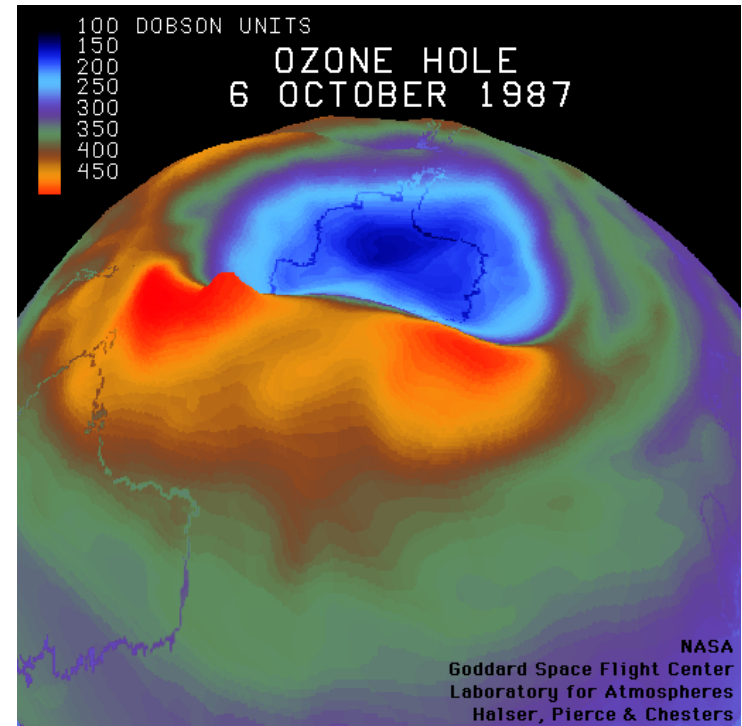


Einführung in die Atmosphärenchemie

- Zusammensetzung, Druck, zonale Einteilung
- Temperatur und solare Einstrahlung
- Die Troposphäre
- Thermodynamik vs. Kinetik
- Photochemie und Radikalreaktionen

Die Stratosphäre

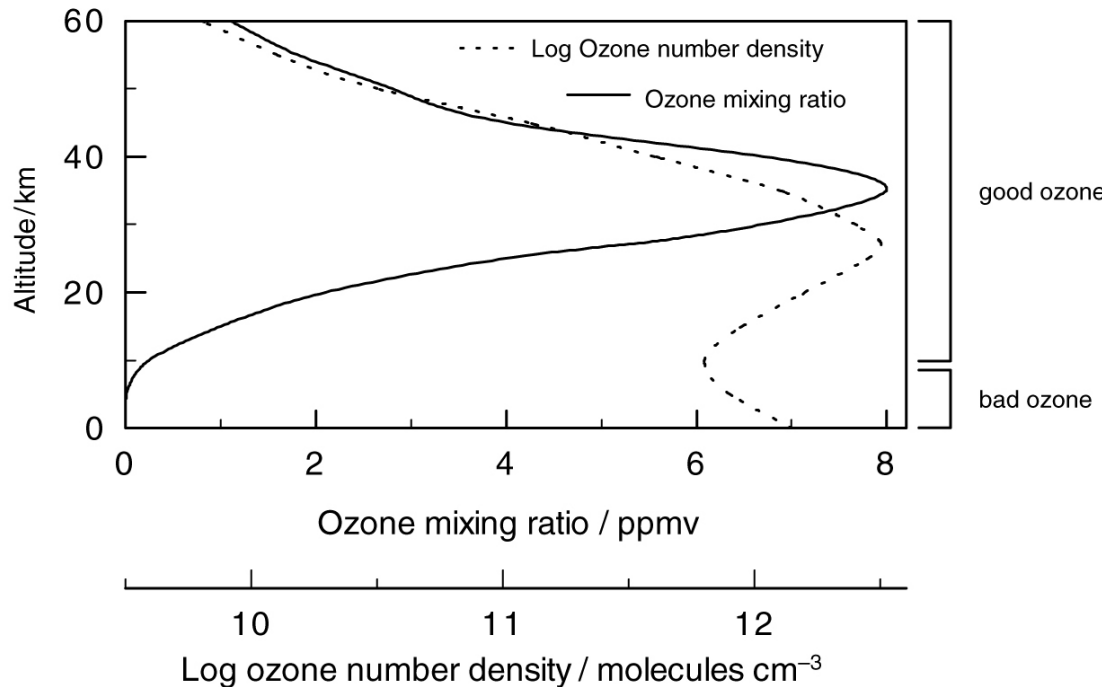
- Ozonchemie
- Wichtigkeit
- Ozonsynthese und Abbau
- Katalytische Reaktionen
- Anthropogene Beeinflussungen
- Das “Ozonloch”



