

Einführung in die Chemie der Atmosphäre

S. Rast

email: sebastian.rast@mpimet.mpg.de

16. August 2017

Vorwort

Dieser Text ist eine Zusammenfassung der Vorlesung „Einführung in die Chemie der Atmosphäre“. Er behandelt die Grundzüge der Chemie der Atmosphäre von einer Wiederholung der chemischen Grundlagen ausgehend. Die Chemie der Atmosphäre ist die Wissenschaft der Spurenstoffe in der Atmosphäre und deren chemischer Umwandlungen. Wir stellen die wichtigsten Spurenstoffe mit deren Lebensdauern in der Atmosphäre vor und diskutieren die molekularen Grundlagen ihrer Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung auf sehr elementarem Niveau. Die Lebensdauer der einzelnen Spurenstoffe wird nicht nur durch Deposition der Stoffe auf der Erdoberfläche bestimmt, sondern auch durch ihre chemischen Umwandlungen in der Atmosphäre. Wenn man die beobachteten Konzentrationen von Spurenstoffen in der Atmosphäre erklären will, reicht eine Kenntnis der chemischen Reaktionen allein allerdings nicht aus. Wir müssen vielmehr die Geschwindigkeiten der Reaktionen kennen, um den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Spurenstoffe zu verstehen. Wir diskutieren deshalb die Entstehung der Ozonschicht, des „Ozonloches“ und des Sommersmogs erst nach einer kurzen Einführung in die chemische Kinetik. Weitgehend unberücksichtigt bleibt die Chemie des Schwefels in der Atmosphäre, mit der sich die Entstehung von Saurem Regen erklären lässt. Ebenso unberücksichtigt bleiben die komplizierten Reaktionen organischer Verbindungen aus Pflanzen, welche ebenfalls zur Erhöhung der Ozonkonzentration in der unteren Troposphäre beitragen. Um diesen Einführungstext nicht zu überfrachten, wird die chemische Analytik nur ganz kurz behandelt.

Obwohl sich der Autor bemüht hat, den Text so zu verfassen, dass er auch zum Selbststudium geeignet ist, kann er das Mitschreiben in der Vorlesung nicht ersetzen: Um das Lernen der chemischen Formeln zu unterstützen, ist es nämlich unerlässlich, diese auch selbst schreibend zu üben. Wo könnte man zeitsparender damit beginnen als bei der Vorlesungsmitschrift?

Da es sich um die erste Version dieses Textes handelt, lässt es sich nicht vermeiden, dass Fehler und unklare Formulierungen auftreten. Der Autor ist für jeden Hinweis zur Verbesserung des Textes sehr dankbar. Der Autor bedankt sich bei Katharina Selent für Ihre Beiträge, den Text in die jetzige Form zu bringen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Vorwort | iii |
| 1 Periodensystem, Chemische Bindung, Reaktionen | 1 |
| 1.1 Aufbau der Materie | 1 |
| 1.2 Atome und Moleküle | 2 |
| 1.3 Periodensystem | 2 |
| 1.4 Chemische Bindung und Moleküle | 4 |
| 1.5 Chemische Reaktionen | 7 |
| 1.6 Konzentrationsmasze | 8 |
| 2 Zusammensetzung der Atmosphäre und Stoffklassen | 11 |
| 2.1 Zusammensetzung der Atmosphäre | 11 |
| 2.2 Lebensdauern | 12 |
| 2.2.1 Lebensdauer bezüglich einer Kinetik erster Ordnung | 12 |
| 2.2.2 Verallgemeinerung von Lebensdauern | 13 |
| 2.3 Wichtige Spurenstoffe in der Atmosphäre | 15 |
| 2.3.1 Schwefelhaltige Verbindungen | 15 |
| 2.3.2 Kohlenstoffverbindungen | 16 |
| 2.3.3 Stickstoffverbindungen | 24 |
| 2.3.4 Wasserstoffverbindungen | 25 |
| 2.3.5 Ozon | 25 |
| 3 Chemie der Atmosphäre | 27 |
| 3.1 Chapman–Mechanismus | 27 |
| 3.2 Chemische Kinetik | 29 |
| 3.3 Kinetik des Chapman–Mechanismus | 33 |
| 3.4 Ozonabbau in der Stratosphäre | 37 |
| 3.5 Ozonloch | 40 |
| 3.6 Ozon in der Troposphäre | 42 |
| 3.7 Sulfatbildung in der Troposphäre | 45 |
| 4 Materie und Strahlung | 47 |
| 4.1 Wiederholung: Spektren | 47 |
| 4.2 Energieniveaux in Atomen und Molekülen | 48 |
| 4.2.1 Atome | 48 |
| 4.2.2 Moleküle | 49 |
| 4.3 Wechselwirkung von Molekülen mit Strahlung | 51 |
| 4.4 Bemerkungen zum Treibhauseffekt | 54 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Beobachtungen in der Atmosphäre | 57 |
| 5.1 | Einteilung der Messmethoden nach Beprobung der Atmosphäre | 57 |
| 5.1.1 | Naherkundung („in situ“) | 57 |
| 5.1.2 | Probennahme in Behältern | 57 |
| 5.1.3 | Fernerkundung | 59 |
| 5.1.4 | Flussmessungen | 60 |
| 5.2 | Analysemethoden | 60 |
| 5.2.1 | Differentielle (optische) Absorptionsspektroskopie (DOAS) | 60 |
| 5.2.2 | Resonanzfluoreszenzspektroskopie | 61 |
| 5.2.3 | Chemilumineszenz | 61 |
| 5.2.4 | Elektrochemische Verfahren | 62 |
| | Nachwort | 63 |
| | Literaturverzeichnis | 65 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Elementsymbole und Elementnamen | 3 |
| 2.1 | Kinetik erster Ordnung | 13 |
| 2.2 | Ozonhöhenprofile | 26 |
| 3.1 | Reaktionsschema des Chapman-Mechanismus | 28 |
| 4.1 | Elektronische Energieniveaux in einem Coulombpotential eines Atomkerns. | 48 |
| 4.2 | Energienivau einer Schwingung. | 49 |
| 4.3 | Verschiedene Schwingungstypen für Methan. | 50 |
| 4.4 | Schematische Darstellung der Schwingungsenergieniveaux einer Molekülschwingung. | 51 |
| 4.5 | Molekulare Energieniveaux. | 52 |
| 4.6 | Wechselwirkung eines Dipols mit elektromagnetischer Strahlung. | 52 |
| 4.7 | Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung. | 53 |
| 4.8 | Sättigungseffekt im Absorptionsspektrum eines Treibhausgases | 56 |
| 5.1 | Schematische Darstellung der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) | 60 |
| 5.2 | Schematische Darstellung der Resonanzfluoreszenzspektroskopie | 61 |
| 5.3 | Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle zur Ozonmessung. | 62 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Elementarteilchen | 1 |
| 1.2 | Quantenzahlen | 3 |
| 1.3 | Periodensystem | 4 |
| 1.4 | Umrechnungen von Konzentrationsmaßen | 10 |
| 2.1 | Hauptbestandteile der Atmosphäre | 11 |
| 2.2 | Gebräuchliche Abkürzungen für Zehnerpotenzen | 11 |
| 2.3 | Nomenklatur organischer Verbindungen | 21 |
| 3.1 | Kinetik des Chapman-Mechanismus, typische Werte | 35 |
| 3.2 | Höhenabhängige Ozonkonzentration nach Chapman-Mechanismus | 37 |

Kapitel 1

Wiederholung: Periodensystem, Chemische Bindung, Reaktionen

1.1 Aufbau der Materie

Die uns umgebende Materie ist aus wenigen, durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheidbaren Grundbausteinen, den sogenannten Elementarteilchen aufgebaut. Die wichtigsten Elementarteilchen sind:

Tabelle 1.1: Elementarteilchen

| Teilchen | Symbol | Ladung | Ruhemasse |
|----------|--------|--------|---------------------------|
| Neutron | n^0 | 0 | 1.67×10^{-27} kg |
| Proton | p^+ | $+e_0$ | 1.67×10^{-27} kg |
| Elektron | e^- | $-e_0$ | 9.11×10^{-31} kg |
| Photon | | 0 | 0 |

$$e_0 = 1.6 \times 10^{-19} \text{ As}$$

Die Ruhemassen eines Protons und eines Neutrons sind fast identisch, die Masse eines Elektrons ist etwa 1800-mal kleiner als die des Protons oder Neutrons. Atome bestehen aus den Elementarteilchen Protonen, Neutronen und Elektronen. Dabei bilden Protonen und Neutronen einen Atomkern, der einen Radius von ungefähr 1×10^{-15} m aufweist. Die Ladungszahl (die Anzahl positiver Elementarladungen des Atomkerns) ergibt sich aus der Anzahl Protonen im Kern. Bei neutralen Atomen wird diese Ladungszahl des Kerns (Kernladungszahl) durch eine entsprechende Anzahl Elektronen kompensiert, die sich um den Atomkern als Elektronenhülle bewegen. Die Entfernung der Elektronen vom Atomkern ist im Vergleich zum Radius des Atomkerns sehr groß: Der Atomradius (also der Abstand vom Kern zu den Elektronen) beträgt etwa 0.5 bis 2×10^{-10} m. Man kennt etwa 100 verschiedene „Atomsorten“ mit Kernladungszahlen 1 bis 100, die nach aufsteigender Kernladungszahl im Periodensystem angeordnet sind. Das Erstaunliche ist, daß jedes chemische Element bestehend aus einer Atomsorte mit genau einer definierten Kernladungszahl sehr spezifische physikalische Eigenschaften hat, die sich zum Teil sehr stark von Elementen mit einer nur um eine Einheit verschiedenen Kernladungszahl unterscheiden. Z.B. ist das Element, das aus Atomen mit der Kernladungszahl 2 besteht (Helium) ein Gas, während das Element aus Atomen mit der Kernladungszahl 3 (Lithium) ein Metall also ein Feststoff ist. Betrachtet man die Eigenschaften der Elemente geordnet nach aufsteigender Kernladungszahl der sie ausmachenden Atome, so stellt man fest, dass gewisse Eigenschaften „periodisch“ wiederkehren. Man kann deshalb die Elemente nach diesen Eigenschaften in einem gewissen Schema anordnen, das Periodensystem genannt wird. Trotzdem ist es unmöglich, die genauen Eigenschaften eines Elementes nur aus der Kenntnis der Kernladungszahlen der sie aufbauenden Atome vorherzusagen. Die moderne

Quantenmechanik, die sich unter anderem mit dem Aufbau der Elektronenhüllen in Atomen beschäftigt, liefert eine sehr systematische Weise der Anordnung der Atome in einem Periodensystem, das auch die periodisch wiederkehrenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente widerspiegelt.

Atome können sich ihrerseits zu größeren Gebilden gruppieren, die als Moleküle bezeichnet werden, oder auch Kristalle sein können, in denen ein bestimmtes geometrisches Anordnungsmuster der Atome über große Raumbereiche (cm bis m) wiederholt wird. Dabei gibt es eine ungeheuer große Vielfalt von Anordnungsmöglichkeiten, welche die Vielfalt der uns umgebenden Materie ausmachen.

1.2 Atome und Moleküle

Zu dem vorher Gesagten wollen wir noch folgende physikalischen Besonderheiten feststellen:

- Der Atomkern aus Protonen und Neutronen wird trotz der Coulombabstoßung der Protonen durch kurzreichweitige Kernkräfte zusammengehalten.
Beispiel: 2 Protonen + 2 Neutronen \rightarrow „Heliumkern“. Es wird eine Energie von $\Delta E \approx 28 \text{ MeV} = 28 \times 10^6 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ VAs}$ bei der Entstehung eines Heliumkerns aus den Elementarteilchen frei.
- Die Elektronen der den Atomkern umgebenden Elektronenhülle stürzen trotz der Coulombanziehung nicht in den Kern, sondern sind nach quantenmechanischen Gesetzen in ständiger Bewegung um den Kern.

Definition 1 (Molekül) *Ein Molekül ist eine Gruppe von mehr als einem Atomkern mit gemeinsamer Elektronenhülle. Dabei sind nur wenige Elektronen für die Bindungen zwischen Molekülen verantwortlich, die meisten Elektronen sind stark bei einzelnen Atomkernen oder Bindungen zwischen zwei Atomen lokalisiert (ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe dieser Atome ist am größten).*

Definition 2 (chemische Vorgänge (Reaktionen)) *Als chemische Vorgänge werden jene Materiewandlungen bezeichnet, bei denen nur ein Umbau in den Elektronenhüllen der beteiligten Atome/Moleküle stattfindet, die Atomkerne selbst aber unverändert bleiben.*

Beispiel: Das Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoffkern ($8p^+$) und zwei Wasserstoffkernen ($1p^+$) und $10e^-$, welche die drei Atomkerne umkreisen. Die Bildung von Wasser ist ein chemischer Vorgang: 1 Sauerstoffatom + 2 Wasserstoffatome bilden eine gemeinsame Elektronenhülle. Dabei findet eine Umordnung der Elektronenhüllen der Einzelatome statt.

1.3 Periodensystem

Die Elektronenhülle der Atome ist schalenartig aufgebaut. Jedes Elektron nimmt einen bestimmten quantenmechanischen Zustand ein, der durch eine bestimmte Energie charakterisiert ist. Dieser quantenmechanische Zustand kann durch folgende Quantenzahlen beschrieben werden:

Hauptquantenzahl n , Drehimpulsquantenzahl l , Magnetquantenzahl m_s , und Spinquantenzahl s . Die Relationen zwischen den Quantenzahlen sind in Tabelle 1.2 wiedergegeben.

Dabei entspricht der Hauptquantenzahl n jeweils eine Periode im Periodensystem. Innerhalb der Periode n kann die Drehimpulsquantenzahl die Werte $0, 1, 2, \dots, n - 1$ annehmen. Dabei gibt man den quantenmechanischen Zuständen, die $l = 0, 1, 2, 3$ entsprechen, die Symbole s, p, d, f . Innerhalb der Perioden wird zunächst der Zustand mit geringster Energie nämlich der Zustand s besetzt, dann der Zustand p . Man spricht von den zugehörigen Elektronen von s - und p -Elektronen usw.. Die Anzahl der Elektronen, die sich in einem dieser Zustände befinden können, ergibt sich aus der Tatsache, dass Elektronen nur dann physikalisch unterscheidbar sind, wenn sich ihr Zustand in mindestens einer Quantenzahl unterscheidet. D.h. Elektronen werden nur dann als einzelne Elektronen detektierbar, wenn sie sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Im Zustand s gibt es nur einen Wert,

Tabelle 1.2: Quantenzahlen und deren Beziehungen

| | | | | | | |
|--|----|----|----|----|----|----|
| Hauptquantenzahl n | 1 | 2 | | 3 | | |
| Drehimpulsquantenzahl l | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| Symbol des Zustandes (n, l) | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d |
| Anzahl verschiedener Werte der Magnetquantenzahl $m_s = 2l + 1$ | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 5 |
| Anzahl der Spinzustände jeweils | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

den die Magnetquantenzahl m_s annehmen kann, aber zwei Spinzustände, so dass sich höchstens zwei Elektronen im s -Zustand bei einer bestimmten Hauptquantenzahl befinden können, um noch unterscheidbar zu sein. Bei den Zuständen p gibt es drei Möglichkeiten für die Magnetquantenzahl m_s mit jeweils zwei verschiedenen Spinzuständen. Dies führt für jeden Wert der Drehimpulsquantenzahl $l = 1$ (p -Elektronen) auf 6 verschiedene unterscheidbare Elektronenzustände. Die Zustände d treten erst ab einer Hauptquantenzahl $n = 3$ auf und interessieren uns hier nicht. Wir bemerken aber, dass es insgesamt 5 Möglichkeiten für die Magnetquantenzahl m_s im Zustand d gibt, die jeweils zwei Elektronen aufnehmen können, so dass im d -Zustand zehn Elektronen Platz finden (vgl. Tab. 1.2).

Für $n = 1$ gibt es nur die s -Zustände, die Periode ist deshalb nach der Besetzung des s -Zustandes mit zwei Elektronen erschöpft. Man sagt dann auch, dass eine Edelgaskonfiguration erreicht ist, da alle Elemente mit der Höchstzahl Elektronen in den Zuständen, die von einer bestimmten Hauptquantenzahl n definiert werden, als Edelgase bezeichnet werden (vollbesetzte Elektronenschalen bis Hauptquantenzahl n). Für $n = 2, 3$ werden innerhalb einer Periode zunächst jeweils die s -Zustände und dann die p -Zustände besetzt. Das ergibt eine Periodenlänge von 8. Man ordnet die Elemente nach steigender Elektronenzahl so an, dass die Perioden untereinander stehen und jeweils gleich besetzte s -, p -, und d -Zustände untereinander zu finden sind. In der ersten Periode beziehungsweise der zweiten Periode werden dabei Lücken für die ab Periode 2 bzw. 3 auftretenden p - bzw. d -Elektronen gelassen. Für $n = 3$ gibt es wegen der d -Elektronen insgesamt 18 Zustände und deshalb 18 Gruppen. In Voraussicht auf die d -Elektronen hat man im modernen Periodensystem deshalb 18 Gruppen vorgesehen, wobei die d -Elektronen nach den s -Elektronen eingefügt werden und zwar die $3d$ -Elektronen erst nach den $4s$ -Elektronen (das begründen wir hier nicht weiter). Man bezeichnet die Elektronenkonfigurationen mit nz^j , wobei n die Hauptquantenzahl, z das Symbol für die Drehimpulsquantenzahl und $j = 1, 2$ die Anzahl Elektronen in diesem Zustand symbolisiert. Man ordnet dem Zustand $1s^1$ der Gruppe 1 zu, $1s^2$ aber der Gruppe 18, da hier schon Edelgaskonfiguration erreicht ist. Ähnlich findet man $2s^2$ in der Gruppe 2, aber $2s^2 2p^1$ in der Gruppe 13. Folgendes kurzes Periodensystem (Abb. 1.3) gibt dazu einen Überblick. Bei der Angabe der Elektronenkonfiguration werden volle „Edelgaskonfigurationen“, d.h. voll besetzte Zustände zu einer Hauptquantenzahl n , durch Angabe des Edelgassymbols in eckigen Klammern repräsentiert. [He] meint also die Elektronenkonfiguration $1s^2$. Die Namen der Elemente sind in Tabelle 1.1 angegeben. Die Ordnungszahl (OZ) entspricht der Kernladungszahl.

Abbildung 1.1: Elementsymbole und Namen der Elemente nach Ordnungszahlen aufsteigend angegeben.

| | | | | | |
|----|-------------|----|------------|----|-------------|
| H | Wasserstoff | He | Helium | Li | Lithium |
| Be | Beryllium | B | Bor | C | Kohlenstoff |
| N | Stickstoff | O | Sauerstoff | F | Fluor |
| Ne | Neon | Na | Natrium | Mg | Magnesium |
| Al | Aluminium | Si | Silizium | P | Phosphor |
| S | Schwefel | Cl | Chlor | Ar | Argon |

Tabelle 1.3: Periodensystem

| | | | | | | | | |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|---|---|--|--|
| Gruppe | 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Periode n=1 | H 1s ¹ OZ: 1 | | | | | | | He 1s ² OZ:2 |
| n=2 | Li [He]2s ¹ OZ:3 | Be [He]2s ² OZ:4 | B [He]2s ² 2p ¹ OZ:5 | C [He]2s ² 2p ² OZ:6 | N [He]2s ² 2p ³ OZ:7 | O [He]2s ² 2p ⁴ OZ:8 | F [He]2s ² 2p ⁵ OZ:9 | Ne [He]2s ² 2p ⁶ OZ:10 |
| n=3 | Na [Ne]3s ¹ OZ:11 | Mg [Ne]3s ² OZ:12 | Al [Ne]3s ² 3p ¹ OZ:13 | Si [Ne]3s ² 3p ² OZ:14 | P [Ne]3s ² 3p ³ OZ:15 | S [Ne]3s ² 3p ⁴ OZ:16 | Cl [Ne]3s ² 3p ⁵ OZ:17 | Ar [Ne]3s ² 3p ⁶ OZ:18 |
| | Alkali- metalle | Erdalkali- metalle | Borgruppe | Kohlen- stoff- gruppe | Stickstoff- gruppe | Chalkogene („Erz- bildner,,) | Halogene („Salz- bildner,,) | Edelgase |

1.4 Chemische Bindung und Moleküle

Regel 1 (Edelgasregel) Wir betrachten ein Molekül oder einen Kristall aus verschiedenen Atomsorten. Im Vergleich zu neutralen Einzelatomen ist das Molekül bzw. der Kristall energetisch begünstigt, in der jedes Atom die Elektronenkonfiguration des nächsthöheren oder nächstniedrigeren Edelgases erreicht, indem es Elektronen (partiell) aufnimmt oder abgibt. Ob ein Atom Elektronen aufnimmt oder abgibt kann nicht immer einfach vorausgesagt werden, sondern richtet sich nach der Elektronegativität (vergleiche Def. 5).

Eine partielle Elektronenabgabe oder -aufnahme führt zu kovalenten Bindungen. Die vollständige Elektronenabgabe oder -aufnahme führt zu ionischen Bindungen.

Beispiel (i) Kochsalz: NaCl (Ionenbindung)

Na ([Ne]3s¹) gibt 1e⁻ ab → Na⁺ ([Ne])

Cl ([Ne]3s²3p⁵) nimmt 1e⁻ auf → Cl⁻ ([Ar])

(ii) Wasser: H₂O (kovalente Bindung)

O ([He]2s²2p⁴) nimmt partiell 2 e⁻ auf → [Ne]

2H (1s¹) geben partiell jeweils 1e⁻ ab → p⁺

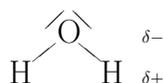
Mit partieller Elektronenaufnahme am Sauerstoffatom im H₂O-Molekül ist gemeint, dass sich die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron der Wasserstoffatome in der Nähe der Sauerstoffatome zu finden erhöht, aber in der Nähe der Wasserstoffatome erniedrigt.

Definition 3 (Valenzelektronen) Als Valenzelektronen werden die Elektronen eines Atoms bezeichnet, die zahlenmäßig über die nächstniedrigere Edelgaskonfiguration hinausgehen.

Beispiel: O ([He]2s²2p⁴) hat 6 Valenzelektronen.

Definition 4 (Valenzstrichformel) Die Valenzstrichformel dient der Angabe der ungefähren Aufenthaltsorte der Valenzelektronen in einem Molekül. Je 2 Valenzelektronen bezeichnet man mit einem Strich am oder zwischen dem Atomsymbol der zugehörigen Atome in einem Molekül, einzelne Elektronen mit einem Punkt. Elektronen, die sich zwischen zwei Atomen aufhalten, bewirken eine Bindung zwischen diesen zwei Atomen

Beispiel: Das Wassermolekül hat 8 Valenzelektronen, also 4 Valenzelektronenpaare, die durch je einen Strich in der Valenzstrichformel repräsentiert werden. Je ein Valenzelektronenpaar dient der Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, zwei Valenzelektronenpaare sind am Sauerstoff lokalisiert. Wasser erreicht mit 8 Valenzelektronen eine Edelgaskonfiguration und ist deshalb besonders stabil. Die partielle Verschiebung der Elektronen zu Sauerstoff hat eine Polarität des Wassermoleküls zur Folge:



Definition 5 (Elektronegativität) Die Elektronegativität ist die Tendenz eines Atoms in Verbindungen mit anderen Atomen zusätzliche Elektronen an sich zu ziehen, um die nächsthöhere Edelgaskonfiguration zu erreichen. Fluor besitzt die höchste Elektronegativität im Periodensystem.

Elektronegativitätsreihe: $F > O > N > Cl > Br > C > S$

Regel 2 (Verbindungsregel)

- H, Alkali-, Erdalkalimetalle und Borgruppenelemente haben entsprechend ihrer Elektronegativität die Tendenz Elektronen abzugeben und verbinden sich relativ leicht mit Elementen der
- Stickstoffgruppe, Chalkogene oder Halogene, die entsprechend ihrer Elektronegativität die Tendenz haben Elektronen aufzunehmen.
- Edelgase sind „chemisch inert“ und kommen als einatomige Gase vor.
- Bei kovalenten Bindungen gilt ferner: H bildet höchstens eine Bindung aus, die anderen Elemente der Perioden 2 und 3 höchstens vier. Für die Perioden 1-3 gilt außerdem mit wenigen Ausnahmen: Halogene bilden nur eine Bindung aus, Chalkogene zwei Bindungen, Elemente der Stickstoffgruppe 3 Bindungen und Elemente der Kohlenstoffgruppe 4 Bindungen. Die genaue Zahl der Bindungen bzw. die genaue Bindungsstruktur kann nur aus quantenmechanischen Berechnungen vorhergesagt werden. Valenzstrichformeln sind eine nützliche aber sehr grobe Näherung der tatsächlichen physikalischen Verhältnisse.

Definition 6 (Oxidationszahl) Zu gegebener Molekülformel bestimmt man die Oxidationszahl jedes Atoms, indem dem elektronegativsten Atom möglichst so viele Valenzelektronen der direkt daran gebundenen Nachbaratome zugeteilt werden, dass Edelgaskonfiguration entsteht, danach wird das nächstelektronegative Atom bedient usw.. Die Oxidationszahl ist dann die hypothetische Ladungszahl der Atome.

In den folgenden Beispielen kennzeichnen wir die Anzahl der Valenzelektronen jedes Atoms mit einer arabischen Ziffer in runden Klammern, die Anzahl der Valenzelektronen nach der Verschiebung der Elektronen gemäß der Definition 6 sind in eckigen Klammern angegeben, die Oxidationszahl mit römischen Ziffern.

Beispiele:

- (i) Im Stickstoffdioxid sind zwei Sauerstoffatome an Stickstoff gebunden. Es besteht jedoch keine Bindung zwischen den Sauerstoffatomen.
- $$\begin{array}{ccc} (5) [1] & & (6) [8] \\ \text{N} & (+IV) & \text{O}_2 & (-II) \end{array}$$
- (ii) Im Schwefelsäuremolekül H_2SO_4 sind vier Sauerstoffatome an ein zentrales Schwefelatom gebunden. Zwei der Sauerstoffatome haben jeweils eine Bindung zu einem Wasserstoffatom.
- $$\begin{array}{ccc} (1) [0] & (6) [0] & (6) [8] \\ \text{H}_2 & (+I) & \text{S} & (+VI) & \text{O}_4 & (-II) \end{array}$$

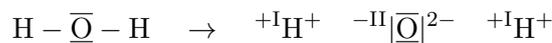
- (iii) O_2 : beide Sauerstoffatome im Molekül besitzen die gleiche Elektronegativität. Es kommt deshalb zu keiner partiellen Elektronenverschiebung im Molekül. Dies wird durch das Zuweisen der Oxidationszahl 0 repräsentiert.

Definition 7 (Heterolyse und Homolyse)

i) Heterolyse: In Valenzstrichformeln entspricht das Zuteilen der Elektronen zu einem Atom dem vollständigen Verschieben der Bindungselektronen zum elektronegativeren Atom der beiden an der Bindung beteiligten Atome. Besitzen beide Atome die gleiche Elektronegativität, so wird jedem Atom genau ein Elektron der Bindung zugeteilt.

ii) Homolyse: Jede Bindung in der Valenzstrichformel wird in der Mitte durchgeschnitten und je ein Elektron den entsprechenden Atomen zugeteilt. Die Anzahl der Elektronen eines Atoms entspricht dann der Anzahl der Valenzelektronen (zuzüglich eventueller Ladungen des Moleküls).

Beispiel der Heterolyse von Bindungen im Wassermolekül



Beispiel der Homolyse von Bindungen im Wassermolekül:



O hat 6 Elektronen, H jeweils ein Elektron.

