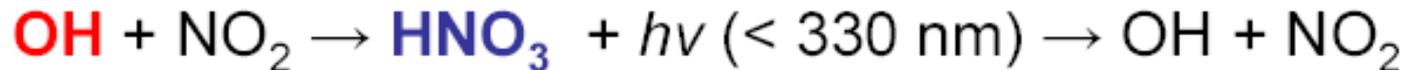
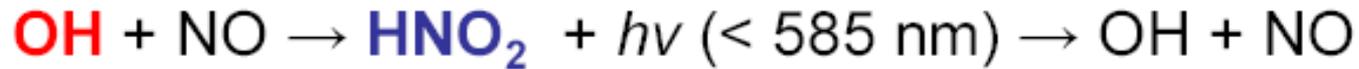
Reservoirdgas bei tiefen Temperaturen: Cl_2O_2

Die Sonne geht auf: $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{O}_2$



oder ohne O: $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}^*$

Reservoorgase



- 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.

OH

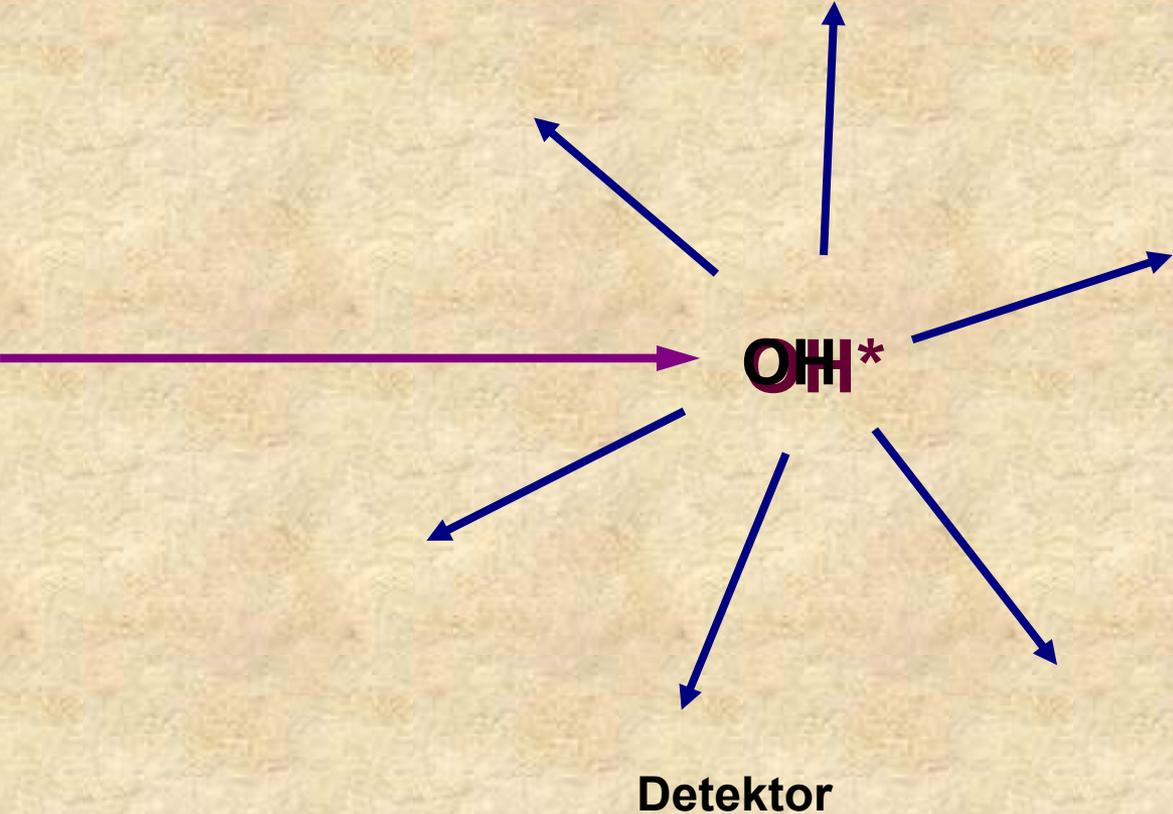
- Das OH ist das Waschmittel der Atmosphäre (Crutzen)
- z.B. Abbau Kohlenwasserstoffe [KW]:

$$d[\text{KW}]/dt = -k [\text{KW}] \cdot [\text{OH}]$$

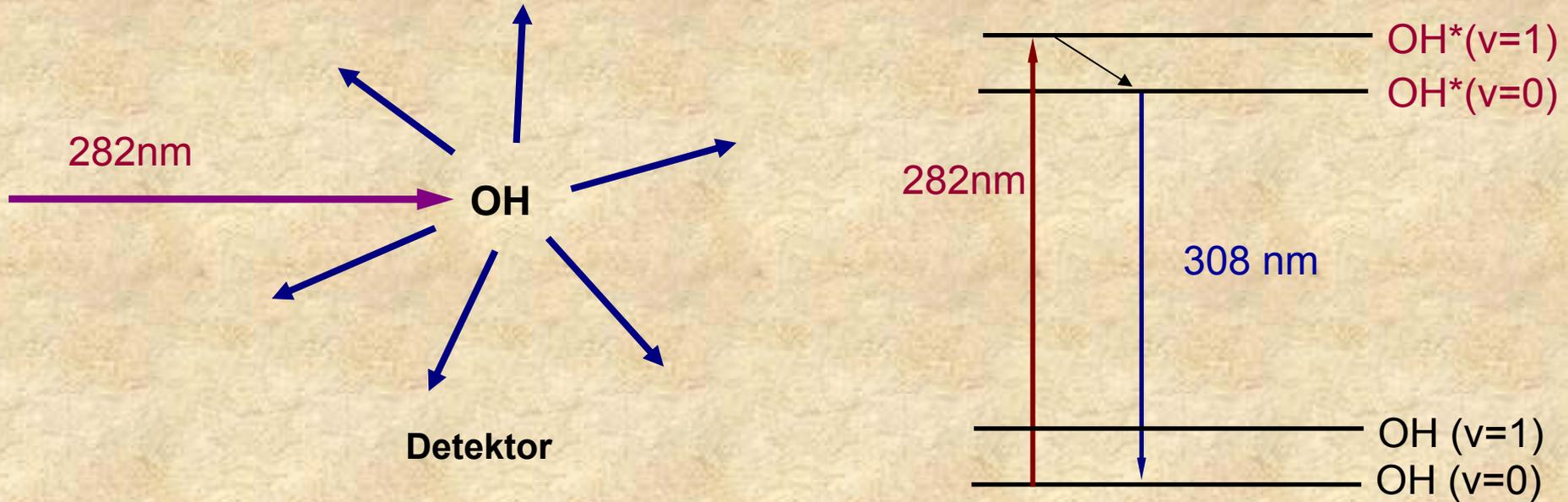
Lebensdauer in Atmosphäre: $\tau = 1/k [\text{OH}]$

Aber Konzentration um 10^5 - 10^6 /cm³

OH Nachweis im Labor über LIF



OH Nachweis in der Atmosphäre ?