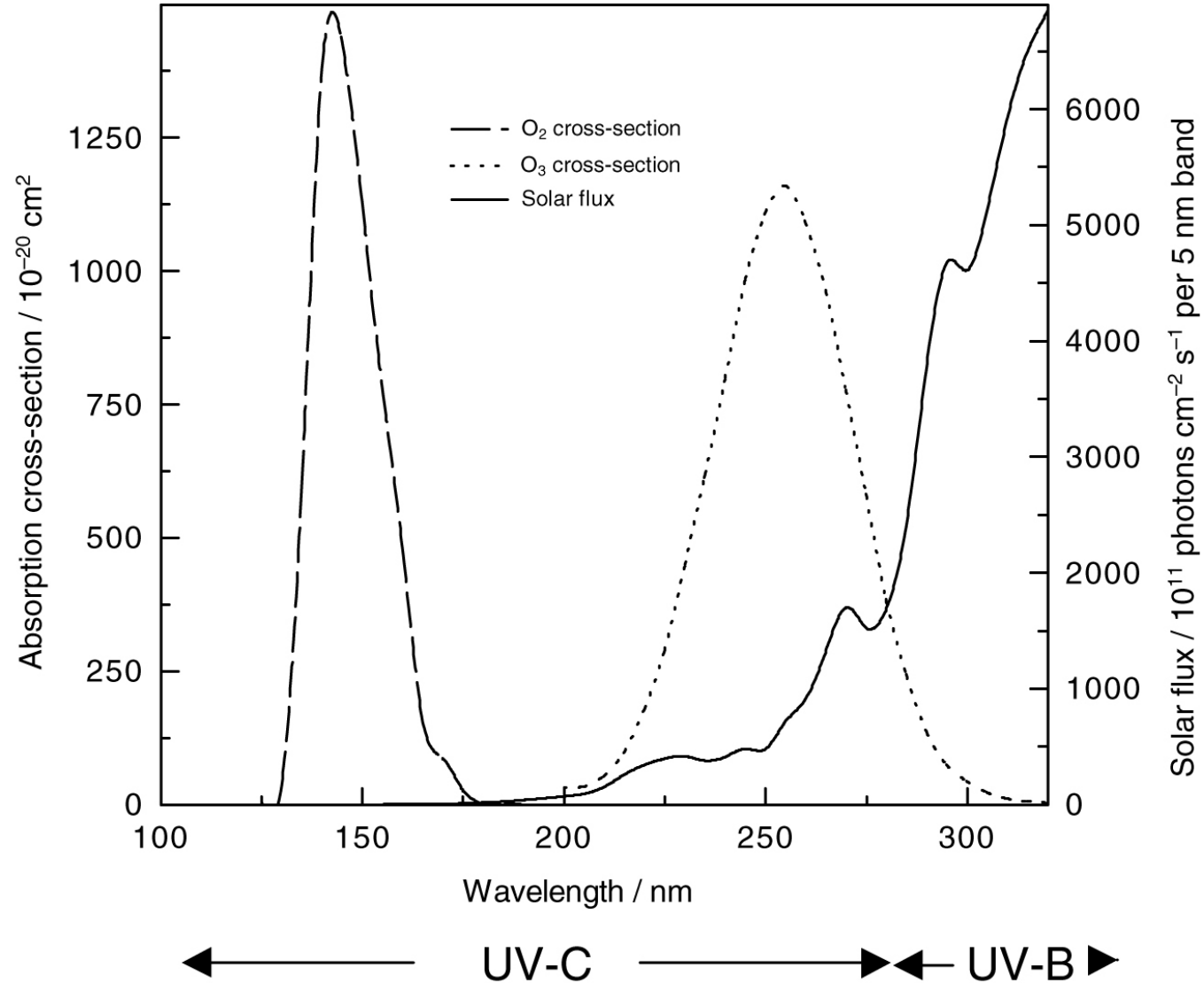
Die Stratosphäre

- Ultrakurzwellige Strahlung in höheren Schichten der Erde absorbiert (N_2 , O_2 etc.)
- Wichtige Filterung des UV-Bereichs von 200 – 315 nm (max auf ca. 255 nm)
- Darstellung der Ozonverteilung stark abhängig von der dargestellten Einheit
- Stratosphärisch wichtig, in der Troposphäre Schäden verursachend (good and bad ozone)

