

PC IV - Reaktionsdynamik



Kapitel 4

**Modellierung chemischer Reaktionen
Beispiele aus der Atmosphärenchemie**

Erdatmosphäre



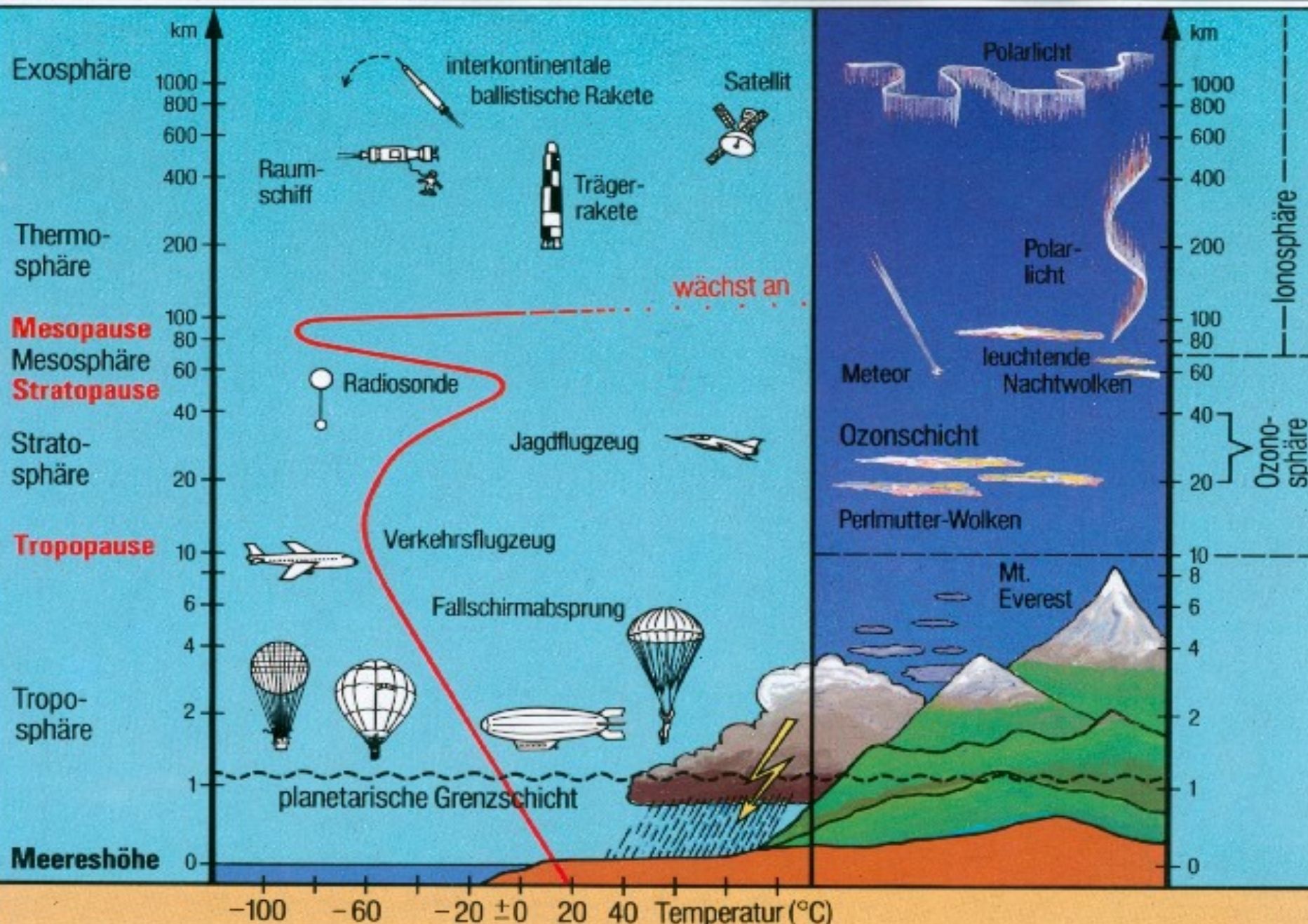
$$p_h = p_{h_0} \cdot e^{-h/h_0}$$

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

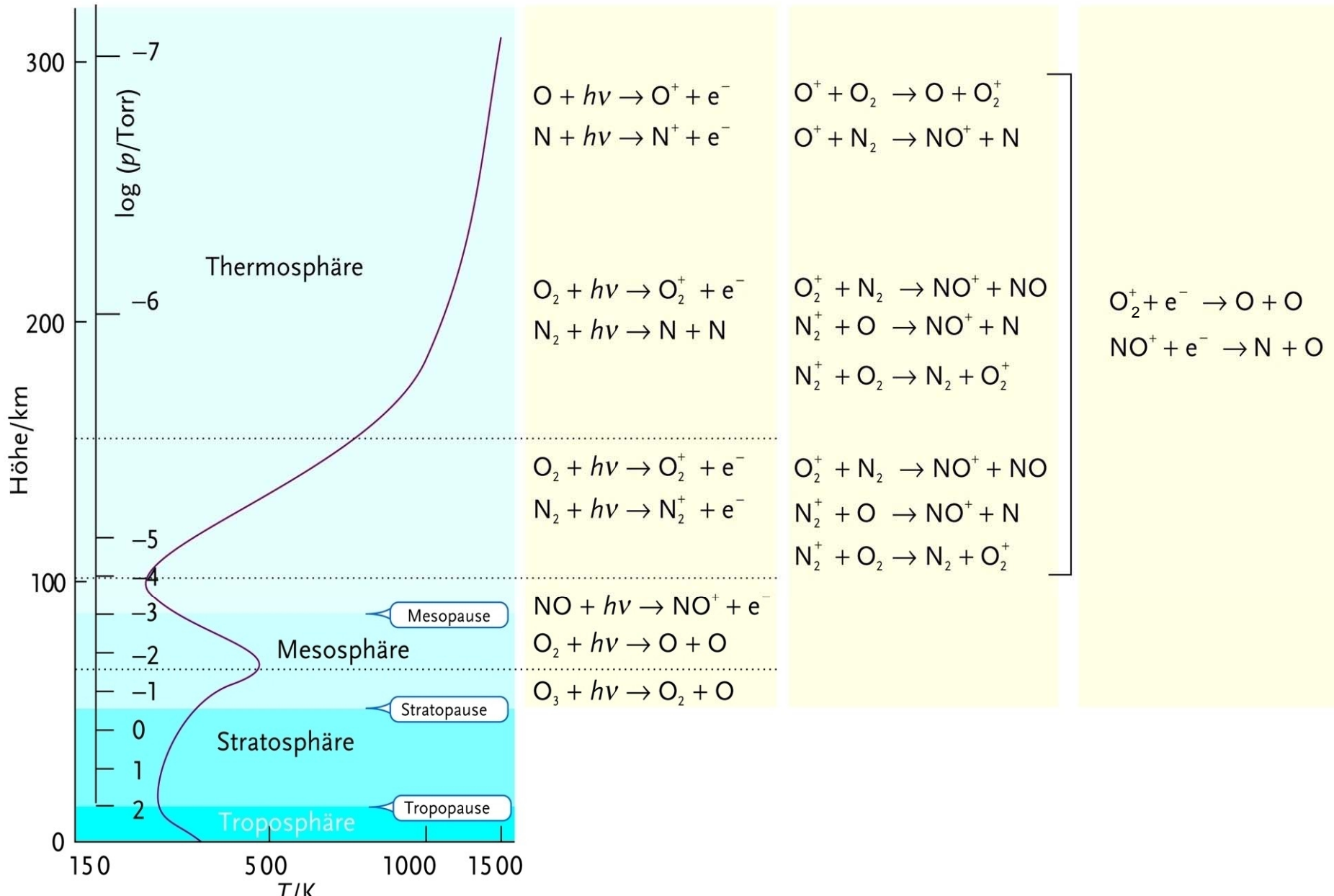
Klassifizierungen der Erdatmosphäre über :

- 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

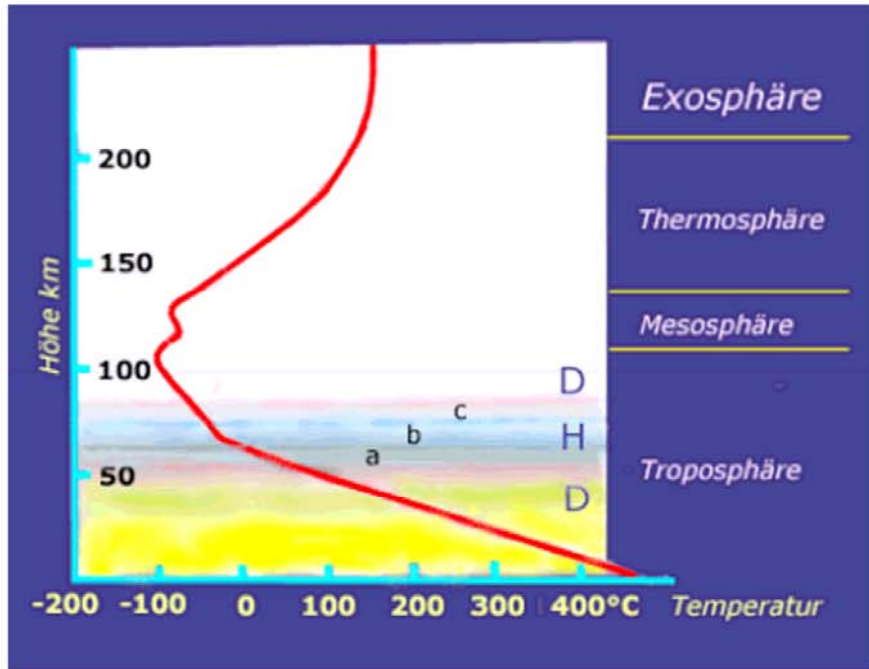


Temperaturprofil und hierfür relevante Reaktionen



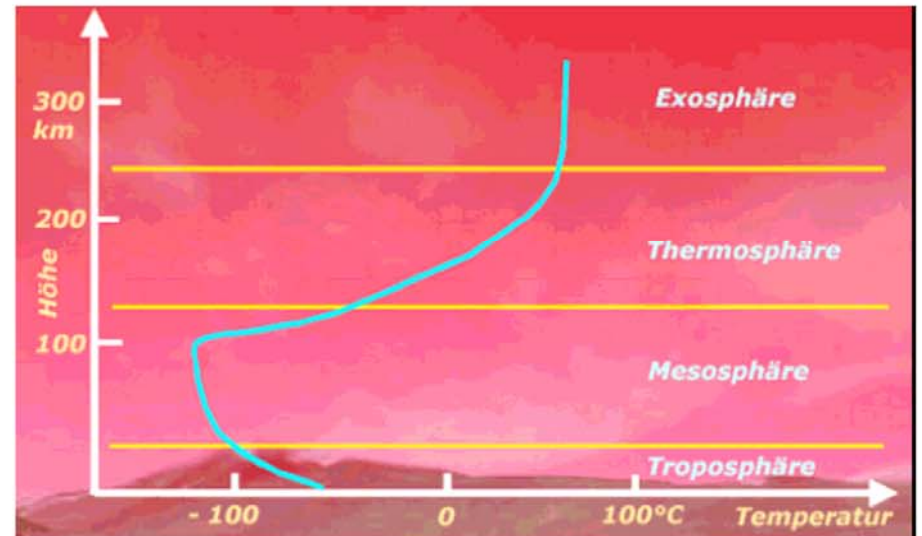


Venus, Erde, Mars



Venus

Mars





Venus, Erde, Mars



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 / %

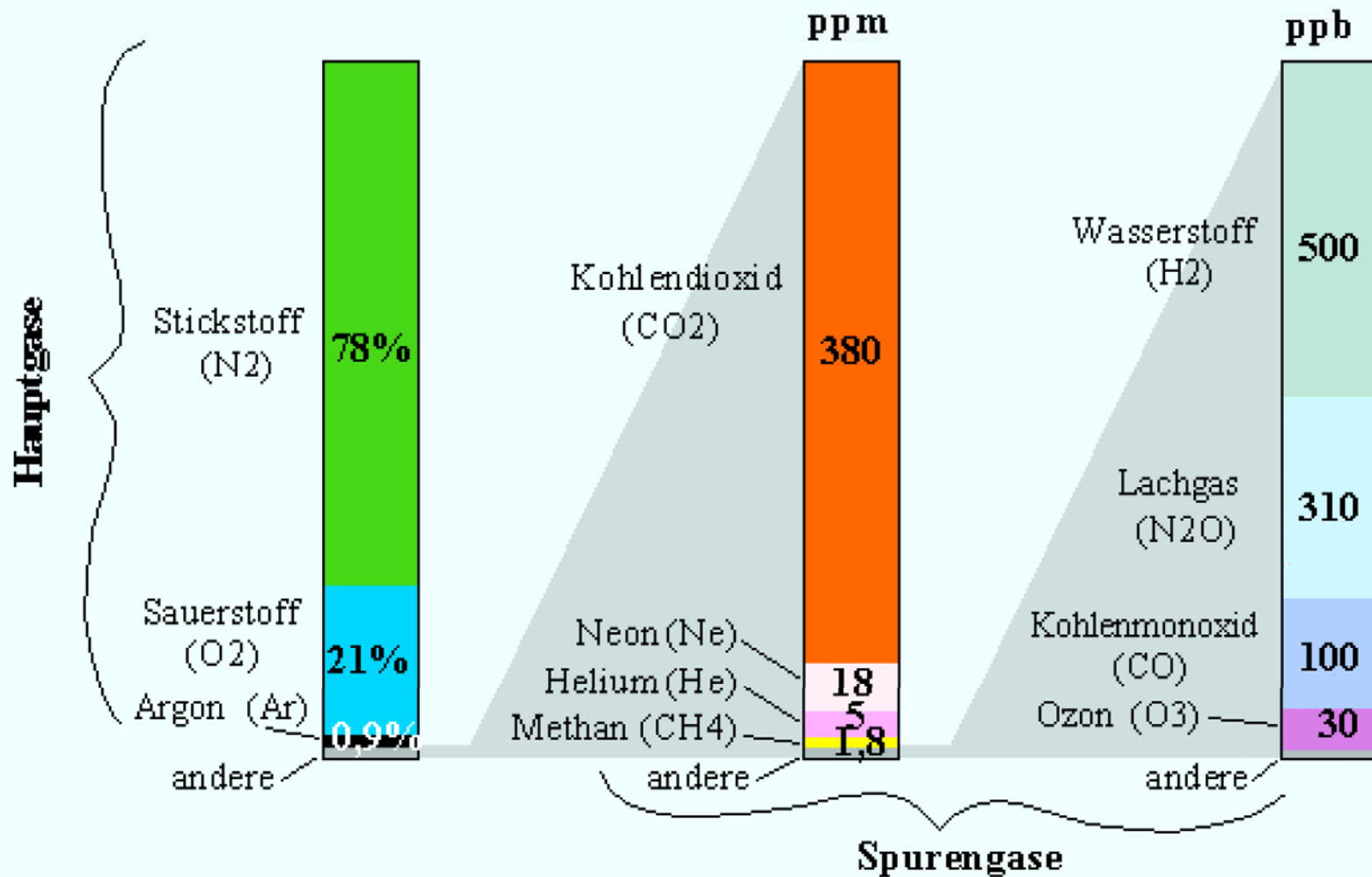
CO₂ (0,96)
N₂ (0,035)
SO₂ ($1,5 \cdot 10^{-4}$)
H₂O ($1 \cdot 10^{-4}$)