Reaction dynamics

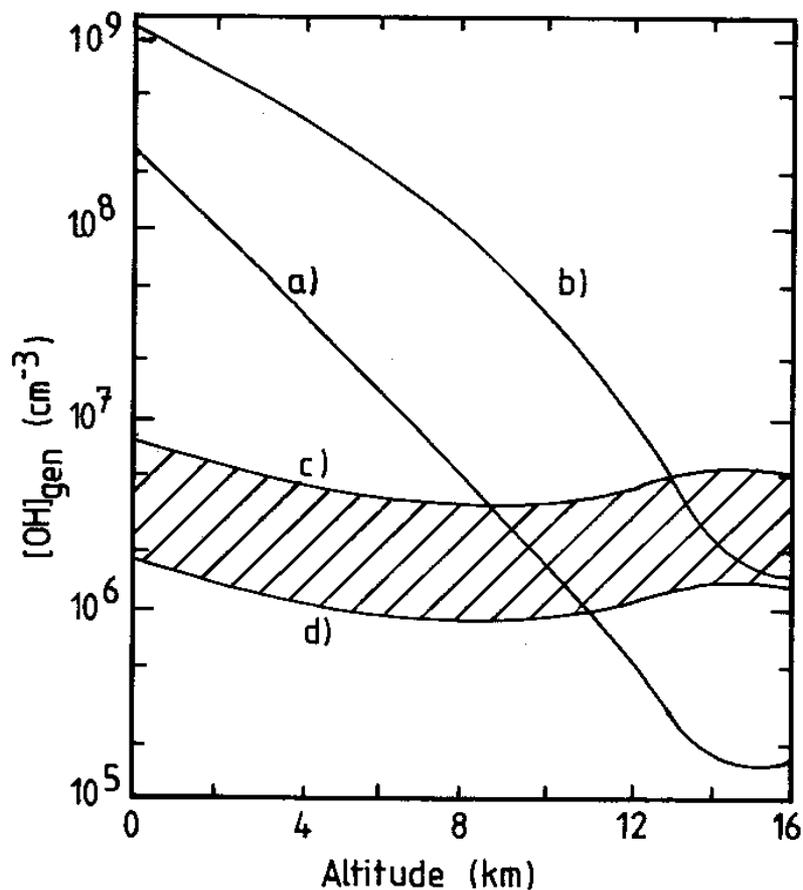


Giacomo Balla's 1912 oil on canvas entitled *Dynamism of a Dog on a Leash*. (Albright-Knox Art Gallery, Buffalo, New York). Note the different ways in which the body parts of the dog, the leash and the dog's mistress move.

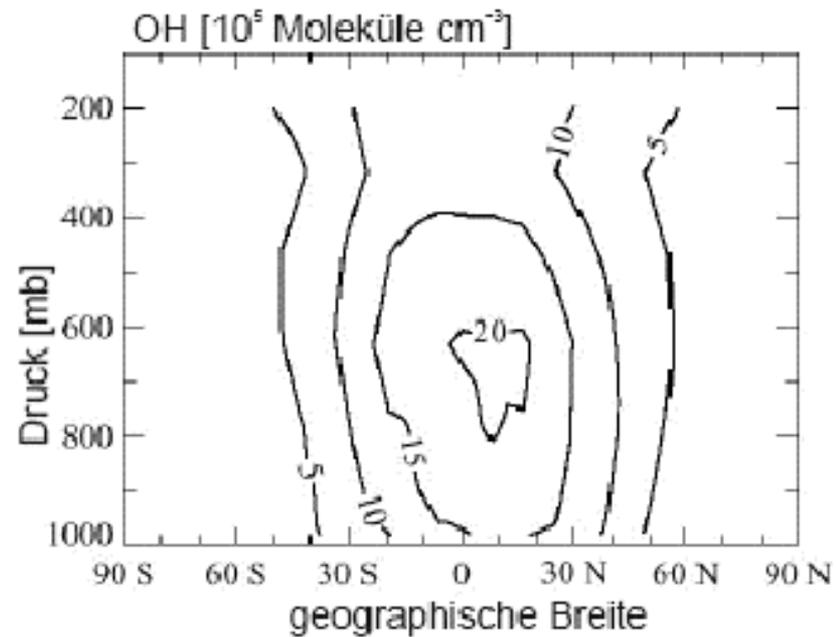
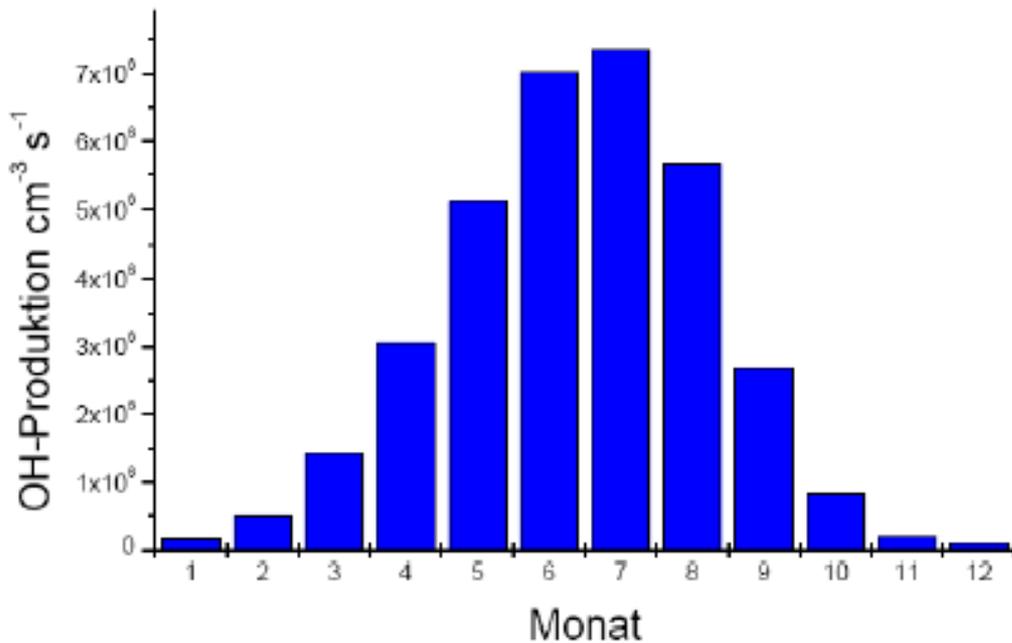
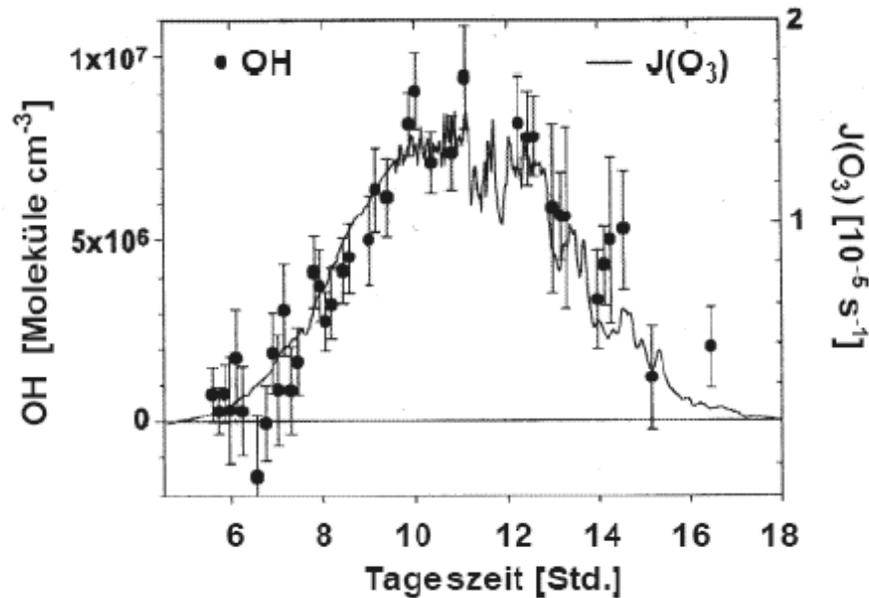
IS UV LASER INDUCED FLUORESCENCE A
METHOD TO MONITOR TROPOSPHERIC OH ?