Definition 8 (Radikale, Ionen, organische/anorganische Verbindungen)

Radikale : Moleküle mit „ungepaarten“ Valenzelektronen heißen Radikale. „Ungepaart“ heißt, dass ein Elektron nicht mit einem zweiten in eine besondere quantenmechanische Wechselwirkung treten kann, da entweder nicht für jedes Elektron ein Partner vorhanden ist oder sonstige physikalische Gründe dagegen sprechen. Bei ungerader Valenzelektronenzahl tritt ersteres notwendigerweise auf, sonst nur unter besonderen physikalischen Bedingungen, die nicht aus der Summenformel des Moleküls vorausgesagt werden können.

Ionen : Geladene Atome/Moleküle (d.h. die Anzahl der Elektronen in der Elektronenhülle ist ungleich der Anzahl der Kernladungen) heißen Ionen.

Organische und Anorganische Verbindungen : Moleküle (Verbindungen) mit C-H Bindungen heißen organisch, alle anderen anorganisch.

Regel 3 (Konstruktion von Valenzstrichformeln) Obwohl es keine immer funktionierende Regel zur Konstruktion von Valenzstrichformeln aus Summenformeln gibt, kann man in vielen Fällen auf folgende Weise zum richtigen Ergebnis kommen:

- Man zeichnet nur Valenzelektronen ein.
- Unter Berücksichtigung von Regel 2 bestimmt man die Anzahl der Bindungen zwischen den Atomen. Dies ist oft ohne zusätzliche physikalisch-chemische Kenntnisse unmöglich.
- Die Anordnung der Bindungen erfolgt so, daß möglichst keine ungepaarten Elektronen im Molekül vorkommen.
- Manchmal sind mehrere verschiedene Valenzstrichformeln möglich (mesomere Grenzstrukturen), die alle denselben physikalischen Zustand beschreiben.

Beispiele:(i) gasförmiger molekularer Wasserstoff: $\text{H}-\text{H}$ (ii) gasförmiger molekularer Stickstoff: $|\text{N}\equiv\text{N}|$ (iii) gasförmiger molekularer Sauerstoff: $\overline{\text{O}}=\overline{\text{O}}$ (iv) gasförmiges molekulares Chlor: $|\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Cl}}|$ (v) Stickoxid oder besser Stickstoffmonoxid (ist ein Radikal): $|\overset{\bullet}{\text{N}}=\overline{\text{O}} \leftrightarrow \ominus \overline{\text{N}}=\overset{\bullet}{\text{O}} \oplus$ Stickstoffdioxid (Radikal): $\begin{array}{c} \overset{\bullet}{\text{N}}^{\oplus} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}^{\ominus} \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \overset{\oplus}{\text{N}}^{\bullet} \\ // \quad \backslash \\ \text{O}^{\ominus} \quad \text{O} \end{array}$ Stickstofftrioxid (Radikal): $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \overset{\bullet}{\text{N}}^{\oplus} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}^{\ominus} \end{array}$ (vi) Ozon (Ausnahme von der Zweibindigkeit des Sauerstoffs): $\begin{array}{c} \overline{\text{O}}^{\oplus} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}^{\ominus} \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \overline{\text{O}}^{\oplus} \\ // \quad \backslash \\ \text{O}^{\ominus} \quad \text{O} \end{array}$ (vii) Schwefeldioxid (Das Molekül ist trotz der zwei Doppelbindungen am Schwefel gewinkelt; der Grund hierfür kann nicht ohne quantenmechanische Kenntnisse erklärt werden): $\begin{array}{c} \overline{\text{S}} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (viii) OH-Radikal (Hydroxylradikal): $\bullet\overline{\text{O}}-\text{H}$ (ix) ^{-}OH (Hydroxidion): $^{-}|\overline{\text{O}}-\text{H}$

1.5 Chemische Reaktionen

In Definition 2 haben wir chemische Reaktionen als Umordnungen der Elektronenhüllen definiert. Aus Tabelle 1.1 wissen wir außerdem, dass die Masse eines Atomes fast ausschließlich in seinem Kern versammelt ist, da Neutronen und Protonen eine ungefähr 1800-mal höhere Masse als Elektronen besitzen. Es gilt daher Massenerhaltung bei chemischen Reaktionen, wenn man von dem sehr kleinen Unterschied in der Masse absieht, der durch die relativistische Energie-Masse-Äquivalenz beim Energieumsatz einer Reaktion entsteht. Wir können aber die Massenerhaltung auch ohne explizite Bezugnahme auf die Masse formulieren:

Regel 4 (Massenerhaltung) *Bei chemischen Reaktionen bleibt die Anzahl und Art der beteiligten Atomkerne (Hauptmassenträger) erhalten.*

Beispiel: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

4 H-Atomkerne + 2 O-Atomkerne \rightarrow 4 H-Atomkerne + 2 O-Atomkerne

Bisher haben wir uns sehr theoretisch mit einzelnen Atomen oder Molekülen beschäftigt, die aber nur in Ausnahmefällen direkt beobachtbar sind. Im Gegensatz dazu sind Eigenschaften von einem Ensemble gleichartiger Moleküle einfacher zugänglich. Einige Eigenschaften wie z.B. die Masse eines solchen Ensembles gleichartiger Moleküle hängt direkt von der Anzahl der vorhandenen Moleküle ab. Ohne jetzt auf die zum Teil komplizierte historische Entwicklung des „Moleküle Zählens“ einzugehen, führen wir hier direkt die entsprechenden Größen ein.

Definition 9 (Mol und Molmasse) *Ein Mol beinhaltet 6.022×10^{23} Teilchen der angegebenen Teilchensorte (dies können Moleküle, Atome, p^+ (Protonen), oder Äpfel sein).*

Die Avogadrosche Konstante N_A ist: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Die Molmasse M_i der Teilchensorte i ist die Masse eines Mols dieser Teilchen (übliche Einheit: $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Die Molmasse für ein Mol Atome (nicht der Moleküle, in denen das Element auftreten mag wie N_2) ist in dieser Einheit im Periodensystem angegeben. Die SI-Einheit wäre $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Beispiel: 1 Mol H_2 -Moleküle hat die Masse 2,016g.

1.6 Konzentrationsmaße

Uns interessiert häufig die Konzentration eines Stoffes, d.h. wieviele Teilchen einer bestimmten Sorte in einer bestimmten Menge anderer Teilchen oder in einem bestimmten Volumen enthalten sind.

Definition 10 (Konzentrationsmaße)

(i) Der Molenbruch X_i der Teilchensorte (Spezies) i wird wie folgt definiert:

Seien $(n_j)_{j=1,\dots,s}$ die Molzahlen der Spezies $j = 1, \dots, s$ in bestimmtem Volumen V (z.B. einem Gefäß), dann heißt

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^s n_j} \quad 1 \leq i \leq s \quad (1.1)$$

der Molenbruch der Spezies i .

In der Atmosphärenchemie wird in der Summe der Spezies im Nenner häufig Wasser (als Wasserdampf in der Atmosphäre) weggelassen und der Molenbruch in Bezug auf trockene Luft berechnet. Man spricht dann vom Volumenmischungsverhältnis

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq H_2O}}^s n_j} \quad 1 \leq i \leq s \quad (1.2)$$

Wir werden später sehen, warum sich für dieses Konzentrationsmaß die Bezeichnung „Volumenmischungsverhältnis“ eingebürgert hat.

(ii) Massenbruch Y_i der Teilchensorte (Spezies) i :

Seien $(m_j)_{j=1,\dots,s}$ die Massen der Spezies $j = 1, \dots, s$ in bestimmtem Volumen V , dann heißt

$$Y_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^s m_j} \quad (1.3)$$

der Massenbruch der Spezies i .

Ähnlich wie beim Molenbruch wird in der Atmosphärenchemie ein Massenmischungsverhältnis y_i bevorzugt, das sich auf trockene Luft bezieht:

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq H_2O}}^s m_j} \quad 1 \leq i \leq s \quad (1.4)$$

(iii) Molarität c_i der Spezies i :

Sei n_i die Molzahl der Spezies i im Volumen V , dann heißt

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (1.5)$$

die Molarität der Spezies i .

(iv) Massendichte ρ_i der Spezies i :

Sei m_i die Masse der Spezies i im Volumen V , dann heißt

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (1.6)$$

die Massendichte der Spezies i .

In der Atmosphäre haben wir es nur mit Gasen zu tun, die in sehr guter Näherung dem idealen Gasgesetz gehorchen:

$$pV = nRT$$

p : Druck
 V : Volumen
 n : Molzahl
 R : universelle Gaskonstante ($8.3144 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$)
 T : absolute Temperatur (in Kelvin)

Regel 5 (Partialdruckgesetz) In einer Gasmischung aus s idealen Gasen kann man den Partialdruck p_i der Spezies i im Volumen V definieren:

$$p_i V = n_i R T; \quad i = 1, \dots, s \quad (1.7)$$

Es gilt dann $p = \sum_{i=1}^s p_i$. Für das Partialvolumen gilt entsprechend:

$$p V_i = n_i R T; \quad i = 1, \dots, s \quad (1.8)$$

mit $V = \sum_{i=1}^s V_i$. Hierbei handelt es sich um das Volumen, das Gas bestehend aus der Spezies i unter dem Druck p einnähme, könnte sie herausgefiltert werden.

Davon abgeleitet kann man einen Volumenbruch W_i definieren für den sich mit der Definition des Partialvolumens folgende Beziehung zum Molenbruch X_i ergibt:

$$W_i := \frac{V_i}{\sum_{j=1}^s V_j} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^s n_j} = X_i \quad (1.9)$$

Für das Volumenmischungsverhältnis $w_i := \frac{V_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j_{\text{H}_2\text{O}}}}^s V_j}$ gilt ebenfalls $w_i = x_i$. Oft muss man zwischen den verschiedenen Konzentrationsmaßen Umrechnungen vornehmen. Folgende Tabelle soll dabei helfen.

Beispiel: Für c_i und x_i in idealer Gasmischung gilt: $c_i = x_i \frac{p}{RT}$

Beweis: $c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i p}{n R T} = x_i \frac{p}{R T}$. Falls im idealen Gasgesetz nicht mit den Partialvolumina und -drücken trockener Luft sondern den Werten feuchter Luft gerechnet wird, sind die Fehler unter Atmosphärenbedingungen sehr gering.

Für Ozon gibt es weitere wichtige Konzentrationsmaße, die später besprochen werden.

Tabelle 1.4: Umrechnungen: Für ideale Gasmischungen aus s Spezies bezogen auf trockene Luft gilt mit $\bar{M} = \sum_{j=1}^s x_j M_j$ (mittlere Molmasse). Der Strich an der Summe deutet an, dass Wasserdampf nicht berücksichtigt wird. Auch die Drücke p und Volumina V sind die Partialdrücke und Volumina trockener Luft.

| | x_i | y_i | c_i | ρ_i |
|----------|-----------------------------|--|--|--------------------------------|
| x_i | $= 1x_i$ | $= \frac{\bar{M}}{M_i} y_i$ | $= \frac{RT}{p} c_i$ | $= \frac{RT}{pM_i} \rho_i$ |
| y_i | $= \frac{M_i}{\bar{M}} x_i$ | $= y_i$ | $= \frac{RT}{p} \frac{M_i}{\bar{M}} c_i$ | $= \frac{RT}{p\bar{M}} \rho_i$ |
| c_i | $= \frac{p}{RT} x_i$ | $= \frac{p}{RT} \frac{\bar{M}}{M_i} y_i$ | $= c_i$ | $= \frac{1}{M_i} \rho_i$ |
| ρ_i | $= \frac{pM_i}{RT} x_i$ | $= \frac{p\bar{M}}{RT} y_i$ | $= M_i c_i$ | $= \rho_i$ |

Kapitel 2

Zusammensetzung der Atmosphäre und Stoffklassen

2.1 Zusammensetzung der Atmosphäre

In der Atmosphäre gibt es Gase mit Vorkommen in großer Konzentration wie Stickstoff und Sauerstoff. Neben diesen Hauptbestandteilen gibt es eine große Zahl an Spurenstoffen, die den Hauptgegenstand dieser Vorlesung bilden. Wir wiederholen hier die Hauptbestandteile der Atmosphäre und geben an, ob die jeweiligen Gase Treibhausgase sind.

Tabelle 2.1: Hauptbestandteile der Atmosphäre

| Spezies i | Formel | x_i | Teibhausgas |
|------------------|--|-------------------|-------------|
| N ₂ | $ \text{N}\equiv\text{N} $ | 78% | nein |
| O ₂ | $\overline{\text{O}}=\overline{\text{O}}$ | 21% | nein |
| Ar | – | $\approx 1\%$ | nein |
| CO ₂ | $\overline{\text{O}}=\text{C}=\overline{\text{O}}$ | 360-380 ppm | ja |
| H ₂ O | $\text{H}-\overline{\text{O}}-\text{H}$ | variabel bis 0.02 | ja |

Bemerkung zu den Mengenangaben „%“ und „ppm“: Diese Angaben sind keine physikalischen Einheiten (das Volumenmischungsverhältnis hat als Verhältnis von Volumina keine Einheiten), sondern sind nur Abkürzungen für Zehnerpotenzen, die in Tabelle 2.2 aufgelistet sind.

Tabelle 2.2: Gebräuchliche Abkürzungen für Zehnerpotenzen

| Abkürzung | % | ‰ | ppm | ppb | ppt | ppq |
|-------------|-----------|-----------|-------------------|------------|-------------|----------------|
| Bezeichnung | Prozent | Promill | parts per million | pp billion | pp trillion | pp quadrillion |
| Potenz | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-9} | 10^{-12} | 10^{-15} |

Bevor wir die Spurenstoffe im einzelnen auflisten, wollen wir feststellen, dass Gase aus der Atmosphäre an der Erdoberfläche absorbiert und so der Atmosphäre entzogen werden können oder in die Atmosphäre gelangen können (emittiert werden können). Chemische Reaktionen führen zur Umwandlung der Spezies. D.h. einzelne Moleküle bleiben nicht für immer in der Atmosphäre. Uns interessiert im folgenden die Lebensdauer, d.h. die durchschnittliche Verweildauer einer Spezies i in der Atmosphäre.

2.2 Lebensdauern

2.2.1 Lebensdauer bezüglich einer Kinetik erster Ordnung

Betrachtet sei das Volumen V (z.B. die gesamte Atmosphäre) und die darin enthaltene Stoffmenge n_i der Spezies i in der Einheit mol. Die Quelle sei q_i (z.B. Emissionen auf der Erdoberfläche). Der Emissionsfluss wird in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ gemessen.

Wir nehmen jetzt an, dass der Zerfall von i proportional zur gerade vorhandenen Stoffmenge n_i sei (z.B. radioaktiver Zerfall von ^{85}Kr : Krypton mit einer speziellen Neutronenzahl im Atomkern aus Wiederaufbereitungsanlagen). Dann gilt für den zeitlichen Verlauf der Menge n_i folgende lineare Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\dot{n}_i = -kn_i + q_i \quad (2.1)$$

Es handelt sich um ein Anfangswertproblem, zu dem noch eine Anfangsbedingung bekannt sein muss: $n_i(0) = n_i^{(0)} \geq 0$

Die Differentialgleichung wird auch als differentielles Zeitgesetz bezeichnet. Die Lösung der Differentialgleichung heißt auch integrales Zeitgesetz. Bevor wir die Differentialgleichung lösen, wollen wir eine qualitative Diskussion durchführen. q_i ist ein Quellterm, der die Stoffmenge in V mit der Zeit anwachsen lässt. Diesem Quellterm arbeitet der Senkenterm kn_i entgegen ($[k] = \frac{1}{\text{s}}$).

Irgendwann wird der Senkenterm genau die Stoffmenge vernichten (er hängt ja von der aktuell anwesenden Stoffmenge ab), die ständig in die Atmosphäre durch Emission hineingelangt. Dadurch kann ein stationärer Zustand erreicht werden, der durch $\dot{n}_i = 0$ definiert ist, und zu dem eine Stoffmenge n_i^∞ gehört:

$$0 = -kn_i^\infty + q_i \quad \Rightarrow \quad n_i^\infty = \frac{q_i}{k} \quad (2.2)$$

Zur Lösung der linearen inhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung (2.1) bestehen zwei Möglichkeiten. Man kann entweder eine Variation der Konstanten durchführen oder versuchen, eine Substitution zu finden, welche die Gleichung in eine homogene Differentialgleichung überführt. Wir wählen die letztere Methode, da sie rechenstechnisch kürzer ist und uns einen in der Kinetik oft gewählten Ansatz lehrt. Hinter der Substitution steht die Idee, dass man anstelle der absoluten Stoffmengen nur noch die Abweichungen der Stoffmengen von denen im stationären Zustand betrachtet. Man führt deshalb folgende Substitution durch:

$$u := n_i - n_i^\infty = n_i - \frac{q_i}{k} \quad (2.3)$$

Wir müssen jetzt sowohl die Zeitableitung von u zur Transformation der Differentialgleichung berechnen als auch die Anfangsbedingung für u bestimmen. Zunächst stellen wir fest, dass $\dot{u} = \dot{n}_i$. Weiter ergibt sich für die rechte Seite der Gl. (2.1): $-kn_i + q_i = -k(u + \frac{q_i}{k}) + q_i = -ku$. Die transformierte Differentialgleichung ist also sehr einfach und lautet nur noch $\dot{u} = -ku$. Wir haben unser Ziel erreicht, Gl. (2.1) in eine homogene Differentialgleichung zu transformieren. Für die transformierte Anfangsbedingung ergibt sich $u(0) = n_i(0) - \frac{q_i}{k}$. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung $\dot{u} = -ku$ ist bekanntlich $u(t) = u(0)e^{-kt}$

Nach der Rücksubstitution erhält man

$$n_i(t) - \frac{q_i}{k} = (n_i^{(0)} - \frac{q_i}{k})e^{-kt} \quad (2.4)$$

Man kann also sagen, dass die Abweichung der Stoffmenge n_i von der Stoffmenge im stationären Zustande exponentiell abnimmt. Weiter können wir aus Gl. (2.4) folgern, dass

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n_i(t) = \frac{q_i}{k} = n_i^\infty. \quad (2.5)$$

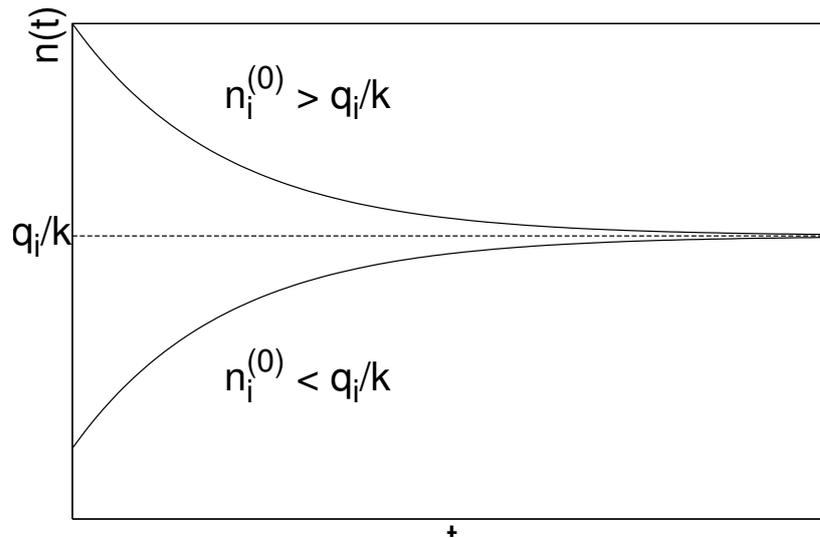


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Kinetik erster Ordnung mit Quellterm.

Die Stoffmenge im Volumen V nähert sich für große Zeiten beliebig nahe der Stoffmenge des stationären Zustandes an (vgl. Abb. 2.1).

Die Lebensdauer eines Stoffes ist die Zeit, die vergeht, bis von einer bestimmten ursprünglichen Stoffmenge nur noch ein gewisser Bruchteil vorhanden ist. Der zeitliche Verlauf der Stoffmenge ist dadurch natürlich noch nicht vollständig beschrieben. Es könnte z.B. eine einfache exponentielle Abnahme vorliegen oder eine wesentlich kompliziertere Zeitabhängigkeit der Stoffmenge. Wir definieren die Lebensdauer folgendermaßen:

Definition 11 (1/e-Lebensdauer τ) Die (1/e-tel) Lebensdauer eines Stoffes i ist die Zeit, die vergeht, bis von einer bestimmten ursprünglich vorhanden Stoffmenge $n_i^{(0)}$ nur noch 1/e-tel vorhanden ist.

Für eine Kinetik erster Ordnung wie in obigem Beispiel können wir die Lebensdauer konkret berechnen. Wir interessieren uns nur für die Stoffmengenabnahme und setzen deshalb den Quellterm $q_i = 0$. Nach Gl. (2.4) genügt die Lebensdauer τ dann der Gleichung

$$n_i^{(0)}/e = n_i^{(0)}e^{-k\tau}$$

Nach der Division beider Seiten dieser Gleichung durch $n_i^{(0)} > 0$ kann man auf beide Seiten die Logarithmusfunktion anwenden und erhält wegen $\ln(1/e) = -1$:

$$-1 = -k/\tau$$

Die Lebensdauer ist also durch $\tau = 1/k$ gegeben.

Regel 6 (1/e-tel Lebensdauer für Kinetik erster Ordnung) Die 1/e-tel Lebensdauer τ für einen Stoff i mit Senkenterm $-kn_i$ beträgt $\tau = 1/k$.

2.2.2 Verallgemeinerung von Lebensdauern

Obwohl in vielen Fällen die Form des Senkenterms nicht genau bekannt ist, möchte man trotzdem eine Lebensdauer als einfache Abschätzung für die Persistenz eines Stoffes im Volumen V angeben.

Dies kann auf folgende Weise geschehen. Wir überlegen uns zunächst wie man in der Situation einer Kinetik erster Ordnung die Lebensdauer ohne Kenntnis von k nur aus dem Senken- und Quellterm bestimmen kann. Das differentielle Zeitgesetz lautet

$$\dot{n}_i = -kn_i + q_i \quad \text{oder} \quad kn_i = q_i - \dot{n}_i$$

Unter Ausnutzung der Regel 6 erhalten wir

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{n_i}{q_i - \dot{n}_i}$$

Diese Formel gilt für jeden beliebigen Zeitpunkt, insbesondere vereinfacht sie sich im stationären Zustande ($\dot{n}_i = 0$) zu

$$\tau = \frac{n_i^\infty}{q_i}$$

Dieses wichtige Ergebnis zeigt, dass im stationären Zustand die Lebensdauer aus der Kenntnis der aktuell vorhandenen Stoffmenge und des Quellterms allein bestimmbar ist. Wenn die Konzentration eines Stoffes in der Atmosphäre über mehrere Jahre konstant bleibt, kann die Stoffmenge relativ leicht abgeschätzt werden. Die Quellen lassen sich oft auch noch ziemlich genau bestimmen. Aus dieser Kenntnis kann dann die Lebensdauer berechnet werden. Falls die Konzentration in der Atmosphäre nicht konstant bleibt, liegt kein stationärer Zustand vor, und die Stoffmengenveränderung muss in die Lebensdauerberechnung mit einbezogen werden. Dies ist der häufigere Fall (z.B. bei Methan).

Wir definieren jetzt eine verallgemeinerte Lebensdauer, die nicht nur für einen Senkenterm $-kn_i$ gilt sondern für beliebige Senkenterme.

Definition 12 (Verallgemeinerte Lebensdauer) Die Zeitabhängigkeit der Stoffmenge n_i einer Spezies i sei durch ein differentielles Zeitgesetz

$$\dot{n}_i(t) = -S(t) + Q(t)$$

mit einem Senkenterm $S(t) \geq 0$ und einem Quellterm $Q(t) \geq 0$ gegeben. $n_i(t)$ sei die Lösung obiger Differentialgleichung zu geeigneter Anfangsbedingung. Die verallgemeinerte (instantane) Lebensdauer $\tau(t)$ ist dann definiert als

$$\tau(t) := \begin{cases} \frac{n_i(t)}{Q(t) - \dot{n}_i(t)} = \frac{n_i(t)}{S(t)} & \text{für } S(t) = Q(t) - \dot{n}_i(t) > 0 \\ \infty & \text{für } S(t) = Q(t) - \dot{n}_i(t) = 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

In der folgenden Auflistung wichtiger Spurenstoffe in der Atmosphäre ist immer die verallgemeinerte Lebensdauer τ gemäß Gl. (2.6) angegeben.

Die räumliche Verteilung der Spurenstoffe in der Atmosphäre hängt von deren Lebensdauer ab: Je länger die Lebensdauer ist und je homogener die Quellen verteilt sind, desto gleichmäßiger verteilt sich der Stoff in der Atmosphäre. Wichtige Transportbarrieren werden nur von längerlebigen Stoffen überschritten. Z.B. gelangen nur Stoffe mit einer Lebensdauer von deutlich über einem Jahr in größeren Mengen in die Stratosphäre. Stoffe mit Lebensdauern um ein Jahr werden immerhin noch in die andere Hemisphäre transportiert. Befinden sich die Quellen jedoch nur auf der Nordhemisphäre so lassen sich auch bei längerlebigen Spezies deutliche Nord-Süd-Gradienten beobachten.

2.3 Wichtige Spurenstoffe in der Atmosphäre

2.3.1 Schwefelhaltige Verbindungen



Obwohl Kohlenstoff elektronegativer als Schwefel ist, trifft dies nicht für die Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) zu. Deswegen wird dem Schwefel die Oxidationszahl -II zugeteilt.

Lebensdauer: $\tau \approx 0.5\text{d}$ (d bedeutet Tage)

Quelle: Marines Phytoplankton

Eigenschaften: Treibhausgas, ist Quelle von Schwefelsäure (H_2SO_4), Sulfataerosolen und CO_2 in der Atmosphäre.



Lebensdauer: $\tau \approx 7\text{yr}$ (yr bedeutet Jahre)

Quelle: Ozean und Oxidationsprodukt z.B. von DMS

Eigenschaften: Treibhausgas, räumlich ziemlich homogene Verteilung in der Atmosphäre wegen relativ hoher Lebensdauer ($x_{\text{OCS}} \approx 500\text{ppt}$).



Lebensdauer: $\tau \approx 2\text{d}$

Quelle: Verbrennung schwefelhaltiger Kohle und Öle, Oxidationsprodukt von DMS und OCS, Vulkaneruptionen

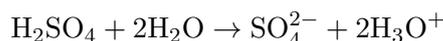
Eigenschaften: Treibhausgas, um Quellregionen konzentriert (x_{SO_2} von 20 bis mehrere hundert ppb)



Lebensdauer: $\tau \approx 5\text{d}$

Quelle: Oxidationsprodukt von anderen Schwefelverbindungen

Eigenschaften: Schwefelsäure ist eine starke Säure, die im Wasser dissoziiert (mit Wasser reagiert):



H_3O^+ -Ionen (Hydroniumionen) wirken „sauer“. Ihre Konzentration wird folgendermaßen gemessen:

Definition 13 (pH-Wert) Sei c_{H^+} die H_3O^+ -Ionenkonzentration in einer wässrigen Lösung, dann ist

$$\text{pH} := -\log_{10}\left(c_{\text{H}^+}/\left(1\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)\right) \quad (2.7)$$

der pH-Wert der wässrigen Lösung.

Bemerkung:

Auch in reinem Wasser findet eine Dissoziation statt gemäß:



Dabei beträgt $c_{\text{H}^+} = 10^{-7}\frac{\text{mol}}{\text{l}}$, der pH-Wert ist also 7. Durch Einbringen von beispielsweise H_2SO_4 in reines Wasser, werden zusätzlich H_3O^+ -Ionen gebildet. Z.B. bei $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5\text{mol/l}$ hätte man $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1\text{mol/l}$. Der pH-Wert betrüge dann $\text{pH} = -\log_{10} 1 = 0$.