N₂ (0,78)
O₂ (0,21)
Ar (0,01)

CO₂ (0,95)
N₂ (0,03)
Ar (0,015)



Zusammensetzung der Atmosphäre



trockene Luft

Mittlere Zusammensetzung von trockener 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

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

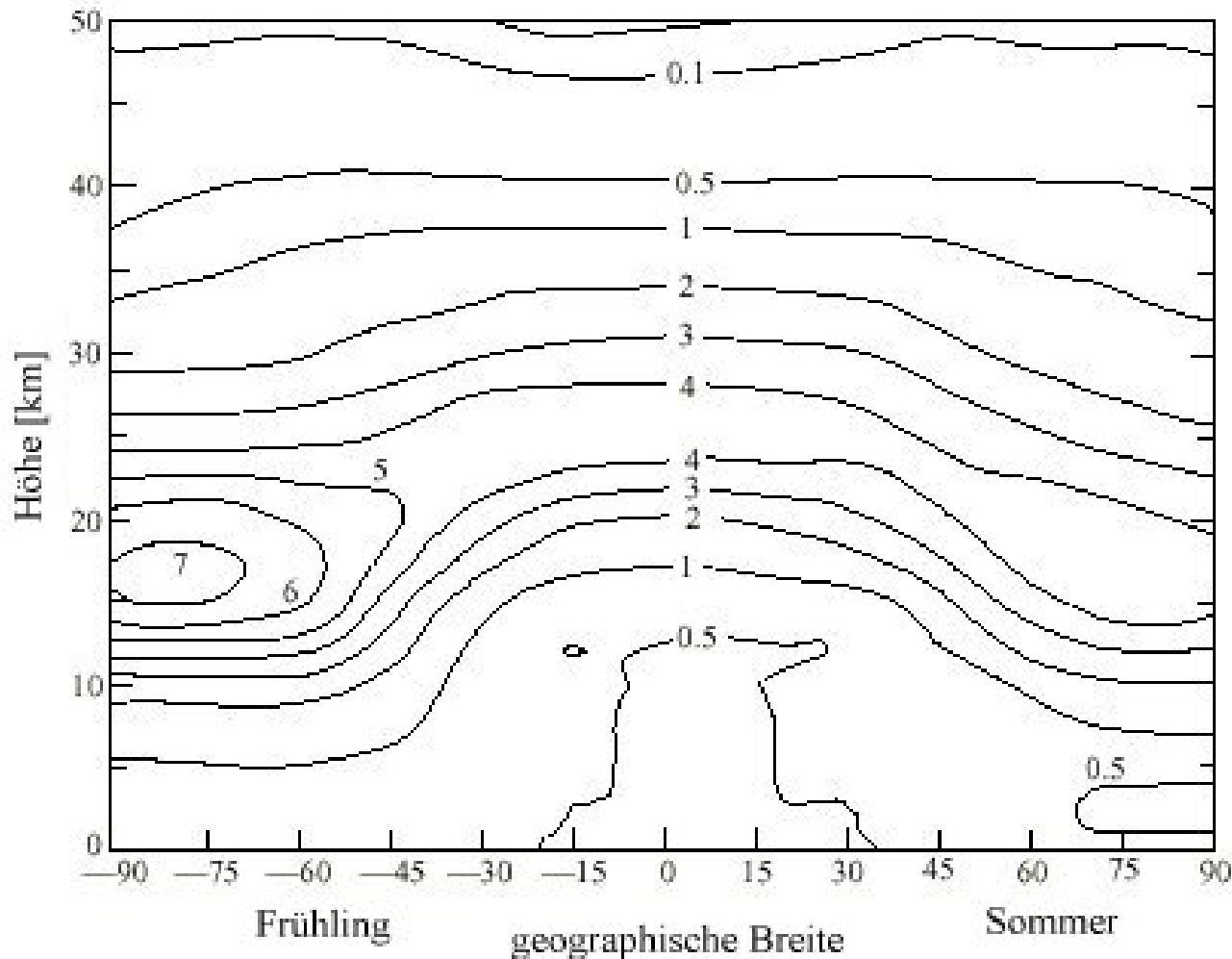
Dichte $\rho = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
(bei 0 °C und 1013 hPa)

Siedepunkt

$$T = -194,3 \text{ °C}$$

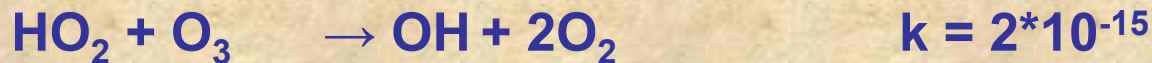
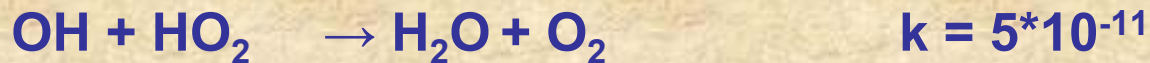
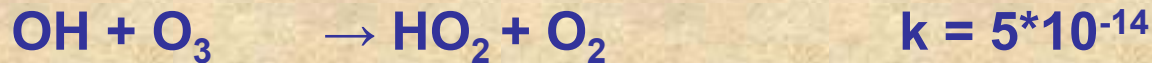
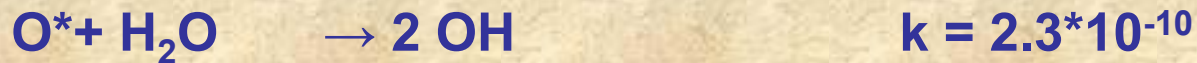
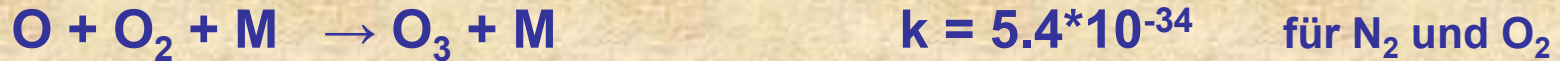
Stratosphärisches Ozon

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·cm⁻²·s⁻¹·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** $F = I / t = E/(A t) = P/A$ [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:

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

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

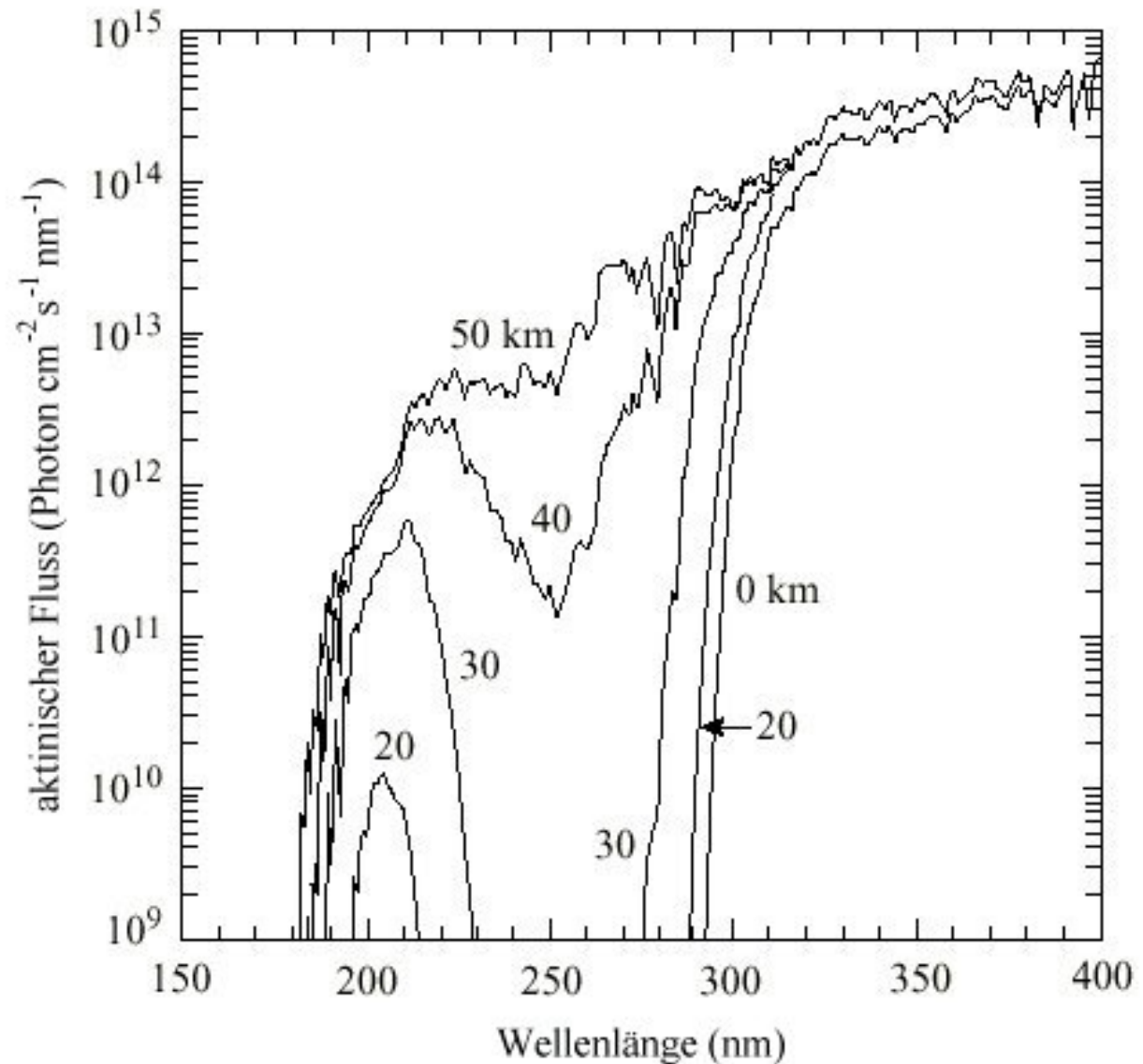
Der **aktinische Fluss** ist unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes, entspricht aber ansonsten der spektralen Leistungsdichte.

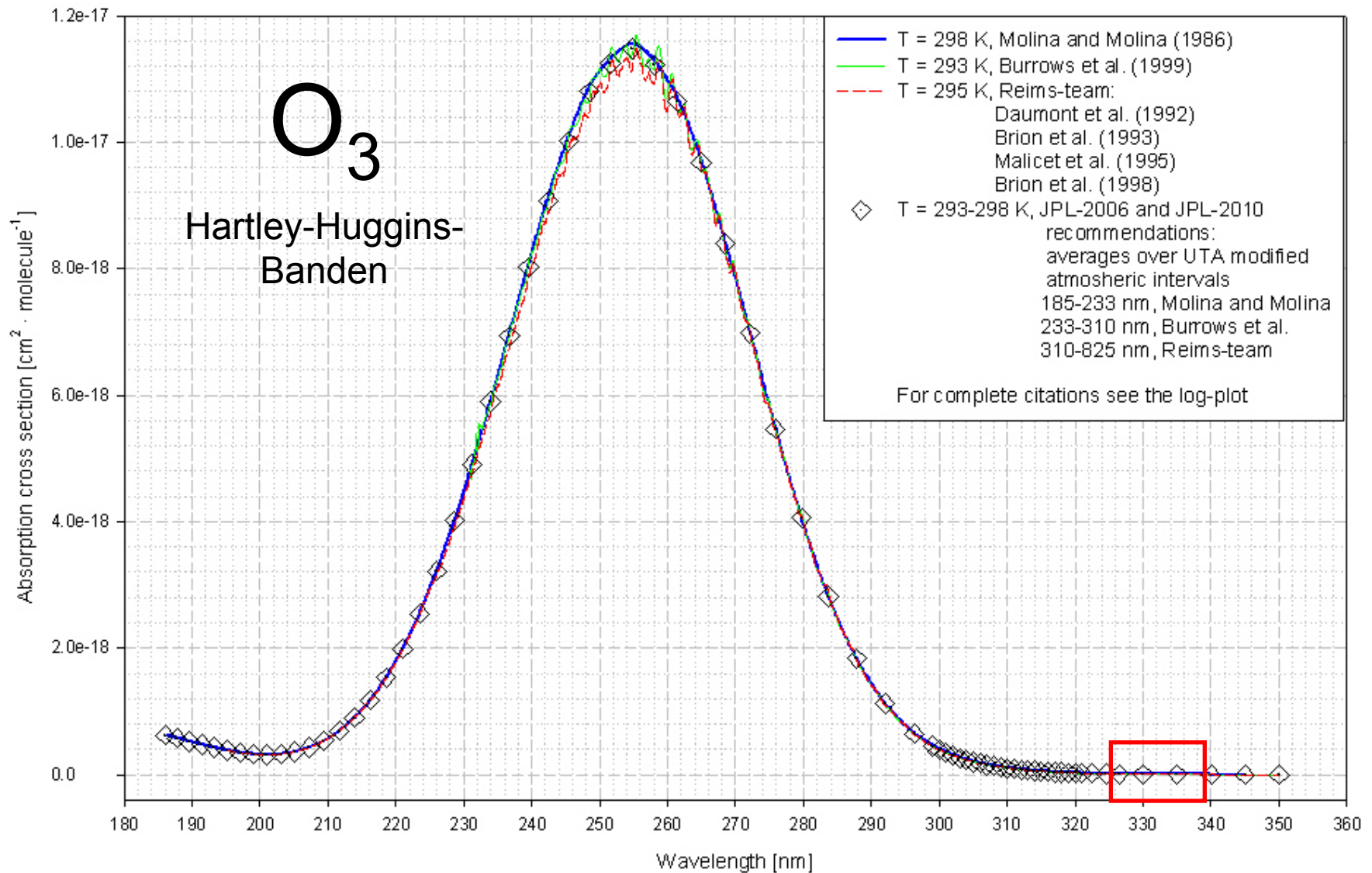
Der aktinische Fluss

Aktinischer Fluss I_λ
bei unterschiedlichen
Höhen.