G. Ortgies, K.-H.Gericke, F.J.Comes

Institut für Physikalische Chemie, Universität Frankfurt a.M., FRG

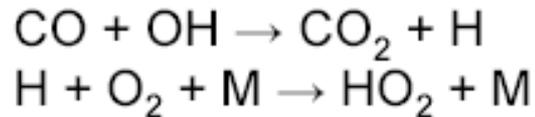


OH-Produktion

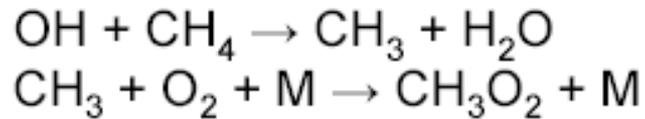


OH-Reaktionen in der Troposphäre

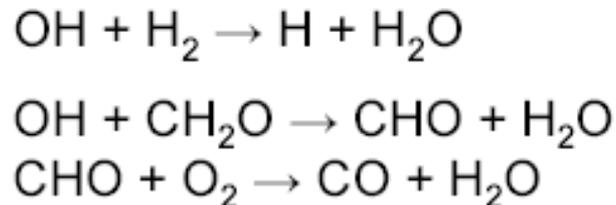
Oxidation von Kohlenmonoxid



Abbau von Kohlenwasserstoffen



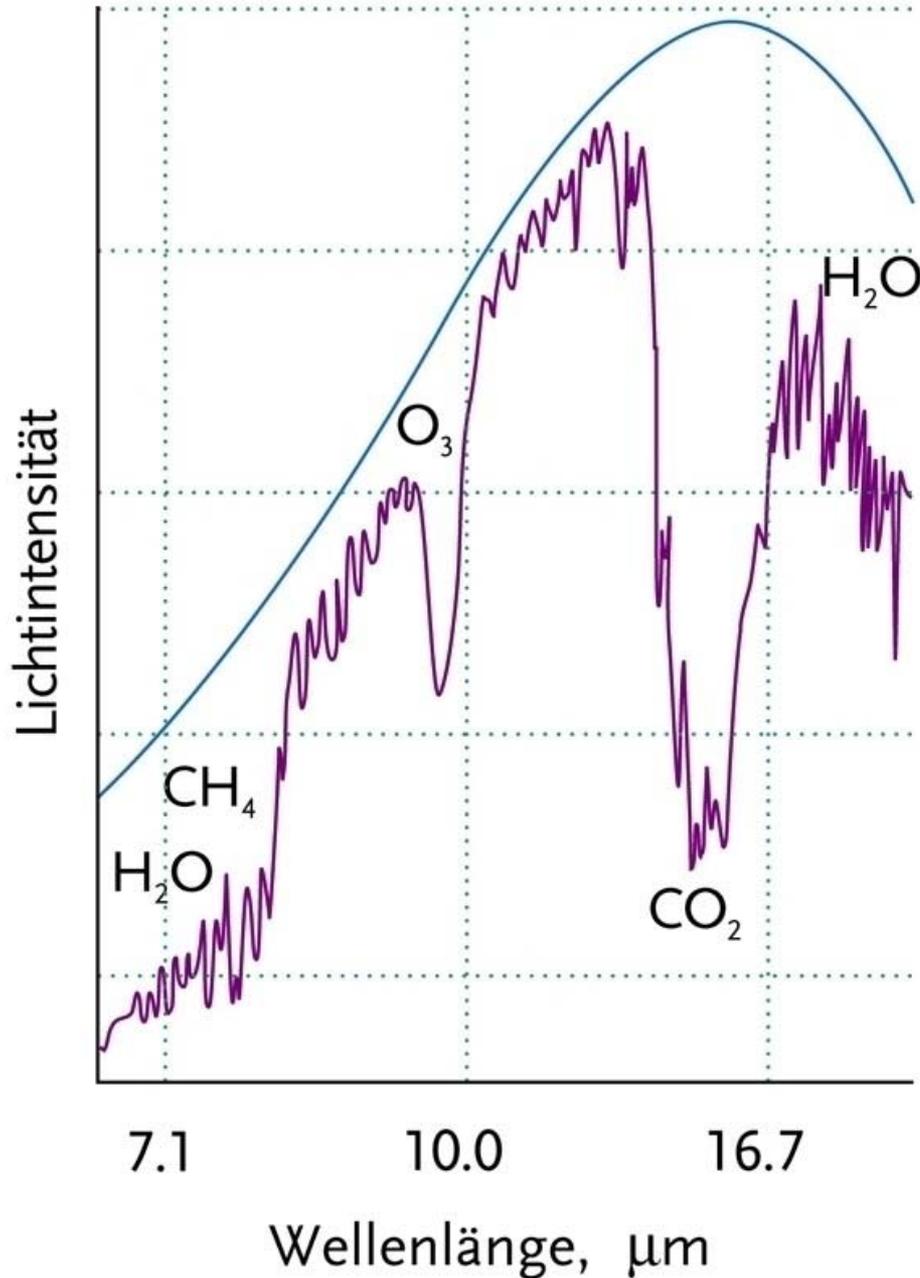
Weitere Abbaureaktionen



Reaktion mit Stickoxiden



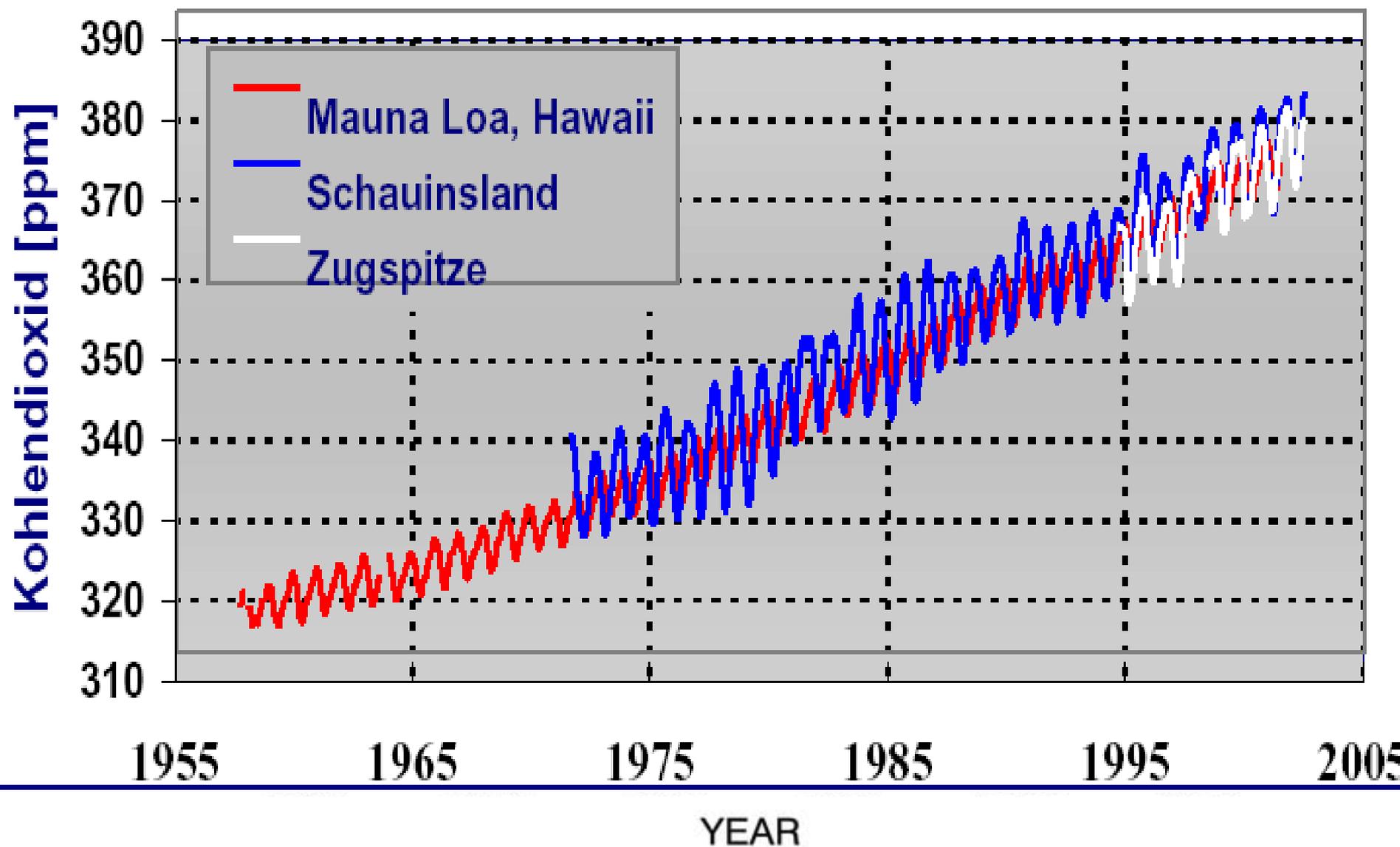
Infrarotstrahlung der Erde



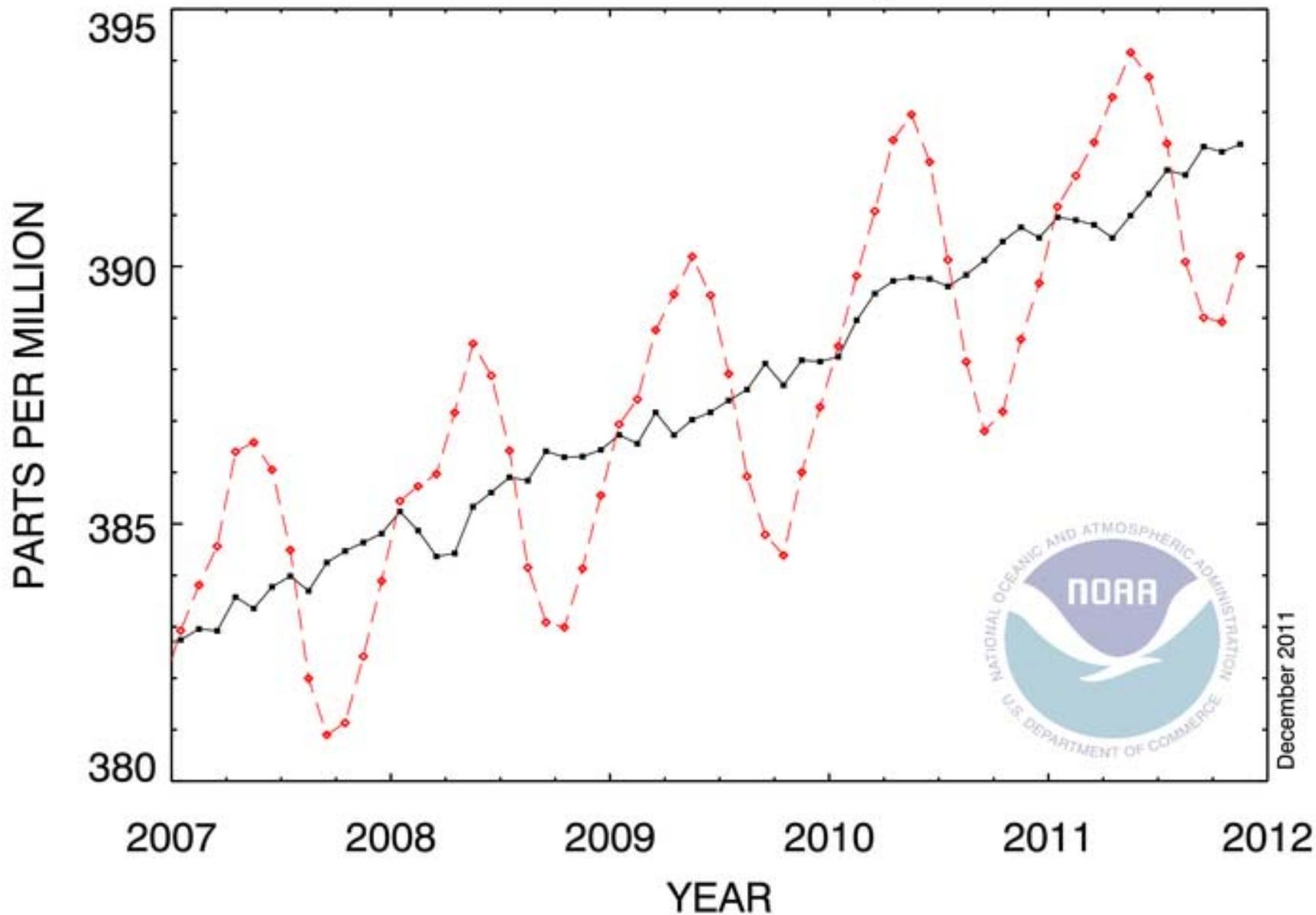
Blaue Kurve:

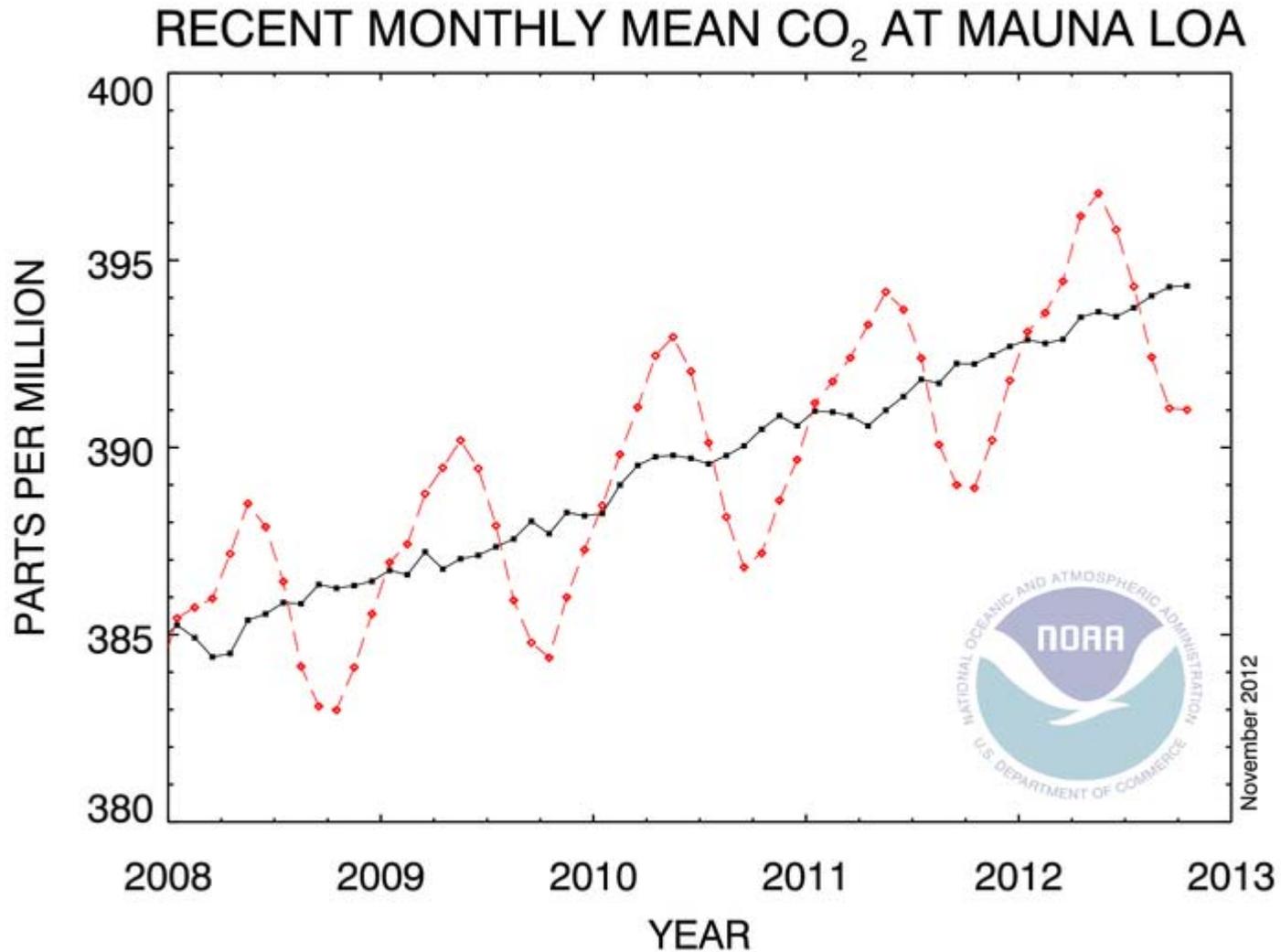
Lila Kurve:

Erderwärmung durch CO₂-Anstieg

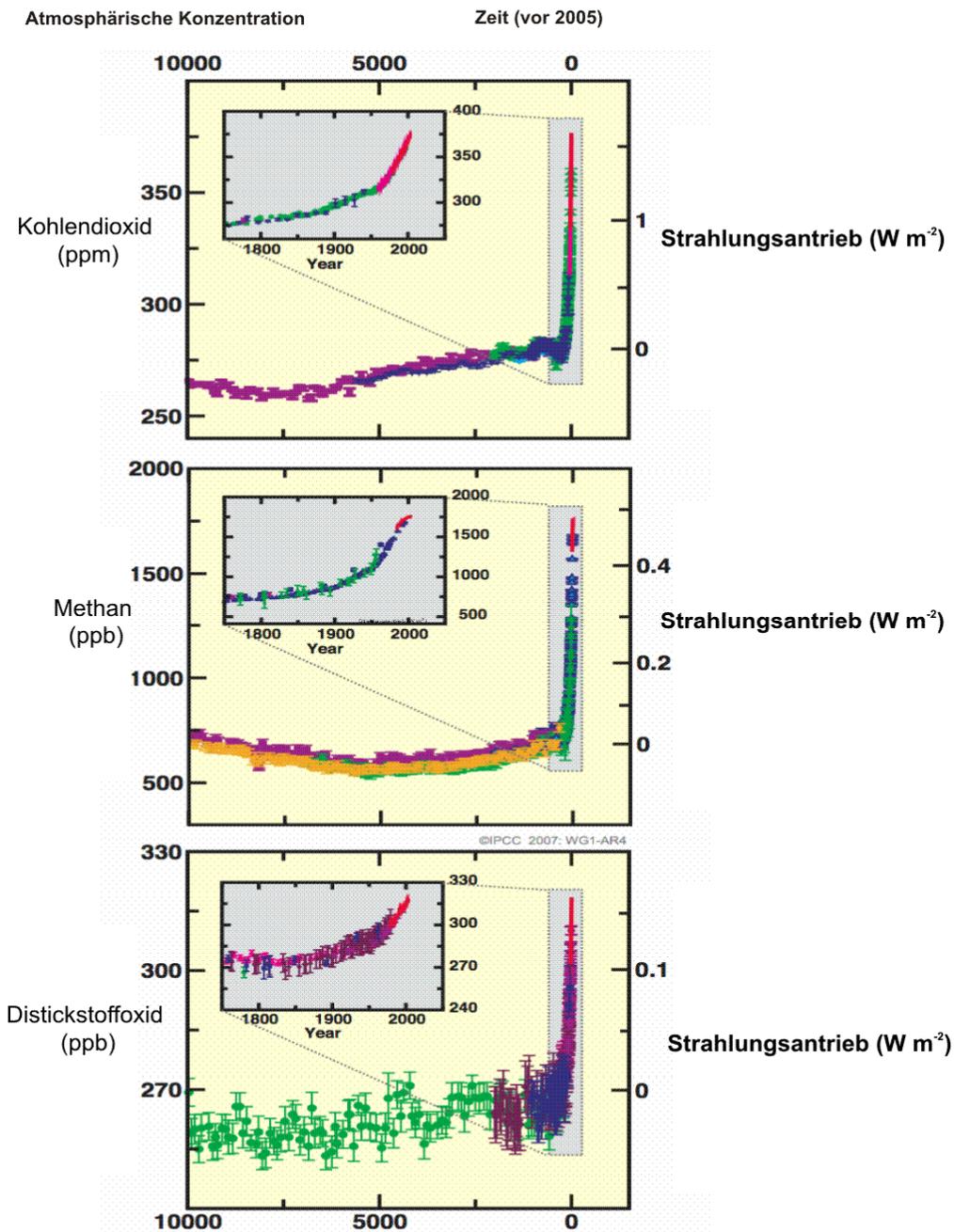


RECENT MONTHLY MEAN CO₂ AT MAUNA LOA

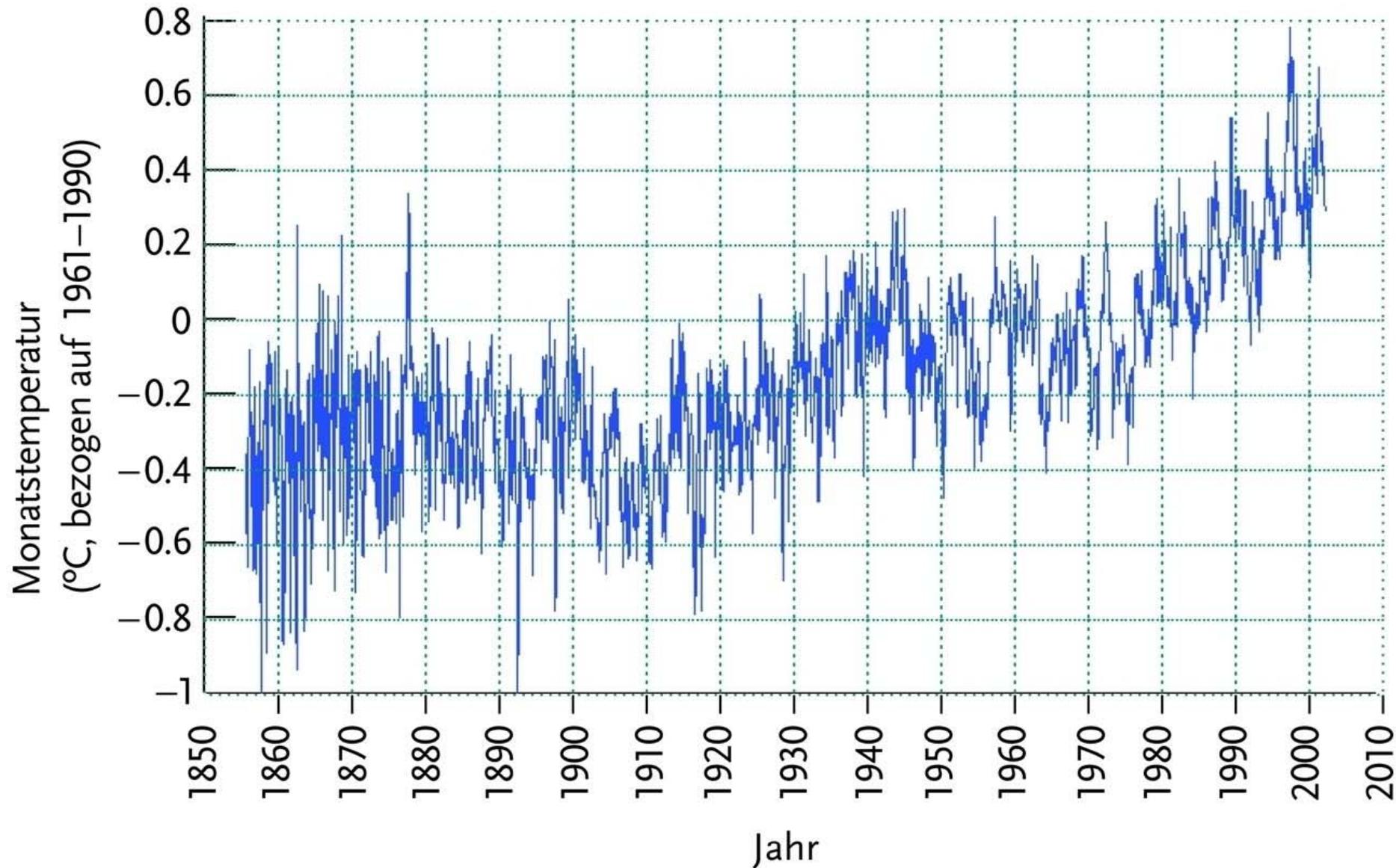




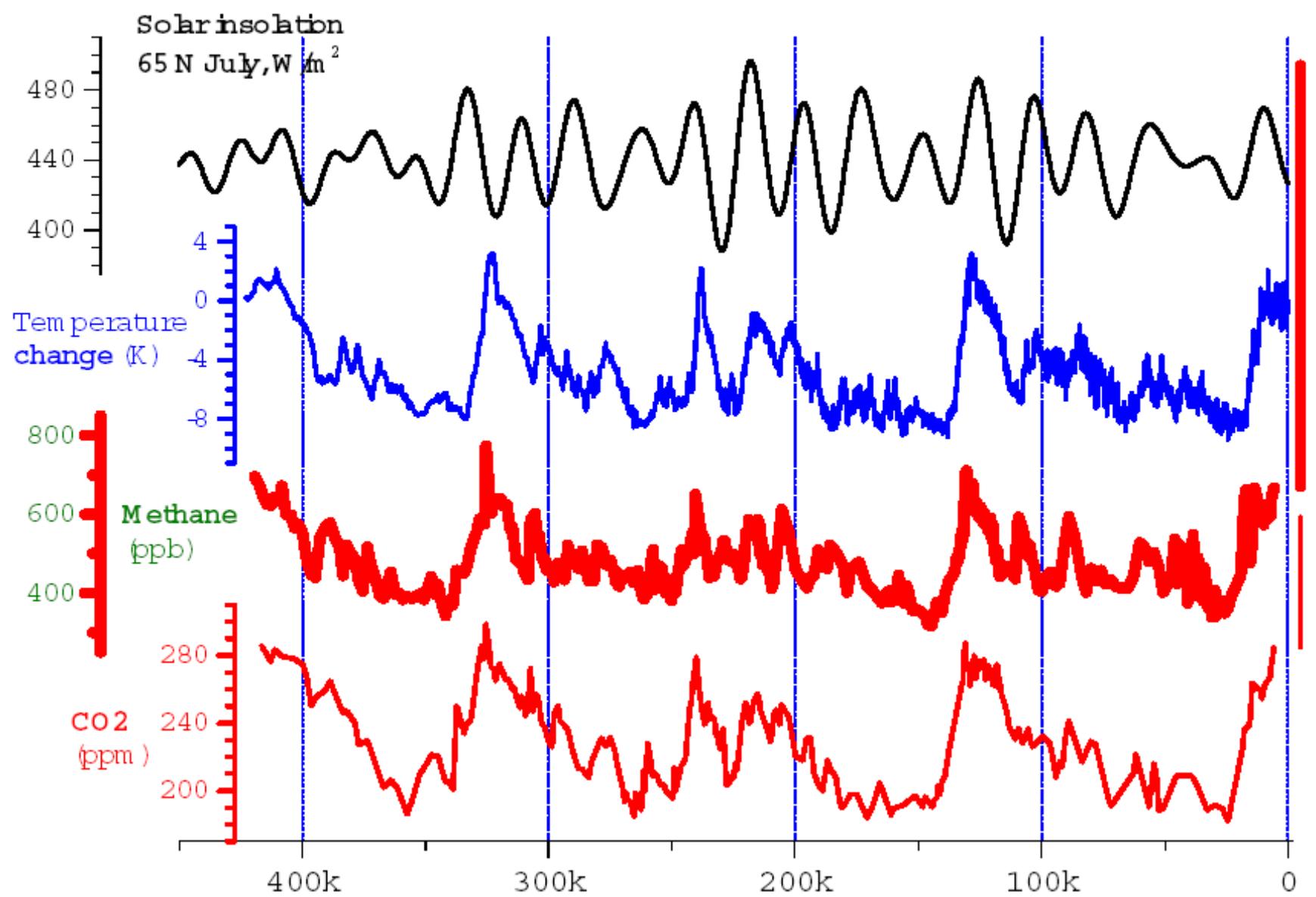
Atmosphärische Konzentration der Treibhausgase (CO₂, CH₄, N₂O)