Regel 7 (Die Begriffe „sauer“ und „basisch“) *Bezüglich „sauer“ und „basisch“ gilt folgende Zuordnung zum pH-Wert:*

pH-Wert > 7: „basische“ Wirkung (seifenartiger Geschmack)

pH-Wert = 7: neutral

pH-Wert < 7: „sauer“ (sauerer Geschmack, z.B. wie Essig oder Zitrone).

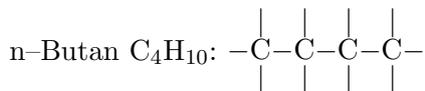
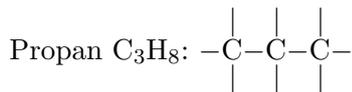
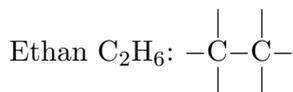
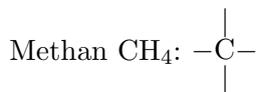
Sulfataerosole (Schwefelsäuretröpfchen) werden aus H_2SO_4 gebildet und beeinflussen die Wolkenbildung und Wolkeneigenschaften (Tröpfchengrößenspektrum und Lebensdauer der Wolken). Schwefelsäure ist außerdem der Hauptverursacher von saurem Regen.

2.3.2 Kohlenstoffverbindungen

Kohlenwasserstoffe (Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff) existieren in großer Vielfalt und stellen die Grundbausteine für alle Lebensformen dar. Deswegen werden Moleküle mit Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen auch organische Moleküle genannt. Hier werden nur die für die Atmosphärenchemie wichtigsten Vertreter genannt.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten nur Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Einfachbindungen. Enthalten die Verbindungen keine Ringe (Zyklen), sondern bestehen nur aus eventuell verzweigten Ketten, so spricht man von Alkanen. Alkane haben die allgemeine Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Kohlenstoff ist bis auf wenige Ausnahmen vierbindig. In allen folgenden Formeln bedeutet C- soviel wie C-H. Die Alkane bis 4 Kohlenstoffatome aus Einfachketten bestehend sind:



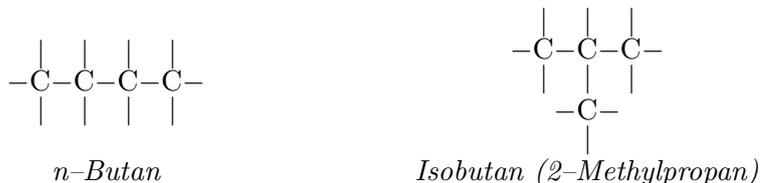
Es gibt aber nicht nur Einfachketten mit diesen Summenformeln sondern auch Moleküle mit Verzweigungen, die genau die gleichen Summenformeln besitzen. Man sagt dann, dass es zu einer Summenformel mehrere „(Struktur)isomere“ gebe. Dies führt uns zur

Definition 14 (Isomerie) *Gibt es zu einer Summenformel mehrere Möglichkeiten, die Atome zu verbinden (d.h. es gibt z.B. in einer Verbindung nur Kohlenstoffatome, die Bindungen zu höchstens zwei weiteren Kohlenstoffatomen aufweisen, während eine andere Verbindung wenigstens ein Kohlenstoffatom besitzt, das Bindungen zu drei weiteren Kohlenstoffatomen hat), so spricht man von Isomerie. Die verschiedenen Moleküle heißen Isomere und werden auch als zueinander isomer bezeichnet.*

Bemerkung zur Definition 14: Wir haben keine genaue Definition gegeben, wann zwei Moleküle mit derselben Summenformel unterschiedliche Bindungsstrukturen aufweisen. Wir haben lediglich als Beispiel angeführt, dass für zwei Moleküle *A* und *B* mit derselben Summenformel, die Existenz eines Kohlenstoffatoms mit Bindungen zu drei weiteren Kohlenstoffatomen bei *A* und die ausschließliche

Existenz von Kohlenstoffatomen mit Bindungen zu höchstens zwei weiteren Kohlenstoffatomen als Voraussetzung der Existenz von Isomerie genügt.

Beispiel 1 (Beispiel für Isomerie) C_4H_{10} kann in zwei Isomeren vorkommen. Einer „normalen“ kettenförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome (*n*-Butan) und einer verzweigten Form (Isobutan oder genauer 2-Methylpropan):



Die Bezeichnung 2-Methylpropan für Isobutan ist genauer und die nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) offiziell gültige. Dabei wird das Molekül nach der längsten Kohlenstoffkette (Hauptkette) benannt; in unserem Falle ist das eine Kette aus drei Kohlenstoffatomen, also Propan. Anhänge an dieser Kette werden als Gruppen nach bestimmten Regeln mit besonderen Namen belegt und deren Position genannt, an der sie mit der Hauptkette verbunden sind. Dabei wird immer so gezählt, dass die Nummern möglichst kleine Zahlen sind. In unserem Beispiel hängt am zweiten Kohlenstoffatom der Kette eine CH_3 -Gruppe. Der Name für diese Gruppe leitet sich vom Methan (CH_4) ab und heißt Methyl-Rest. Die Namen und Positionen der Gruppen an der Hauptkette werden dem Namen der Hauptkette vorangestellt. Deshalb heißt das Molekül dann 2-Methylpropan. Allgemein heißen Reste, die sich von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkanen) ableiten, Alkylreste. Es wird die Endung -an durch -yl ersetzt. Für einen unbestimmten Alkylrest verwendet man in Valenzstrichformeln das Symbol R^\bullet . Die wichtigsten Alkylreste sind:

Methyl- ($\bullet CH_3$)

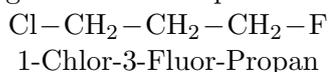
Ethyl- ($\bullet CH_2CH_3$)

n-Propyl- ($\bullet CH_2CH_2CH_3$)

2-Propyl- oder Isopropyl- ($H_3C-\overset{\bullet}{C}H-CH_3$)

Die Bezeichnungen für Reste werden auch häufig bei der Benennung von Kohlenwasserstoffen mit einem Halogenatom verwendet. Dabei fasst man die Verbindung eines Alkylrestes mit einem Halogenatom als Salz des entsprechenden Alkans auf. In der Tat ist das Halogenatom wesentlich elektronegativer als der Alkylrest, dennoch handelt es sich bei der Kohlenstoff-Halogen-Bindung um eine kovalente Bindung und es kommt in polaren Lösungsmitteln wie Wasser nicht zu einer Solvatisierung von Ionen, die z.B. durch erhöhte Leitfähigkeit für elektrischen Strom nachgewiesen werden könnten. Als Beispiel geben wir Methylchlorid an: H_3C-Cl

Eine alternative Bezeichnung für Methylchlorid ist Chlormethan. Ganz allgemein kann man bei der Benennung so vorgehen, dass man zuerst die Bezeichnung für den Kohlenwasserstoff sucht, bei dem die Halogenatome alle durch Wasserstoffatome ersetzt werden. Dann stellt man diesem Namen die Position und den Namen des Halogens voran. Beispiel:

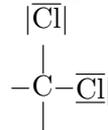


Die Namen für Kohlenwasserstoffe mit vielen Halogenatomen werden jedoch schnell sehr lang und kompliziert. Deshalb hat man für die Benennung von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen eine andere Nomenklatur eingeführt; diese wird später noch ausführlich diskutiert, da Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe als Zerstörer der Ozonschicht eine große Rolle in der Atmosphärenchemie spielen.

Es gibt auch Bezeichnungen für Reste die mehr als eine offene Bindungsstelle besitzen. Das einzige für uns relevante Beispiel ist der Methylenrest:



Auch in Verbindung mit Halogenatomen wird häufig diese Bezeichnung für einen Rest verwendet. Das wichtigste Beispiel ist das Methylenchlorid, das ein wichtiges industrielles Lösungsmittel ist und bei seiner Anwendung auch in die Atmosphäre gelangt:



Die IUPAC-konforme Benennung ist Dichlormethan. Hier begegnet uns zum ersten Male ein „Rest“, nämlich das Chloratom, der zweimal in ein und demselben Molekül vorkommt. Die Häufigkeit, mit der ein Rest in einem Molekül vorkommt wird mit griechischen Häufigkeitszahlwörtern beschrieben (Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, ...). Die Vorsilbe Mono- wird normalerweise weggelassen.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Halogenierte Kohlenwasserstoffe spielen als Ozonzerstörer vor allem in der Stratosphäre eine große Rolle. Die ozonabbauende Wirkung einiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Troposphäre findet aber in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren auch mehr Beachtung.

Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom



| | |
|---------------|---|
| Methylfluorid | |
| Methylchlorid | Emission aus Ozean, Biomassenverbrennung ($\tau_{\text{H}_3\text{CCl}} \approx 1,5 \text{ yr}$) |
| Methylbromid | Schädlingsbekämpfungsmittel, Emission aus Ozean und Biomassenverbrennung ($\tau_{\text{H}_3\text{CBr}} \approx 0.8 \text{ yr}$) |
| Methyliodid | |

Die chemische Stabilität der Verbindungen nimmt mit **zunehmender** Ordnungszahl des Halogenatoms **ab**.

Fluorverbindungen:

| Formel | Bezeichnung | Verwendung | τ/yr |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------|
| CF_4 | Perfluormethan (Tetrafluormethan) | | 50000 |
| CF_3Cl | CFC-13 (Trifluormonochlormethan) | | |
| CF_2Cl_2 | CFC-12 (Difluordichlormethan) | Gefrierflüssigkeit | 100 |
| CFCl_3 | CFC-11 (Monofluortrichlormethan) | Schäumungsmittel | 45 |

Die chemische Stabilität nimmt mit **zunehmender** Zahl Fluoratome **zu**.

Haloforme:

| Formel | Bezeichnung | Verwendung/Quelle |
|---------------------------|----------------------------------|---|
| HCF_3 | Fluoroform | |
| HCCl_3 | Chloroform | Ozean, Lösungsmittel |
| HCB_3 | Bromoform | |
| HCl_3 | Iodoform | |
| H_3CCCl_3 | Methylchloroform | Lösungsmittel |
| HCF_2Cl | HCFC-22 (Difluormonochlormethan) | Kühlfüssigkeit, $\tau_{\text{HCFC-22}} \approx 11,9 \text{ yr}$ |

Die chemische Stabilität nimmt in der Reihe Fluoroform, Chloroform, Bromoform, Iodoform **ab**.

Bevor wir weitere Halogenkohlenwasserstoffe diskutieren, wollen wir die neu aufgetretene Nomenklatur „HCFC-xxx“ genauer erklären. Die allgemeine Bezeichnung für halogenierte Kohlenwasserstoffe aus C,H,F,Cl-Atomen mit bis zu zwei Kohlenstoffatomen ist:



Dabei bedeutet

n_3 die Anzahl der Fluoratome

$n_2 - 1$ die Anzahl der Wasserstoffatome (H zum Beginn des Namens wird weggelassen, falls $n_2 - 1 = 0$)

$n_1 + 1$ die Anzahl der Kohlenstoffatome (falls $n_1 = 0$, wird es weggelassen)

Die Fluor-, Chlor- und Wasserstoffatome werden dabei so an den Kohlenstoffatomen verteilt, dass die Massen an den Kohlenstoffatomen möglichst gleichmäßig im Molekül verteilt sind.

Der Rest aller offenen Bindungsstellen der Kohlenstoffkette wird durch Chloratome belegt. Die Anzahl der Chloratome ergibt sich dann aus der allgemeinen Formel für freie Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Wir erinnern uns, dass bei einem Alkan, das aus n Kohlenstoffatomen besteht, insgesamt $2n + 2$ Bindungen zu Wasserstoffatomen ausgebildet werden. Bei $n_1 + 1$ Kohlenstoffatomen haben wir also insgesamt $2n_1 + 4$ Bindungsstellen zur Verfügung. Davon werden $n_2 - 1$ durch Wasserstoffatome, und n_3 durch Fluoratome besetzt. Es gibt also

$$n_{\text{Cl}} = 2n_1 - n_2 - n_3 + 5$$

Chloratome im Molekül.

Beispiel 2 (Beispiel zur CFC-Nomenklatur) HCFC-124

$n_3 = 4$, also befinden sich 4 Fluoratome im Molekül.

$n_2 - 1 = 1$, also befindet sich 1 Wasserstoffatom im Molekül.

$n_1 + 1 = 2$, also befinden sich 2 Kohlenstoffatome im Molekül.

$n_{\text{Cl}} = 2n_1 - n_2 - n_3 + 5 = 1$, also befindet sich ein Chloratom im Molekül. Das Chloratom hat eine wesentlich höhere Masse als Fluor, so dass ein Kohlenstoffatom neben Chlor das eine Wasserstoffatom und nur ein Fluoratom trägt, während das andere Kohlenstoffatom drei Fluoratome bindet. Man hat also $F_3C-CHClF$.

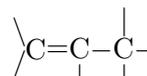
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Definition 15 (Ungesättigte Kohlenwasserstoffe) Enthält eine Kohlenwasserstoffverbindung eine oder mehrere Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, so spricht man von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen.

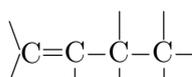
Verbindungen mit einer Doppelbindung (Alkene) Die einfachsten Alkene sind:



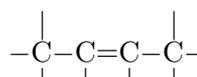
Ethen(Ethylen)



Propen



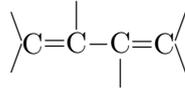
1-Buten



2-Buten

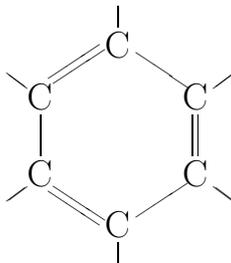
In den Namen der Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung wird die Endung -an durch -en ersetzt. Man spricht deshalb auch von Alkenen. Die Zahl vor dem Namen gibt ähnlich wie bei anderen Gruppen auch, die Position der Doppelbindung an, also von welchem Kohlenstoffatom die Doppelbindung ausgeht.

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen Hier interessiert uns nur das 1,3-Butadien:

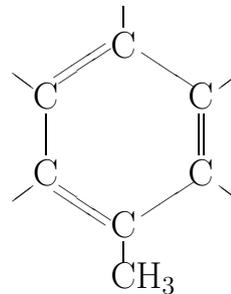


Ähnlich wie bei anderen funktionellen Gruppen auch, wird hier die Häufigkeitsangabe „di“ gebraucht.

Zyklische Verbindung mit drei Doppelbindungen Zwei Verbindungen kommen auch in der Atmosphäre als Spurenstoff vor:



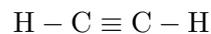
Benzol



Toluol (Methylbenzol)

Benzol (Benzen) ist krebserregend (Blutkrebs) und fruchtschädigend, wurde früher aber häufig als Lösungsmittel eingesetzt. Jetzt kommt es hauptsächlich in Ottokraftstoffen vor und wird beim Tanken unter Umständen auch eingeatmet. Methylbenzol hat Benzol in der Industrie als Lösungsmittel wegen seiner geringeren Gefährlichkeit fast vollständig verdrängt.

Verbindungen mit Dreifachbindungen (Alkine) In der Atmosphäre kommt in geringen Mengen das Industriegas Acetylen (Ethin) vor. Es wird beispielsweise bei Schweißvorgängen eingesetzt:



Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindung erhalten die Endung -in statt -an. Der Name Ethin, obwohl IUPAC-konform, ist aber sehr ungebräuchlich.

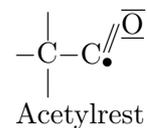
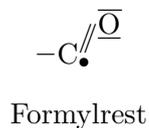
Alle Kohlenwasserstoffe werden in der Atmosphäre im Laufe der Zeit zu CO_2 und H_2O oxidiert, d.h. die Oxidationszahl von C erhöht sich schrittweise bis +IV im CO_2 . Es kommt deshalb eine große Zahl anderer Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre vor, die zwar in ihrer Quantität meistens keine Rolle spielen, aber zum Verständnis der Reaktionen in der Atmosphäre bekannt sein müssen. Wir führen hier die wichtigsten Stoffklassen an. Bisher haben wir gesehen, dass die Anwesenheit einer bestimmten funktionellen Gruppe, z.B. einer Doppel- oder Dreifachbindung im Molekül durch eine Veränderung der Endung von -an in -en bzw. -in angezeigt wird. Auch andere funktionelle Gruppen werden durch bestimmte Endungen angezeigt. Bei der Anwesenheit von mehreren verschiedenen funktionellen Gruppen in ein und demselben Molekül werden diese Endungen dann einfach nacheinander angehängt. Die wichtigsten Verbindungsklassen und deren Endungen sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. In der Tabelle 2.3 sind die bei den Beispielen in Klammern genannten Namen die üblichen, obwohl sie nicht IUPAC-konform sind.

Tabelle 2.3: Nomenklatur organischer Verbindungen

| Verbindungsklasse | funktionelle Gruppe | Endung | Beispiel |
|-------------------|--|------------------|---|
| Alkohole | R-OH | -ol | Methanol |
| Hydroperoxide | R-O-O-H | -ylhydroperoxid | Methylhydroperoxid |
| Aldehyde | $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \parallel \\ -\text{C} \backslash \\ \text{H} \end{array}$ | -al | Methanal (Formaldehyd) Ethanal (Acetaldehyd) |
| Ketone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \end{array}$ | -on | Propanal 2-Propanon (Aceton) |
| Säuren | $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \parallel \\ -\text{C} \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | -ansäure | Methansäure (Ameisensäure) Ethansäure (Essigsäure) |
| Salze der Säuren | $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \parallel \\ -\text{C} \backslash \\ \text{A} \end{array}$ | -ansäure ...id | Essigsäurechlorid |
| Persäuren | $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \parallel \\ -\text{C} \backslash \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ | Per ... -ansäure | Per-methansäure (Peraceton) |

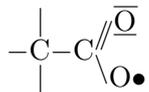
mit A einem Anion. Häufig vorkommende Anionen: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻

Bei den Persäuren gibt es noch eine andere Möglichkeit der Namensgebung, die in der Atmosphärenchemie weitverbreitet ist. Man geht dabei von dem Rest aus, der entsteht, wenn man bei einer Säure formal die -O-H-Gruppe entfernt. Diese Reste haben spezielle Namen. Am häufigsten kommen der Formylrest (von der Ameisensäure ausgehend) und der Acetylrest (von der Essigsäure abgeleitet) vor:



Die Persäure wird jetzt als Hydroperoxid des entsprechenden Restes betrachtet. Die Perameisensäure ist synonym zum Formylhydroperoxid und die Peressigsäure synonym zum Acetylhydroperoxid.

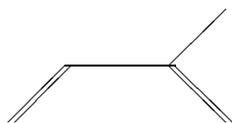
Wird aus Persäuren das -OH entfernt, so spricht man von Peroxy-resten. Z.B. vom Peroxyacetylrest:



Ein „Salz“ des Peroxyacetylrestes, nämlich das Peroxyacetylnitrat: $\begin{array}{c} | \\ \text{---C} \begin{array}{l} // \overline{\text{O}} \\ \backslash \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}} - \text{N}^{\oplus} // \overline{\text{O}} \\ | \\ \overline{\text{O}} \ominus \end{array} \end{array}$

spielt in der Atmosphärenchemie eine wichtige Rolle bei der Bildung von Sommersmog. Peroxyacetylnitrat speichert in nicht unerheblichem Umfang NO_2 , das die Ozonproduktion begünstigt.

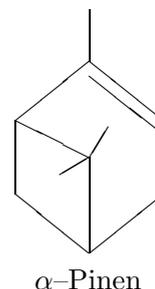
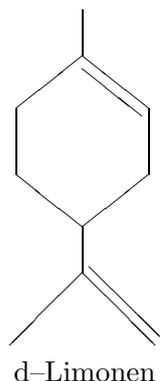
Naturstoffe Chemische Verbindungen, die von lebenden Organismen synthetisiert werden, heißen „Naturstoffe“. Vor allem Pflanzen sind eine Quelle vieler verschiedener Naturstoffe. Trotz der ungeheuren Vielfalt der Naturstoffe, lässt sich bei vielen ein gemeinsames Konstruktionsprinzip erkennen. Die meisten Naturstoffe bestehen nämlich aus Isopreneinheiten (2-Methyl-1,3-Butadien). In den folgenden Darstellungen lassen wir die Symbole für die Kohlenstoffatome weg und zeigen die Wasserstoffatome überhaupt nicht mehr an. Wir zeichnen also nur noch das Kohlenstoffgerüst. Die Formeln werden dadurch einprägsamer und kürzer. Das Kohlenstoffgerüst von Isopren sieht folgendermaßen aus:



(„Pferdchenstruktur“)

Isopren selbst wird ebenfalls von Pflanzen in großen Mengen emittiert (300 Tg(C)/yr weltweit) und besitzt nur eine kurze Lebensdauer von weniger als einer halben Stunde. Der Emissionsfluß von Isopren aus Pflanzen hängt von deren Stoffwechselaktivität ab und ist deshalb licht- und temperaturabhängig.

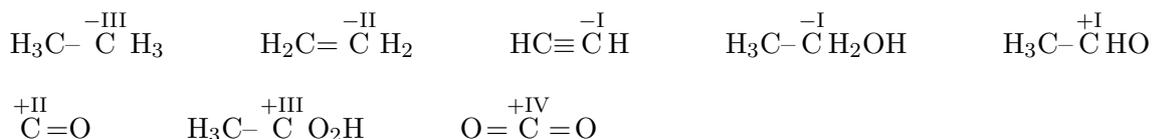
Die wichtigste Stoffklasse aus Isopreneinheiten sind die Monoterpene, welche aus 2 Isopreneinheiten aufgebaut sind. Etwa 200 Tg(C) wird jährlich von Pflanzen in Form von Monoterpenen emittiert. Wichtige Vertreter der Monoterpene sind d-Limonen (in Zitronen enthalten) und α -Pinen (in Nadelgehölzen vorkommend).



Relevanz organischer Verbindungen für Atmosphärenchemie

- Alle organischen Verbindungen sind potentielle Treibhausgase. Das mit Abstand wichtigste organische Treibhausgas ist Methan (CH_4), das hauptsächlich aus Sümpfen, Rindermägen, Ozeanen (Methanhydrate) und von Termiten emittiert wird. Seine Lebensdauer beträgt etwa $\tau_{\text{CH}_4} \approx 8\text{yr}$. Der durchschnittliche Gehalt der Atmosphäre hat von $x_{\text{CH}_4} \approx 700\text{ ppb}$ vor der Industrialisierung auf etwa $x_{\text{CH}_4} \approx 1760\text{ ppb}$ zugenommen.
- Alle Verbindungen werden letztlich zu H_2O und CO_2 abgebaut. Dabei werden in der Regel sehr viele Zwischenstufen durchlaufen.
- Alle Verbindungen bis auf die Halogenkohlenwasserstoffe führen bei Anwesenheit von Stickoxiden und Sonne zu einer Erhöhung der Ozonkonzentrationen, Halogenkohlenwasserstoffe führen zu einer Reduktion der Ozonkonzentrationen.
- Bezeichnung: Die in der Atmosphäre in der Gasphase vorkommenden organischen Verbindungen bis auf die Halogenkohlenwasserstoffe werden auch als volatile organische Verbindungen bezeichnet.

Oxidationsstufen der Kohlenstoffatome Kohlenstoff ist elektronegativer als Wasserstoff, aber weniger elektronegativer als Sauerstoff. Es werden dem Kohlenstoff deshalb folgende Oxidationsstufen zugeordnet:



Wegen des hohen Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre finden bevorzugt Reaktionen statt, welche die Oxidationsstufe am Kohlenstoff erhöhen. Die Atmosphäre wird deshalb auch als oxidierend bezeichnet.

CO

Quellen:

- CO ist Oxidationsprodukt von anderen Kohlenwasserstoffen (CH_4 , Isopren, Terpenen, Kohlenwasserstoffen aus anthropogenen Quellen).
- direkte Emission aus Pflanzen
- Biomassenverbrennung

- unvollständige Verbrennungsprozesse

Lebensdauer: $\tau_{\text{CO}} \approx 1 - 3$ Monate

Konzentration: Die räumliche Verteilung von CO in der Atmosphäre weist einen großen N–S–Gradienten auf, wobei die höheren Konzentrationen auf der Nordhalbkugel beobachtet werden. Dies liegt an den hohen anthropogenen Emissionen auf der Nordhalbkugel.

$x_{\text{CO}} \approx 120$ ppb bei 45°N $x_{\text{CO}} \approx 60$ ppb bei 45°S .

CO₂

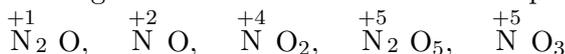
Kohlenstoffdioxid ist das Endprodukt der atmosphärischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Es werden große Mengen Kohlenstoffdioxid im „Kohlenstoffkreislauf“ umgesetzt: Durch Pflanzen werden nicht nur Kohlenwasserstoffe emittiert, sondern Pflanzen entziehen der Atmosphäre CO₂ zum Aufbau organischer Verbindungen. Beim Zerfall der Pflanzen wird allerdings auch wieder CO₂ freigesetzt. Kohlenstoffdioxid ist nach Wasserdampf das wichtigste Treibhausgas der Atmosphäre.

Konzentration: Die vorindustrielle Kohlendioxidkonzentration betrug etwa $x_{\text{CO}_2} \approx 280$ ppm, jetzt liegt sie bei etwa $x_{\text{CO}_2} \approx 380$ ppm.

2.3.3 Stickstoffverbindungen

Oxide des Stickstoffs

Die wichtigsten Stickstoffoxide in der Atmosphäre sind:



N₂O (Lachgas, Distickstoffoxid):



Lachgas bildet eine Ausnahme von der Dreibindigkeit des Stickstoffs

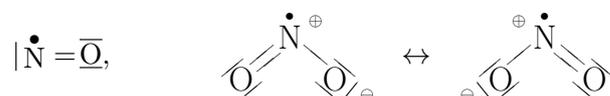
Quellen: biologische Aktivität in Boden und Wasser

Lebensdauer: $\tau_{\text{N}_2\text{O}} \approx 120$ yr

Lachgas ist ein wichtiges Treibhausgas, das etwa 300-mal effektiver ist als CO₂. D.h. dass durch Hinzufügen einer bestimmten Menge Lachgas etwa 300-mal mehr Strahlungsenergie in der Atmosphäre zusätzlich zurückgehalten wird als durch Hinzufügen derselben Menge Kohlenstoffdioxid. Die Konzentration beträgt $x_{\text{N}_2\text{O}} \approx 320$ ppb.

Die Effektivität als Treibhausgas spielt eine Rolle bei der Diskussion der Substitution herkömmlicher Ottokraftstoffe durch „grüne“ Energieträger wie Rapsöl oder Alkohol aus Zuckerrohr, Mais oder anderen Feldfrüchten. Es ist zwar richtig, dass dadurch unter Umständen weniger CO₂ aus fossilen Energieträgern emittiert wird, jedoch steigen die Lachgasemissionen bei intensiver Landwirtschaft zur Gewinnung der entsprechenden Feldfrüchte stark an. Der Treibhauseffekt aus den zusätzlichen Lachgasemissionen könnte die Reduktion des Treibhauseffektes durch die Einsparung der CO₂-Emission aus fossilen Energieträgern zunichte machen. Dabei ist zu beachten, dass die CO₂-Emission aus den grünen Energieträgern als „klimaneutral“ angesehen werden, da das CO₂ in der nächsten Wachstumsperiode durch den Anbau der Pflanzen wieder fixiert wird.