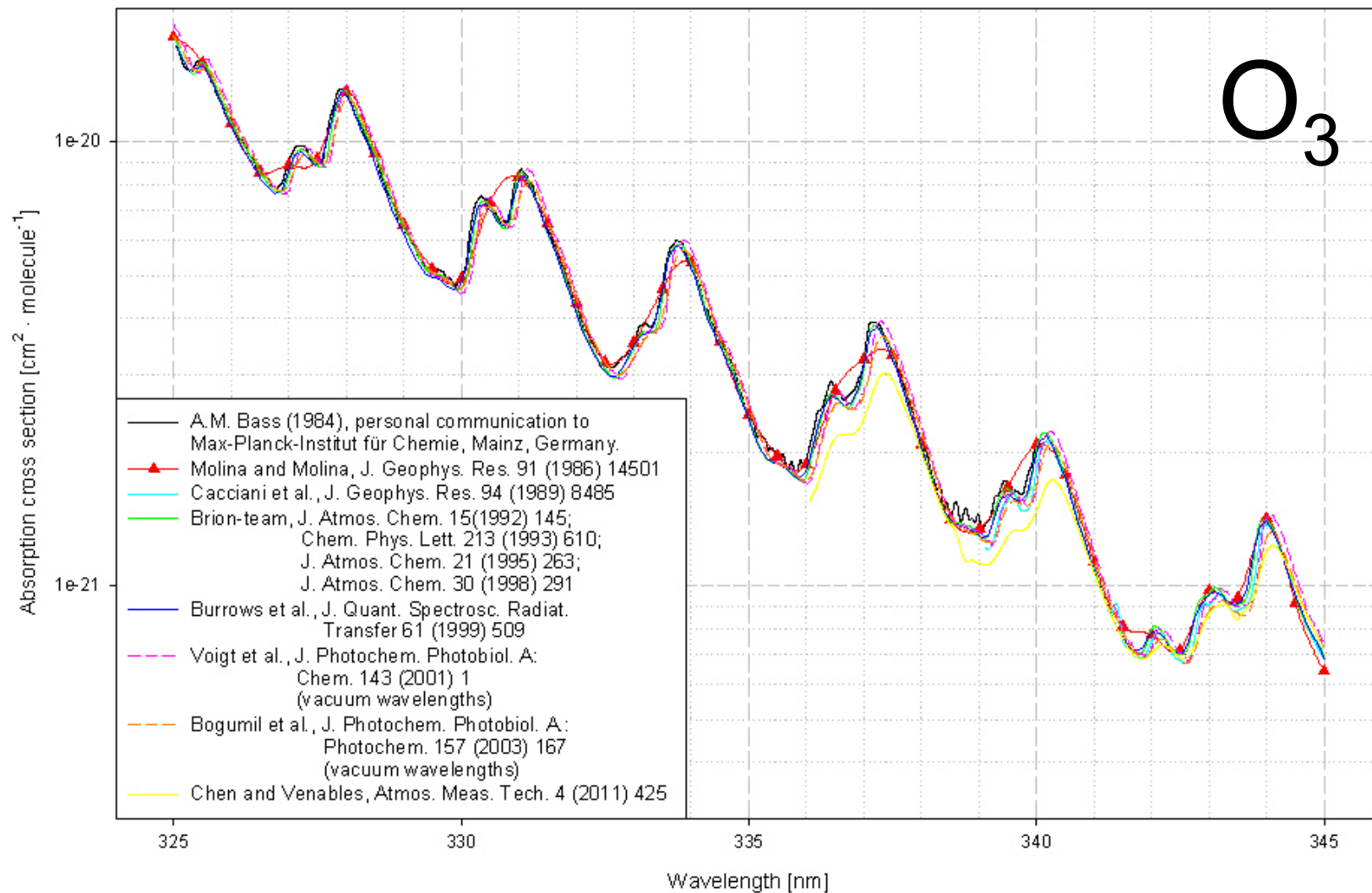
Die Photolyserate ist:

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



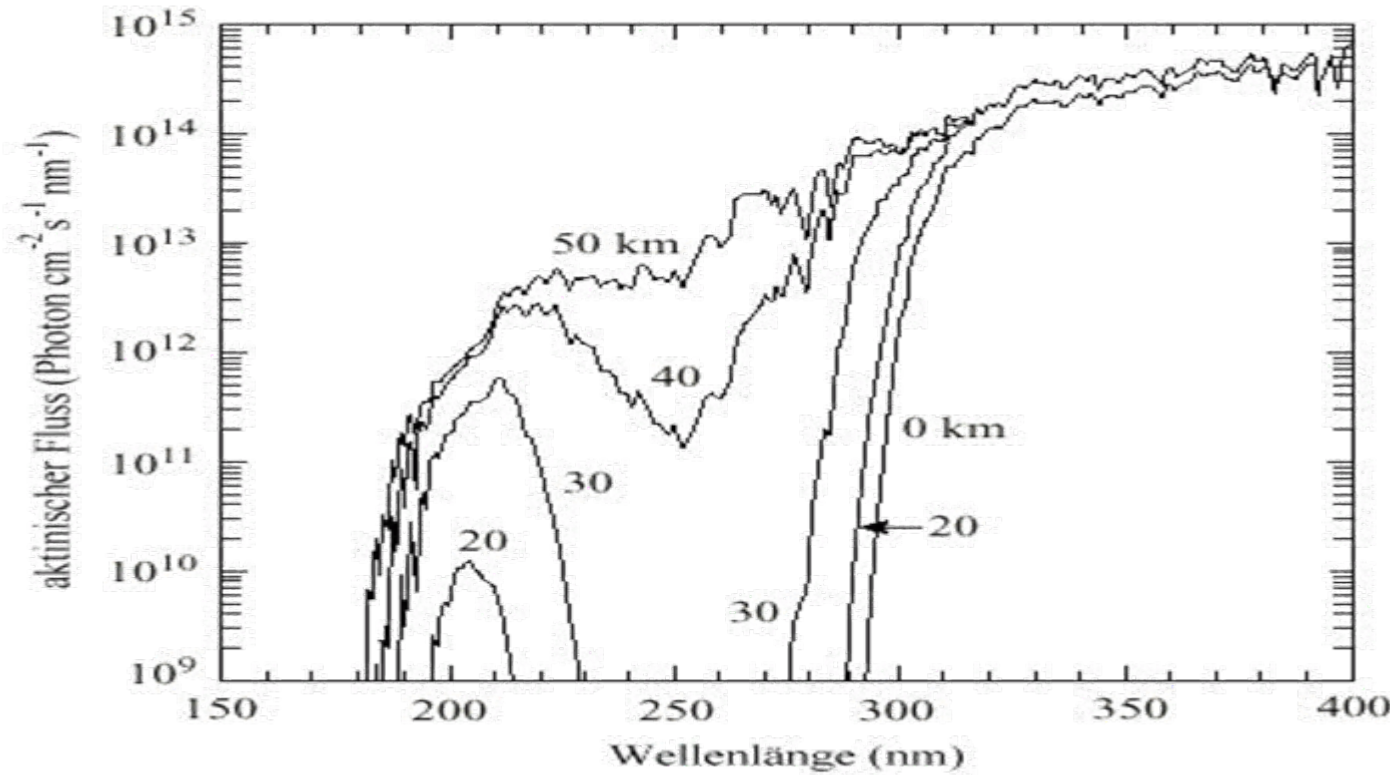


Absorption cross sections of ozone O₃ at room temperature (Hartley-Huggins bands)
Evaluation for JPL-2006 and JPL-2010 recommendations

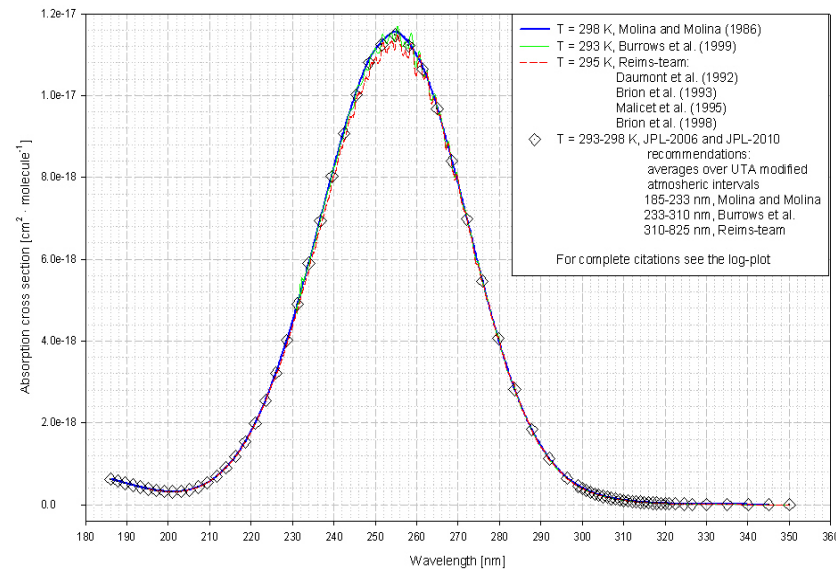


Absorption cross sections of ozone O₃ in the region of the Huggins bands at room temperature (325-345 nm)

Der aktinische Fluss

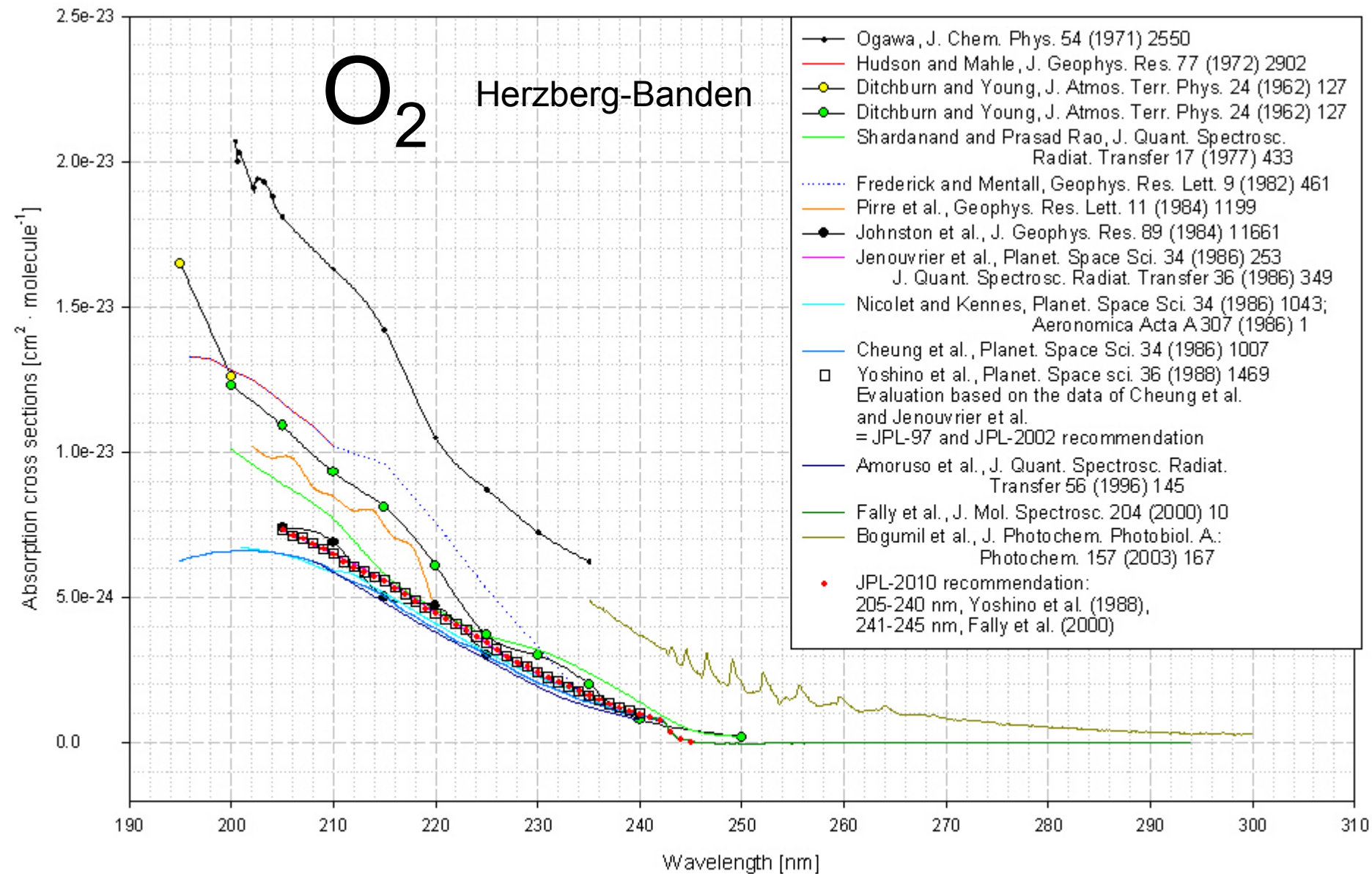


Aktinischer Fluss
bei unterschiedlichen Höhen.
Die Photolyserate ist:
$$J = \int I_{\lambda} \sigma(\lambda) f(\lambda) d\lambda$$