- UV-A 315 – 400 nm
- UV-B 280 – 315 nm
- UV-C <280nm

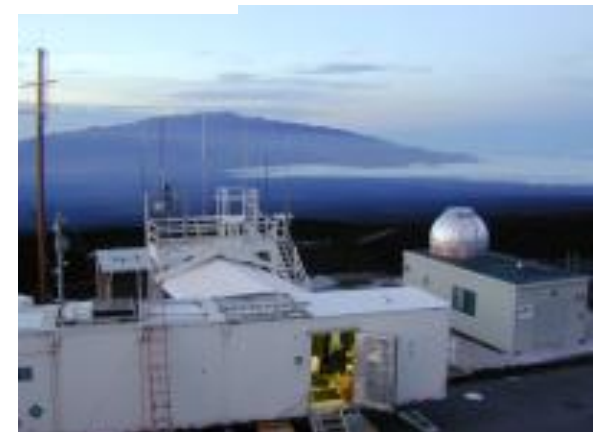
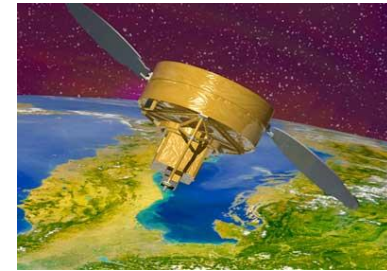
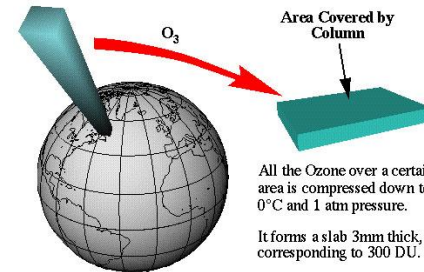
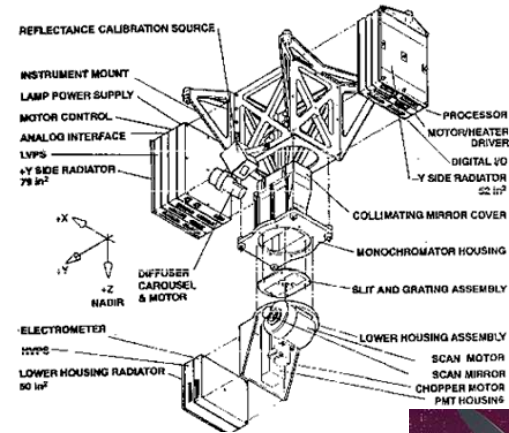


Absorption im UV-Bereich



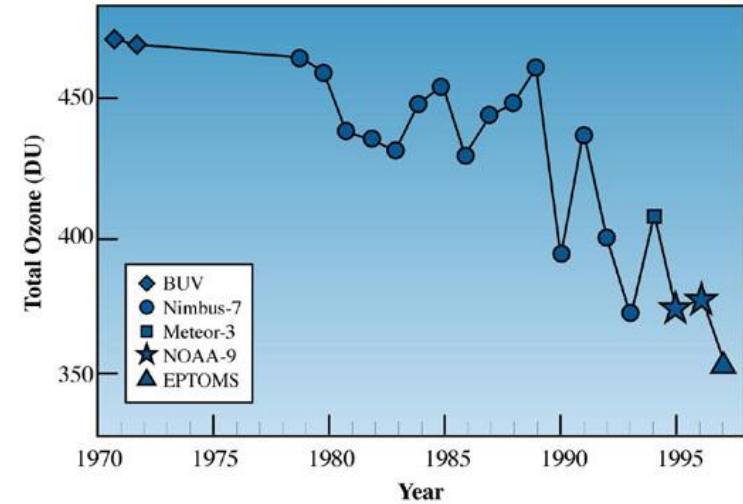
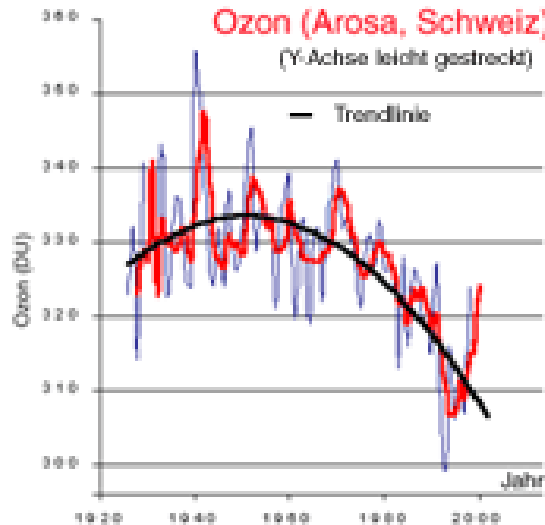
Messung der Ozonkonzentration und Verteilung