NO, NO₂ (Stickoxid und Stickstoffdioxid):



Quellen: Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen (z.B. Explosionsmotor), Blitze.
 NO und NO₂ können sich schnell ineinander umwandeln, deswegen wird meist nur NO_x = NO + NO₂ als Familie behandelt. Die atmosphärischen Konzentrationen x_{NO_x} = x_{NO} + x_{NO₂} reichen von 1 bis zu mehreren tausend ppt.

N₂O₅ und NO₃ kommen nur als Zwischenstufen vor.

HNO₃ (Salpetersäure):

Quelle ist die Oxidation von NO₂. Salpetersäure ist sehr gut wasserlöslich und wird deshalb sehr rasch ausgewaschen.

NO_y (reaktiver Stickstoff):

Die Familie der Verbindungen NO_y besteht aus NO_x und dessen Reaktionsprodukte: HNO₄, HNO₃, HNO₂, NO₃, N₂O₅, PAN (Peroxyacetylnitrat), R-ONO₂ (Alkylnitrate), R-O-O-NO₂ (Peroxyalkylnitrate)

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

NH₃ (Ammoniak):

Quelle: Tierausscheidungen und Dünger

Lebensdauer: τ_{NH₃} ≈ 10 d

Konzentration: x_{NH₃} ≈ 0,1 – 10 ppb

Ammoniak ist gut wasserlöslich und wird schnell ausgewaschen. Er trägt zur Aerosolbildung bei.

2.3.4 Wasserstoffverbindungen

Die meisten Wasserstoffverbindungen haben in der Atmosphäre nur eine Bedeutung als Zwischenprodukte. Folgende Verbindungen kommen vor:

| Verbindung | H ₂ | HO | HO ₂ | H ₂ O ₂ |
|---------------|--------------------------------------|--|-----------------|-------------------------------|
| τ | 2,5 yr | Sekunden | Sekunden | Stunden |
| Konzentration | x _{H₂} ≈ 510 ppb | N _{OH} = N _{ACO_H} = 10 × 10 ⁵ Moleküle/cm ³ | | |

Wasserstoff entweicht bei Verbrennungsprozessen von Kohlenwasserstoffen und entsteht bei industriellen Prozessen. Es ist kein Treibhausgas und wird in der Atmosphäre relativ schnell zu H₂O oxidiert.

OH wird als Hydroxylradikal, HO₂ als Hydroperoxidradikal und H₂O₂ als Wasserstoffperoxid bezeichnet.

2.3.5 Ozon

Ozon (O₃) ist ein gewinkeltes Molekül, dessen Elektronenstruktur annähernd durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden kann:



Die Höhenverteilung von Ozon ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

Die Ozonkonzentration an der Erdoberfläche beträgt etwa 10-100 ppb. Ozon hat keine Emissionsquellen sondern wird durch photochemische Prozesse gebildet, die später ausführlich dargestellt werden.

Ozon schützt die Erdoberfläche vor ultravioletter Strahlung durch Absorption. Allerdings werden die unterschiedlichen UV-Bereiche nicht alle gleich gut absorbiert. Es ergibt sich folgendes Bild:

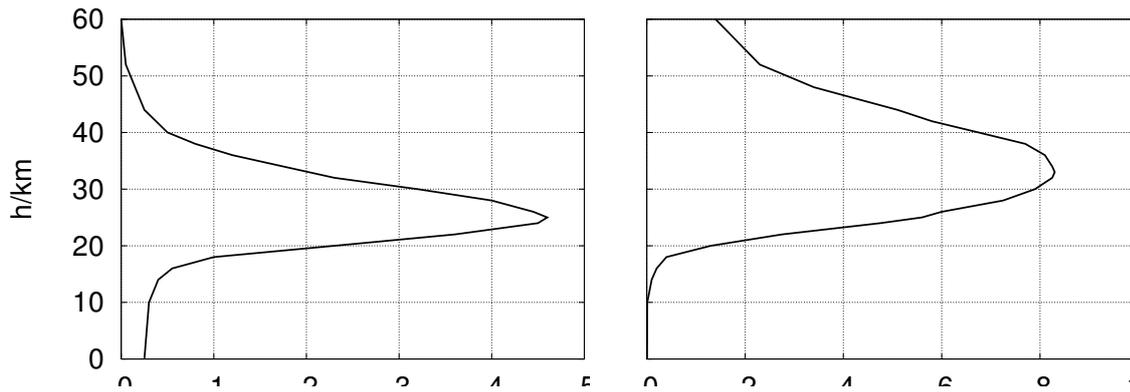


Abbildung 2.2: Höhenprofil des Ozons gemessen in Teilchenzahldichte (links) und Volumenmischungsverhältnissen (rechts).

UV-C (240–280 nm)

wird fast vollständig absorbiert

UV-B (280–315 nm)

die Intensität auf der Erdoberfläche wird von Ozon stark reduziert. Eine Abnahme der Menge Ozon in der Stratosphäre um 1% führt allerdings auf der Erdoberfläche zu einer Zunahme der UV-B Strahlungsintensität von 2%.

UV-A (315–400 nm)

die Absorption von Ozon ist in diesem Strahlungsbereich gering.

Zur Messung der Ozonmenge in der Atmosphäre sind folgende Konzentrationsmaße üblich:

Volumenmischungsverhältnis x_{O_3} , Teilchenzahldichte $n_{O_3} = N_A c_{O_3}$, Massendichte ρ_{O_3} und Dobson-Einheiten \bar{n}_{O_3} .

Definition 16 (Dobson-Einheit) Die Dobson-Einheit ist ein Konzentrationsmaß für die Menge Ozon in einer Luftsäule. Sei n_{O_3} die Molzahl Ozon in einer Luftsäule der Grundfläche A , ferner $T_0 := 273.15 \text{ K}$, $p^\ominus := 1013 \text{ hPa}$, dann ist

$$\bar{n}_{O_3} := \frac{n_{O_3} R T_0}{p^\ominus A} \quad (2.8)$$

Bemerkung: \bar{n}_{O_3} hat die Einheit einer Länge und kann folgendermaßen interpretiert werden: Nach dem idealen Gasgesetz ist $n_{O_3} R T_0 / p^\ominus$ das Volumen, das die Ozonmenge n_{O_3} bei der Temperatur T_0 und dem Druck p^\ominus einnimmt. Wir können deshalb sagen, dass \bar{n}_{O_3} die Höhe wäre, die das Ozon aus der Säule mit Grundfläche A einnähme, wenn man es bei 1013 hPa und 273.15 K auf der Grundfläche A verteilte. Es ist üblich die Ozonsäule in $1 \text{ DU} = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$ anzugeben. Als Richtwert kann man $\bar{n}_{O_3} \approx 300 \text{ DU} = 3 \text{ mm}$ annehmen.

Ozon wurde von Schönbein 1840 entdeckt. Die älteste Messreihe wurde am Montsouris von 1876–1910 durchgeführt und ergab Werte von etwa 10 ppb.

Ozon ist ein reizendes Gas (Atemwege) und schädigt Organismen durch seine oxidierende Wirkung. Es kann daher auch zur Desinfektion verwendet werden (Trinkwasser). Erhöhte Ozonwerte am Boden führen zu niedrigeren landwirtschaftlichen Erträgen und Gesundheitsschäden. Deshalb wird troposphärisches Ozon oft als „schlecht“ bezeichnet, während stratosphärisches Ozon wegen seiner Schutzwirkung vor schädlichen UV-Strahlen als „gut“ bezeichnet wird.

Kapitel 3

Chemie der Atmosphäre

Das Ziel dieses Kapitels ist es, die Entstehung der Ozonschicht in der Stratosphäre und den Sommersmog in den Städten zu erklären, der durch hohe Produktionsraten von Ozon in verschmutzter Luft ausgelöst wird. Außerdem wollen wir uns mit dem Ozonloch in der Stratosphäre und der Bildung von Sulfat in der Troposphäre beschäftigen. Dabei wollen wir nicht nur eine qualitative Analyse durchführen, sondern die Ozonkonzentration in der Stratosphäre in einer quantitativen Studie erfassen. Dies wird exemplarisch für das Stratosphärenozon geschehen, da die Gleichungen hier noch am einfachsten sind. Eine quantitative Erklärung der Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre benötigt eine Analyse der Geschwindigkeiten der beteiligten chemischen Reaktionen. Der Teilbereich der physikalischen Chemie, der sich mit der Erklärung und Analyse der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen beschäftigt, heißt chemische Kinetik. Man sagt auch, dass man die Kinetik chemischer Reaktionen analysiert. Die kinetische Betrachtungsweise ist für Reaktionen in der Atmosphäre besonders wichtig, da durch die sich periodisch ändernde Energiezufuhr in Form von Sonnenstrahlung kein thermodynamisches Gleichgewicht definiert wird, sondern höchstens stationäre oder quasistationäre Zustände. Bevor wir aber in eine Diskussion der chemischen Kinetik eintreten, wollen wir die chemischen Reaktionen betrachten, die zur Ozonbildung beitragen. Danach werden wir das System chemischer Gleichungen quantitativ analysieren. Dies macht zwar einen Einschub über chemische Kinetik notwendig, hat aber den Vorteil, dass wir durch eine vorherige qualitative Diskussion der chemischen Gleichungen verstehen können, warum eine quantitative kinetische Diskussion notwendig ist.

Wir haben schon erwähnt, dass der treibende Prozess hinter den Reaktionen die Strahlungsenergie der Sonne ist. Einerseits können Reaktionen durch höhere Temperaturen beschleunigt werden, andererseits existiert aber durch die Photolyse ein Reaktionsmechanismus, der direkt vom Sonnenlicht abhängt. Es gibt "Lichtpakete", die Photonen, welche bei Licht der Wellenlänge λ die Energie $E = h\nu$ mit $\nu = c/\lambda$ und $c = 2,998 \times 10^8$ m/s der Lichtgeschwindigkeit transportieren. Wenn ein Photon mit so hoher Energie von einem Molekül absorbiert wird, dass das Moleküle zerfällt, spricht man von Photolyse.

Definition 17 (Photolyse) *Bewirkt die Absorption eines Photons von einem Molekül dessen Zerfall, so spricht man von Photolyse.*

3.1 Chapman–Mechanismus

Der einfachste Satz chemischer Reaktionsgleichungen (auch chemischer Mechanismus genannt), der eine Ozonbildung in der Stratosphäre erklären kann, ist der Chapman–Mechanismus. Der Chapman–Mechanismus umfasst folgende chemische Gleichungen:

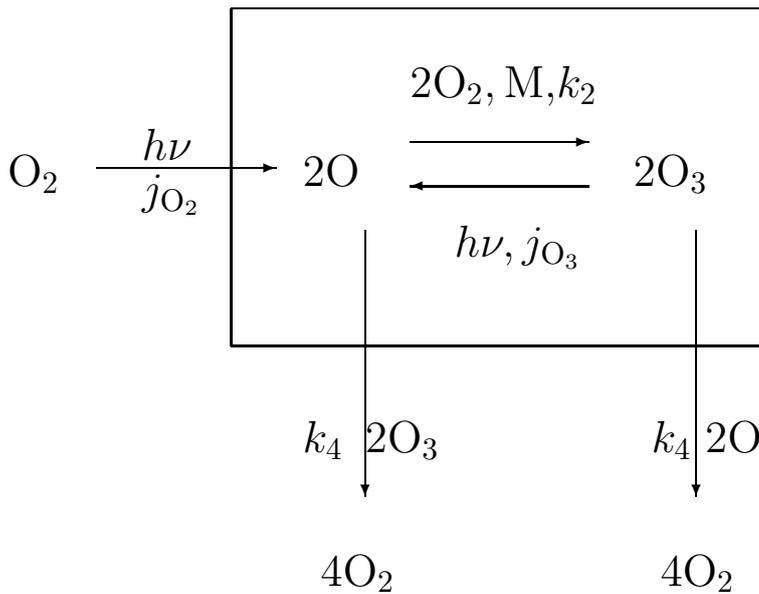


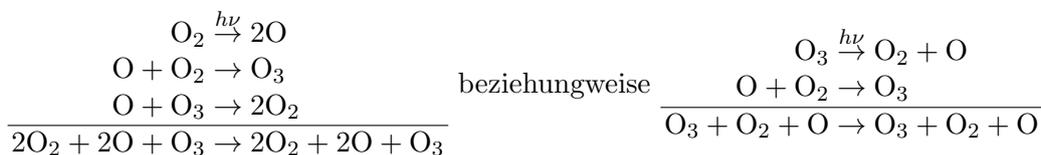
Abbildung 3.1: Reaktionsschema des Chapman-Mechanismus



Schematisch ist der Reaktionsmechanismus in Abb. 3.1 dargestellt. Durch ein $h\nu$ über dem Reaktionspfeil wird angedeutet, dass es sich bei dieser Reaktion um eine Photolyse handelt. Ein M über dem Reaktionspfeil deutet an, dass bei der Reaktion ein beliebiges weiteres Molekül zur Energieaufnahme bereitstehen muss, das aus dem entstehenden neuen Molekül überschüssige Energie aufnimmt und es dadurch stabilisiert.

Qualitative Analyse der chemischen Gleichungen des Chapman-Mechanismus:

- Aus Messungen der Konzentrationen der einzelnen in den Gleichungen vorkommenden chemischen Spezies weiss man, dass die Konzentrationen von O und O₃ im Vergleich zu den Konzentrationen von O₂ sehr viel niedriger sind. Folglich kann die Reaktion (3.1) immer stattfinden (O₂ wird nie durch die Reaktion (3.1) verbraucht). Wir können sogar davon ausgehen, dass c_{O_2} und c_{M} , das die Molarität aller Luftmoleküle angibt, zeitlich konstant bleiben.
- Aus dem Reaktionsmechanismus selbst kann man nicht sehen, ob unter bestimmten Bedingungen eine Nettoproduktion von O, O₃ stattfindet oder ein Nettoabbau. Durch Kombination der Reaktionsgleichungen des Chapman-Mechanismus kann man Reaktionsmechanismen konstruieren, die O und O₃ weder bilden noch zerstören. Diese Reaktionsmechanismen werden auch „Nullzyklen“ genannt. Wir geben folgende Nullzyklen an:



- Falls Licht fehlt, können keine Sauerstoffatome O mehr gebildet werden. Damit kommt einerseits die Ozonproduktion nach Gleichung (3.2) als auch der Ozonabbau nach Gleichung (3.4) zum Erliegen. Deshalb kommt es bei fehlendem Sonnenlicht nicht zu einem Abbau der Ozonschicht.

Aus der obigen qualitativen Analyse sehen wir, dass wir aus der bloßen Kenntnis des Reaktionsmechanismus nichts über die Höhe der Konzentrationen der darin vorkommenden Spezies aussagen können. Deshalb brauchen wir eine quantitative kinetische Betrachtungsweise. Bevor wir die Kinetik des Chapman-Mechanismus diskutieren können, müssen wir uns mit den Grundbegriffen der chemischen Kinetik vertraut machen.

3.2 Chemische Kinetik

Aufgabe der chemischen Kinetik ist die quantitative Erfassung der Änderung der Konzentrationen von miteinander reagierenden chemischen Spezies während einer chemischen Reaktion. Betrachtet man eine einzige chemische Reaktion, dann sind diese Änderungen nach der Regel 4 nicht voneinander unabhängig, da nur Moleküle ineinander umgewandelt werden. Es ist also möglich, eine für die Reaktion typische Reaktionsgeschwindigkeit zu definieren, aus der die Änderung der Konzentrationen aller beteiligter Spezies abgeleitet werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Messung des zeitlichen Verlaufes der Konzentration der einzelnen Spezies bestimmt werden. Man spricht dann von empirischen Zeitgesetzen. Genauer können wir das empirische Zeitgesetz folgendermaßen definieren.

Definition 18 (Empirisches differentielles Zeitgesetz) Gegeben seien die Molaritäten $(c_i)_{i=1,\dots,s}$ der Spezies $1, \dots, s$, die an einer bestimmten Reaktion beteiligt sind. Wir denken uns dabei ein Reaktionsgefäß, in dem konstante Temperatur und Druck herrscht.

Für $f_j : \mathbb{R}_+^s \rightarrow \mathbb{R}$ heißt

$$\dot{c}_j = f_j(c_1, c_2, \dots, c_s), \quad j = 1, \dots, s \quad (3.5)$$

empirisches differentielles Zeitgesetz der Reaktion der Spezies $i = 1, \dots, s$.

Der Zusatz „differentiell“ wird oft weggelassen, wenn aus dem Zusammenhang klar ist, dass es sich um das differentielle Zeitgesetz handelt. Eine Lösung des differentiellen Zeitgesetzes (3.5) zu einer bestimmten Anfangsbedingung wird dann als integrales Zeitgesetz bezeichnet. Über die vektorwertige Funktion (f_1, f_2, \dots, f_s) setzen wir natürlich voraus, dass sie stetig ist und einer geeigneten Lipschitzbedingung genügt. Das wird aus physikalischen Gründen immer stillschweigend angenommen, denn wir wissen schon aus der Physik, dass es eine eindeutige Lösung gibt. Allerdings wäre diese Umkehrung des Satzes von Picard–Lindelöf erst zu beweisen. Als Beispiel betrachten wir eine Reaktion $A+M \rightarrow B+C+M$. Es handelt sich dabei um den Zerfall einer Spezies A, der durch den Zusammenstoß mit einem Molekül M provoziert wird. Diese Reaktion könnte folgendem (differentiellem) Zeitgesetz gehorchen:

$$\dot{c}_A = -\frac{Kk_2c_Mc_A}{k_1c_M + k_2}$$

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Analyse von differentiellem Zeitgesetzen ist die Untersuchung, ob es einen stationären Zustand gibt. Wir definieren ganz allgemein:

Definition 19 (Stationärer und quasistationärer Zustand) Zu einem Satz Molaritäten $(c_i)_{i=1,\dots,s}$ der miteinander reagierenden Spezies $1, \dots, s$ sei das differentielle Zeitgesetz $f_j : \mathbb{R}_+^s \rightarrow \mathbb{R}$, $j = 1, \dots, s$ gegeben

$$\dot{c}_j = f_j(c_1, c_1, \dots, c_s), \quad j = 1, \dots, s \quad (3.6)$$

Ein Satz Molaritäten $(c_1^\infty, c_2^\infty, \dots, c_s^\infty)$ heißt stationärer Zustand von (3.6), falls

(i) wenigstens ein $c_i^\infty \neq 0$ für ein $i \in 1, \dots, s$ und

(ii) $0 = f_j(c_1^\infty, c_2^\infty, \dots, c_s^\infty)$ für alle $j = 1, \dots, s$.

Von Quasistationarität spricht man, falls $(f_j)_{j=1, \dots, s}$ zusätzlich explizit von der Zeit abhängt, also

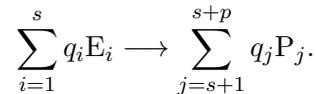
$$f_j : \begin{cases} \mathbb{R}_+^s \times \mathbb{R}_+ & \rightarrow \mathbb{R} \\ (c_1, c_2, \dots, c_s, t) & \mapsto f_j(c_1, \dots, c_s, t) \end{cases}$$

und es für jedes $t \in \mathbb{R}_+$ einen stationären Zustand gibt. Dann heißt $t \mapsto (c_1^\infty(t), c_2^\infty(t), \dots, c_s^\infty(t))$ der zugehörige quasistationäre Zustand.

Bemerkung: Es kann mehrere stationäre Zustände zu einem differentiellen Zeitgesetz $(f_j)_{j=1, \dots, s}$ geben.

Im Gegensatz zum empirischen Zeitgesetz stehen aus theoretischen Überlegungen auf molekularer Ebene abgeleitete elementare Zeitgesetze. Dabei spielt die Vorstellung eine Rolle, dass es auf molekularer Ebene nur drei Arten von Reaktionen unter Beteiligung von einem, zwei oder drei Eduktmolekülen gibt. Bevor wir die Physik genauer erläutern, wollen wir eine allgemeine, zunächst sehr abstrakte Definition der zugehörigen differentiellen Zeitgesetze geben.

Definition 20 (Elementares Zeitgesetz, Reaktionsordnung) Gegeben seien die Molaritäten $(c_i)_{i=1, \dots, s}$ von $s \leq 3$ Edukten und $(c_j)_{j=s+1, s+p}$ von p Produkten der Spezies $i = 1, \dots, s + p$ und eine zugehörige Reaktion



Das elementare Zeitgesetz zu gegebener Reaktionsratenkonstante k hat dann die Form

$$\dot{c}_j = q_j k \prod_{i=1}^s c_i^{n_i}, \quad j = 1, \dots, s + p$$

$$(n_i)_{i=1, \dots, s} \in \mathbb{N}_0,$$

$\sum_{i=1}^s n_i$ heißt Reaktionsordnung

$(q_j)_{j=1, \dots, s} \in \mathbb{N}$ heißt stöchiometrischer Koeffizient. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind > 0 für Produkte und < 0 für Edukte. Sie sind so zu wählen, dass die Massenerhaltung gewährleistet ist.

In molekularer Betrachtungsweise gibt es nur drei verschiedene Reaktionen (Elementarreaktionen): (i) Reaktionen an denen nur eine Eduktspezies beteiligt ist, aus der sich die Produkte bilden. Die Reaktion könnte eine geometrische Umordnung des Eduktmoleküls sein, z.B. durch hohe Temperatur ausgelöst, oder der Zerfall des Moleküls in zwei oder mehr Teilmoleküle durch Photolyse. Diese Reaktion heißt unimolekulare Reaktion, da nur ein Molekül als Edukt beteiligt ist, und hat ein differentielles Zeitgesetz erster Ordnung. (ii) Reaktionen an denen zwei Eduktmoleküle beteiligt sind, aus denen die Produkte entstehen. Dabei ist die Vorstellung, dass die beiden Eduktmoleküle mit einem bestimmten Impuls aufeinanderprallen müssen, damit die Reaktion erfolgreich stattfinden kann. Solche Reaktionen heißen bimolekulare Reaktionen, da zwei Moleküle als Edukte beteiligt sind, und haben ein differentielles Zeitgesetz zweiter Ordnung. (iii) Es gibt Reaktionen, an denen drei Moleküle beteiligt sind. Dabei handelt es sich aber nicht um Reaktionen, bei denen drei Moleküle gleichzeitig zusammenprallen müssen, sondern um einen etwas komplizierteren Mechanismus: Zunächst prallen zwei Moleküle zusammen, die dabei auch miteinander reagieren. Bei dem Zusammenprall kommt es zur Umwandlung von kinetischer Energie und eventuell frei werdender Energie durch die Schließung neuer chemischer Bindungen in Vibrationsenergie (Schwingungsenergie) im Molekül, die so groß sein

kann, dass das neue Molekül innerhalb kürzester Zeit wieder zerissen wird. Dies kann eventuell dadurch verhindert werden, dass das neu entstandene Molekül mit einem dritten zusammenstößt, das Energie aufnimmt und so ersteres vor dem schnellen Zerfall bewahrt. Solche Reaktionen heißen termolekulare Reaktionen, da drei Moleküle beteiligt sind. Das differentielle Zeitgesetz ist kompliziert. Für den Fall hoher und niedriger Verfügbarkeit an Stoßmolekülen lässt sich aber in guter Näherung ein differentielles Zeitgesetz zweiter beziehungsweise dritter Ordnung zur Beschreibung der Kinetik benützen.

Man spricht auch von Uni-, Bi- oder Termolekularität einer Reaktion, bzw. allgemein der Molekularität einer Reaktion, welche den molekularen Mechanismus nach (i)–(iii) beschreibt. Die Reaktionsordnung sagt nur etwas über die Form des differentiellen Zeitgesetzes aber nicht über den molekularen Mechanismus aus. Eine termolekulare Reaktion kann durchaus mit einem differentiellen Zeitgesetz zweiter Ordnung in sehr guter Näherung beschrieben werden und deshalb das gleiche differentielle Zeitgesetz besitzen wie eine bimolekulare Reaktion.

Beispiel 1 (Unimolekulare Reaktion). Wir betrachten den photolytischen Zerfall einer Eduktspezies A in Produkte durch die Reaktion



Eine Photolyse ist immer eine unimolekulare Reaktion mit differentiellem Zeitgesetz erster Ordnung

$$\dot{c}_A = -j_A c_A \quad \text{mit Photolyserate } j_A. \quad (3.7)$$

Photolyseraten hängen von der Temperatur T und dem betrachteten Wellenlängenbereich $[\lambda_1, \lambda_2]$ ab:

$$j_A(T, \lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(T, \lambda) \phi_A(T, \lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

I : ist der integrale molare Photonenfluss, $[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}]$: Mol Photonen pro Sekunde, Flächeneinheit und Wellenlänge. Bei dieser Größe („integral“) ist über alle möglichen Einfallsrichtungen der Photonen gemittelt.

ϕ_A : heißt Quantenausbeute und gibt den Anteil absorbierter Photonen an, die zur Photolyse führen. $0 \leq \phi_A \leq 1$.

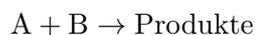
σ_A : molarer Streuquerschnitt. Er beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Photonenabsorption. Einheit: $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$.

Vorsicht: Manchmal wird eine Photolyserate für nur eine Wellenlänge angegeben. Es ist implizit immer so gemeint, dass über einen kleinen Wellenlängenbereich um diese Wellenlänge herum integriert worden ist.

Beispiel 2 (Bimolekulare Reaktion). Die Reaktion (3.4) des Chapman–Mechanismus ist eine bimolekulare Reaktion und gehorcht dem differentiellen Zeitgesetz:

$$\dot{c}_{\text{O}_3} = -k(T) c_{\text{O}_3} c_{\text{O}}$$

Allgemein gehorcht eine Reaktion



falls es eine bimolekulare Elementarreaktion ist, einem Zeitgesetz zweiter Ordnung:

$$\dot{c}_A = \dot{c}_B = -k_{AB}(T)c_A c_B$$

Die Reaktionsratenkonstante k_{AB} gehorcht dabei einer Temperaturabhängigkeit, die durch das Arrheniusgesetz beschrieben wird:

$$k_{AB}(T) = k_{AB}^{\ominus} \exp\left(-\frac{E_{AB}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}}\right)\right)$$

k_{AB}^{\ominus} : Präexponentieller Faktor

E_{AB} : Aktivierungsenergie

$T^{\ominus} = 298.15 \text{ K}$.

Für Produkte bP die in b -facher Menge aus einem A und B entstehen, gilt $\dot{c}_P = bk_{AB}c_A c_B$. Für den Sonderfall $2A \rightarrow bP$ gilt $\dot{c}_A = -k_{AB}c_A^2$ bzw. $\dot{c}_P = \frac{b}{2}k_{AB}c_A c_B$, es wird k_{AB} also auf den Verbrauch von 1 mol A bezogen. Das kann aber in speziellen Fällen auch anders definiert sein.

Reagiert eine Spezies in mehreren Elementarreaktionen gleichzeitig, so müssen die Veränderungen auf Grund aller dieser Reaktionen summiert werden.

Beispiel 3 (Termolekulare Reaktion). Termolekulare Reaktionen sind zusammengesetzte Reaktionen, bei denen in erster Stufe aus den Eduktmolekülen A, B ein sogenannter aktivierter Komplex AB^{\ddagger} gebildet wird, der aber so viel Vibrationsenergie enthält, dass er sofort wieder in seine Edukte zerfällt, könnte er seine Energie nicht an ein drittes sogenanntes Stoßmolekül M abgeben. Der Reaktionsmechanismus wurde von Lindemann und Hinshelwood beschrieben:



Der aktivierte Komplex AB^{\ddagger} kommt verglichen mit A, B in nur sehr geringen Konzentrationen vor. Da meist die beiden Reaktionen (3.9) sehr viel schneller ablaufen als die Reaktion (3.10), ist die Konzentration von $c_{AB^{\ddagger}}$ im Wesentlichen von den Reaktionen (3.9) bestimmt. Zudem wird sich nach kurzer Zeit eine zeitlich fast konstante Konzentration von $c_{AB^{\ddagger}}$ einstellen. Wir betrachten nur diesen Fall. Ziel ist es, ein Zeitgesetz so zu formulieren, dass darin möglichst nur noch die Konzentrationen c_A , c_B , c_M bzw. die Konzentration c_{AB} vorkommen. Die Reaktion (3.9), die mit k_{AB} assoziiert ist, und die Reaktion (3.10) sind bimolekulare Reaktionen, die Reaktion (3.9), die mit k_{AB-} assoziiert ist, ist eine unimolekulare Reaktion.