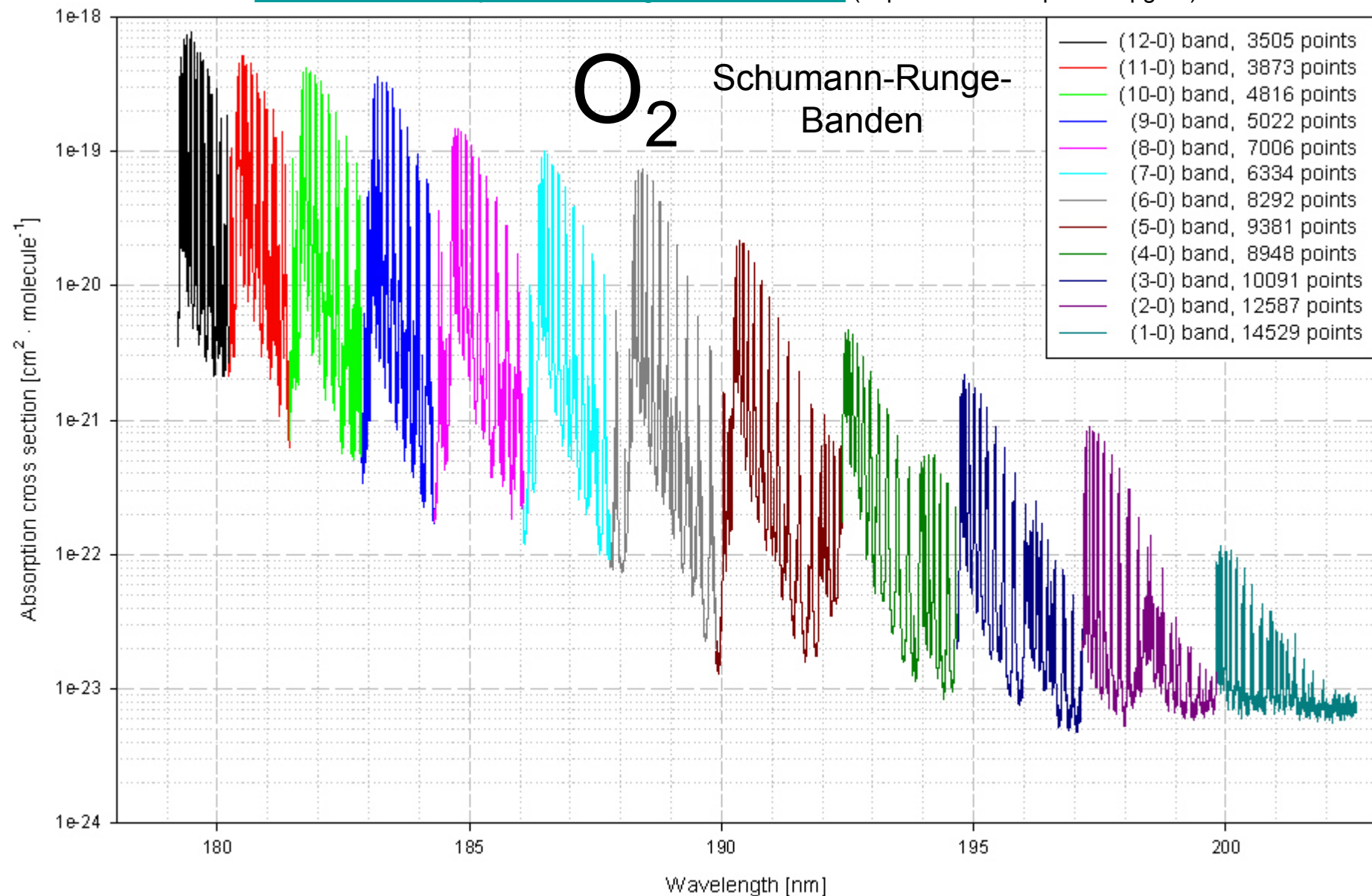


Absorptionsquerschnitt

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

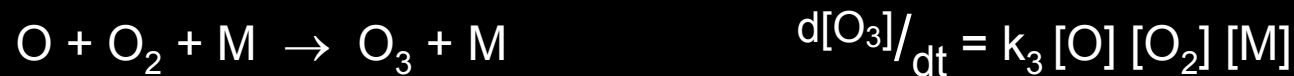
Der Chapman-Mechanismus

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



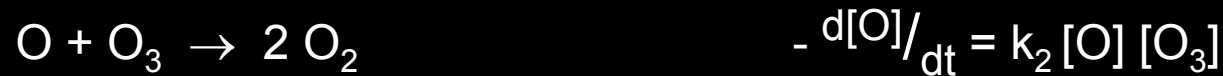
b) Ozonbildung



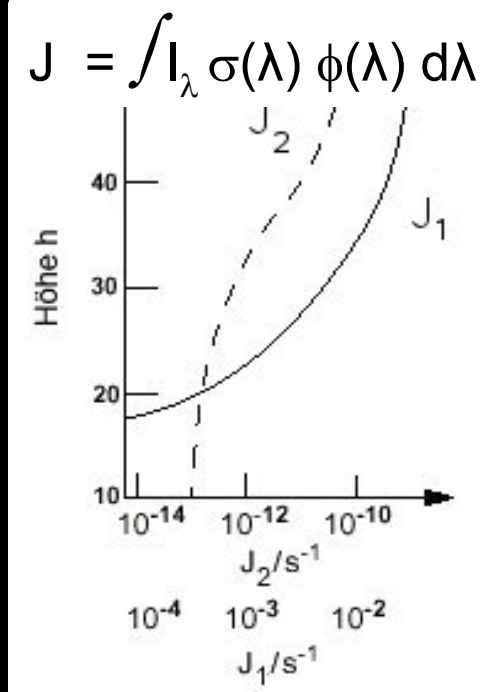
c) Sauerstoffradikalbildung aus Photolyse des Sauerstoffs O_2



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

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

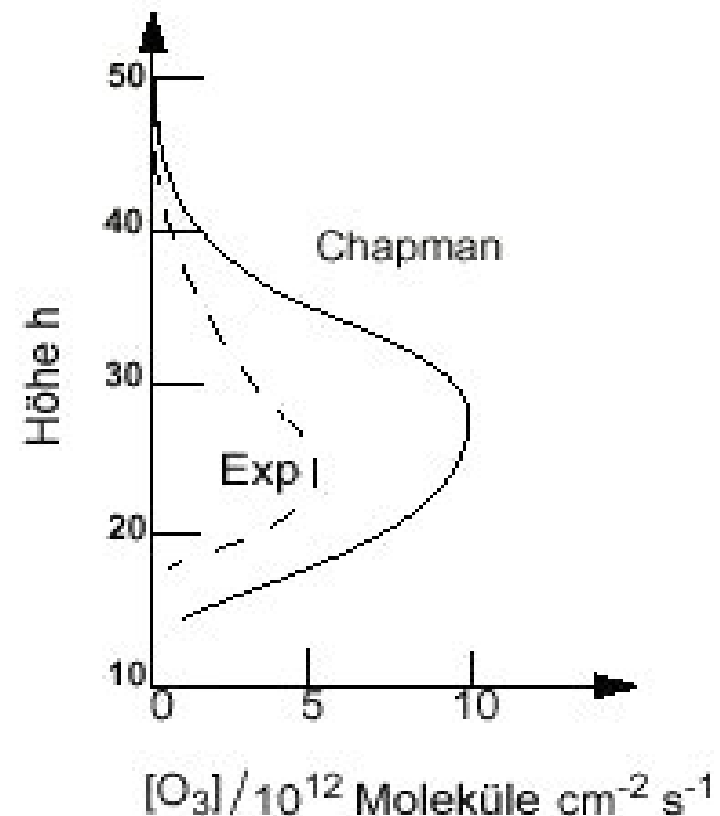
Kombination von (1) und (2) über die Konzentration des atomaren Sauerstoffs ergibt:

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

Verbleibende Probleme:

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

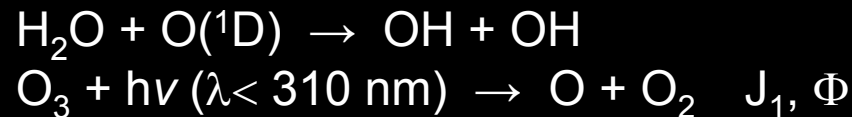
Das Diagramm rechts zeigt errechnete —
und beobachtete Ozonkonzentrationen ---
in verschiedenen Höhen.
Offensichtlich gibt es weitere O_3 -Senken.



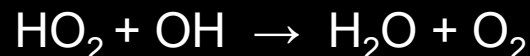
Katalytische Verlustzyklen von Ozon

Wichtigste katalytische Verlustzyklen:

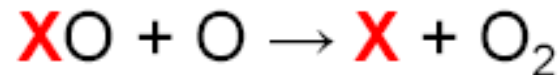
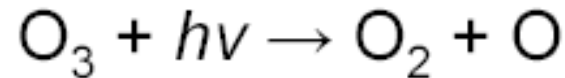
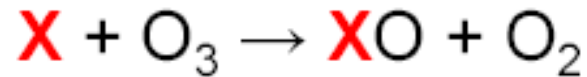
- Hydroxylradikal
 - NO-Komponenten
 - Chloratom
- } natürliche Prozesse
anthropogen



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 N₂O erzeugt: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$

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:



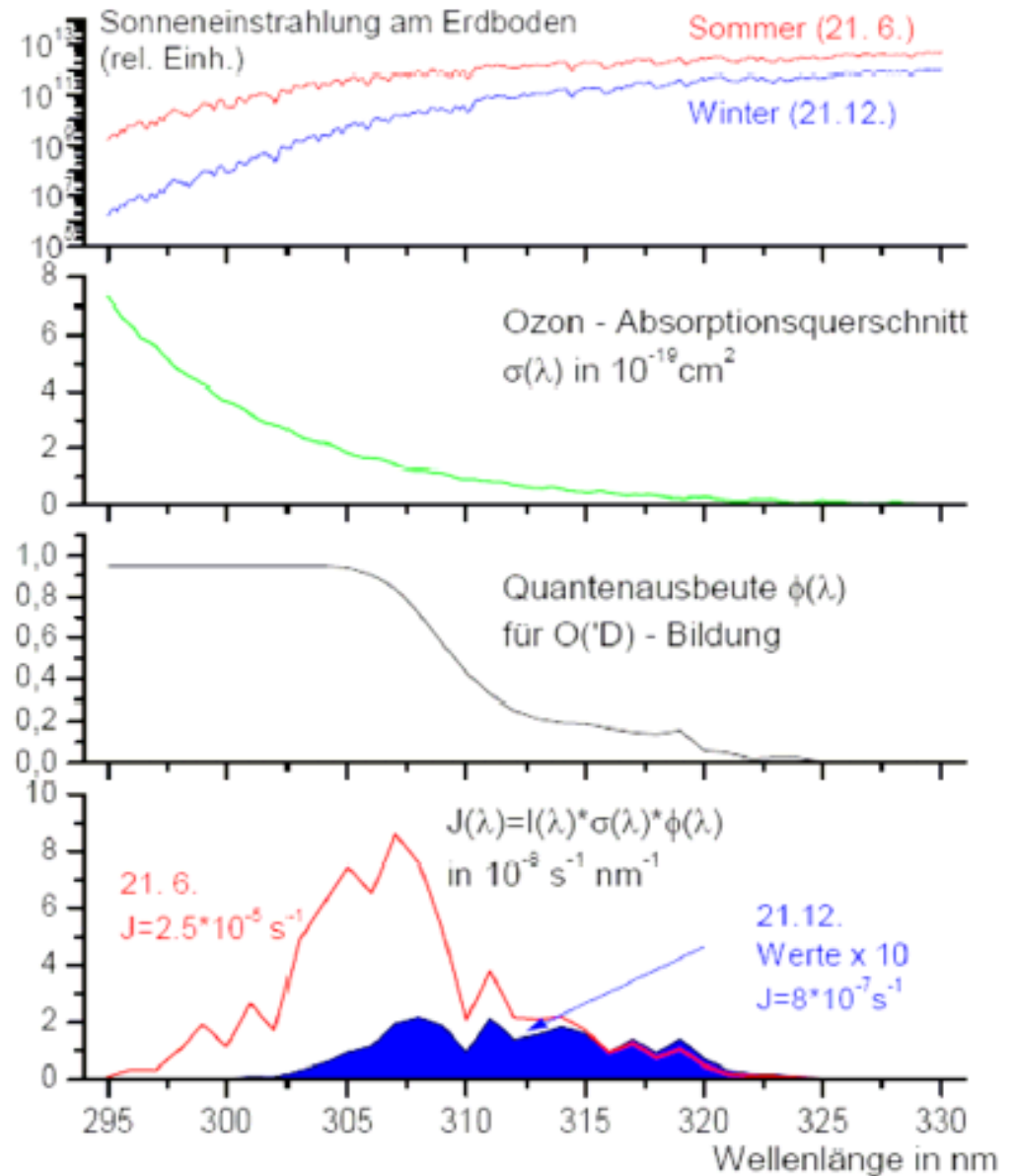

$$v = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{3a}[\text{N}_2] + k_{3b}[\text{O}_2] + k_{3c}[\text{H}_2\text{O}]}$$

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



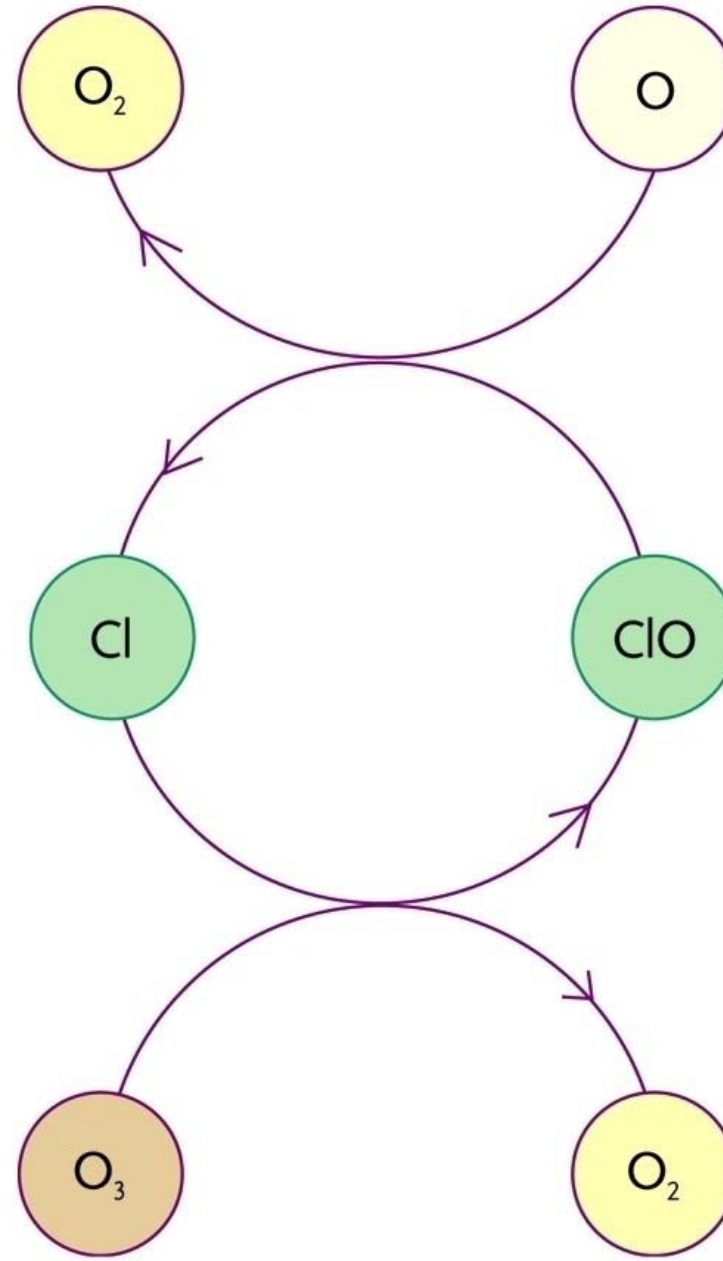
Modellierung von HO_x Reaktionen

$O_3 + h\nu$	$\rightarrow O_2 + O(1D)$	$\Phi = 0.9$	$O(1D) = O(^1D)$
	$\rightarrow O_2 + O$	$\Phi = 0.1$	$O = O(^3P)$
$O + O_3$	$\rightarrow 2 O_2$	$k = 1.5 \cdot 10^{-14}$	
$O + O_2 + M$	$\rightarrow O_3 + M$	$k = 5.4 \cdot 10^{-34}$	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