- LIDAR (Light Detection and Ranging)
- 2 Wellenlängen (Differential Lidar) eine in- eine ausserhalb der Absorptionsbande
- Wichtige Filterung des UV-Bereichs von 200 – 315 nm (max auf ca. 255 nm)
- Dobson Ozone Spektrometer seit 1920, auf 4 Wellenlängen messend
- Dobson unit: 300 DU ~ 3mm pures Ozon bei P_0 und 0° C
- Systeme mobil am Boden (z.B. STROZ-LITE, satellitengestützt (TOMS u. später OMI), oder von Flugzeug aus eingesetzt (AROTEL (airborne Raman, Ozone, T, and Aerosol Lidar)

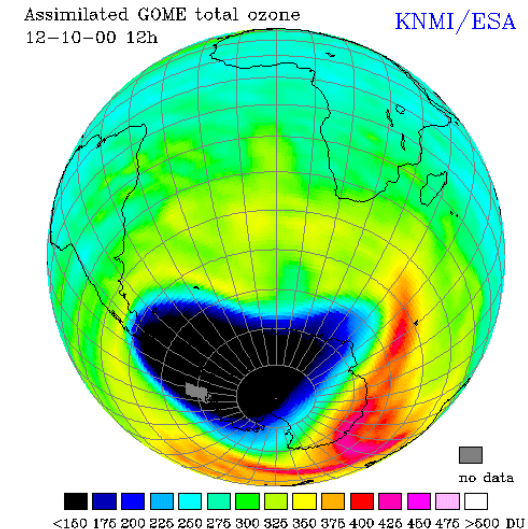


Natürliche Verteilung

- Im Mittel etwa 300 DU mit etwa 250 DU über den Tropen und bis zu 450 DU in den hohen nördlichen und südlichen Breiten
- Major concerns
 - Abnahme des Mittelwertes (mehrere % seit Beginn der Messungen)
 - Saisonal und räumlich begrenzter Einbruch der Ozonkonzentration in hohen Breiten (Ozonloch)



Mittlere Ozonsäule über der Arktik, 1970-2000



Oxygen-only Chemie: Chapman Zyklus

Synthese



ΔH° /kJ mol⁻¹

$-E(h\nu) + 498.4$

-106.5

Rate

langs.

schnell

Abbau



schnell.

langsam

Trotz der schnellen Reaktionen ist die Lebensdauer der “Odd oxygen” Spezies im Bereich von Monaten

Annahme: $\Delta H_T = \Delta H^\circ$ Synthesereaktion

Example 3.1 Enthalpy change associated with dissociation of O_2

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(\text{reaction 3.1}) &= 2\Delta H_f^\circ(O(g)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g)) \\ &= 2 \times 249.2 - 0 \\ &= 498.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

The result indicates how much energy is required for the reaction. Enthalpy values are obtained from Appendix B.2.

Example 3.2 Relation between energy and the wavelength of electromagnetic ultraviolet radiation

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{hcN_A}{E} \\ \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 10^9 \text{ nm m}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{498\,400 \text{ J mol}^{-1}} \\ \lambda &= 240.0 \text{ nm}\end{aligned}$$

An energy value of 498.4 kJ is equivalent to solar radiation with a wavelength of 240 nm.

Oxygen-only Chemie

Synthese



ΔH° /kJ mol⁻¹

$-E(h\nu) + 498.4$

-106.5

Rate

langs.