Es gilt

Regel 8 (Lindemann, Hinshelwood) *Im stationären Zustand, der durch $\dot{c}_{AB^{\ddagger}} = 0$ charakterisiert ist, gilt mit $k_{\infty} := k_{AB}$, $k_0 := \frac{k_{AB}k_{\ddagger}}{k_{AB-}}$, $k := \frac{k_0k_{\infty}}{k_0c_M + k_{\infty}}$*

$$\dot{c}_{AB} = kc_A c_B c_M, \quad (3.11)$$

denn:

Für die Produktion von AB gemäß der Elementarreaktion (3.10) gilt

$$\dot{c}_{AB} = k_{\ddagger}c_{AB^{\ddagger}}c_M \quad (3.12)$$

und für die Zeitableitung der Molarität von c_{AB} gilt gemäß den Elementarreaktionen (3.9) und (3.10)

$$\dot{c}_{AB^\dagger} = k_{AB}c_Ac_B - k_{AB^-}c_{AB^\dagger} - k_{\dagger}c_{AB^\dagger}c_M \quad (3.13)$$

Die Konzentration von AB^\dagger im stationären Zustand $\dot{c}_{AB^\dagger} = 0$ beträgt:

$$c_{AB^\dagger}^\infty = \frac{k_{AB}c_Ac_B}{k_{AB^-} + k_{\dagger}c_M}$$

Setzt man diese Konzentration in Gl. (3.12) ein, so erhält man für den stationären Zustand:

$$\begin{aligned} \dot{c}_{AB} &= \frac{k_{AB}k_{\dagger}c_M}{k_{AB^-} + k_{\dagger}c_M}c_Ac_B = \frac{k_{AB}k_{\dagger}}{k_{AB^-}} \frac{1}{1 + \frac{k_{\dagger}}{k_{AB^-}}c_M} c_Ac_Bc_M \frac{k_{AB}}{k_{AB}} = \\ &= k_0 \frac{k_{AB}}{k_{AB} + \frac{k_{AB}k_{\dagger}}{k_{AB^-}c_M}} c_Ac_Bc_M = \frac{k_0k_\infty}{k_\infty + k_0c_M} c_Ac_Bc_M. \end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt das Verhalten der Reaktionsraten für hohe und niedrige Drücke.

- (i) Hochdrucklimites ($c_M \rightarrow \infty$): Für hohe Drücke ($c_M \rightarrow \infty$ und c_A, c_B konstant) erhalten wir eine Reaktion zweiter Ordnung mit

$$\lim_{c_M \rightarrow \infty} \dot{c}_{AB} = k_\infty c_A c_B, \quad (3.14)$$

denn:

$$\begin{aligned} \lim_{c_M \rightarrow \infty} \dot{c}_{AB} &= \lim_{c_M \rightarrow \infty} \frac{k_0k_\infty}{k_0c_M + k_\infty} c_Ac_Bc_M = k_\infty c_Ac_B \lim_{c_M \rightarrow \infty} \frac{k_0c_M}{k_0c_M + k_\infty} = \\ &= k_\infty c_Ac_B \lim_{c_M \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + \frac{k_\infty}{k_0c_M}} = k_\infty c_Ac_B \end{aligned}$$

- (ii) Im Niederdrucklimites ($c_M \rightarrow 0$, konstantes aber niedriges c_Ac_B) erhalten wir für die Reaktionsratenkonstante

$$\lim_{c_M \rightarrow 0} k = k_0$$

und die Reaktionsrate $\dot{c}_{AB} = k_0c_Ac_Bc_M$ ist eine Reaktion dritter Ordnung, denn

$$\lim_{c_M \rightarrow 0} \frac{k_0k_\infty}{k_0c_M + k_\infty} = k_0.$$

3.3 Kinetik des Chapman-Mechanismus

Ziel ist die Berechnung der O_3 -Konzentration im (quasi)stationären Zustand bei Belichtung eines Gemisches aus N_2 , Ar, O_2 . Außerdem interessieren wir uns für die Geschwindigkeit, mit der der stationäre Zustand erreicht wird.

Wir vergegenwärtigen uns noch einmal das Reaktionsschema des Chapman-Mechanismus aus Abb. 3.1.

Bei den Lichtintensitäten in der Stratosphäre zeigt sich, dass die eingerahmten Reaktionen im Vergleich zu den anderen sehr schnell ablaufen, d.h. dass für die eingerahmten Reaktionen ein stationärer Zustand viel schneller erreicht werden kann (innerhalb von Sekunden) als für das Gesamtsystem.

Außerdem ist $c_{\text{O}} \ll c_{\text{O}_3}$. Dies legt es nahe, O und O_3 nicht getrennt sondern als Familie OX zu betrachten mit der Definition

$$c_{\text{OX}} := c_{\text{O}} + c_{\text{O}_3} \quad (3.15)$$

Zur kinetischen Beschreibung der termolekularen Reaktion $\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{M, k_2} \text{O}_3$, genügt die Niederdrucknäherung. Die Molaritäten c_{M} und c_{O_2} können als zeitlich konstant betrachtet werden, da diese Konzentrationen im Vergleich zur Konzentration der OX-Familie sehr viel größer ist. Unter diesen Annahmen gilt für die Molarität c_{OX}^∞ im stationären Zustande:

$$c_{\text{OX}}^\infty = \sqrt{\frac{j_{\text{O}_2} k_2 c_{\text{M}}^3}{k_4 j_{\text{O}_3}}} x_{\text{O}_2}. \quad (3.16)$$

Begründung:

Wir schreiben zunächst die differentiellen Zeitgesetze für c_{O} und c_{O_3} auf. Dabei gehen wir davon aus, dass für die kinetische Beschreibung der Reaktion (3.2) der Niederdruckklimes ausreicht, und k_2 die Reaktionskonstante für die termolekulare Reaktion im Niederdruckklimes ist (also dem „ k_0 “ des Lindemann–Hinshelwood–Mechanismus entspricht):

$$\dot{c}_{\text{O}} = 2j_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2} - k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}} c_{\text{O}} + j_{\text{O}_3} c_{\text{O}_3} - k_4 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} \quad (3.17)$$

$$\dot{c}_{\text{O}_3} = k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}} c_{\text{O}} - j_{\text{O}_3} c_{\text{O}_3} - k_4 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} \quad (3.18)$$

Der Faktor 2 im ersten Term der rechten Seite von Gl. (3.17) rührt daher, dass aus einem Sauerstoffmolekül O_2 durch Photolyse zwei Sauerstoffatome O erzeugt werden. Die Addition der beiden Gleichungen ergibt:

$$\dot{c}_{\text{O}} + \dot{c}_{\text{O}_3} = 2j_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2} - 2k_4 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} \quad (3.19)$$

Gl. (3.19) ist gerade die zeitliche Ableitung \dot{c}_{OX} nach der Definition der Familie OX (Gl. (3.15)). Auf der rechten Seite der Gl. (3.19) tritt allerdings das Produkt $c_{\text{O}_3} c_{\text{O}}$ auf, für das wir einen Ausdruck finden müssen, der nur noch von der Konzentration der Familie OX abhängt. Auf folgende Weise gelingt es, eine Näherung für $c_{\text{O}_3} c_{\text{O}}$ zu finden. Wir wissen bereits, dass sich der stationäre Zustand für die eingerahmten Gleichungen des Reaktionsschemas 3.1 im Vergleich zum stationären Zustand des Gesamtsystems sehr schnell einstellt. Wir können also zu jeder Zeit von einem stationären Zustand von O, O_3 bezüglich der eingerahmten Reaktionen ausgehen und bezeichnen die entsprechenden Molaritäten mit \bar{c}_{O} bzw. \bar{c}_{O_3} . Es gilt

$$0 = -k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}} \bar{c}_{\text{O}} + j_{\text{O}_3} \bar{c}_{\text{O}_3}$$

Daraus erhalten wir zunächst durch einfache Umformung

$$\bar{c}_{\text{O}} = \frac{j_{\text{O}_3} \bar{c}_{\text{O}_3}}{k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}}}$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit \bar{c}_{O_3} erhält man:

$$\bar{c}_{\text{O}} \bar{c}_{\text{O}_3} = \frac{j_{\text{O}_3} (\bar{c}_{\text{O}_3})^2}{k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}}} \quad (3.20)$$

Die Molarität \bar{c}_{O} ist sehr niedrig im Vergleich zu \bar{c}_{O_3} , d.h. dass näherungsweise

$$\bar{c}_{\text{O}_3} \approx \bar{c}_{\text{OX}}$$

für die entsprechende Konzentration der Familie OX im stationären Zustand der eingerahmten Reaktionsgleichungen des Schemas 3.1 gilt.

Tabelle 3.1: Beispielhafte Werte zum Chapman-Mechanismus in der Stratosphäre aus J.H. Seinfeld, S.N. Pandis: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006), S.142 und S.147.

| z/km | T/K | $k_2/\frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2\text{s}}$ | $k_4/\frac{\text{m}^3}{\text{mol s}}$ | $j_{\text{O}_2}/\frac{1}{\text{s}}$ | $j_{\text{O}_3}/\frac{1}{\text{s}}$ | $c_{\text{M}}/\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ | $c_{\text{OX}}^\infty/\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ | $\tau_{\text{OX}}/\text{h}$ |
|---------------|--------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|-----------------------------|
| 20 | 217 | 471 | 361 | 0.1×10^{-10} | 0.7×10^{-3} | 2.3 | 10.2×10^{-5} | 1445 |
| 25 | 222 | 450 | 452 | 0.2×10^{-10} | 0.7×10^{-3} | 1.1 | 3.88×10^{-5} | 604 |
| 30 | 227 | 424 | 554 | 0.6×10^{-10} | 1.2×10^{-3} | 0.51 | 1.52×10^{-5} | 162 |
| 35 | 237 | 384 | 783 | 2×10^{-10} | 1.6×10^{-3} | 0.23 | 0.583×10^{-5} | 41 |
| 40 | 251 | 334 | 1.32×10^3 | 5×10^{-10} | 1.9×10^{-3} | 0.12 | 0.219×10^{-5} | 12 |
| 45 | 265 | 294 | 2.05×10^3 | 8×10^{-10} | 6×10^{-3} | 0.060 | 0.0432×10^{-5} | 3 |

Da die anderen Reaktionen sehr langsam sind, können wir immer davon ausgehen, dass \bar{c}_{OX} vorliegt. Wir können dann (3.20) in Gleichung (3.19) einsetzen. In den weiteren Rechnungen lassen wir die Bezeichnung des stationären Zustandes für c_{OX} bezüglich der eingerahmten Gleichungen des Schemas 3.1 wieder weg. Es ergibt sich dann:

$$\dot{c}_{\text{OX}} = 2j_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2} - 2k_4 \frac{j_{\text{O}_3}(c_{\text{OX}})^2}{k_2c_{\text{O}_2}c_{\text{M}}} \quad (3.21)$$

Jetzt können wir die Konzentration der Familie OX c_{OX}^∞ im stationären Zustand des gesamten Chapman-Mechanismus bestimmen. Aus

$$0 = 2j_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2} - 2k_4 \frac{j_{\text{O}_3}(c_{\text{OX}}^\infty)^2}{k_2c_{\text{O}_2}c_{\text{M}}}$$

folgt

$$c_{\text{OX}}^\infty = \sqrt{\frac{j_{\text{O}_2}k_2(c_{\text{O}_2})^2c_{\text{M}}}{k_4j_{\text{O}_3}}}$$

Mir $c_{\text{O}_2} = c_{\text{M}}x_{\text{O}_2}$ folgt die Aussage.

Beispielwerte für c_{OX}^∞ bei Höhen zwischen 20 und 45 km können aus Tab. 3.1 entnommen werden.

Wir wollen jetzt das Zeitverhalten bestimmen mit dem der stationäre Zustand erreicht wird oder eine Störung des stationären Zustandes wieder verschwindet (Relaxation). Dabei findet man eine Zeitkonstante (Relaxationszeit)

$$\tau_{\text{OX}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k_2c_{\text{M}}}{k_4j_{\text{O}_3}j_{\text{O}_2}}} \quad (3.22)$$

Diese Zeitkonstante wird wie folgt bestimmt:

Wir definieren zunächst Abkürzungen $a := \sqrt{\frac{2k_4j_{\text{O}_3}}{k_2c_{\text{O}_2}c_{\text{M}}}}$ und $b := \sqrt{2j_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2}}$. Dabei sind die Argumente der Wurzeln immer nichtnegativ. Die Wurzeln existieren also. Verwenden wir diese Abkürzungen, so lässt sich die Gleichung (3.21) als nichtlineare gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung in folgende Form bringen:

$$\dot{c}_{\text{OX}} = b^2 - a^2c_{\text{OX}}^2 \quad (3.23)$$

Als Anfangsbedingung sei $c_{\text{OX}}(0) = c_{\text{OX}}^{(0)}$ mit einer (nichtnegativen) Anfangskonzentration $c_{\text{OX}}^{(0)}$ vorgegeben. Bevor wir die Differentialgleichung lösen, machen wir uns noch klar, wie c_{OX}^∞ mit a und b zusammenhängt:

$$c_{\text{OX}}^{\infty} = \sqrt{\frac{j_{\text{O}_2} k_2 c_{\text{O}_2}^2 c_{\text{M}}}{k_4 j_{\text{O}_3}}} = \sqrt{2j_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2} \frac{k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}}}{2k_4 j_{\text{O}_3}}} = \frac{b}{a} \quad (3.24)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (3.23) erfolgt mit Hilfe der Variablentrennung und Integration durch Partialbruchzerlegung.

Die Variablentrennung führt zunächst auf:

$$\int \frac{dc_{\text{OX}}}{b^2 - a^2 c_{\text{OX}}^2} = \int dt \quad \text{mit } b \neq ac_{\text{OX}}$$

Zunächst faktorisieren wir den Nenner auf der linken Seite:

$$\frac{1}{b^2 - a^2 c_{\text{OX}}^2} = \frac{1}{(b + ac_{\text{OX}})(b - ac_{\text{OX}})}$$

Wir bestimmen A und B in der folgenden Partialbruchzerlegung so, dass diese für beliebige $c_{\text{OX}} \neq b/a$ gültig ist.

$$\frac{1}{(b + ac_{\text{OX}})(b - ac_{\text{OX}})} = \frac{A}{b + ac_{\text{OX}}} + \frac{B}{b - ac_{\text{OX}}}$$

A und B müssen offenbar so bestimmt werden, dass

$$\frac{1}{(b + ac_{\text{OX}})(b - ac_{\text{OX}})} = \frac{Ab - Aac_{\text{OX}} + Bb + Bac_{\text{OX}}}{(b + ac_{\text{OX}})(b - ac_{\text{OX}})}$$

gilt. Ein Koeffizientenvergleich der beiden Zähler ergibt:

$$-Aa + Ba = 0 \quad \text{und} \quad Ab + Bb = 1.$$

Daraus folgt $A = B = \frac{1}{2b}$. Für das Integral gilt dann:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{b^2 - a^2 c_{\text{OX}}^2} dc_{\text{OX}} &= \frac{1}{2b} \left(\int \frac{1}{b + ac_{\text{OX}}} dc_{\text{OX}} + \int \frac{1}{b - ac_{\text{OX}}} dc_{\text{OX}} \right) \\ &= \frac{1}{2b} \left(\frac{1}{a} \ln |b + ac_{\text{OX}}| - \frac{1}{a} \ln |b - ac_{\text{OX}}| \right) + C \\ &= -\frac{1}{2ab} \ln \left| \frac{b - ac_{\text{OX}}}{b + ac_{\text{OX}}} \right| + C \end{aligned}$$

mit einer Integrationskonstanten C , die von der Anfangsbedingung abhängt. Die Lösung der Differentialgleichung (3.23) lautet dann

$$-\frac{1}{2ab} \ln \left| \frac{b - ac_{\text{OX}}}{b + ac_{\text{OX}}} \right| = t + C'$$

oder mit Berücksichtigung von $c_{\text{OX}}^{\infty} = b/a$:

$$\left| \frac{c_{\text{OX}}^{\infty} - c_{\text{OX}}}{c_{\text{OX}}^{\infty} + c_{\text{OX}}} \right| = C'' e^{-2abt} \quad (3.25)$$

Die linke Seite der Gl. (3.25) verschwindet also, wenn der stationären Zustand erreicht wird. Man kann deshalb die linke Seite als Maß für die Abweichung vom stationären Zustande interpretieren. Nach Gl. (3.25) verringert sich die Abweichung vom stationären Zustande exponentiell. Man kann deshalb

$$\tau_{\text{OX}} = \frac{1}{2ab} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}}}{2k_4 j_{\text{O}_3} 2j_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k_2 c_{\text{M}}}{k_4 j_{\text{O}_3} j_{\text{O}_2}}}$$

als Relaxationszeit bezeichnen. Die Höhenabhängigkeit von τ_{OX} ist in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Evaluierung des Chapman–Mechanismus: Aus Tabelle 3.1 ergibt sich für die Teilchenzahldichte $\mathcal{N}_{\text{OX}}^\infty$ von Ozon im stationären Zustand die in Tabelle 3.2 gezeigte Höhenabhängigkeit.

Tabelle 3.2: Höhenabhängige Ozonkonzentration im stationären Zustand wie sie vom Chapman–Mechanismus vorausgesagt wird.

| z/km | $c_{\text{OX}}^\infty / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ | $\mathcal{N}_{\text{OX}}^\infty / \frac{1}{\text{cm}^3}$ |
|---------------|--|--|
| 20 | 10.2×10^{-5} | 61.2×10^{12} |
| 30 | 1.52×10^{-5} | 9.14×10^{12} |
| 40 | 0.219×10^{-5} | 1.32×10^{12} |

Der Vergleich mit dem Profil 2.2 ergibt, dass die vom Chapman–Mechanismus im stationären Zustand vorausgesagten Ozonkonzentrationen aus Tab. 3.2 viel zu hoch sind. Es muss also Ozon abbauende Prozesse geben. Über die Stoffe, die am Ozonabbau beteiligt sind, können wir schon jetzt sagen, dass sie beim Ozonabbau nicht in wesentlichen Mengen verbraucht werden dürfen, da wir aus Messungen wissen, dass es keine großen Flüsse von Stoffen in die Stratosphäre gibt, die dort derart große Mengen Ozon in kurzer Zeit vernichten könnten.

3.4 Ozonabbau in der Stratosphäre

Definition 21 (Katalysator) Ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden oder die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu beeinflussen, heißt Katalysator. Die Reaktion heißt Katalyse bzw. katalytisch. Werden mehrere Einzelreaktionen zusammen wirksam, so spricht man auch von einem katalytischen Zyklus.

Beispiel 3 (Katalyse)



M ist hier ein Katalysator, da die Rekombination aus O und O_2 ohne M nur äußerst langsam stattfinden könnte, M nicht verbraucht wird, und die vollständige Rekombination aller O und O_2 Moleküle durch die Anwesenheit von M nicht verhindert wird. Die Geschwindigkeitserhöhung ergibt sich aus folgender Überlegung:

$$k_0 = \frac{k_{\text{O},\text{O}_2} k_{\ddagger}}{k_{\text{O},\text{O}_3-}} \quad k_\infty = k_{\text{O},\text{O}_2}$$

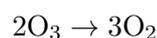
Die Reaktionsgeschwindigkeit k hängt von der Molarität der „Stoßmoleküle“ c_{M} folgendermaßen ab:

$$\dot{c}_{\text{O}_3} = \frac{k_0 k_\infty}{k_0 c_{\text{M}} + k_\infty} c_{\text{O}} c_{\text{O}_2} c_{\text{M}}$$

Man kann zeigen, dass $c_{\text{M}} \mapsto \dot{c}_{\text{O}_3}(c_{\text{M}})$ monoton wächst.

Trotzdem spricht man in diesem Falle üblicherweise nicht von einer katalytischen Reaktion, da der Katalysator M nicht „chemisch“ involviert ist.

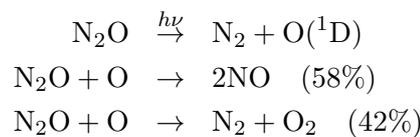
Wir kommen zurück zum Ozonabbau in der Stratosphäre. Dieser müsste eigentlich spontan erfolgen, da bei der Reaktion



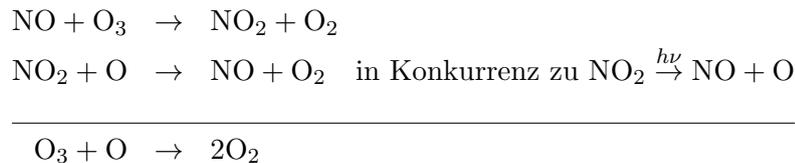
Energie frei wird. Die kinetische Betrachtung des Chapman–Mechanismus zeigt jedoch, dass die Ozonproduktion so schnell ist, dass eine ständige (nach dem Chapman–Mechanismus sogar relativ hohe) Ozonkonzentration ständig vorhanden ist. Der Ozonabbau wird aber in Wirklichkeit durch verschiedene katalytische Reaktionen beschleunigt.

Katalytische Zyklen mit NO_x als Katalysator

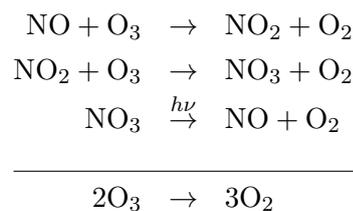
Die Hauptquelle von NO_x in der Stratosphäre ist Lachgas (N_2O). Durch Photolyse wird zunächst eine besonders energiereiche Form von Sauerstoffatomen $\text{O}(^1\text{D})$ gebildet. Das ist ein Sauerstoffatom in einem elektronisch angeregten Zustand, d.h. das Sauerstoffatom befindet sich nicht in seinem energetischen Grundzustand. Durch Reaktion des angeregten Sauerstoffatoms bildet sich dann in einem gewissen Teil der Fälle NO :



In der unteren Stratosphäre gibt es fast ausschließlich O_3 und kaum atomaren Sauerstoff, während sich der Anteil atomaren Sauerstoffs an der OX -Familie nach oben erhöht. Dies hat zur Folge, dass sich die Reaktionen in der oberen Stratosphäre von denen in der unteren Stratosphäre etwas unterscheiden. In der oberen Stratosphäre läuft hauptsächlich folgender katalytischer Zyklus ab:



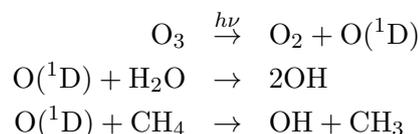
Die Reaktion von NO_2 mit O ist in der unteren Stratosphäre weniger wahrscheinlich. Es findet deshalb hauptsächlich folgender katalytischer Zyklus statt:



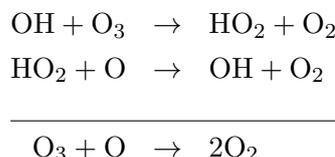
Die Photolyse von NO_3 zu NO und O_2 hat als Konkurrenzreaktion: $\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{O}$.

Neben dem katalytischen Ozonabbau durch Stickoxide gibt es auch einen Ozonabbau durch HO_x . Die wichtigste Quelle von Hydroxylradikalen in der Stratosphäre ist die Reaktion von angeregtem Sauerstoff $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasser oder Methan. Angeregter Sauerstoff kann wie vorher schon erwähnt aus der Photolyse von N_2O erzeugt werden, aber auch durch Photolyse von Ozon. Wasser in der Stratosphäre ist nur zu einem geringen Anteil aus der Troposphäre advehiertes Wasser, sondern entsteht aus der Oxidation von Methan. Wir werden uns später mit der Oxidation von Methan (allerdings in der Troposphäre) beschäftigen.

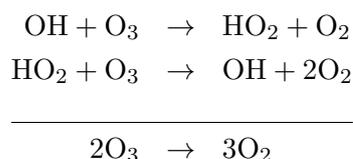
Erzeugung von OH in der Stratosphäre:



Auch in diesem Falle gibt es wieder zwei katalytische Zyklen je nach Verfügbarkeit atomaren Sauerstoffs. Der bevorzugte katalytische Zyklus in der oberen Stratosphäre ist:



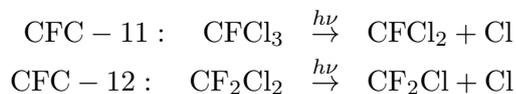
In der unteren Stratosphäre läuft hauptsächlich folgender Zyklus ab:



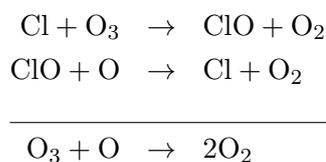
Katalytische Zyklen des Ozonabbaus mit Halogenverbindungen

Katalytischer Ozonabbau mit Halogenatomen als Katalysator sind in der Stratosphäre sehr wichtig. Bei der Entstehung des Ozonloches spielen katalytische Zyklen mit Halogenatomen sogar die Hauptrolle.

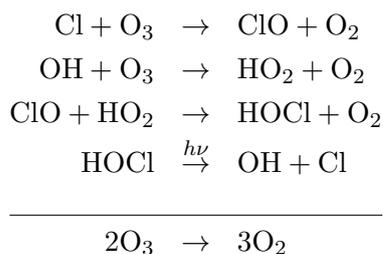
Die Quelle von Halogenatomen in der Stratosphäre sind die langlebigen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe, zu deren Photolyse erst die kurzwellige Strahlung in der Stratosphäre genügend energiereich ist:



Wir unterscheiden wieder zwei katalytische Zyklen je nach O-Verfügbarkeit. Katalytischer Zyklus in der oberen Stratosphäre:

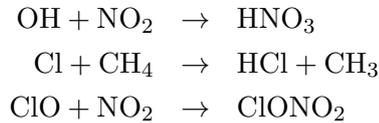


Katalytischer Zyklus für die untere Stratosphäre:



Zusammenfassend stellen wir fest, dass die Spezies NO/NO₂(NO₃), OH/HO₂ bzw. Cl/ClO/(HOCl) zu katalytischem Ozonabbau in der Stratosphäre führen.

Der Ozonabbau wird gebremst durch Abbruchreaktionen der katalytischen Zyklen, wobei sich sogenannte Reservoirspezies bilden, die zu einem späteren Zeitpunkt wieder in katalytisch aktive Spezies zurückverwandelt werden können:



Die Rückgewinnung der katalytisch aktiven Spezies NO, Cl, OH durch Photolyse ist langsam.

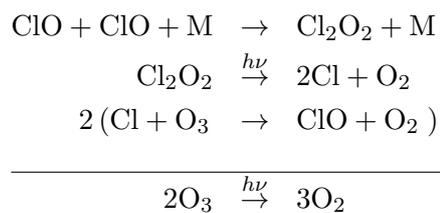
3.5 Ozonloch

Jedes Jahr im September bis in den Oktober hinein ist seit Ende der 1970er Jahre ein besonders starker Rückgang der Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre über der Antarktis zu verzeichnen. Dieser Rückgang kann z.B. durch Messungen der Ozonsäule \bar{N}_{O_3} beobachtet werden. Die ersten derartigen Beobachtungen wurden von der Bodenstation in Halley Bay in der Antarktis gemacht (siehe z.B. J.C. Farman et al., Nature 315, 207–210 (1985)). Die gemessenen niedrigen Ozonsäulenwerte wurden jedoch scheinbar von Satellitenmessungen nicht bestätigt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die niedrigen Werte in den Satellitenmessungen automatisch als „Fehler“ aussortiert worden waren und in Wirklichkeit auch in den Satellitenmessungen des total ozone mapping spectrometer (TOMS) auf dem Satelliten Nimbus 7 beobachtet wurden.