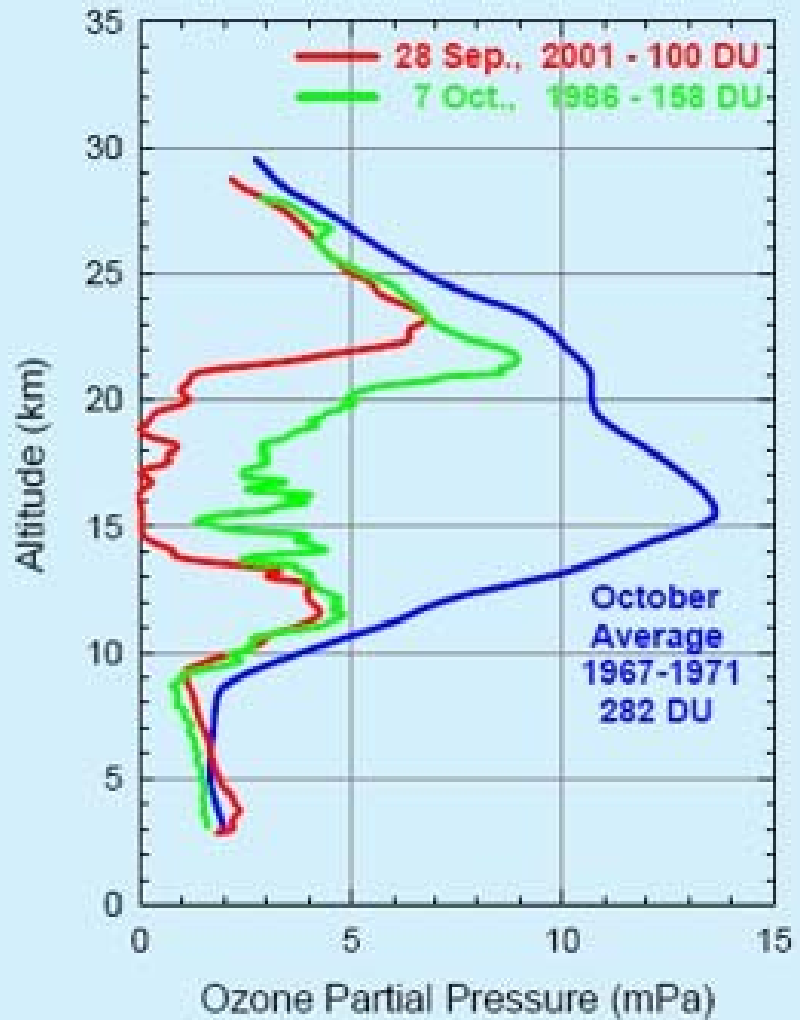
Katalysekreislauf für die Zersetzung von Ozon durch Chloratome



Ozonkonzentrationen Antarktis

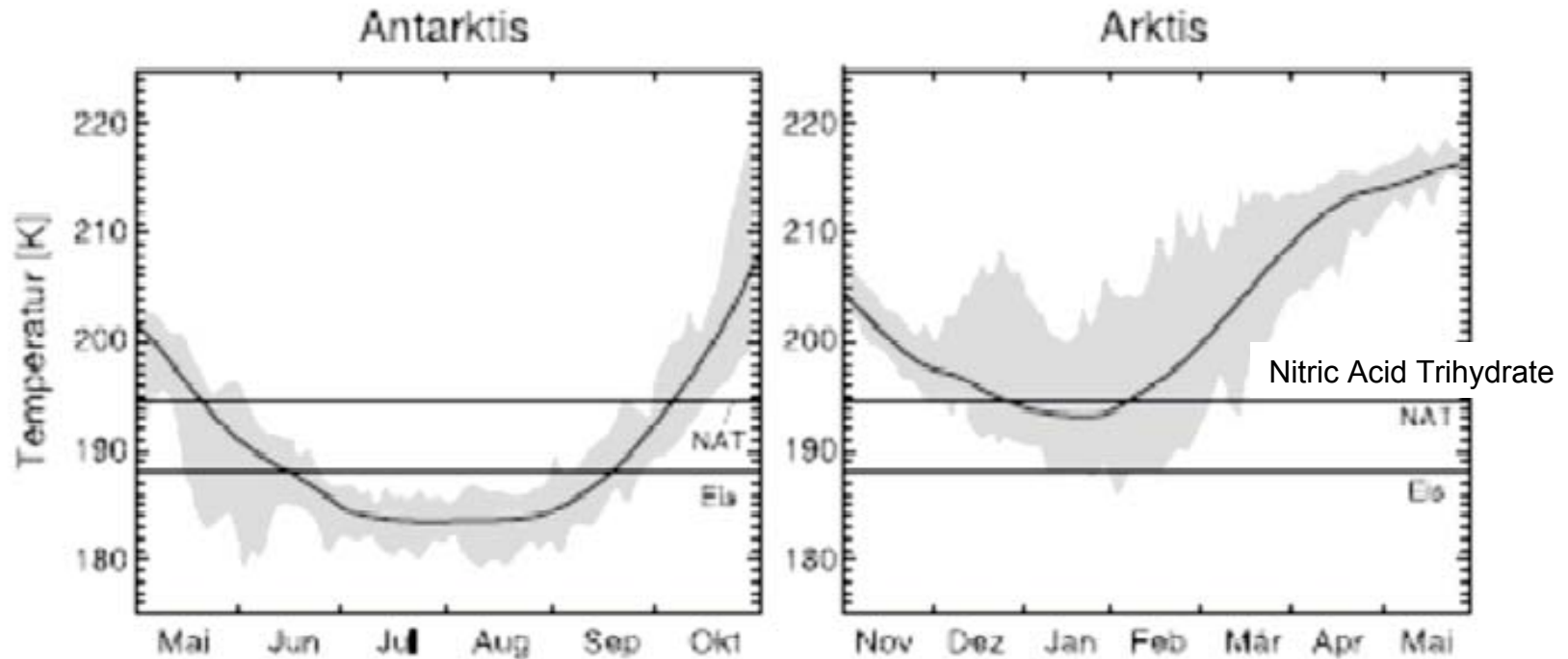


CMDL South Pole ozone/ H₂O balloon launch.



South Pole ozone at maximum depletion.

Temperaturen am Nord- und Südpol



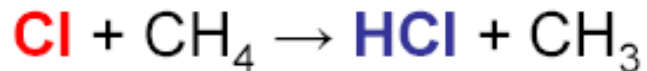
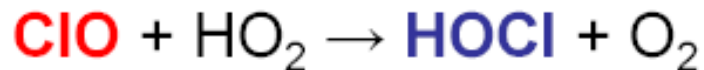
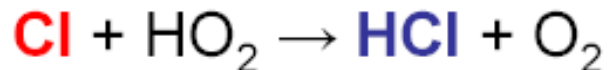
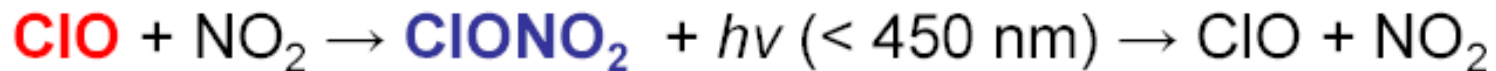
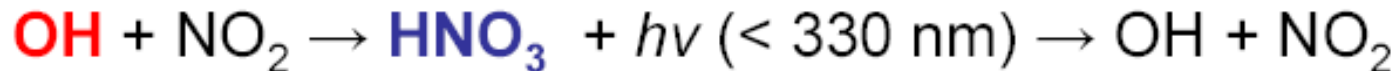
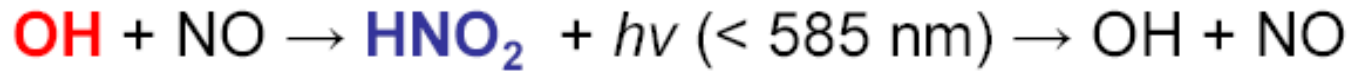
Reservoirdgas bei tiefen Temperaturen: Cl_2O_2

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

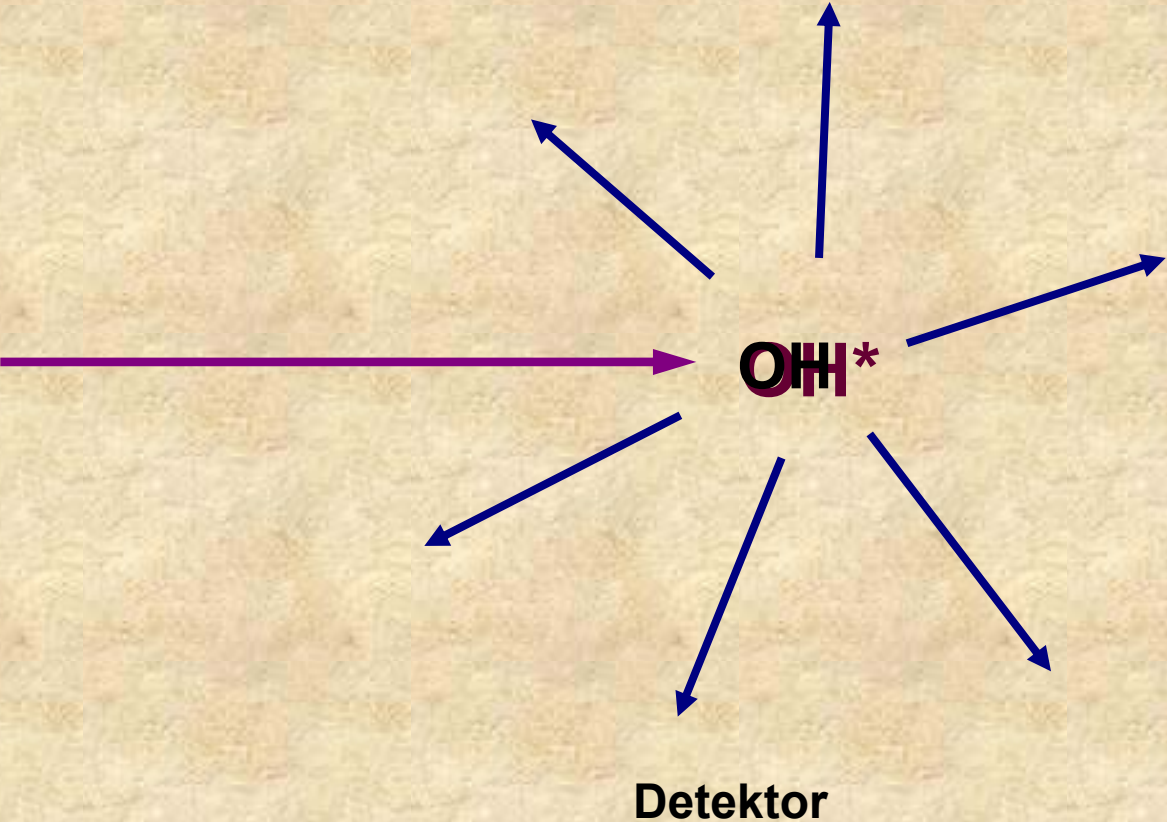
- Das OH ist das Waschmittel der Atmosphäre (Crutzen)
- z.B. Abbau Kohlenwasserstoffe [KW]:

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

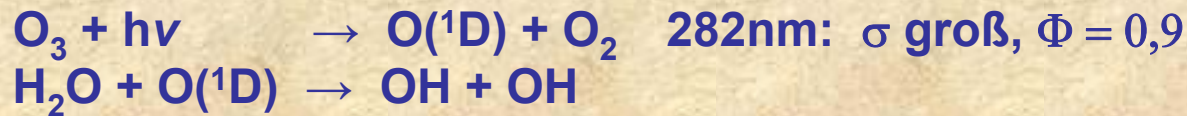
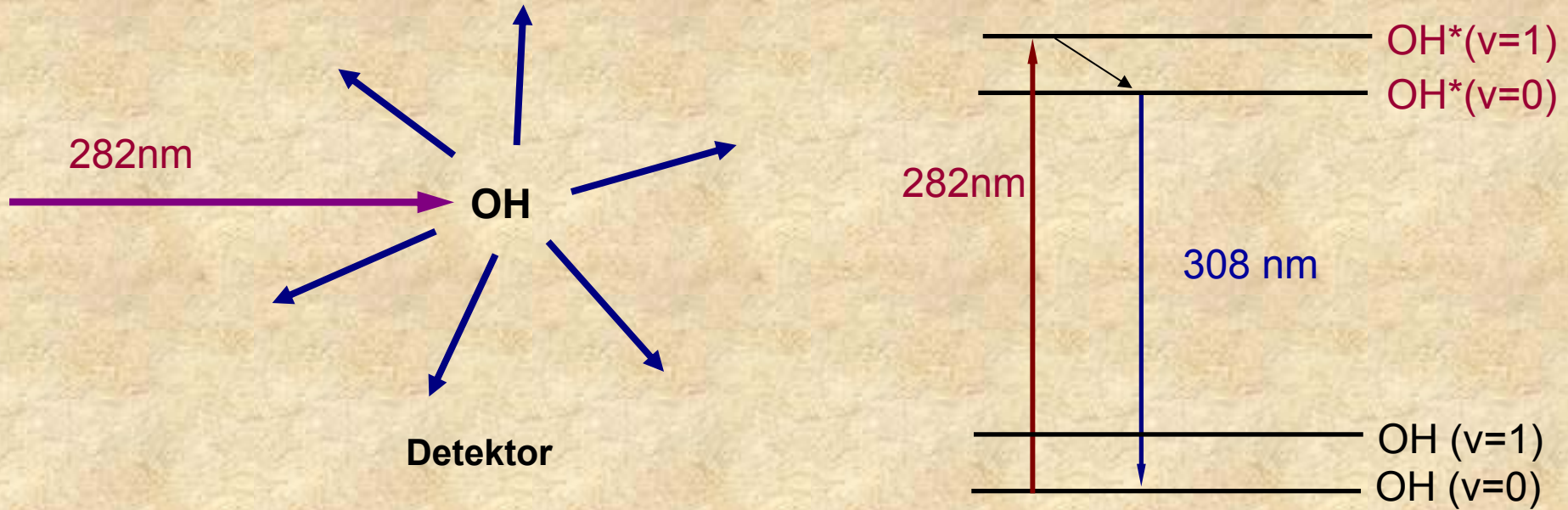
Lebensdauer in Atmosphäre: $\tau = 1/k [\text{OH}]$

Aber Konzentration um 10^5 - 10^6 / cm^3

OH Nachweis im Labor über LIF



OH Nachweis in der Atmosphäre ?