schnell

Abbau



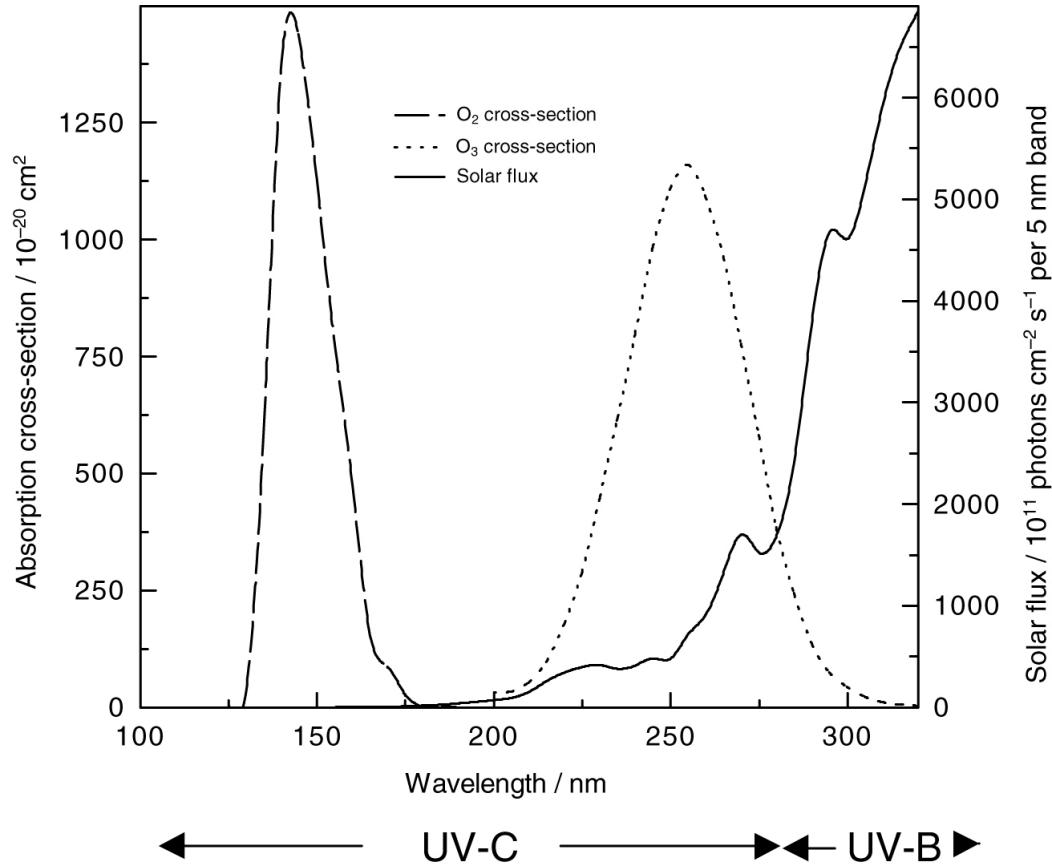
-391.9

schnell.

langsam

Beachte Spinerhaltung, die die Produkte des photochemischen Ozonabbaus im angeregten Zustand erfordert (*oder beide Grundzustand, aber 1123 nm ($\sim 106.5 \text{ kJ/mol}^{-1}$) Wirkungsquerschnitt extrem gering*)

Produktion von Sauerstoffspezies im angeregten Zustand



$$f = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda$$

Oxygen-only Chemie

Abbau



Abbau in den angeregten Zustand erfordert zusätzliche Energie der Anregungsenergien (E_e) von O_2 und O , 90 bzw. 190 kJ/mol⁻¹) =>

$\Delta H_{\text{(photochem. Ozonabbau)}} = 387 \text{ kJ/mol}^{-1}$ entspricht $\lambda < 309 \text{ nm}$

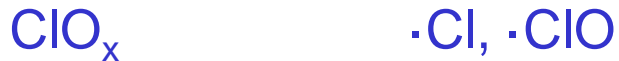
Maximale Absorption zwischen 200 und 315 nm ist Hauptursache für Filterung im gefährlichen UV-B Bereich; Abbaureaktion durch Reaktion von Ozon und atom. Sauerstoff langsam wegen geringer Anzahl der Reaktionspartner und hohem E_a (18 kJ/mol⁻¹)

Katalytischer Ozonabbau

Generelle Formulierung meist



In der Regel bezeichnet X hierin ein freies Radikal



Dominanz der einzelnen Prozesse ist höhenabhängig

Wasserstoff involvierende katalytische Reaktionen

- Wasserstoff in der Stratosphäre zum Großteil aus photochem. Zersetzung von Methan mit Produkt Wasser



Reaktion dann gemäß genereller Formulierung



NO_x involvierende katalytische Reaktionen

- Troposphärische Stickoxide zum Großteil auf kurzen Zeitskalen (Tage) oxidiert und als Salpetersäure präzipitiert.
- Diskussion um Überschallflugzeuge heute relativ gegenstandslos
- **Hauptquelle für NO_x in der Stratosphäre: Lachgas N₂O**