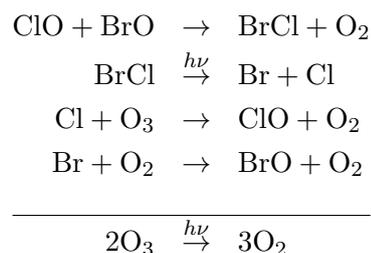
Man entdeckte, dass \bar{N}_{O_3} im Oktober in großen Gebieten der Antarktis auf etwa 100 DU sinkt (normal wären 300 DU). Die Molarität von Ozon c_{O_3} ist dabei hauptsächlich in einer Höhe von 12 bis 24 km reduziert.

Es stellte sich heraus, dass dieser starke Ozonrückgang durch eine besonders hohe Verfügbarkeit von Halogenatomen verursacht wird.

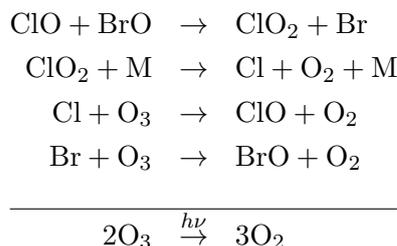
Insbesondere die folgenden drei katalytischen Zyklen tragen zum starken Ozonabbau bei:



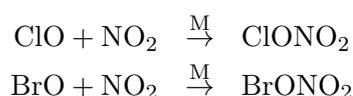
Ähnlich ist folgender Zyklus mit Br-Spezies:



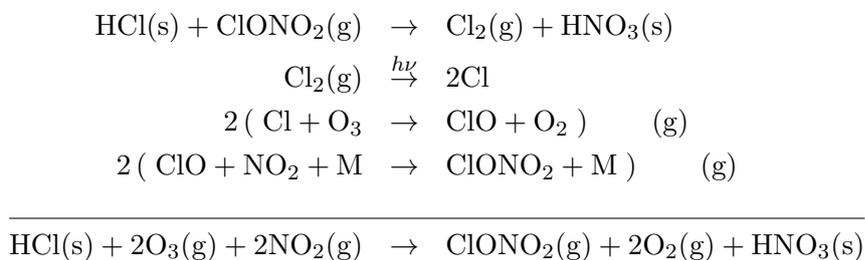
bzw. in etwas abgewandelter Form:



Unter normalen Bedingungen im arktischen Sommer brechen diese Reaktionen schnell wieder ab durch:



Unter folgenden Bedingungen geschieht der Abbruch aber relativ selten. Erreichen die Temperaturen Werte von 180 bis 190 K, so können sich polare Stratosphärenwolken bilden. Bei diesen niedrigen Temperaturen friert das wenige Wasser in der Stratosphäre selbst bei den dort herrschenden niedrigen Drücken. Es entsteht eine Mischung aus Wassereis und Salpetersäuretrihydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. An den Eispartikeln der polaren Stratosphärenwolken kondensierte Salzsäure kann unter Lichteinfluss zu katalytisch aktiven Spezies umgewandelt werden. Mit (s) deuten wir Spezies an, die an Eiskristalle kondensiert sind, Spezies in der Gasphase sind mit (g) gekennzeichnet:



Durch das Absinken der polaren Stratosphärenwolken wird kontinuierlich Salpetersäure aus der Stratosphäre entfernt. Nitrat oder Salpetersäure wird aber auch kaum nachgeliefert, da im Oktober der Polarwirbel noch sehr stark ist und eine Blockadesituation herbeiführt, in der kaum Luft von außen nachgeführt wird. Der polare Winter endet allerdings im September. Das Licht, das dann zur Verfügung steht, kann deshalb die Photolysereaktionen in Gang setzen. Die Nettoozonzerstörung hört auf, sobald der Polarwirbel zusammenbricht, Stickoxide von außen nachgeliefert werden und die Stratosphärenwolken bei steigender Temperatur sublimieren und Stickoxide damit nicht mehr entfernt werden.

Wir fassen die Bedingungen zur Entstehung des Ozonloches zusammen:

- Tiefe Stratosphärentemperaturen bedingen die Bildung von polaren Stratosphärenwolken
- Polarwirbel führt zu einer dynamischen Blockadesituation und verhindert Luftaustausch bzw. den Nachschub von Stickoxiden aus niedrigeren Breiten.
- Das Ende der Polarnacht treibt die Reaktionen durch die dadurch möglichen Photolysen an.

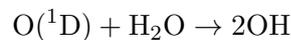
3.6 Ozon in der Troposphäre

In der Troposphäre spielt die Chemie der Luftverschmutzung eine große Rolle. Vor allem im Sommer kommt es zu oft sehr hohen Ozonkonzentrationen, die gesundheitliche Schäden hervorrufen können aber auch zu niedrigeren Erträgen in der Landwirtschaft führen. Hohe Stickoxidkonzentrationen spielen bei der Entstehung der hohen Ozonkonzentrationen eine zentrale Rolle, ziehen aber auch einen hohen Nitrateintrag in Ökosysteme durch Nassdeposition von HNO_3 nach sich. Dies kann zu Veränderungen dieser Ökosysteme durch Eutrophierung führen.

In der Troposphäre ist Ozon entweder aus der Stratosphäre advehiert oder entsteht durch chemische Reaktionen in der Troposphäre. Dabei wird sowohl die Entstehung als auch der Abbau von Ozon durch NO/NO_2 katalysiert:



Die Quelle der dazu nötigen Stickstoffoxide NO/NO_2 ist in der Troposphäre die direkte Emission von NO/NO_2 . Die Photolyse von NO_2 setzt bei Wellenlängen $\lambda < 424 \text{ nm}$ ein. Im stationären Zustande entsteht nach dem Zyklus (3.26–3.28) ein Ozonvolumenmischungsverhältnis $x_{\text{O}_3} > 0$. Die Einstellzeit des stationären Zustandes beträgt Minuten bis eine halbe Stunde. Allerdings können dadurch die in manchen Gegenden vorkommenden Ozonvolumenmischungsverhältnisse von $x_{\text{O}_3} > 60 - 100 \text{ ppb}$ nicht erklärt werden. Beim Abbau (der Oxidation) von CO und organischen Verbindungen entsteht allerdings auch Ozon. Wir werden uns im Folgenden auf die Oxidation von CO und CH_4 beschränken. Neben Photolysereaktionen spielt die Oxidation durch das OH -Radikal in der Troposphäre eine sehr wichtige Rolle. Ähnlich wie in der Stratosphäre entsteht OH durch die Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasser:



In der Troposphäre ist H_2O in großen Mengen vorhanden, die Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit Methan spielt hier keine Rolle. Die Quelle von $\text{O}(^1\text{D})$ in der Troposphäre ist die Photolyse von Ozon bei Wellenlängen $\lambda < 315 \text{ nm}$ bei der in gewisser Ausbeute $\text{O}(^1\text{D})$ entsteht. Das OH -Radikal ist wesentlich reaktiver als Ozon. Die Oxidation von CO zu CO_2 und die damit verbundene Ozonbildung erfolgen nach folgendem Reaktionsschema:



Die Oxidation von CO in Anwesenheit von NO_x erzeugt O_3 . Es findet also eine NO_x -katalysierte Ozonbildung statt. Zur kinetischen Beschreibung des Systems (3.29–3.33) fasst man normalerweise die ersten beiden Reaktionen in eine Reaktion mit einer speziellen druckabhängigen Reaktionskonstanten zusammen. Der Katalysator NO_x kann auch hier durch Abbruchreaktionen zerstört werden:



Die dabei entstehenden polaren, wasserlöslichen Spezies HNO_3 und H_2O_2 werden leicht aus der Atmosphäre mit Niederschlägen ausgewaschen.

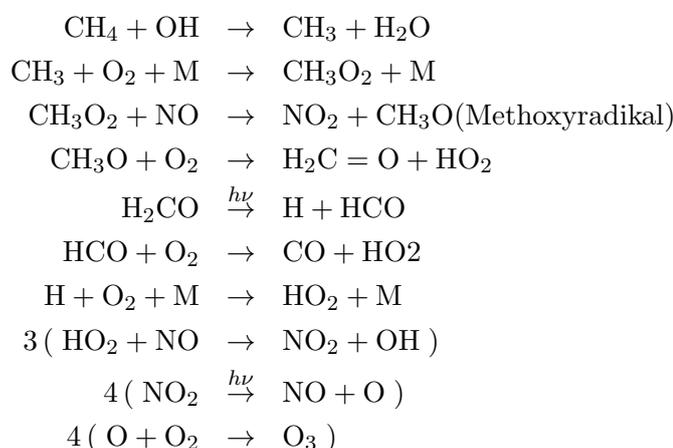
Definition 22 *Ozonbildungseffektivität (OBE) von NO_x* : Die Ozonbildungseffektivität von NO_x ist die Anzahl gebildeter Mole O_3 pro Mol eingesetztem NO_x , das schließlich durch die Abbruchreaktion



als Katalysator zerstört wird, wobei $c_{\text{OH}} > 0$ vorausgesetzt ist.

Betrachtet man nur die Reaktionen im Reaktionsschema (3.29–3.33), dann ist die OBE unendlich hoch, da keine den Katalysator zerstörenden Reaktionen vorkommen. Dieser Fall tritt in der Natur jedoch nie ein. Vielmehr wird bei hoher NO -Konzentration die Abbruchreaktion (3.35) mit einer gewissen Häufigkeit vorkommen, da es relativ viel NO_2 gibt und OH durch eine Folgereaktion nach Photolyse von Ozon entsteht. Falls die NO_x -Konzentration relativ niedrig ist, wird die Abbruchreaktion (3.36) eher als Abbruchreaktion (3.35) eintreten. Für eine bestimmte vorgegebene Produktionsrate von OH gibt es eine bestimmte NO -Konzentration, bei der die Produktionsrate von O_3 am höchsten wird. Allgemein kann man sagen, dass bei den Bedingungen auf der Erdoberfläche die OBE bei etwa 6–8 für $x_{\text{NO}_x} \approx 0 - 100$ ppt liegt. Für $x_{\text{NO}_x} > 100$ ppt ist die OBE niedriger.

Wir wollen uns zum Schluss mit den Reaktionen beschäftigen, die bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden zur Ozonproduktion führen. Im Allgemeinen kommt es zu einer großen Vielzahl von Reaktionen, die alle gewisse gemeinsame Merkmale aufweisen: Moleküle, die selbst keine Radikale sind, sind nicht besonders reaktiv und werden von reaktionsfreudigeren Spezies angegriffen. Dabei kommt in der Atmosphäre hauptsächlich OH in Betracht. Im Schema der CO -Oxidation wird CO beispielsweise von OH angegriffen. Aus dieser Reaktion wird ein weiteres Radikal, nämlich das Wasserstoffatom freigesetzt. Eine andere Möglichkeit, reaktivere Spezies aus Molekülen zu gewinnen, die keine Radikale sind, wäre eine Photolysereaktion. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Chloratomen aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen oder die photolytische Spaltung von Formaldehyd, wie sie beim Methanabbau vorkommt. Die meisten durch diese Reaktionen gebildeten Radikale reagieren sofort mit dem überall vorhandenen Sauerstoff und bilden so Peroxide. Das Wasserstoffatom verbindet sich z.B. mit einem Sauerstoffmolekül sehr leicht zum Hydroperoxidradikal HO_2 . Die Peroxide wiederum sind am eigentlichen Ozonbildungsprozess beteiligt, denn sie oxidieren NO zunächst zu NO_2 , welches durch Photolyse ein Sauerstoffatom freisetzt, das wiederum mit O_2 zu Ozon reagiert. Wenn wir jetzt das komplizierte Schema der Methanoxidation zum CO mit der höchst möglichen Anzahl gebildeter Ozonmoleküle betrachten, wollen wir diese allgemeinen Reaktionstendenzen im Gedächtnis haben:



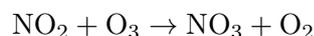


Wir fassen zusammen: Methan ist kein Radikal und nicht besonders reaktiv, Photolyse fände nur bei sehr kurzen Wellenlängen statt. Es wird also hauptsächlich von der sehr reaktiven Radikalspezies OH angegriffen. Da OH so effektiv fast alle Spurenstoffe in einem initialen Reaktionsschritt angreift, sagt man auch oft, dass es das Waschmittel der Atmosphäre darstellt. Es kommt zu einer Abstraktion eines Wasserstoffatoms, so dass das sehr reaktive CH_3 -Radikal übrigbleibt. Dieses ist so reaktiv, dass es quasi instantan mit einem anderen verfügbaren Molekül reagiert. Weitere Spurenstoffe, mit denen es sicher reagieren könnte, sind aber relativ selten, so dass es praktisch sofort zur Reaktion mit dem überall in großen Mengen verfügbaren Sauerstoff unter Bildung eines Peroxids kommt. In unserem Falle wird Methylperoxid gebildet. Das Methylperoxid wiederum oxidiert gemäß unseren oben formulierten Erwartungen NO zu NO_2 und hinterlässt dabei ein Methoxyradikal. Dieses ist ebenfalls sehr reaktiv und reagiert wiederum mit Sauerstoff. Auch in diesem Schritt wird neben Formaldehyd ein Peroxid gebildet, nämlich HO_2 . Im Gegensatz zur Reaktion des Methylradikals mit Sauerstoff, das eine reine Additionsreaktion von Sauerstoff an das Methylradikal war, zerfällt nach einer Addition von O_2 an das Methoxyradikal dieses relativ große Molekül in zwei Teile. Das entstandene Hydroperoxidradikal HO_2 kann ebenfalls NO zu NO_2 oxidieren und somit zur Ozonbildung beitragen. Formaldehyd selbst ist wieder kein Radikal und ein relativ stabiles Molekül. Es wird hauptsächlich durch Photolyse oder durch Reaktion mit OH zerstört. Die Reaktion mit OH führt jedoch zu einer insgesamt geringeren Ozonausbeute und wurde deshalb hier zugunsten der Photolyse nicht weiter betrachtet. Bei der Photolyse entstehen zwei Radikale, nämlich das Wasserstoffatom und das HCO-Radikal. Beide bilden (wie zu erwarten) durch Reaktion mit Sauerstoff Peroxide (nämlich HO_2), wobei Kohlenmonoxid als stabiles Molekül hervorgeht. Dieses wird nach anfänglicher Reaktion mit OH weiter oxidiert, wie wir bereits wissen. Die letzten drei Gleichungen geben nur die Bildung von Ozon durch Reaktion des Hydroperoxidradikals mit NO, anschließender Photolyse des gebildeten NO_2 und die Reaktion der daraus gewonnenen Sauerstoffmoleküle mit Sauerstoff zu Ozon an.

Beim oxidativen Abbau aller höheren Kohlenwasserstoffe wie Alkane, Isoprene, Terpene oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe setzt sich das Muster „Photolyse oder Angriff durch OH \rightarrow Radikalbildung \rightarrow Reaktion mit Sauerstoff gibt Peroxide \rightarrow Peroxide bilden mit NO_x Ozon“ fort. Dabei können die Reaktionsabfolgen sehr kompliziert werden und verschiedene alternative Reaktionswege auftreten. Eine kinetische Diskussion dieser Vorgänge sprengte den Rahmen dieser kurzen Einführung und muss leider unterbleiben.

Zum Schluss wollen wir noch kurz diskutieren, wie Stickoxide wieder aus der Atmosphäre entfernt werden und welche Reservoirspezies es für Stickoxide gibt.

Nachts unterbleibt die Photolyse von NO_2 , stattdessen kann NO_2 mit Ozon reagieren und das Radikal Stickstofftrioxid NO_3 bilden:



Bei Belichtung zerfällt NO_3 wieder sehr schnell in NO bzw. NO_2 , nachts jedoch kann das Nitratradikal mit einem weiteren Molekül NO_2 reagieren und Distickstoffpentoxid bilden:

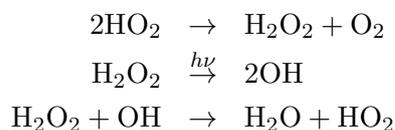


Bei dieser Reaktion vereinigen sich zwei Moleküle zu einem einzigen. Dabei muss die überschüssige Energie wieder an ein Stoßmolekül abgegeben werden, sonst zerfiere N_2O_5 sofort wieder in die Ausgangsmoleküle. Es ist thermolabil und kann auch durch Stöße mit einem Molekül M wieder zerfallen, was durch die mögliche Rückreaktion in Gleichung (3.37) angedeutet ist. Für die Reaktionen (3.37) stellt sich schnell ein stationärer Zustand ein, so daß immer eine gewisse Menge N_2O_5 vorhanden ist. Distickstoffpentoxid wird leicht zu Salpetersäure gemäß



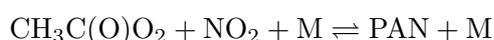
hydrolysiert und wegen der hohen Wasserlöslichkeit von HNO_3 sehr leicht aus der Atmosphäre ausgewaschen.

Wichtige Reservoirspezies für die HO_x -Familie ist das Wasserstoffperoxid:



OH kann also bei Belichtung aus H_2O_2 nachgebildet werden, ohne dass zuerst der angeregte Sauerstoff $\text{O}(^1\text{D})$ vorhanden sein müsste.

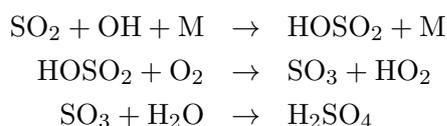
NO_x kann in Peroxyacetylnitrat gespeichert werden durch



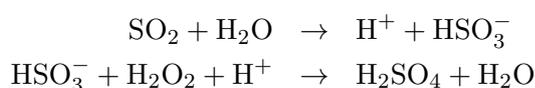
Wie schon beim Distickstoffpentoxid findet auch bei PAN eine thermische Zersetzung statt, die durch den Doppelpfeil in obiger Gleichung angedeutet ist.

3.7 Sulfatbildung in der Troposphäre

Sulfataerosole gehören zu den wichtigen Aerosolen, die auf anthropogene und vulkanische SO_2 -Quellen zurückzuführen sind. Weitere Quelle von SO_2 ist die biologische Aktivität in den Ozeanen, die zunächst DMS und OCS in die Atmosphäre emittieren. Die Sulfataerosole vulkanischen Ursprungs werden hauptsächlich in der Stratosphäre gebildet, da große Vulkaneruptionen das SO_2 -Gas direkt in die Stratosphäre emittieren. Besonders in der Stratosphäre haben Sulfataerosole eine abkühlende Wirkung auf das Klima durch die direkte Abschirmung der Sonnenstrahlung. In den letzten Jahren wird deshalb als mögliche Reaktion auf die Erderwärmung eine künstliche Injektion von SO_2 in die Stratosphäre diskutiert, welche eine genau dosierte Abkühlung der Erde zur Folge haben soll. Solche bisher nur in Gedankenexperimenten existierenden Maßnahmen der künstlichen Klimaregulierung werden als „geo-engineering“ bezeichnet. In der Troposphäre gibt es zwei Wege der Oxidation von SO_2 zu Sulfat. In der Gasphase spielt sich folgender Mechanismus nach Stockwell und Calvert (1983) ab:



Es gibt aber auch einen Mechanismus in wässriger Phase, der in Wolkentröpfchen oder Regentropfen, aber auch auf Aerosolteilchen mit hohem Wassergehalt ablaufen kann. Dabei wird Schwefeldioxid zunächst in Wasser gelöst, wo es in einem ersten Schritt mit Wasser reagiert. Die Oxidation von SO_2 mit Schwefel der Oxidationsstufe +IV zu Schwefelsäure mit einer Oxidationsstufe +VI an Schwefel geschieht dann durch die Reaktion mit gelöstem Wasserstoffperoxid:

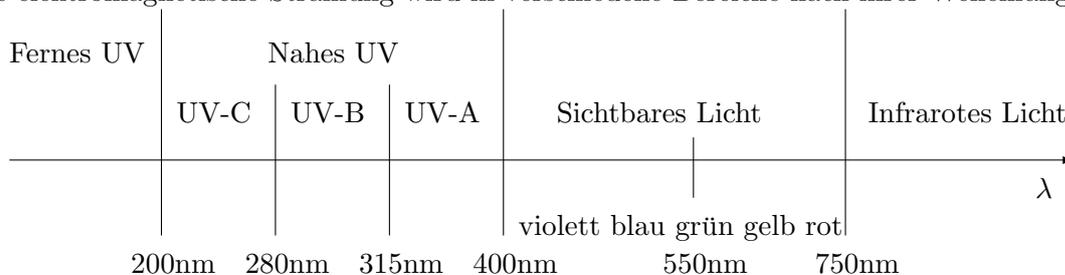


Kapitel 4

Wechselwirkung der Materie mit elektromagnetischer Strahlung

4.1 Wiederholung: Spektren

Die elektromagnetische Strahlung wird in verschiedene Bereiche nach ihrer Wellenlänge eingeteilt :



Licht ist „gequantelt“, d.h. die Energie des Lichtes kann nur in bestimmten kleinsten Einheiten vorkommen, die nicht mehr geteilt werden können. Die Träger dieser kleinsten Energieeinheiten heißen Photonen. Die Energie eines Photons kann aus der Kenntnis der Wellenlänge λ des Lichtes berechnet werden:

Regel 9 (Photon) Die Energie E eines Photons (im Vakuum) von Licht der Wellenlänge λ ist

$$E = h \frac{c}{\lambda}, \quad \text{mit} \quad (4.1)$$

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js (Plancksches Wirkungsquantum), $c = 2,998 \times 10^8$ m/s (Vakuumlichtgeschwindigkeit).

Im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums wird statt der Wellenlänge oft die sogenannte Wellenzahl angegeben:

Definition 23 (Wellenzahl) Sei λ die Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung, dann ist

$$\bar{\lambda} = 1/\lambda \quad (4.2)$$

die Wellenzahl. Sie wird meist in 1/Zentimeter angegeben.

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| λ/nm | 800 | 1000 | 2000 | 5000 | 10000 | 20000 | 50000 |
| $\bar{\lambda}/\text{cm}^{-1}$ | 12500 | 10000 | 5000 | 2000 | 1000 | 500 | 200 |

Das Sonnenspektrum entspricht dem Spektrum der Strahlung eines schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 5777 K.

4.2 Energieniveaux in Atomen und Molekülen

4.2.1 Atome

Wir betrachten einen Atomrumpf, der dadurch entstanden ist, dass ein Elektron aus einem Atom herausgelöst und auf „unendliche“ Entfernung gebracht wurde. Wir stellen uns dieses Elektron als sehr weit vom Atomrumpf entfernt vor. Dieser Zustand hat nach Definition Energie 0. Der Atomrumpf trägt eine positive Elementarladung, das Elektron trägt eine negative Elementarladung. Nähern wir das Elektron dem Atomrumpf, so wird Energie frei durch die Coulombanziehung. Dies geschieht zunächst (fast) kontinuierlich. Ist das Elektron dem Atomrumpf dann sehr nahe und wird das Elektron dann Teil der Elektronenhülle, so bemerkt man, dass die Energie nur in diskreten Mengen frei wird. Außerdem gibt es eine minimale Energie, ab der es nicht mehr möglich ist, dem System noch mehr Energie zu entnehmen. Man kann also sagen, dass sich das System nur in bestimmten Energiezuständen befinden kann, und dass es eine Grundzustandsenergie gibt, nämlich den Zustand minimaler Energie. Zu allen Energiezuständen gehören genau bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons, welche die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Elektrons an einem bestimmten Ort in der Nähe des Atomkerns beschreiben. Dies ist eine grobe Vereinfachung der quantenmechanischen Gesetze, welche den Bewegungen der Elektronen um den Atomkern zu Grunde liegen. Die Elektronen beeinflussen sich natürlich auch gegenseitig, was die Anzahl möglicher Energiezustände weiter erhöht. Wenn man ein Spektrum misst, detektiert man die Energiedifferenz zwischen Energiezuständen, falls Übergänge zwischen diesen mit Absorption oder Emission von Strahlung verbunden sind. Dabei ist zu beachten, dass ein Atom nicht von jedem beliebigen Energieniveau in ein anderes durch Aufnahme oder Abgabe der Energie in Form von Licht übergehen kann. In der Tat sind manche dieser Energieübergänge verboten. Eine schematische Darstellung der elektronischen Energieniveaux eines Atoms ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

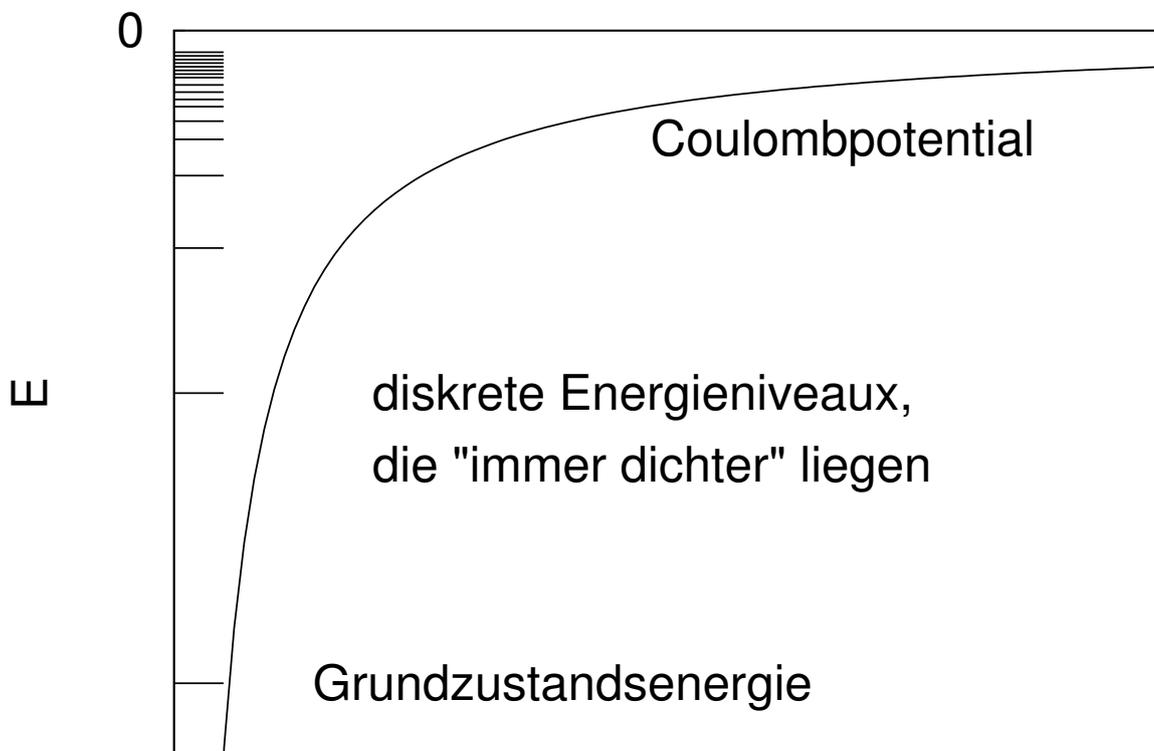


Abbildung 4.1: Elektronische Energieniveaux in einem Coulombpotential eines Atomkerns.

Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaux nahe der Grundzustandsenergie entspricht der Energie eines Photons von UV oder sichtbarem Licht.

4.2.2 Moleküle

Die Energiezustände von Molekülen sind nicht nur durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in der Nähe der Atomkerne, welche das Molekülgerüst bilden, sondern auch durch andere Parameter bestimmt.