Reaction dynamics

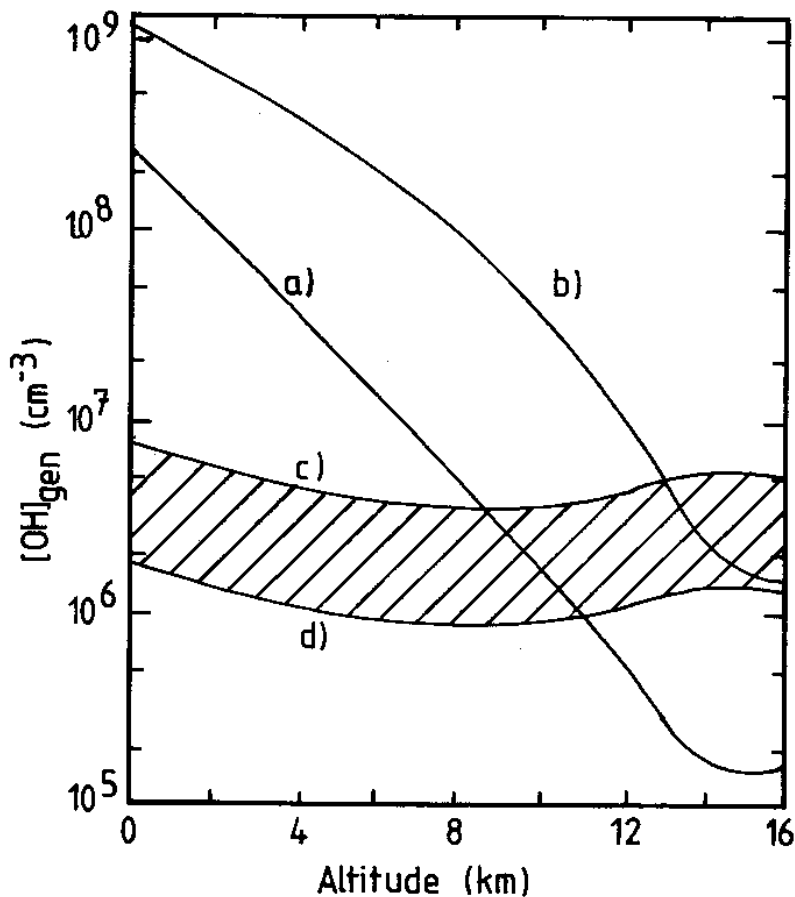


Giacomo Balla's 1912 oil on canvas entitled *Dynamism of a Dog on a Leash*. (Albright-Knox Art Gallery, Buffalo, New York). Note the different ways in which the body parts of the dog, the leash and the dog's mistress move.

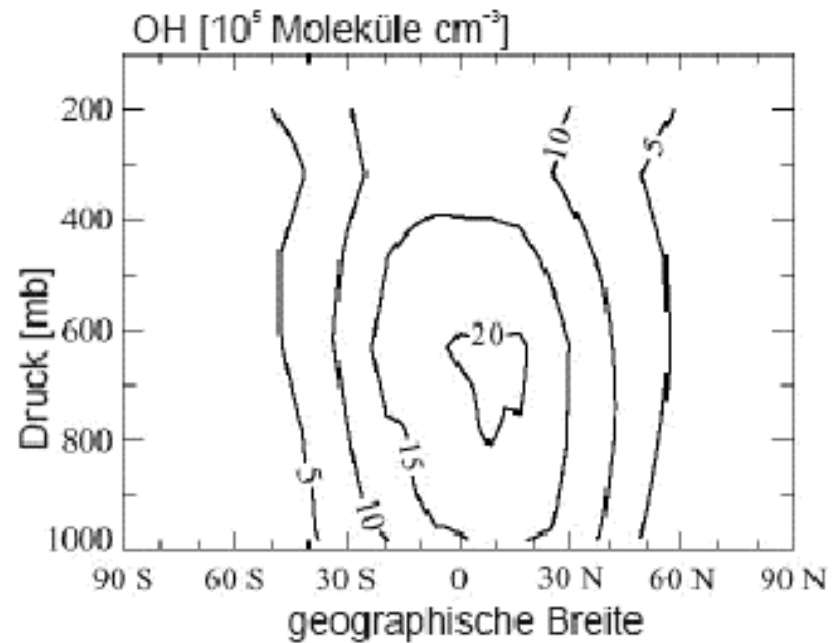
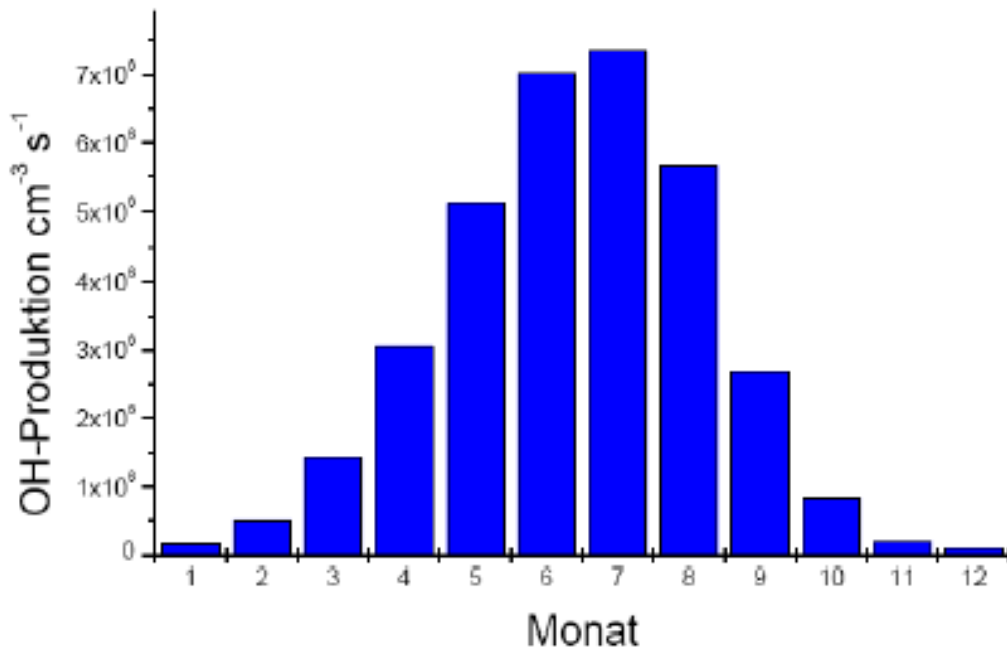
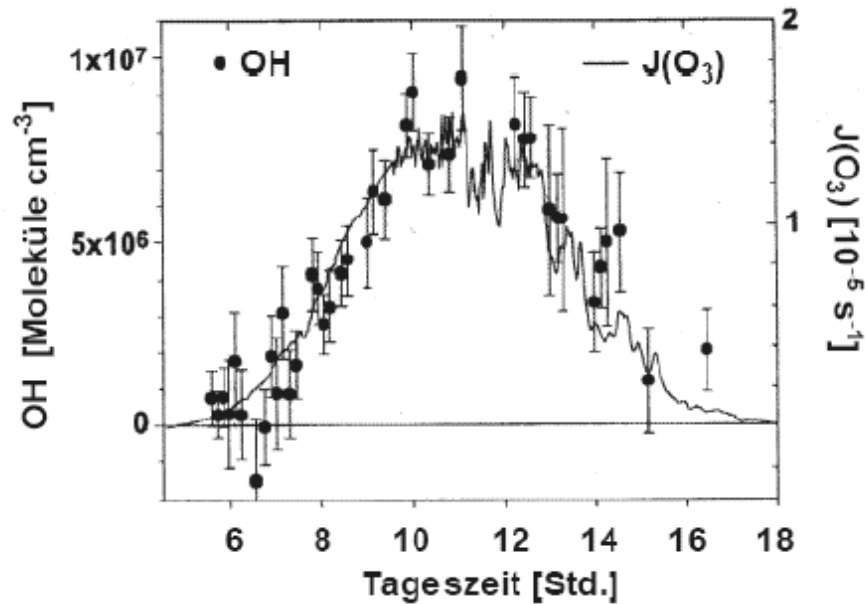
IS UV LASER INDUCED FLUORESCENCE A
METHOD TO MONITOR TROPOSPHERIC OH ?

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

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

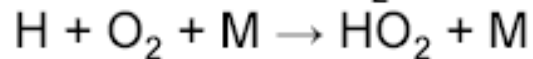
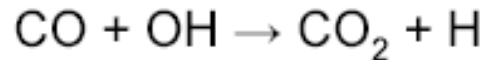


OH-Produktion

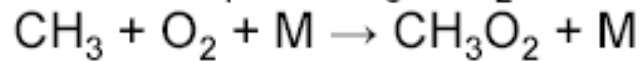
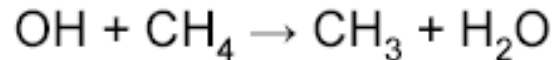


OH-Reaktionen in der Troposphäre

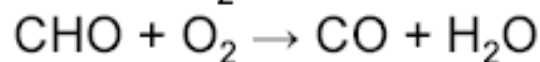
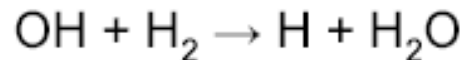
Oxidation von Kohlenmonoxid