N₂O Lebensdauer etwa 120 y

In mehr als 30 km Höhe zusätzlich



Daneben aber auch Abbau katalytischer Spezies



ClO_x involvierende katalytische Reaktionen

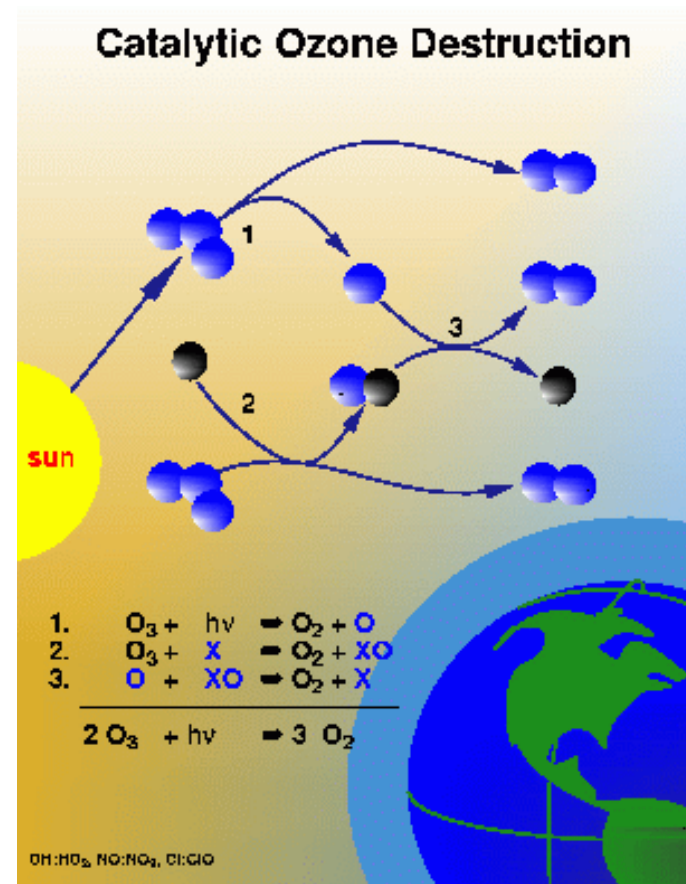
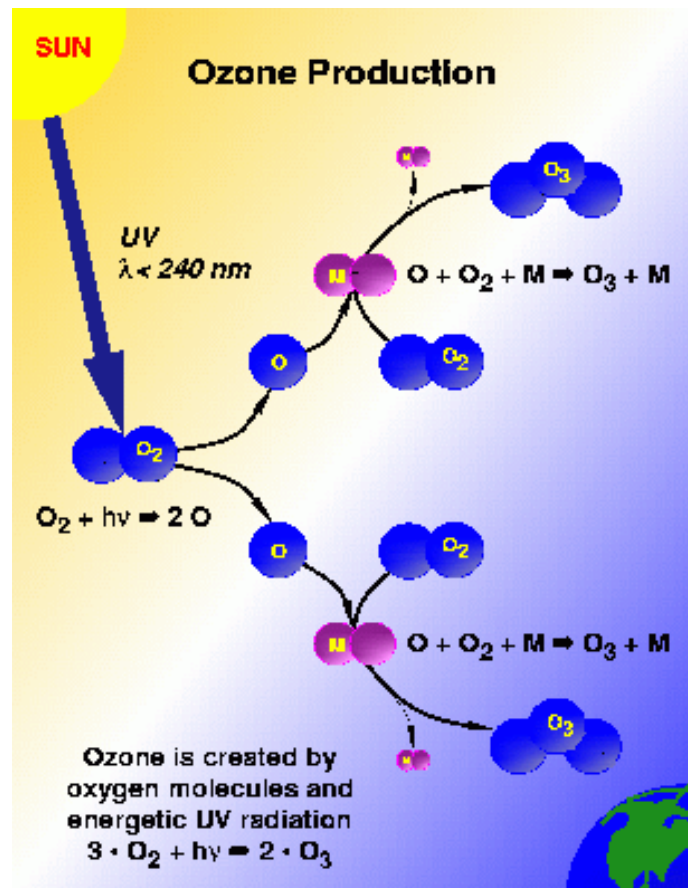
- Wichtigste natürliche Quelle Methylenchlorid (vor allem marin)



Neben Grundreaktion wichtige andere katalytische Zyklen (> 60%)



Auch Br-Verbindungen oft aus mariner Produktion



Nutzung seit 30er Jahren als Kühlmittel, Löschmittel, Reinigungsmittel und Schäumungsgas