- **Rotationsenergie:** Bei der Rotation eines Moleküls um eine Achse wird kinetische Energie in der Rotationsbewegung gespeichert ähnlich der Translationsenergie. Bei Molekülen kann man feststellen, dass auch die Rotationsenergie nur um diskrete Mengen geändert werden kann. Das bedeutet, dass bezüglich eines Energienullpunktes bei fehlender Rotation, die im Molekül gespeicherte Rotationsenergie in nur ganz genau definierten Mengen („gequantelt“) vorkommt. Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass der energetische Abstand zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaux mit dem Zähindex der Energieniveaux linear ansteigt. Bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten werden die Abstände überproportional größer, da das Molekül durch die Fliehkräfte gedehnt wird und damit ein höheres Trägheitsmoment durch die größeren Abstände der Molekülteile von der Drehachse bekommt („Dehnungskorrektur“). Schematisch kann man die Energieniveaux wie in Abbildung 4.2 darstellen:

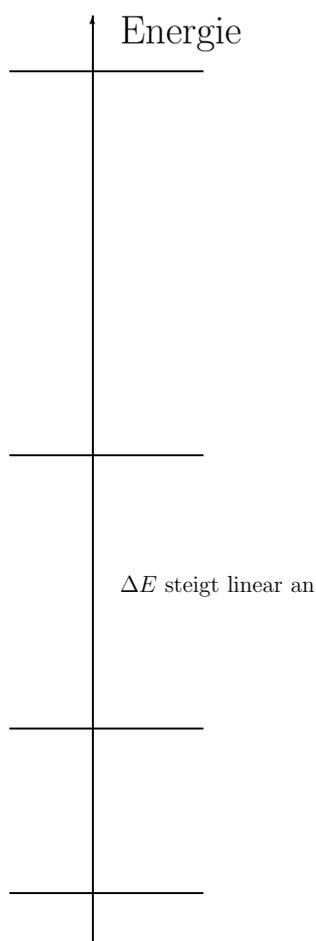
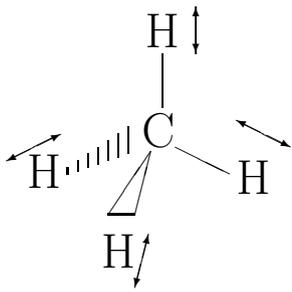
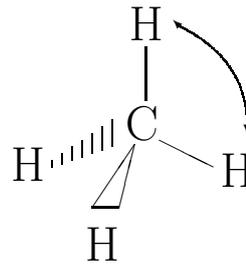


Abbildung 4.2: Energieniveaux einer Schwingung.

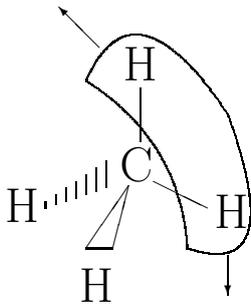
- **Schwingungsenergie:** Atome oder ganze Molekülteile eines Molekülgerüsts können gegeneinander schwingen. Als Beispiel seien hier die wichtigsten Schwingungsarten eines Methanmoleküls



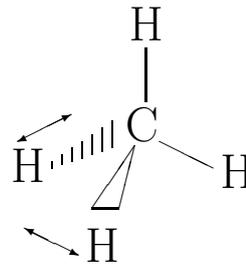
Atmungsschwingung (1)



Biegeschwingung (2)



wagging (3)



rocking (4)

Abbildung 4.3: Verschiedene Schwingungstypen für Methan.

vorgestellt (siehe Abbildung 4.3).

Das Methanmolekül CH_4 ist geometrisch so aufgebaut, dass sich das Kohlenstoffatom im Zentrum eines Tetraeders, die vier Wasserstoffatome an den Ecken eines Tetraeders befinden. Werden gleichmäßig alle Abstände C–H gedehnt und verkürzt spricht man von einer Atmungsschwingung (1). Verändert sich der Winkel H–C–H von sich in einer Ebene befindlichen H,C,H-Atomen, so spricht man von einer Biegeschwingung (2). Schwingt eine ganze H–C–H Gruppe bei festem Winkel am Kohlenstoffatom hin und her, ohne dabei die H–C–H Ebene zu verlassen, so spricht man von „wagging“ (3). Dreht sich die H–C–H Gruppe bei festem Winkel am Kohlenstoffatom aus der Ebene heraus, die durch die zweite H–C–H Gruppe definiert wird, so spricht man von „rocking“ (4). Für alle diese „Basisschwingungen“ (es gibt noch weitere hier nicht vorgestellte) gilt wieder, dass die Schwingungsenergie nur ganz bestimmte Werte annehmen kann. In einem konkreten Falle sind alle diese Schwingungsarten überlagert, das heißt, sie finden alle gleichzeitig statt. Sie können sich die Schwingungen auch verdeutlichen, indem Sie sich Ihren Körperrumpf als Kohlenstoffatom vorstellen und Hände bzw. Füße die Wasserstoffatome darstellen lassen. Wenn Sie jetzt die Schwingungsbewegungen vollführen, werden Sie verstehen, warum

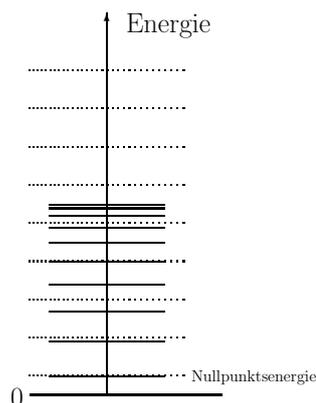


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Schwingungsenergieniveaux einer Molekülschwingung.

die Basisschwingungen die entsprechenden Namen tragen. Das Besondere bei der Anordnung der Schwingungsenergieniveaux ist, dass es kein Energieniveau gibt, das einem schwingungslosen Molekül entspräche. Die Moleküle vollführen also immer Schwingungen. Man sagt auch, dass die Schwingungsgrundzustandsenergie ungleich null ist. Die Abstände der Schwingungsenergieniveaux werden immer kleiner je mehr Schwingungsenergie in einem Molekül schon gespeichert ist. Die Schwingungsenergieniveaux für einen Schwingungstyp sind schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Schwingungsenergieniveaux entsprechen meist der Energie infraroter Strahlung.

- **Elektronen–Schwingungs–Rotations–Zustände.** Jedes Molekül befindet sich in einem Zustand, der durch einen bestimmten elektronischen, Schwingungs– und Rotationsenergiezustand gekennzeichnet ist. Anders ausgedrückt heißt das, dass der Energiezustand eines Moleküls nur durch die gleichzeitige Beschreibung seines elektronischen und Schwingungs– und Rotationsenergiezustandes möglich ist. Dabei kommt es aber auch durch gegenseitige Beeinflussung dieser Zustände zu Kopplungsphänomenen, so dass die Beschreibung der Energieniveaux der Moleküle im allgemeinen schwierig ist. Entsprechend komplex sind deren Spektren, also die Gesamtheit aller physikalisch möglichen Übergänge von einem Energiezustand in einen anderen durch Aufnahme oder Abgabe von Photonen (elektromagnetischer Energie). In Abbildung 4.5 werden molekulare Energieniveaux schematisch dargestellt.

4.3 Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, können Moleküle von einem Energiezustand in einen anderen übergehen, indem sie ein Photon (in Ausnahmefällen auch zwei gleichzeitig) aufnehmen oder abgeben, das Träger genau der Energie zwischen den beiden Energieniveaux ist. Dabei finden aber nicht Übergänge zwischen beliebigen Energieniveaux statt, sondern nur nach einer Vielzahl von Auswahlregeln erlaubte Übergänge. Die genaue quantenmechanische Erklärung dieser Vorgänge ist schwierig, uns reicht aber eine vereinfachte, der klassischen Physik entsprechende Betrachtung.

Regel 10 (Rotationsspektren) *Übergänge zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaux können nur in Molekülen mit permanentem Dipolmoment von elektromagnetischer Strahlung angeregt werden.*

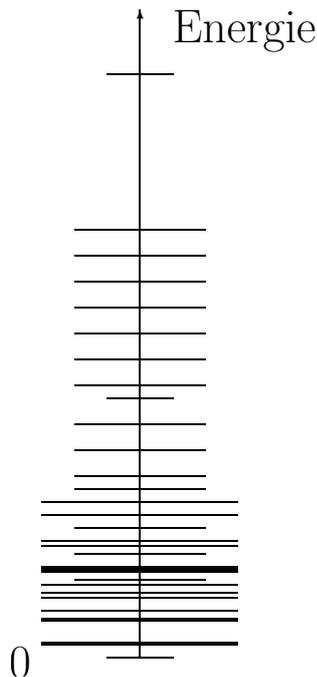


Abbildung 4.5: Molekulare Energieniveaux.

Man sagt auch, dass Rotationen nur in Molekülen mit permanentem Dipolmoment angeregt werden können. In grober Vereinfachung können wir uns den Vorgang so vorstellen, dass eine elektromagnetische Welle einen mit seinem Schwerpunkt an einem bestimmten Orte fixierten Dipol in Rotation versetzt. Wir fixieren ein Koordinatensystem im Schwerpunkte des Moleküls und nehmen an, dass das Dipolmoment des Moleküls zu einem Zeitpunkte t_1 in z -Richtung zeigt. Ein elektromagnetisches Wechselfeld, das mit einem Photon assoziiert ist, schwinde in x -Richtung. Der elektrische Feldvektor habe sein Maximum erreicht und zeige in negative x -Richtung (Zeitpunkt t_0 in Abbildung 4.6). In diesem Falle übt das elektrische Feld ein Drehmoment auf den Dipol aus, das den Dipol parallel zum elektrischen Felde auszurichten trachtet. Der Dipol rotiert also auf die negative x -Achse zu, während das elektrische Feld an Stärke in negativer x -Richtung verliert und sich in positiver x -Richtung auszurichten beginnt (Zeitpunkt t_1 in Abbildung 4.6). Ist die Frequenz des elektrischen Feldes so getaktet, dass der Dipol durch den erhaltenen Drehimpuls über eine Stellung parallel zur x -Achse hinaus-schwingt, bevor sich das elektrische Feld schon wieder umkehrt, zieht das elektrische Feld den Dipol sozusagen mit.

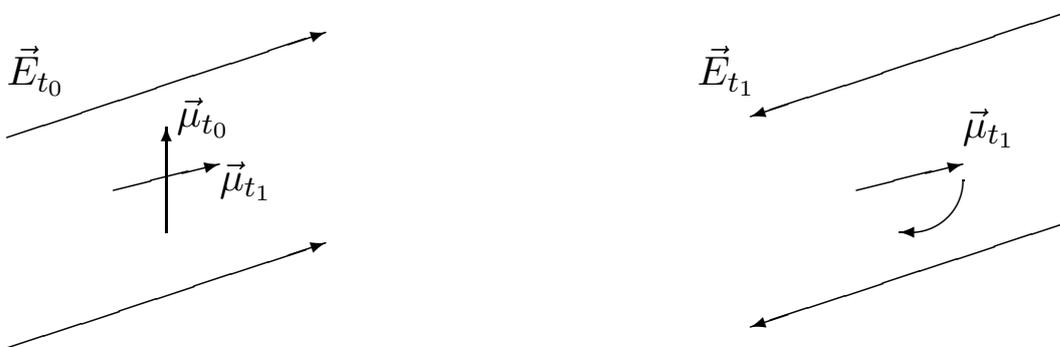


Abbildung 4.6: Wechselwirkung eines Dipols mit elektromagnetischer Strahlung.

Dabei wird dem elektromagnetischen Wechselfeld Energie entzogen und auf den Dipol in Form von Rotationsenergie übertragen.

Hätte das Molekül kein Dipolmoment, so könnte das elektromagnetische Wechselfeld auch kein Drehmoment auf das Molekül ausüben. Dies erklärt Regel 10. Da die Energiendifferenzen zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaux dem infraroten Spektrum entsprechen, sagt man auch, dass Moleküle mit permanentem Dipolmoment infrarotaktiv seien.

Regel 11 (Schwingungsspektren) *Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsenergieniveaux können nur in Molekülen angeregt werden, deren Betrag des Dipolmomentes von der Auslenkung der Molekülgruppen bei der entsprechenden Schwingung abhängt.*

Bemerkung: Das Dipolmoment kann für bestimmte Auslenkungen durchaus verschwinden, darf dies aber nicht für alle Auslenkungen, die bei der Schwingung auftreten.

Man könnte auch kurz sagen, dass durch elektromagnetische Strahlung angeregte Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaux nur bei (dem Betrage nach) auslenkungsabhängigem Dipolmoment der Moleküle stattfinden.

Ähnlich wie im Falle der Anregung von Rotationsspektren durch elektromagnetische Strahlung wollen wir uns mit Hilfe der klassischen Physik verdeutlichen, wie diese Anregung prinzipiell von statten geht (siehe Abbildung 4.7).

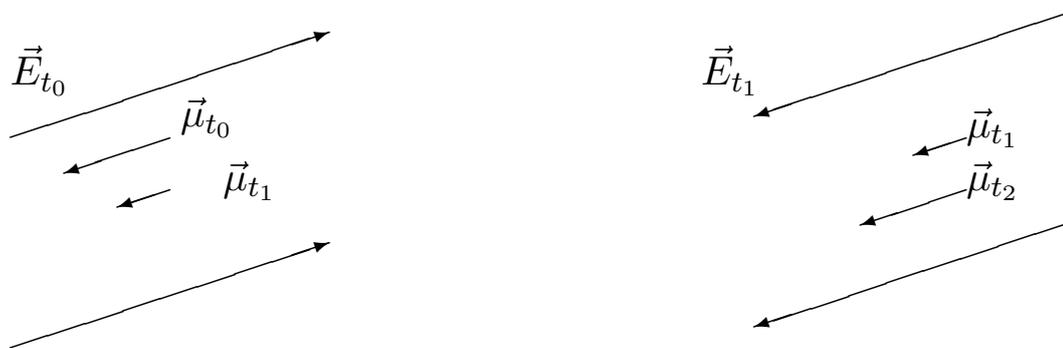


Abbildung 4.7: Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung.

Wir denken uns ein Molekül das im Ursprung eines Koordinatensystems fixiert ist. Das Dipolmoment soll in positive x -Richtung zeigen. Wichtig ist jetzt, dass eine Auslenkung von Molekülgruppen das Dipolmoment verändert oder auch umgekehrt eine betragsmäßige Änderung des Dipolmomentes die Auslenkung beeinflusst. Wenn wir jetzt ein in x -Richtung schwingendes elektrisches Feld betrachten, das gerade in negative x -Richtung zeigt (Zeitpunkt t_0 in Abbildung 4.7), sehen wir, dass es energetisch günstiger ist, das Dipolmoment zu verringern. Dies ist möglich, allerdings nur unter veränderter Auslenkung der Molekülgruppen. Schwingt der elektrische Feldvektor jetzt in die andere Richtung (positive x -Achse), so ist ein besonders großes Dipolmoment energetisch günstiger (Zeitpunkt t_2 in Abbildung 4.7). Das Molekül wird mit entsprechenden Auslenkungsveränderungen vom Zustand zur Zeit t_1 ausgehend antworten. Wenn die Veränderung des elektromagnetischen Feldes richtig „getaktet“ ist, kommt es auch hier zu einer Energieübertragung aus dem elektromagnetischen Feld auf das Molekül, das in Schwingung versetzt wird.

Im allgemeinen treten Rotationen und Schwingungen gleichzeitig auf. Auch wenn ein Molekül kein permanentes Dipolmoment besitzt, können in seltenen Fällen Rotationen durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden, da das Molekül wenigstens kurzzeitig ein Dipolmoment aufweist. Durch diese Vielzahl verschiedener Energieübergänge, die durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden können, sieht man bei der Aufzeichnung derselben als Spektrum nicht einzelne Linien sondern sogenannte Banden.

Bei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment geschieht die Anregung von Rotationen (die Umwandlung von Energie in Rotationsenergie) aber eher durch Konversionsprozesse von z.B. Schwingungsenergie in Rotationsenergie oder durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen.

Regel 12 (Elektronenspektren) *Komplizierte Auswahlregeln. Die aufgenommene Energie kann so hoch sein, dass das Molekül zerfällt.*

Regel 13 (Photolyse) *Bewirkt die Aufnahme eines Photons den Zerfall eines Moleküls, so spricht man von Photolyse.¹*

4.4 Bemerkungen zum Treibhauseffekt

Am meisten Energie wird im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums zur Erde transportiert. Auf der Erdoberfläche wird ein Teil des Lichtes absorbiert und als Wärmestrahlung (elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich) wieder in die Atmosphäre zurückgestrahlt. Diese Infrarotstrahlung kann von Molekülen absorbiert und in Form von Rotations- und Schwingungsenergie als Wärme in der Luft gespeichert werden. Wie wir in den vorangegangenen Abschnitten gesehen haben, sind allerdings nicht alle Moleküle in der Lage, der Infrarotstrahlung Energie zu entziehen und als Rotations- oder Schwingungsenergie zu speichern. Man sagt auch, dass nur infrarotaktive (IR-aktive) Moleküle Infrarotstrahlung absorbieren können. Auf Grundlage der Regeln 10 und 11 können wir folgende Treibhausgasregel formulieren:

Regel 14 (potentielle Treibhausgase) *Treibhausgase sind Moleküle, die Infrarotstrahlung absorbieren können (IR-aktiv) sind. Nach Regel 10 und 11 sind das Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment oder einem Dipolmoment, das von der Auslenkung der Atome (Molekülteile) aus der Gleichgewichtslage abhängt.*

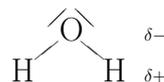
Regel 14 identifiziert zunächst nur Moleküle, die Infrarotstrahlung absorbieren und als Schwingungs- oder Rotationsenergie speichern, bzw. durch Stöße an andere Moleküle weitergeben können, so dass die in der Infrarotstrahlung enthaltene Energie nicht aus der Atmosphäre in das Weltall entweichen kann. Wie effektiv die einzelnen Spezies tatsächlich sind, hängt dann nicht nur von deren Konzentration in der Atmosphäre ab, sondern auch, ob die genauen Frequenzen schon stark von anderen Spezies absorbiert werden. Den höchsten zusätzlichen Treibhauseffekt zeigt also die Erhöhung der Konzentration einer Spezies, die bei einer Wellenlänge Infrarotstrahlung absorbiert, die bisher noch ungehindert in das Weltall entweichen konnte. Zudem hängt die Effizienz indirekt von der Lebensdauer einer Spezies ab: Ist die Lebensdauer einer Spezies nämlich sehr kurz, wird es schwierig, deren Konzentration in großen Bereichen der Atmosphäre wirksam zu erhöhen.

Als Beispiele für Treibhausgase mit permanentem Dipolmoment führen wir H₂O und H₃C-F an.

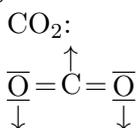
Treibhausgase mit veränderlichem Dipol sind: H₂O, H₃C-F, CH₄, CO₂.

Keine Treibhausgase, weil nicht IR-aktiv, sind: N₂, Ar

Wir begründen die oben gemachten Aussagen mit Hilfe der Valenzstrichformeln und den Elektronegativitäten der Atome im Molekül. Wasser:



Das stark elektronegative Sauerstoffatom im Wassermolekül ist partiell negativ geladen, da es Elektronen anzieht, während die Wasserstoffatome partiell positiv geladen sind. Eine Biegeschwingung erhöht bei kleinem H-O-H Winkel oder erniedrigt bei großem H-O-H Winkel das Dipolmoment gegenüber der Gleichgewichtslage der Atome.



¹ $\phi\omega\varsigma$ =Licht, $\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$ =Auflösung

CO₂ besitzt kein permanentes Dipolmoment, jedoch entsteht ein Dipolmoment, z.B. wenn die Atome durch eine Biegeschwingung aus der linearen Anordnung gebracht werden.

Wir haben im Zuge der Formulierung von Regel 14 schon kurz die unterschiedliche Effektivität von Treibhausgasen angesprochen. Wir ergänzen das Gesagte über die Effektivität durch die Sättigungsregel.

Regel 15 (Sättigung) *Die Zunahme der absorbierten Strahlungsenergie mit Zunahme der Treibhausgaskonzentration c wird umso geringer, je höher c des Treibhausgases bereits ist. Es kommt zur sogenannten Sättigung. Es wird aber nie eine Zunahme von 0 der absorbierten Strahlungsenergie erreicht.*

Der Grund für die Sättigung ist der folgende: Durch Kopplung von Rotation und Schwingung des Moleküls kommt es zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande im Schwingungsspektrum. Werden nämlich durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen Rotationen angeregt, so kommt es durch Fliehkräfte zu einer Dehnung des Moleküls und damit zu anderen Kraftkonstanten in den Bindungen. Dies hat zur Folge, dass sich die Schwingungsenergien leicht verändern. Steht ein großes Ensemble an Molekülen zur Verfügung, so können auch statistisch im Ensemble seltener vertretene Schwingungsenergien angeregt werden und Energie absorbieren. Im Absorptionsspektrum resultiert dies in einer Verbreiterung der Absorptionsbande. Eine Erhöhung der Molekülkonzentration führt also zur Absorption von Schwingungsenergien, die nur statistisch seltener im Ensemble vorkommen bis auch in diesem Frequenzbereich eine vollständige Absorption erreicht ist. Dann gibt es aber immer noch seltenere Absorptionsmöglichkeiten. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 4.8

Die große Klimawirksamkeit der Treibhausgase CH₄ und O₃ z.B. beruht darauf, dass sie im Spektralbereich von $770 \frac{1}{\text{cm}}$ bis $1400 \frac{1}{\text{cm}}$ stark absorbieren, während dort CO₂ keine nennenswerte Absorption zeigt. Die Klimawirksamkeit von CH₄ und O₃ zeigt sich darin, dass der Strahlungsantrieb mit der Konzentration stärker steigt als bei CO₂.

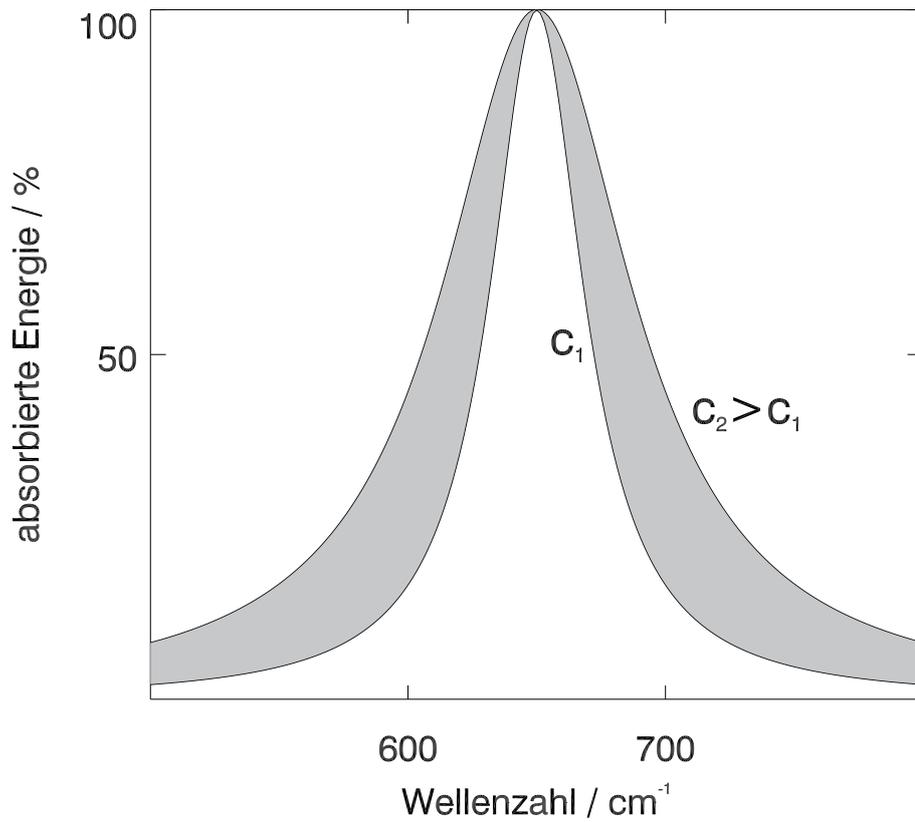


Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum für ein Treibhausgas bei Konzentration c_1 , das schon einen gewissen Grad an Sättigung aufweist und die Absorption bei noch höherer Konzentration $c_2 > c_1$. Die Energie, die der grau getönten Fläche entspricht, wird zusätzlich vom Treibhausgas mit Konzentration c_2 absorbiert.

Kapitel 5

Beobachtungen in der Atmosphäre

Das Wissen über Spurenstoffe in der Atmosphäre und ihre chemischen Reaktionen wäre ohne Bestimmung ihrer Konzentrationen durch entsprechende Analysemethoden undenkbar. Das Ziel der Analysemethoden ist, eine möglichst umfassende Kenntnis der genauen Zusammensetzung der Atmosphäre in Abhängigkeit von Raum und Zeit zu erstellen. Dies ist wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Atmosphäre eine unmögliche Aufgabe. Es fehlen vor allem Messungen über den großen Flächen der Ozeane und Messungen, welche die Konzentrationen der Spurenstoffe mit guter vertikaler Auflösung dokumentieren. Außerdem sind meist nur wenige Spezies vermessen, etwa nur Ozon und CO ohne weitere Ozonvorläufer (CH_4 , höhere Kohlenwasserstoffe, Isopren,...), so dass oft nur ein unvollständiges Bild der raumzeitlichen Struktur der Konzentrationen von Spurenstoffen bleibt.

Im allgemeinen müssen sehr geringe Stoffmengen bestimmter Spezies quantitativ (mengenmäßig) erfasst werden. Es besteht dabei in hohem Maße die Gefahr, nicht die eigentlich zu bestimmende Stoffmenge zu messen sondern Stoffe aus Verunreinigungen (Kontamination). Ebenso kann sich die chemische Zusammensetzung einer Luftprobe zwischen der Probennahme und der eigentlichen quantitativen Stoffbestimmung verändern. Bei der Bewertung der Analyseverfahren müssen diese Fehlerquellen berücksichtigt und gegebenenfalls durch komplizierte Rechenverfahren und Referenzmessungen eliminiert werden.

5.1 Einteilung der Messmethoden nach Beprobung der Atmosphäre

5.1.1 Naherkundung („in situ“)

Bei dieser Beprobungsart wird die Konzentration der Spurenstoffe in der Luft an Ort und Stelle („in situ“) gemessen. Dies geschieht z.B. bei der Bestimmung der Ozonkonzentration in Ozonsonden, bei Flugzeugmessungen oder an Bodenstationen.

Vorteil: Die Kontaminationsgefahr der Luftprobe ist gering, man kann im Dauerbetrieb auch über einen längeren Zeitraum die Konzentrationen messen.

Nachteil: Die geringen Konzentrationen erfordern prinzipiell sehr empfindliche Methoden. Will man eine gute zeitliche Auflösung der Messreihe erhalten, müssen die Methoden auch sehr schnell auf Konzentrationsänderungen reagieren. Die Apparaturen müssen mechanisch robust und gegen Erschütterungen unempfindlich sein, wenn sie auf mobilen Plattformen (Flugzeug, Ozonsonde) betrieben werden.