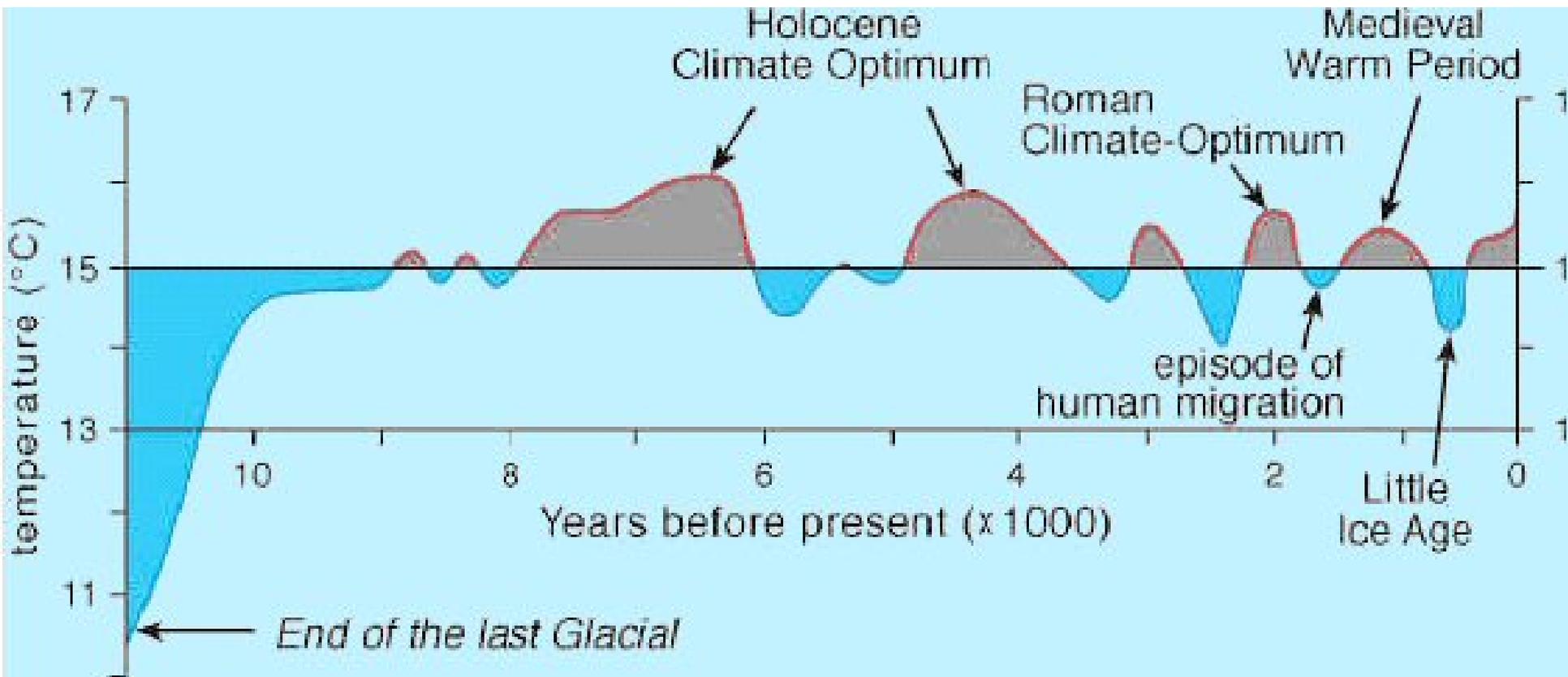


Änderung der Oberflächentemperatur der Erde



Klima der Vergangenheit / Daten aus „Vostok“ Eisbohrkern





Average near-surface temperatures of the northern hemisphere during the past 11,000 years (after Dansgaard et al., 1969, and Schönwiese, 1995)