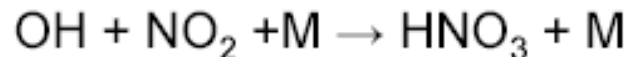
Abbau von Kohlenwasserstoffen



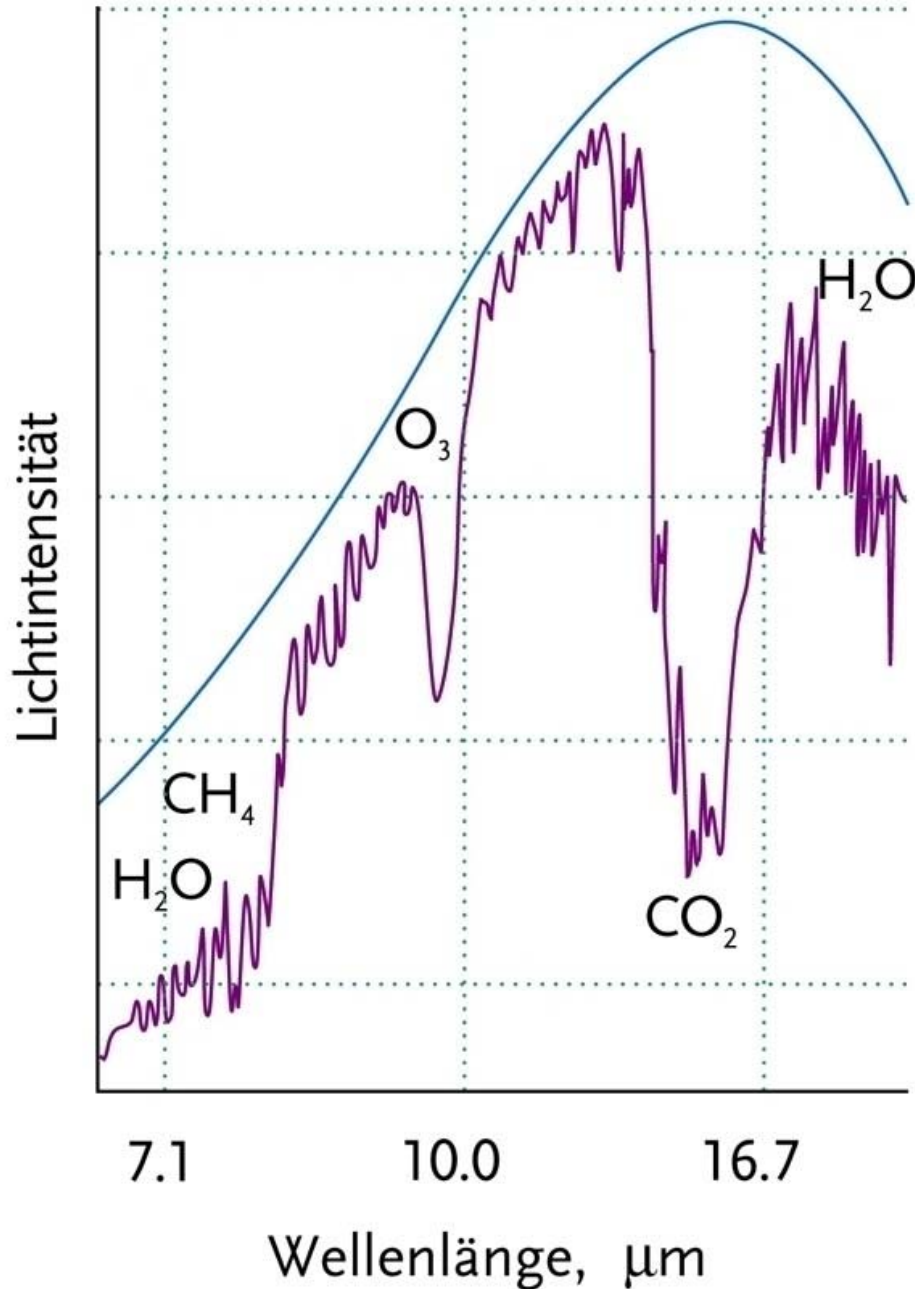
Weitere Abbaureaktionen



Reaktion mit Stickoxiden



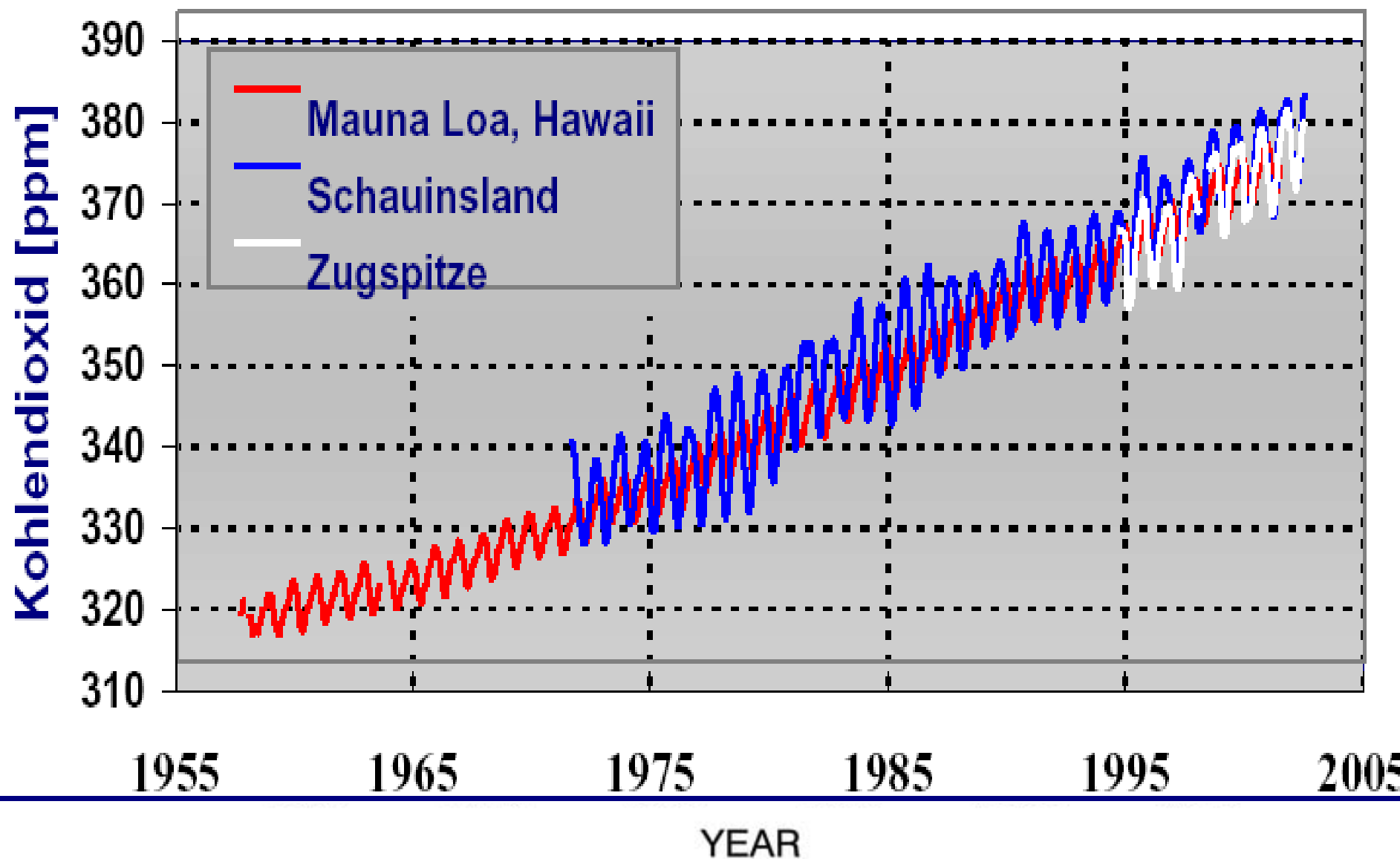
Infrarotstrahlung der Erde



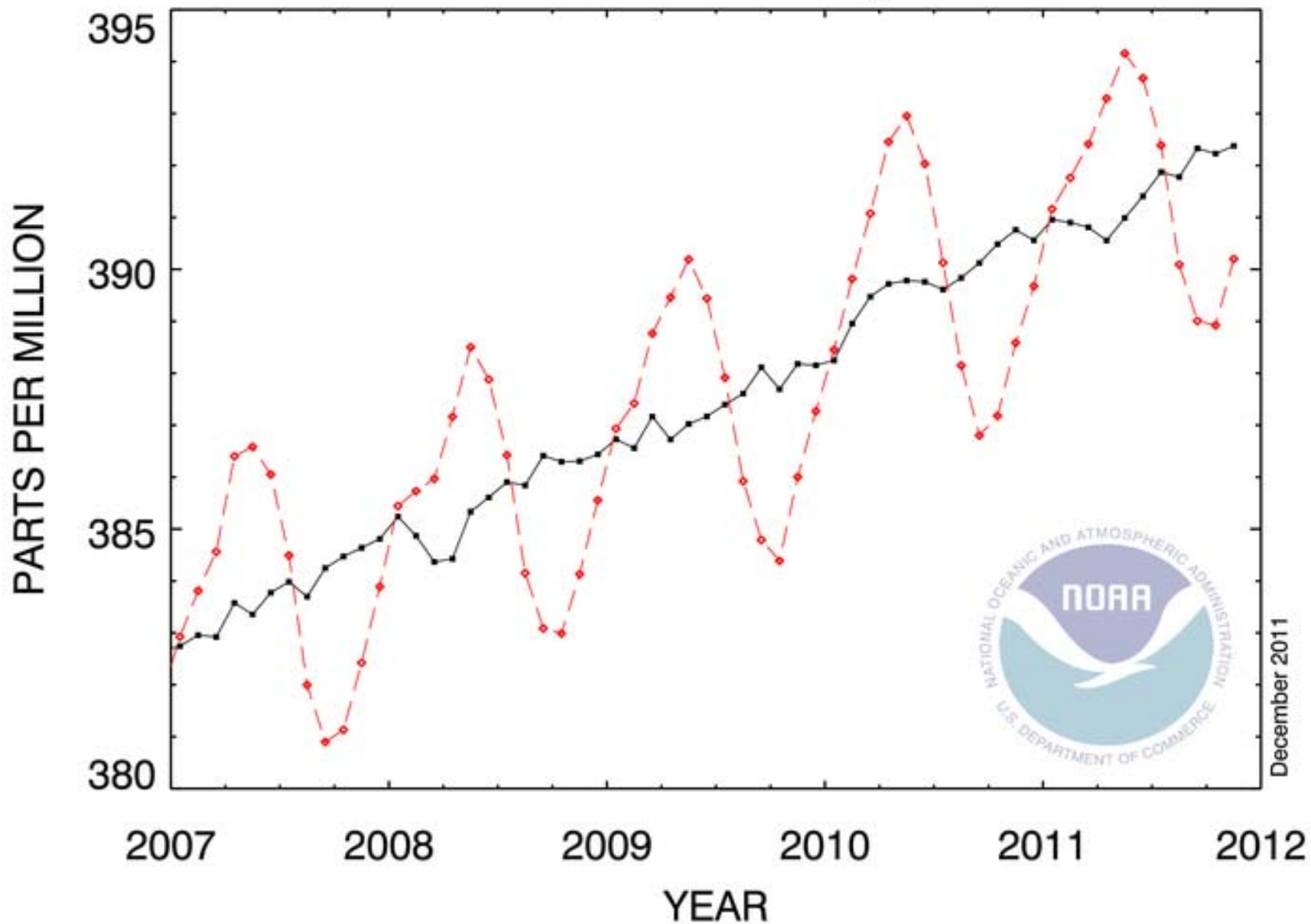
Blaue Kurve:

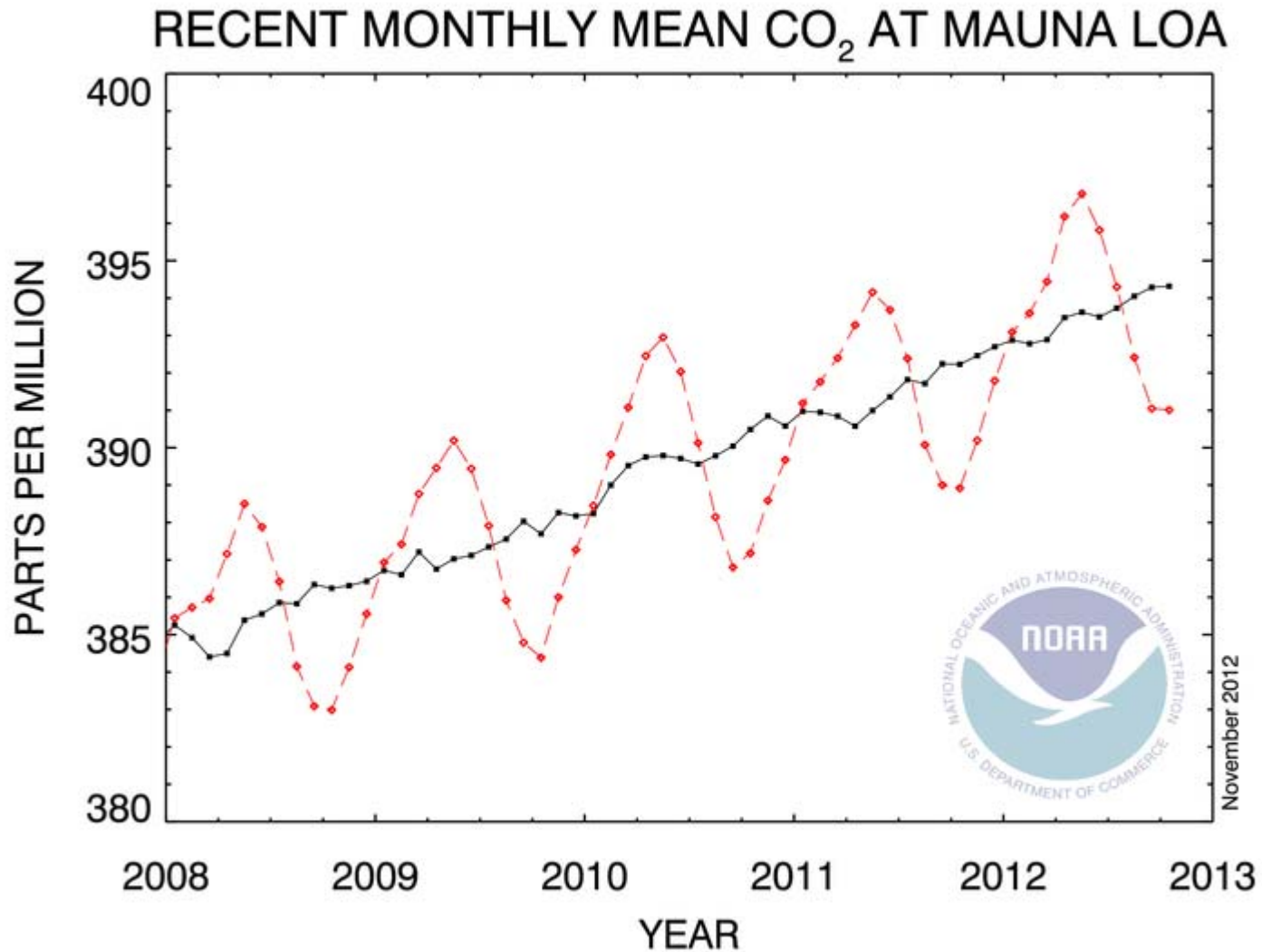
Lila Kurve:

Erderwärmung durch CO₂-Anstieg

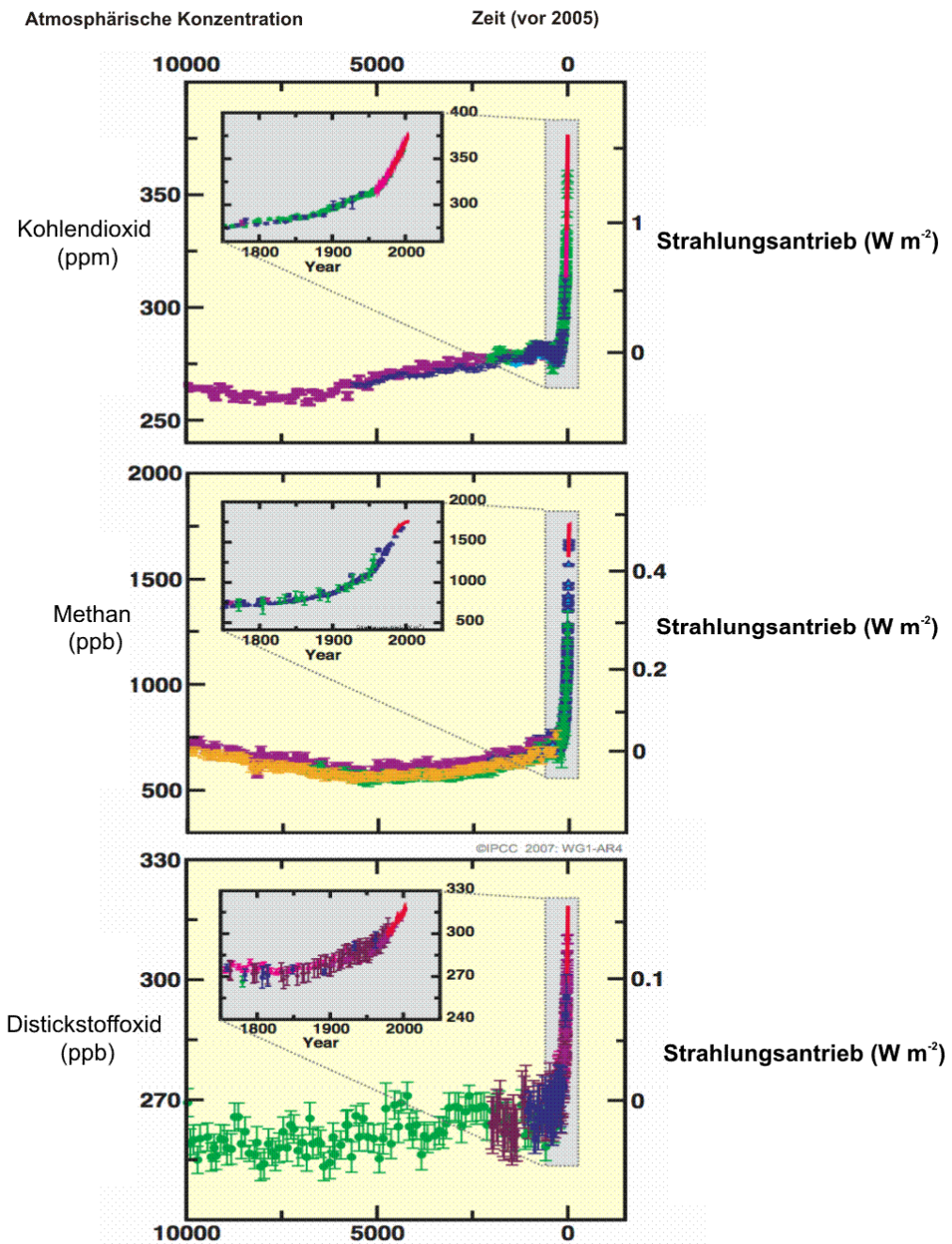


RECENT MONTHLY MEAN CO₂ AT MAUNA LOA

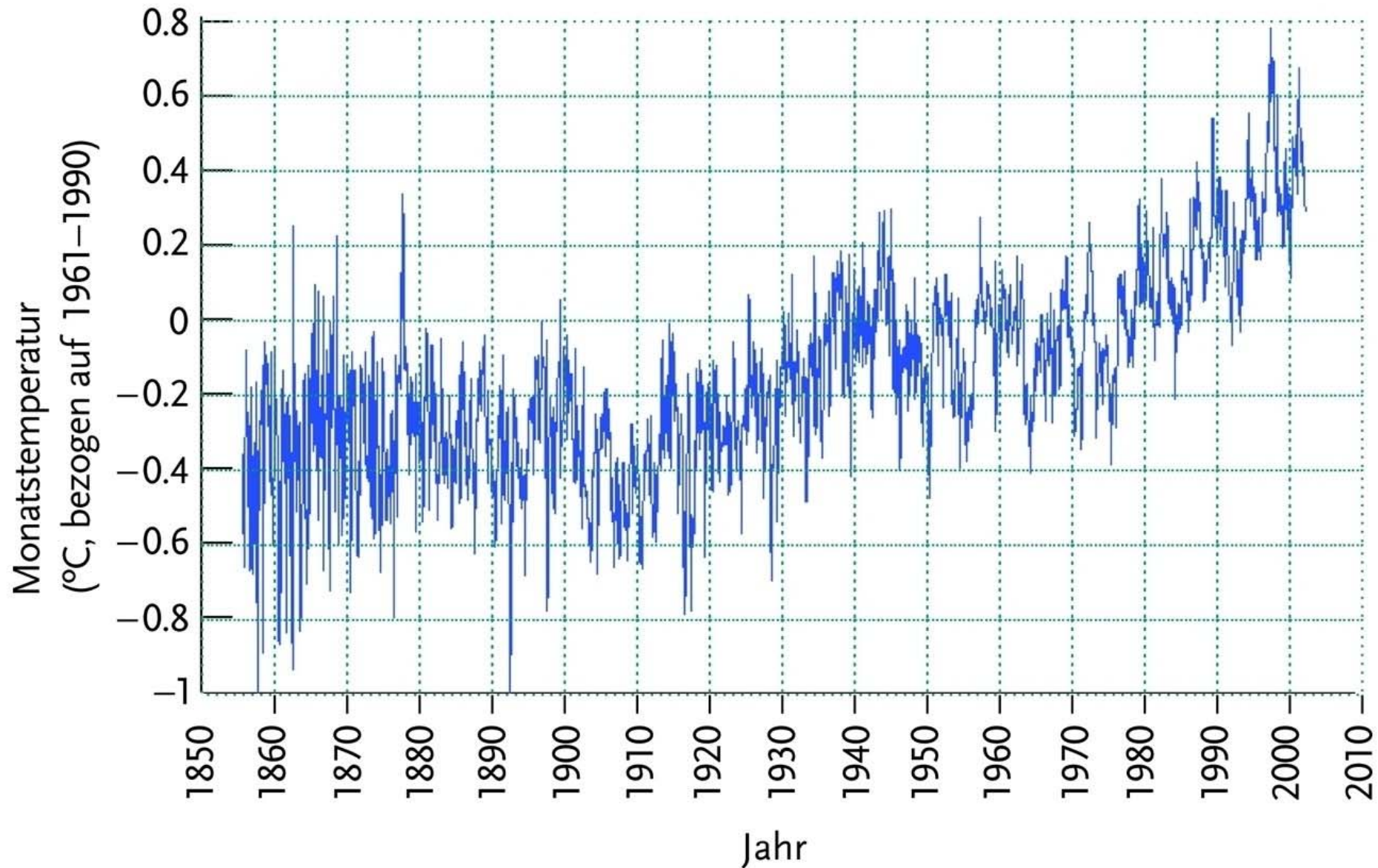




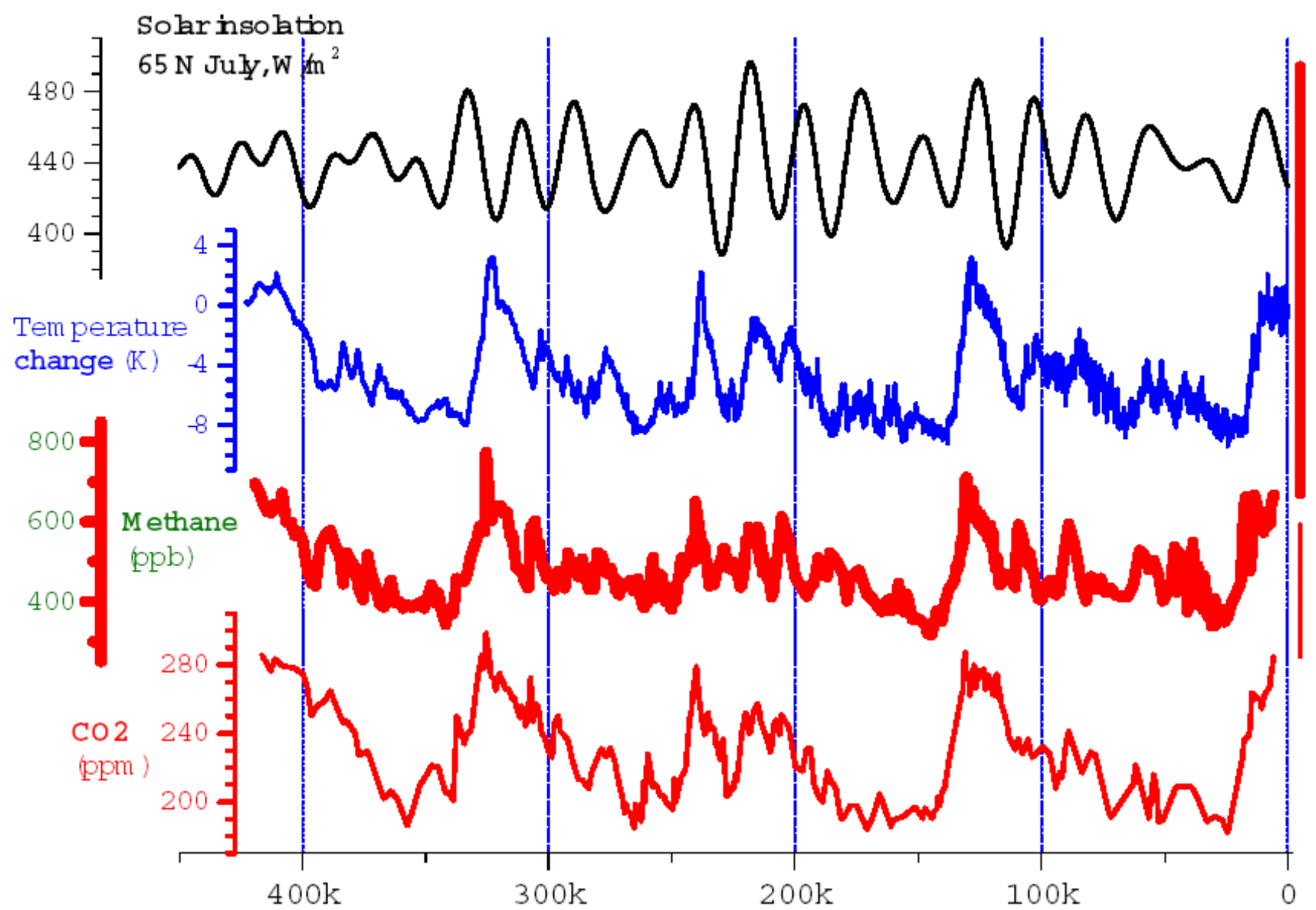
Atmosphärische Konzentration der Treibhausgase (CO₂, CH₄, N₂O)

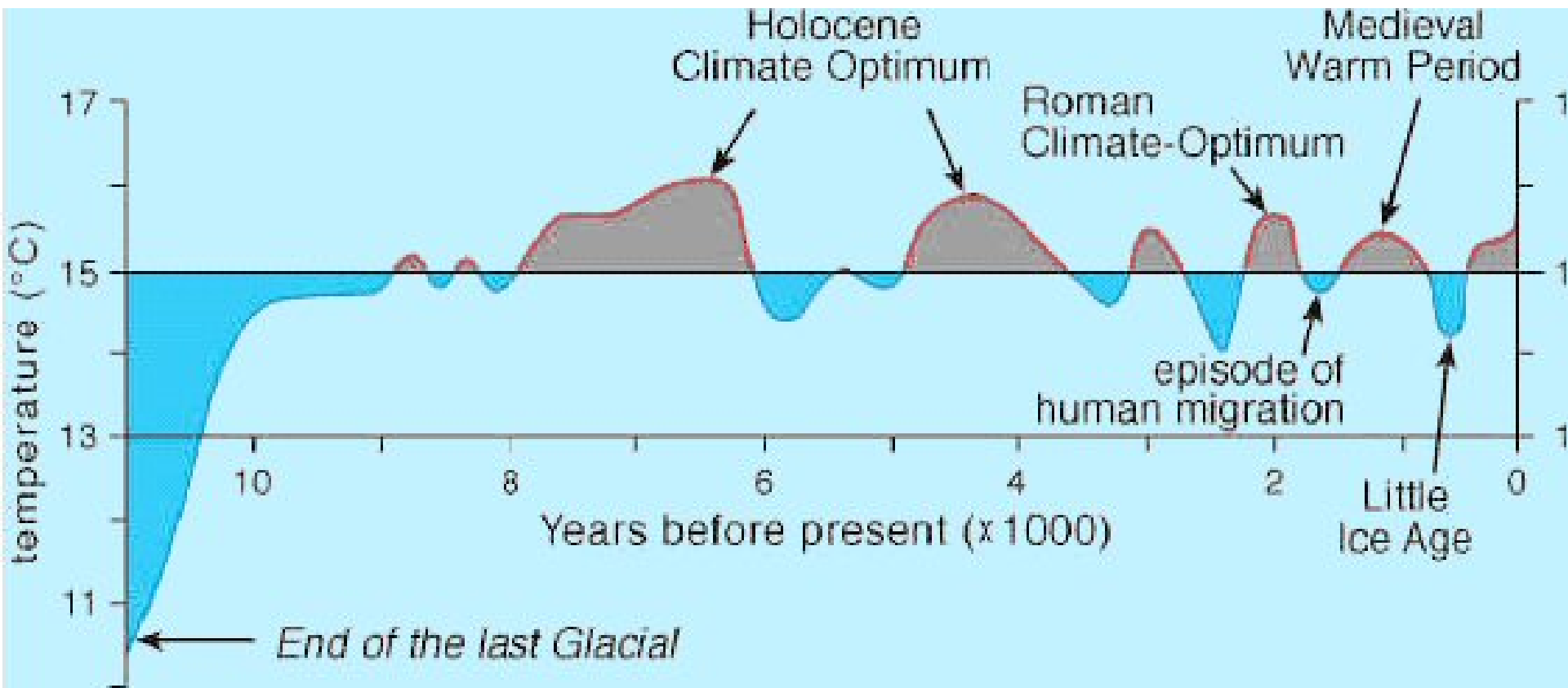


Änderung der Oberflächentemperatur der Erde



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)

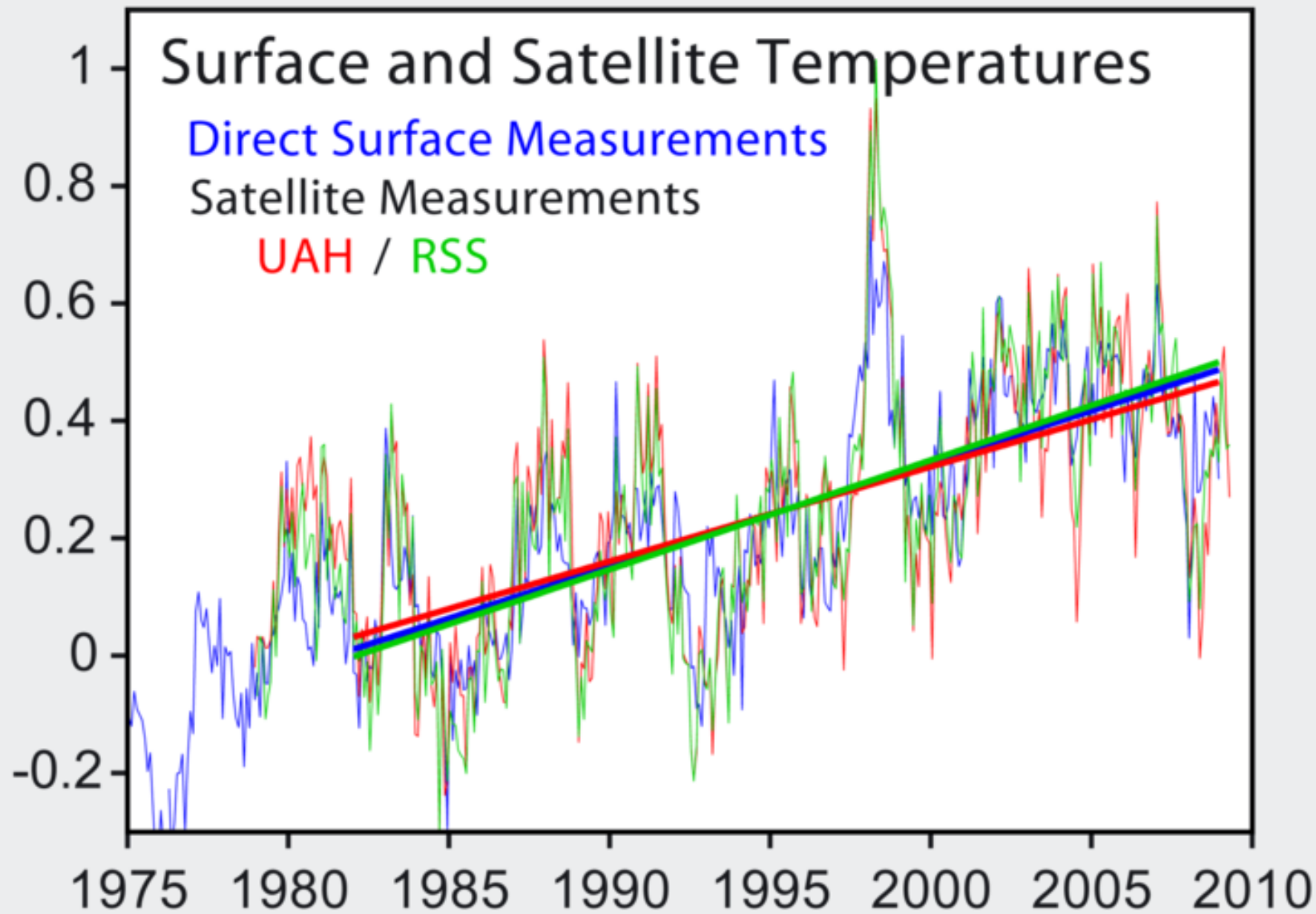
Surface and Satellite Temperatures

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

Direct Surface Measurements

Satellite Measurements

UAH / RSS



Global Average UAH&RSS

2002+ Best Fit

CO2