5.1.2 Probennahme in Behältern

Es wird dabei eine Luftprobe der Atmosphäre entnommen und zu einem späteren Zeitpunkt und an einem anderen Ort analysiert. Bei der Probennahme können bestimmte Luftbestandteile auch

herausgefiltert werden. Folgende Behälter, Materialien und Methoden zur Probennahme werden häufig benutzt:

- Behälter aus besonders poliertem, rostfreiem Stahl sind geeignet für stabile Luftbestandteile wie (Fluor–Chlor–)Kohlenwasserstoffe, aber ungeeignet für reaktivere Spezies wie z.B. Ozon, das sich an der Metallwand zersetzt.
- Glasgefäße oder Teflonbeutel (z.B. für Säuren).
- Absorption auf Trägermaterialien: Säuren haften z.B. auf Nylon.
- Matrixisolation: Sehr reaktive Spezies können isoliert eingefroren werden. Das Hydroperoxidradikal (HO_2) kann beispielsweise in einer Matrix aus CO_2 und H_2O bei 77 K (flüssiger Stickstoff) molekülweise isoliert eingefroren und an weiteren Reaktionen gehindert werden.

Der Vorgang der Probennahme kann auf verschiedene Arten geschehen:

- Bei evakuierten Gefäßen kann man die Luft durch Öffnen eines Hahns einströmen lassen. Es wird im Gefäß dann allerdings nur die Dichte der Außenluft erreicht.
- Die Luft kann durch eine Pumpe in den Behälter gepresst werden. Es besteht die Gefahr der Kontamination der Probe durch die Pumpe.
- Die Luft kann aber auch durch Kühlung des Gefäßes mit flüssigem Neon in das Gefäß kondensiert werden. Dadurch läßt sich die Dichte der Probe besonders effizient erhöhen.

Vorteil: Die Analyse der Luftprobe kann im Labor mit aufwändigen und nicht transportierbaren Apparaturen erfolgen. Die Analyse kann zu einem anderen Zeitpunkt als die Probennahme stattfinden. Durch geeignete Verfahren kann die zu analysierende Spezies aufkonzentriert werden (ihre Konzentration kann erhöht werden), siehe Beispiel unten.

Nachteil: Hohe Kontaminationsgefahr durch Gefäßmaterialien. Die Zusammensetzung der Probe kann sich durch Reaktionen mit den Gefäßmaterialien verändern (Ozon zersetzt sich z.B. an Stahlwänden). Eine teilweise oder vollständige Absorption der zu analysierenden Spezies an Gefäßwänden kann eventuell nicht mehr rückgängig gemacht werden. Die Spezies bleibt also nur teilweise in der zu analysierenden Luft. Die Absorption kann aber auch erwünscht sein (z.B. bei HNO_3 an Nylonmaterialien).

Im folgenden seien zwei Beispiele aufgeführt, die auch die Analyse von ^{85}Kr beinhaltet, ein Isotop von Krypton, das sich in abgebrannten Kernbrennstäben anreichert und bei der Wiederaufbereitung durch Zersägen und Auflösen derselben in Säure freigesetzt wird. Dabei wird ^{85}Kr sowohl bei der zivilen Nutzung der Kernenergie als auch bei der Produktion von Plutonium für militärische Zwecke emittiert.

HO_2 : Matrixisolation von HO_2 in einer $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Matrix bei Kühlung durch flüssigen Stickstoff bei 77 K. Das Hydroperoxidradikal besitzt ein ungepaartes Elektron, das durch die sogenannte Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) detektiert werden kann. Dazu verwendet man die gefrorene Probe.

^{85}Kr : Einer Luftprobe wird die Edelgasfraktion am Aktivkohlefilter entzogen (hauptsächlich Kr und Xe). Aus dem Aktivkohlefilter werden die Edelgase ausgeheizt und durch Gaschromatographie getrennt. Dabei erhält man als eine Fraktion das reine Kryptongas, das aber aus einer Mischung mehrerer Isotope (Kr-Atome mit unterschiedlichen Neutronenzahlen im Kern) besteht. Der radioaktive Zerfall von ^{85}Kr kann mit einem β -Zähler registriert und die Menge des vorhandenen

^{85}Kr bestimmt werden (Halbwertszeit ist etwa 10,8 Jahre). Auf Grund der hohen Halbwertszeit ist die zeitliche Verschiebung zwischen Probenahme und Analyse im Allgemeinen unbedeutend. Bei Bedarf kann aber rückgerechnet werden.

5.1.3 Fernerkundung

Die Fernerkundung der Zusammensetzung der Atmosphäre benützt ausschließlich spektroskopische Methoden. Dabei nützt man aus, dass die Absorption elektromagnetischer Strahlung nach dem Lambert–Beerschen Gesetz von der Anzahl der Moleküle im Lichtweg abhängt. Die Intensität I eines Lichtstrahles nimmt bei Durchgang durch ein einkomponentiges homogenes Gas mit der Weglänge l exponentiell ab. Da das Licht nicht bei allen Wellenlängen gleich absorbiert wird, hängt die Intensität auch von der Wellenlänge λ ab:

$$I(\lambda, l) = I(\lambda, 0)e^{-\alpha(\lambda)c_s l}, \quad (5.1)$$

α : wellenlängenabhängiger molarer Absorptionskoeffizient [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$]
 c_s : Molarität der Spezies s .

Wenn Gasmischungen vorliegen, vergleicht man die Absorption des Lichtstrahles bei Durchgang durch Luft mit der zu vermessenden Spezies s und ohne sie. Man geht dabei davon aus, dass die Absorption durch Spezies s von der Absorption durch die anderen Moleküle unbeeinflusst ist, und sich die Absorptionen deswegen addieren lassen. Die Wellenlänge λ wird so gewählt, dass Spezies s stark absorbiert, während die anderen Moleküle möglichst kein Licht absorbieren sollen. Unter diesen Bedingungen ist die Absorption von Spezies s tatsächlich unbeeinflusst von der schwachen Absorption der anderen Spezies in der Luftprobe.

Passive Fernerkundung Bei der passiven Fernerkundung werden natürliche Strahlungsquellen wie Sonnenstrahlung, Infrarotstrahlung von der Erdoberfläche, die Strahlung von Mond oder Sternen (für Atmosphären von Planeten außerhalb unseres Sonnensystems) verwendet. Dabei sind die Spektrometer auf Satelliten oder am Boden aufgestellt.

Vorteil: Die Beobachtung der Erdatmosphäre von Satelliten liefert eine hohe Beobachtungsdichte in Raum und Zeit. Man kann sehr große Gebiete über lange Zeiträume beobachten.

Nachteil: Es ist ohne zusätzliche Annahmen schwierig, höhenabhängige Konzentrationsprofile zu erstellen, d.h. meistens bekommt man nur die Anzahl der Moleküle in der gesamten Luftsäule vom Boden bis zum Oberrand der Atmosphäre. Dies führte zur Einführung der Dobson-Einheiten \bar{N}_{O_3} beziehungsweise der Säulendichte $d = N/A$, wobei N die Anzahl der Moleküle in der Luftsäule mit Grundfläche A ist. Bei Nacht sind Messungen unter Ausnützung natürlicher Lichtquellen wegen der schwachen Strahlung oft schwierig. Bei hohem Sonnenstand können aber auch Probleme auftreten, da direkte Sonnenstrahlung die Detektoren zerstören könnte.

Aktive Fernerkundung Bei der aktiven Fernerkundung werden künstliche Strahlungsquellen benützt. Häufig benötigt man lange Strahlungswege, um eine detektierbare Absorption bei geringen Mengen einer Spezies s in der Atmosphäre zu erhalten. Dazu müssen die Strahlen gut gebündelt und intensiv sein. Solche Lichtquellen stehen mit Lasern zur Verfügung. Mit Hilfe von UV-Lichtabsorption bei 308 nm konnte man so die OH-Konzentration zwischen zwei 10 km voneinander entfernten Berggipfeln messen.

Vorteil: Man ist unabhängig von natürlichen Lichtquellen wechselnder Intensität. Es ist einfacher als bei passiver Fernerkundung auch nachts zu messen.

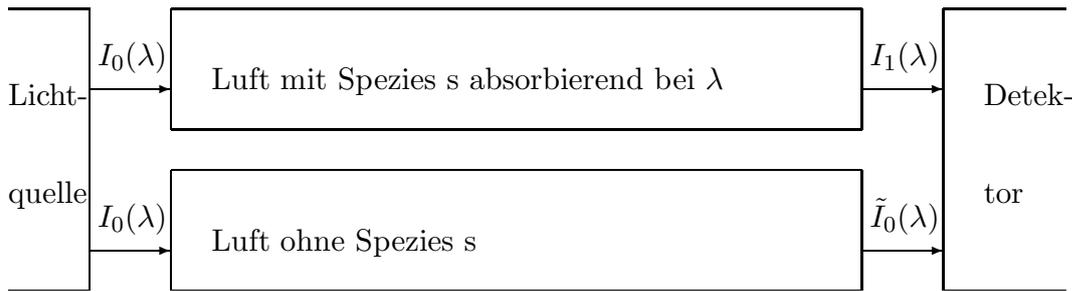


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Nachteil: Man benötigt teure Laser, bei denen die Wellenlänge der Strahlung variiert werden kann.

5.1.4 Flussmessungen

Die bisher vorgestellten Methoden dienen zur Feststellung der aktuellen Konzentration einer Spezies in der Atmosphäre. Diese sagt aber wenig über die Emission dieser Spezies z.B. an der Erdoberfläche aus. Vor allem bei kurzlebigen Spezies wie Isopren ist es schwierig, die Emissionen zu bestimmen. Abschätzungen der weltweiten Emissionen beruhen dabei oft auf Flussmessungen in Durchflussskammern, welche die Emission bestimmter Pflanzenarten in Abhängigkeit der Temperatur und Sonnenstrahlung bestimmen. Unter Zuhilfenahme von detaillierten Vegetationskarten wird dann geschätzt, wieviel weltweit emittiert wird. Wir wollen hier nicht näher auf die Konstruktion von Flusskammern eingehen.

5.2 Analysemethoden

Bisher sind wir hauptsächlich auf die Beprobung der Atmosphäre nicht aber auf die eigentliche Analyse der Proben eingegangen. Hier sollen die Grundprinzipien der wichtigsten Analysemethoden vorgestellt werden.

5.2.1 Differentielle (optische) Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Es wird das Licht einer Quelle zeitgleich durch eine Küvette (Behälter) mit Reinfluft und eine Küvette mit Luft geleitet, welche die zu vermessende Spezies s enthält. Aus der Differenz in der Absorption kann auf die Konzentration der Spezies s geschlossen werden (siehe Abb. 5.1). Die Differenz $\tilde{I}_0(\lambda) - I_1(\lambda)$ entspricht der Intensität des Lichtes vermindert durch die Absorption allein durch die Spezies s . Nach dem Lambert–Beerschen Gesetz (5.1) gilt

$$\tilde{I}_0(\lambda) - I_1(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)c_s l} \quad (5.2)$$

Daraus ergibt sich für die Molarität der Spezies s :

$$c_s = \frac{1}{\alpha(\lambda)l} \ln \frac{\tilde{I}_0(\lambda) - I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Man kann die tatsächliche Länge des Strahles durch Hin- und Herspiegelung in der Küvette vergrößern, um das gemessene Signal zu verstärken.

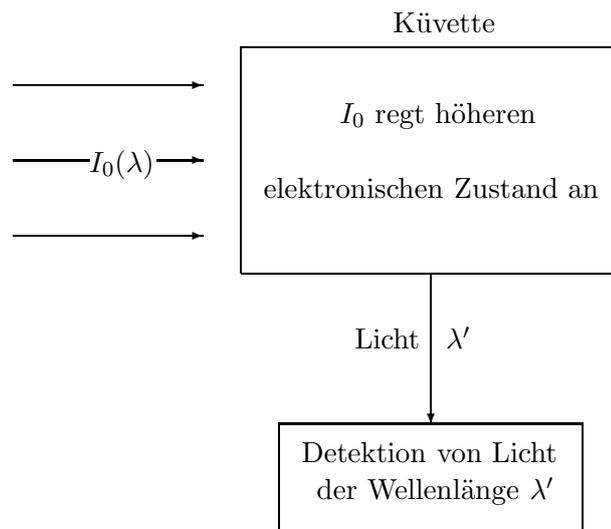


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Resonanzfluoreszenzspektroskopie

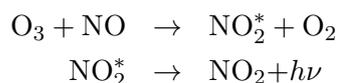
5.2.2 Resonanzfluoreszenzspektroskopie

Dies ist eine sehr empfindliche Messmethode, die es erlaubt, sehr niedrige Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Diese Methode eignet sich deshalb auch gut zur Messung der Konzentration von kurzlebigen Radikalen.

Durch einen Lichtstrahl werden die Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt, indem die Moleküle die Energie der eingestrahnten Photonen der Wellenlänge λ absorbieren. Dieser angeregte Zustand kann auf verschiedene Weisen zerfallen: (*i*) Aussendung eines Photons bei Rückkehr in den Grundzustand. Dabei wird Licht in alle Raumrichtungen emittiert. Die Wellenlänge des ausgesandten Lichtes entspricht nicht unbedingt genau der Wellenlänge λ sondern hat eine Wellenlänge λ' , da ein Teil der Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand in kinetische Energie einzelner Molekülteile konvertiert werden kann. (*ii*) Strahlungsloser Zerfall: Dies meint, dass die Rückkehr in den Grundzustand vollständig durch Konversion der Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand in kinetische Energie erfolgt (Anregung von Schwingungen und Rotationen, Stöße mit anderen Molekülen). Das in senkrechter Richtung zum eingestrahnten Licht der Wellenlänge λ emittierte Licht der Wellenlänge λ' kann leicht detektiert werden (siehe Abb. 5.2). Die Resonanzfluoreszenzspektroskopie findet zum Beispiel zur Konzentrationsbestimmung von Cl oder ClO Anwendung.

5.2.3 Chemilumineszenz

Der elektronisch angeregte Zustand wird nicht wie bei der Resonanzfluoreszenzspektroskopie durch Absorption von Licht erzeugt, sondern durch eine chemische Reaktion. Ein wichtiges Beispiel ist die Messung der Konzentration von NO:



Der Stern bei NO_2 deutet dabei an, dass es sich um ein Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand handelt. Man fügt zu einer NO-haltigen Luftprobe einen Überschuss Ozon hinzu, also mehr Ozon als nötig wäre, um sämtliches anwesendes NO zu oxidieren, und misst dann die Emissionsstrahlung der Probe. Durch Eichung mit Proben bekannten NO-Gehaltes kann man dann auf den unbekanntes NO-Gehalt schließen.

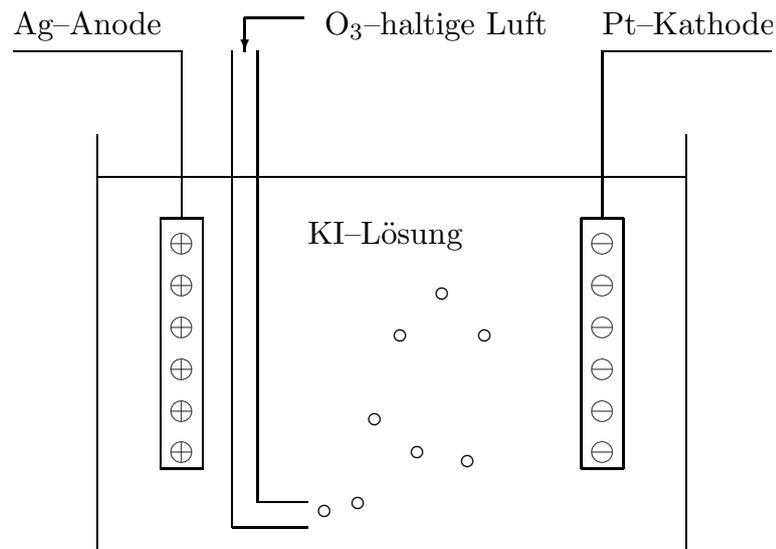
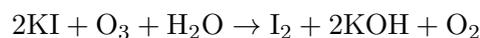


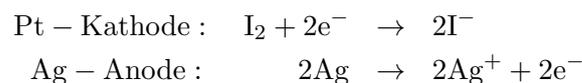
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle zur Ozonmessung.

5.2.4 Elektrochemische Verfahren

Zur Bestimmung des Ozongehaltes wird meist ein elektrochemisches Verfahren verwendet. Da die zeitliche Auflösung relativ hoch ist, wird es häufig bei Ozonsonden benützt. Dieses Verfahren beruht auf der leichten Oxidierbarkeit von Iodid zu Iod unter Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung:



Die Iodmoleküle I_2 werden an der Platin-Kathode wieder zu Iodid reduziert, während aus der Silberanode Ag^+ -Ionen in Lösung gehen. Diese bilden mit den Iodidionen das unlösliche AgI . Der Stromfluss ist proportional zur Oxidationsrate von Iodid durch Ozon, denn nur dadurch wird I_2 erzeugt, das an der Kathode bei Anlegen einer bestimmten Spannung zwischen Kathode und Anode reduziert werden kann. An der Kathode und Anode laufen also folgende Reaktionen ab:



In Abbildung 5.3 findet sich eine schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle.

Nachwort

In dieser kurzen Einführung in die Atmosphärenchemie sind viele Aspekte unberücksichtigt geblieben. Vor allem konnten wir nicht auf eine quantitative Beschreibung der Kinetik der Troposphärenchemie eingehen oder den Abbau der höheren Kohlenwasserstoffe genauer besprechen. Trotzdem konnten wir die Grundlagen für ein weiteres Studium der Atmosphärenchemie legen. Dabei werden neue Aspekte hinzukommen, aber die grundsätzliche Denkweise einer kinetischen Beschreibung der radikalischen Reaktionsmechanismen bleibt immer ähnlich.

Literaturverzeichnis

- [1] Riedel, Erwin; Janiak, Christoph: *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, De Gruyter, Berlin, 2007
- [2] Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Ausgabe, De Gruyter, Berlin, 2007
- [3] Seinfeld, John H.; Pandis, Spyros N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd ed., Wiley, 2006
- [4] Brasseur, Guy P.: *Atmospheric chemistry and global change* (a textbook prepared by scientists at the National Center of Atmospheric Research), Oxford University Press, New York, 1999

Index

- β -Zähler, 58
- ^{85}Kr , 58
- e^- , *siehe* Elektron
- n^0 , *siehe* Neutron
- p^+ , *siehe* Proton
- 1,3-Butadien, 20
- 1-Buten, 19
- 1-Chlor-3-Fluor-Propan, 17
- 2-Buten, 19
- 2-Methylpropan, 17
- 2-Propyl-, 17

- Absorptionskoeffizient, molarer, 59
- Absorptionsspektroskopie, 60
- Acetylen, 20
- Aktivierungsenergie, 32
- Alkane, 16
- Alkene, 19
- Alkine, 20
- Alkohol, 21
- Alkylrest, 17
- Antarktis, 40
- Arrheniusgesetz, 32
- Atmosphäre, Zusammensetzung der, 11
- Atmungsschwingung, 50
- Atomkern, 1
- Atomradius, 1

- Banden, 53
- Benzol, 20
- Biegeschwingung, 50
- bimolekular, 30
- Bimolekularität, 31
- Bindung, ionische, 4
- Bindung, kovalente, 4
- Bromoform, 18
- Butan, 16, 17

- Carbonylsulfid, 15
- CFC-11, 18
- CFC-12, 18
- CFC-13, 18
- CH_4 , Oxidation in Troposphäre, 43

- Chapman-Mechanismus, 27, 33-37
- Chemilumineszenz, 61
- Chlor, 7
- Chlormethan, 17
- Chloroform, 18
- Cl_2 , 7
- CO_2 , 54
- CO, Oxidation in Troposphäre, 42
- Coulombabstoßung, 2
- Coulombanziehung, 2

- d-Elektronen, 3
- Di-, 18
- Dichlormethan, 18
- Dichte, 8
- Difluordichlormethan, 18
- Difluormonochlormethan, 18
- Dimethylsulfid, 15
- Dipolmoment, permanentes, 51
- Dipolmoment, veränderliches, 53
- Distickstoffpentoxid, 44
- DMS, 15
- DOAS, 60
- Drehimpulsquantenzahl, 2

- Edelgaskonfiguration, 3
- Edelgasregel, 4
- Eduktmolekül, 30
- Elektrochemische Zelle, 62
- Elektron, 1
- Elektronegativität, 5
- Elektronenhülle, 1, 2
- Elektronenkonfiguration, 3
- Elektronenspektrum, 54
- Elektronenspinresonanzspektroskopie, 58
- Elementarreaktion, 30
- Elementarteilchen, 1
- Energieniveaux, 48-51
- Energieniveaux, elektronische, 48
- ESR, 58
- Ethan, 16
- Ethin, 20
- Ethyl-, 17

- Eutrophierung, 42
- Faktor, präexponentieller, 32
- Familie, 25, 34
- Fernerkundung, 59–60
- Fernerkundung, aktive, 59
- Fernerkundung, passive, 59
- Fluor–Chlor–Kohlenwasserstoffe, 17
- Fluoroform, 18
- Flussmessungen, 60
- funktionelle Gruppe, 20
- Gas, ideales, 9
- Gaschromatographie, 58
- geo-engineering, 45
- Gesetz von Lambert–Beer, 59, 60
- H₂O, 54
- H₂O₂, 45
- H₂SO₄, 5, 15
- Halley Bay, 40
- Halogenverbindungen, stratosphärische, 39
- Hauptquantenzahl, 2
- HCFC–124, 19
- HCFC–22, 18
- Heterolyse, 6
- HNO₃, 44
- Hochdruckklima, 33
- Homolyse, 6
- Hydroniumion, 15
- Hydroxidion, 7
- Hydroxylradikal, 7
- I₂, 62
- Infrarotlicht, 47
- Iod, 62
- Iodid, 62
- Iodoform, 18
- Ion, 6
- Isobutan, 17
- Isomere, 16
- Isomerie, 16
- Isopropyl-, 17
- IUPAC, 17
- Küvette, 60
- Katalysator, 37
- Katalyse, 37
- Kinetik, chemische, 27, 29
- Klimawirksamkeit, 55
- Koeffizient, stöchiometrischer, 30
- Koeffizientenvergleich, 36
- Kohlendioxid, 54
- Kohlenwasserstoffe, gesättigte, 16
- Kohlenwasserstoffe, ungesättigte, 19
- Kontamination, 57, 58
- Konversion, 53
- Konzentrationsbestimmung, Cl, 61
- Konzentrationsbestimmung, ⁸⁵Kr, 58
- Konzentrationsbestimmung, ClO, 61
- Konzentrationsbestimmung, HO₂, 58
- Konzentrationsbestimmung, NO, 61
- Konzentrationsmaße, 8
- Konzentrationsbestimmung, Ozon, 62
- Krypton–85, 58
- Lachgas, 38
- Ladungszahl, 1
- Lambert–Beer, 59, 60
- Lebensdauer, 12–14
- Lebensdauer, Kinetik erster Ordnung, 12–13
- Lebensdauer, verallgemeinerte, 13–14
- Licht, sichtbares, 47
- Lichtgeschwindigkeit, 47
- Magnetquantenzahl, 2
- Massenbruch, 8
- Massendichte, 8
- Massenerhaltung, 7
- Massenmischungsverhältnis, 8
- Matrixisolation, 58
- Methan, 16
- Methan, Oxidation in Troposphäre, 43
- Methyl-, 17
- Methylbenzol, 20
- Methylbromid, 18
- Methylchlorid, 17, 18
- Methylchloroform, 18
- Methylen-, 18
- Methylenchlorid, 18
- Methylenrest, 18
- Methylfluorid, 18
- Methyliodid, 18
- Mol, 7
- Molarität, 8
- Molekül, 2
- Molekularität, 31
- Molenbruch, 8
- Molmasse, 7
- Mono-, 18
- Monofluortrichlormethan, 18
- N₂, 7

- N_2O , 38
 N_2O_5 , 44
n-Butan, 16
n-Propyl, 17
Naherkundung, 57–59
Neutron, 1
Niederdrucklimes, 33
Nimbus 7, 40
NO, 7
 NO_2 , 5, 7
 NO_3 , 7
 NO_x , stratosphärisches, 38
Nullzyklus, 28

 O_2 , 7
 O_3 , 7
 $O(^1D)$, 38
OCS, 15
OH, 7
 OH^- , 7
OH, stratosphärisches, 38
Oxidationszahl, 5
Ozon, 7
Ozon, troposphärisches, 42–45
Ozonabbau, stratosphärischer, 37–40
Ozonbildungseffektivität, 43
Ozonloch, 27, 40–41
Ozonschicht, 27
Ozonvorläufer, 57

p-Elektronen, 2
PAN, 45
Partialbruchzerlegung, 36
Partialdruck, 9
Partialvolumen, 9
Penta-, 18
Perfluormethan, 18
Periode, 2
Periondensystem, 2
Peroxid, 21
Peroxyacetylnitrat, 45
pH-Wert, 15
Photolyse, 27
Photolyserate, 31
Photon, 1, 47
Photonenfluss, integraler, molarer, 31
Plancksches Wirkungsquantum, 47
Platin-Kathode, 62
Plattform, mobile, 57
Plutonium, 58
Polarwirbel, 41

ppb, 11
ppm, 11
ppq, 11
ppt, 11
Promill, 11
Propan, 16
Propyl-, 17
Proton, 1
Prozent, 11

Quantenausbeute, 31
Quantenmechanik, 2
Quantenzahl, 2
Quasistationärer Zustand, 29
Quasistationarität, 30
Quellterm, 12

Radikal, 6
Reaktion nach Lindemann und Hinshelwood, 32
Reaktion, chemische, 2, 7
Reaktion, katalytische, 37
Reaktion, termolekulare, 32
Reaktion, unimolekulare, 31
Reaktionsordnung, 30
Reaktionsratenkonstante, 32
Relaxationszeit, 35
Reservoirspezies, 40
Resonanzfluoreszenzspektroskopie, 61
rocking, 50
Rotationsenergieniveaux, 49
Rotationsspektrum, 51

s-Elektronen, 2
Sättigung, 55
Salpetersäure, 44
Sauerstoff, 7
Schwefeldioxid, 7
Schwefelsäure, 5, 15
Schwingungsenergieniveaux, 49
Schwingungsspektrum, 53
Senkenterm, 12
sichtbares Licht, 47
Silber-Anode, 62
 SO_2 , 7
Solvatisierung, 17
Sommersmog, 27
Spezies, katalytisch aktive, 40
Spinquantenzahl, 2
Spurenstoff, 15–26
Stationärer Zustand, 12, 29
Stationarität, 29

- Stickoxid, 7
Stickstoff, 7
Stickstoffdioxid, 5, 7
Stickstoffmonoxid, 7
Stickstofftrioxid, 7
Stratosphärenozon, 27
Streuquerschnitt, molekularer, 31
Sulfataerosole, 16, 45
- termolekular, 31
Termolekularität, 31
Tetra-, 18
Tetrafluormethan, 18
Toluol, 20
TOMS, 40
total ozone mapping spectrometer, 40
Treibhauseffekt, 54–55
Treibhausgas, 54
Tri-, 18
Trifluormonochlormethan, 18
- unimolekular, 30
Unimolekularität, 31
UV, fernes, 47
UV-A, 47
UV-B, 47
UV-C, 47
- Vakuumlichtgeschwindigkeit, 47
Valenzelektron, 4
Valenzelektronenpaar, 5
Valenzstrichformel, 4, 6
Verbindung, anorganische, 6
Verbindung, organische, 6
Verbindung, zyklische, 20
Verunreinigung, 57
Volumenbruch, 9
Volumenmischungsverhältnis, 8, 9
- wagging, 50
Waschmittel der Atmosphäre, 44
Wasser, 54
Wasserstoff, 7
Wasserstoffperoxid, 45
Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, 51–55
Wellenzahl, 47
- Zeitgesetz, differentielles, 12
Zeitgesetz, elementares, 30
Zeitgesetz, empirisches, 29
Zeitgesetz, integrales, 12, 29
- Zelle, elektrochemische, 62
Zustand, elektronisch angeregter, 38
Zustand, elektronisch angeregter, 61
Zustand, quasistationärer, 29
Zustand, stationärer, 29
Zyklus, katalytischer, 37