Nomenklatur

CFC-xyz (x : nC-1; y: nH +1; z: nF)

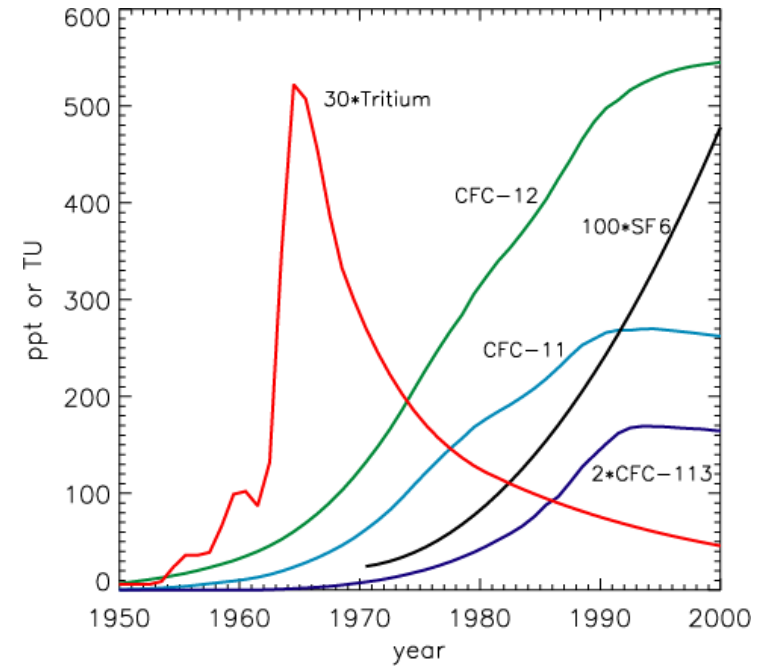
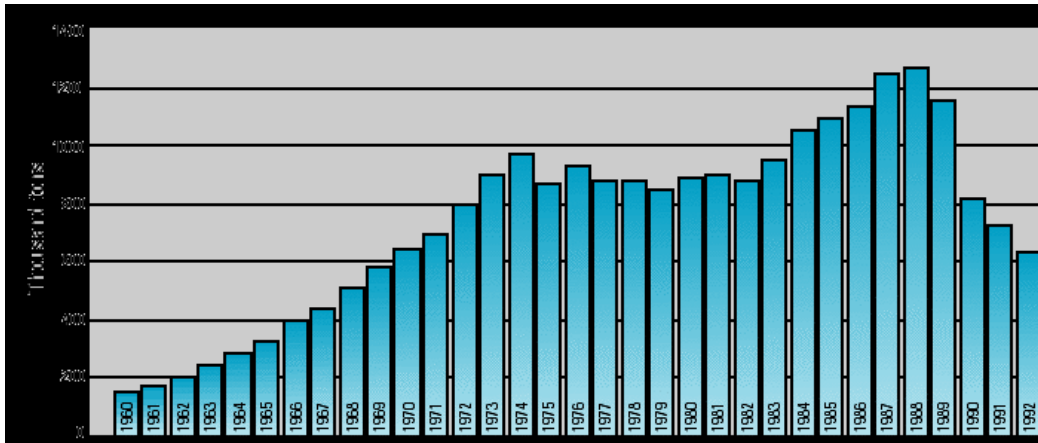
CFC 115 : C₂H₀F₅Cl : CF₃-CF₂Cl

CFC12: C₁H₀F₂Cl₂ : CF₂Cl₂

Chemische Nutzung z. Großteil wegen inertem Verhalten, aber photolytische Zersetzung unter Freisetzung von ·Cl in der Stratosphäre

CFCl₃ + hν (λ < 290 nm) → ·CFCl₂ + ·Cl (in Folge weitere Chlorfreisetzung)

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW oder CFCs)



Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW oder CFCs)

Table 3.1 Properties of common CFCs^a. Mixing ratios are in parts per trillion by volume (pptv).