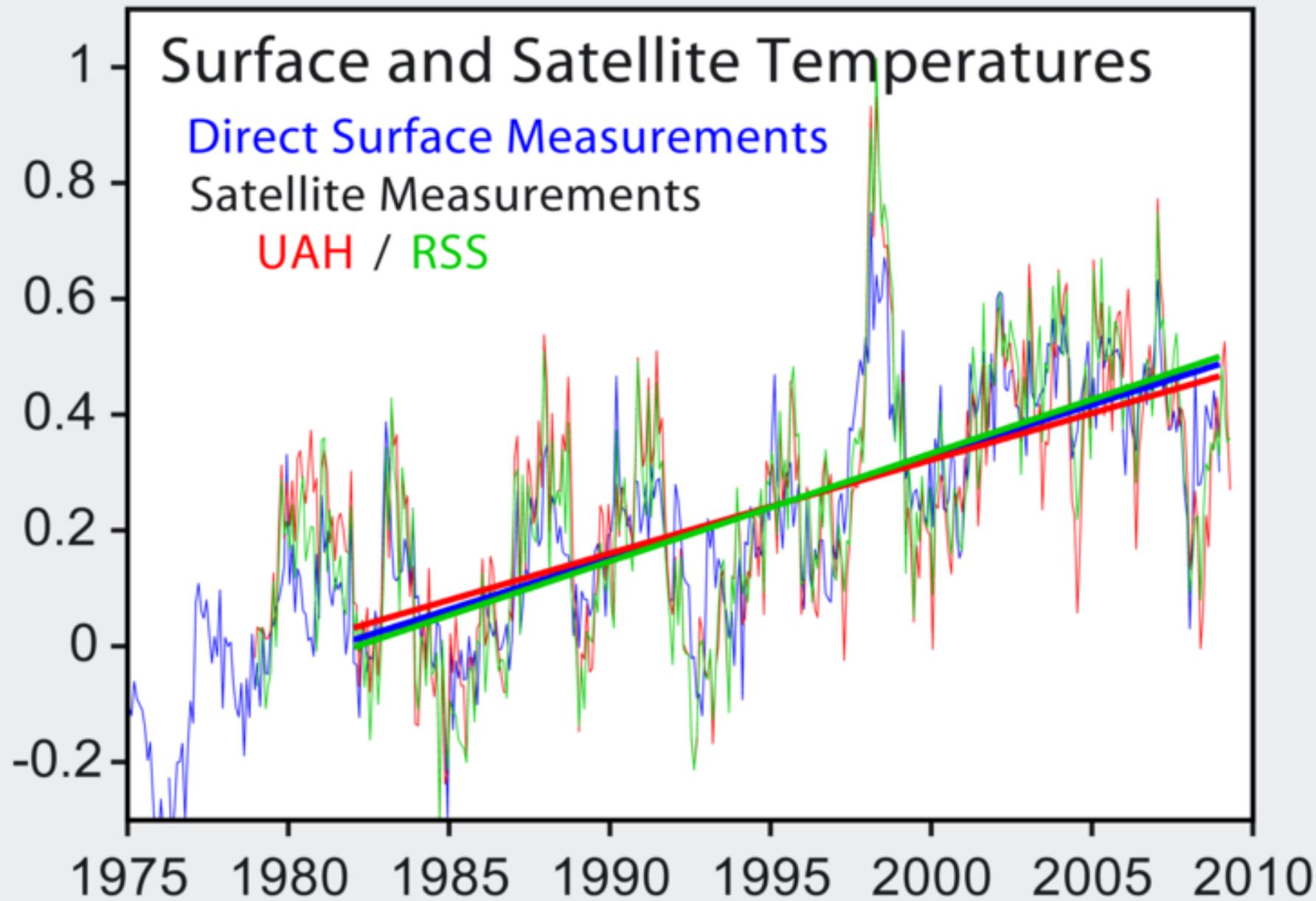
Surface and Satellite Temperatures

Temperature Anomaly ($^{\circ}\text{C}$)

Direct Surface Measurements

Satellite Measurements

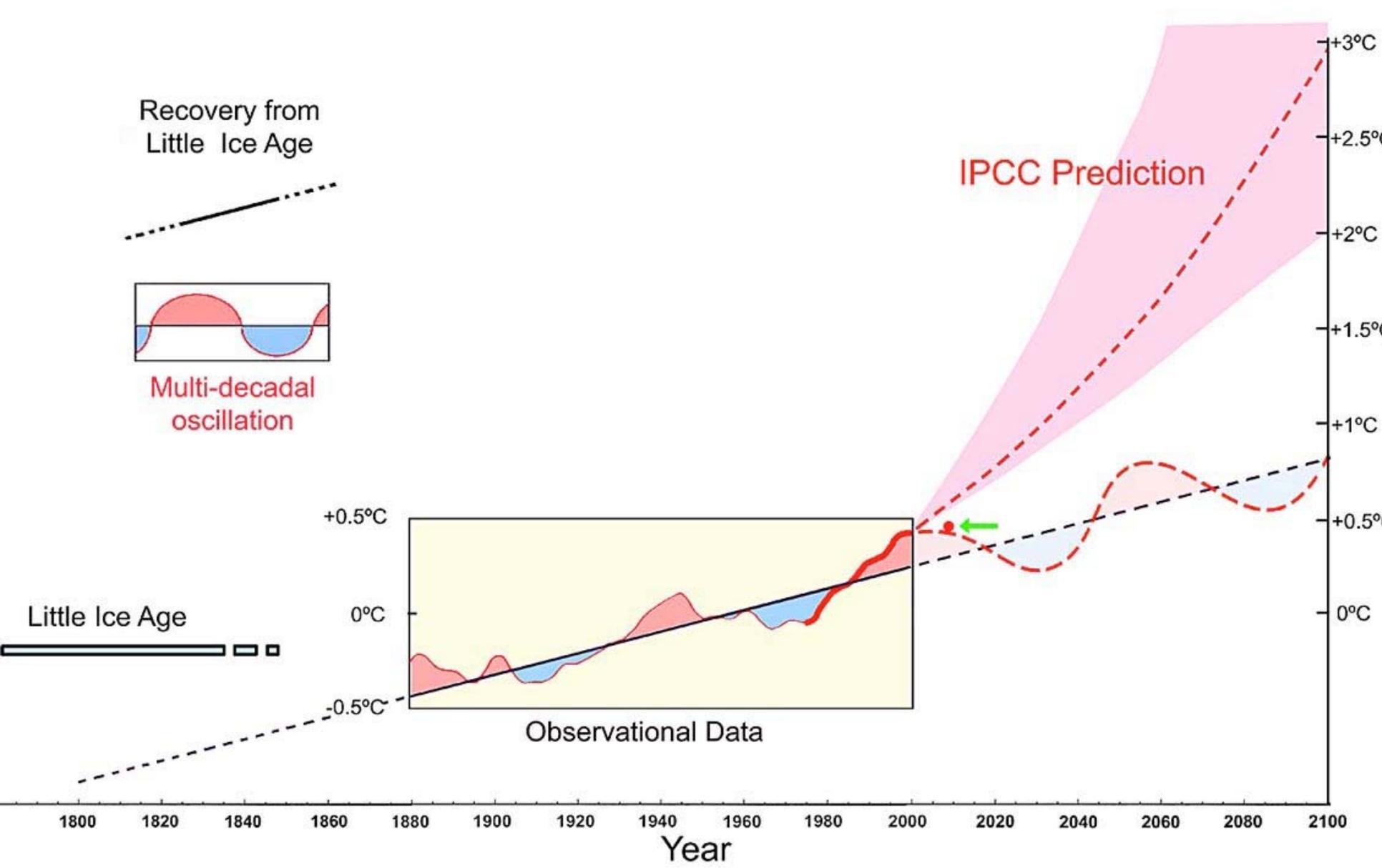
UAH / RSS



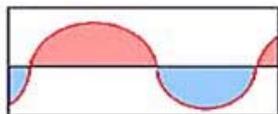
— Global Average UAH&RSS

— 2002+ Best Fit

— CO2



Recovery from
Little Ice Age



Multi-decadal
oscillation

IPCC Prediction

Little Ice Age



+0.5°C

0°C

-0.5°C

Observational Data

Year

+3°C

+2.5°C

+2°C

+1.5°C

+1°C

+0.5°C

0°C