CFC	Formula	Tropospheric lifetime / y	ODP ^b	Release rate / 10 ⁶ kg y ⁻¹	Tropospheric mixing ratios / pptv				Contribution to O ₃ loss / % ^c
					1977	1993	1998	2004	
					CFC-11	CFCl ₃	60	1.0	
CFC-12	CF ₂ Cl ₂	195	1.0	370	255	519	540	530	36
CFC-113	CF ₂ ClCFCl ₂	101	0.8	138	—	82	78	75	14
CFC-114	CF ₂ ClCF ₂ Cl	236	1.0	—	—	20	—	—	—
CFC-115	CF ₂ ClCF ₃	522	0.6	—	—	—	—	—	—

^a ODP values were obtained from the US Environmental Protection Agency (EPA)'s Stratospheric Protection Division, CFC concentrations are from *Stratospheric Ozone Depletion: Fall 1994 update, Environmental Indicator Bulletin*, SOE Bulletin No. 94-6. State of the Environment Directorate, Environment Canada; Fall 1994, and the remaining values are taken from Wayne, R.P., *Chemistry of atmospheres*, Clarendon Press, Oxford; 1991.

^b Ozone depletion potential (ODP).

^c The percentage contribution to ozone depletion is based on the major halogen-containing species only.

- Verabschiedung des Protokolls von Montreal 1987
- Konzentration der CFCs langsam rückläufig
- Einigung bei den Halonen (analoge Bromverbindungen) schwierig
- **Merke für ODPs: F<Cl<Br<I**

Table 3.2 CFC alternatives, applications, and regulations^a.

Substance	Formula	Atmospheric lifetime / y	ODP ^b	GWP ^c	Major uses	Regulatory outlook ^d
HCFC-22	CHClF ₂	13	0.055	1900	Air-conditioning, refrigeration, foams, aerosols	US Clean Air Act bans aerosol use in new equipment after 2005
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	20	0.065		Foams, refrigerants	EPA likely to ban use in new equipment after 2005
HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	9.2	0.11	700	Foams, solvents	EPA likely to approve for foam use only and ban use in new equipment after 2005
HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	14	0.02	120	Air-conditioning, foams, fire fighting	EPA likely to approve only air-conditioning use; US Clean Air Act bans use in new equipment after 2015
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14	0.0	1300	Refrigeration, air-conditioning	No restrictions anticipated
HCFC-124	CHClFCF ₃	6	0.022		Refrigeration, sterilant	US Clean Air Act bans use in new equipment after 2005
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	29	0.0		Refrigeration	No restrictions anticipated
HFC-32	CH ₂ F ₂	5	0.0		Refrigeration, air-conditioning	No restrictions anticipated

^a Unreferenced data in this table is reproduced with permission from Zurer, P.S., Industry consumers prepare for compliance with pending CRC ban, *Chem. Eng. News*, **70** (1992), 7–13.

^b ODP, Ozone depletion potential. Estimates from: World Meteorological Organization (WMO), *Scientific assessment of ozone depletion: 1991*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 25, Geneva; 1991. Estimates depend on chlorine content and atmospheric lifetime. Potentials are set relative to CFC-11, which is assigned a value of 1.0.

^c GWP, Global warming potential. Estimates from: World Meteorological Organization (WMO), *Scientific assessment of ozone depletion: 1998*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 44, Geneva; 1998.

^d EPA, US Environment Protection Agency.

Konkurrierende Reaktionen zum katalytischen Abbau

z.B.



Atomarer Sauerstoff steht wieder zur Ozonbildung zur Verfügung

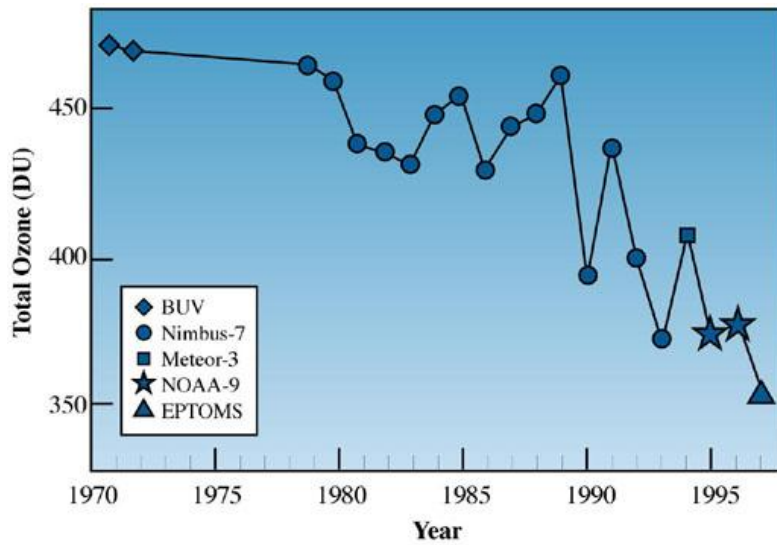
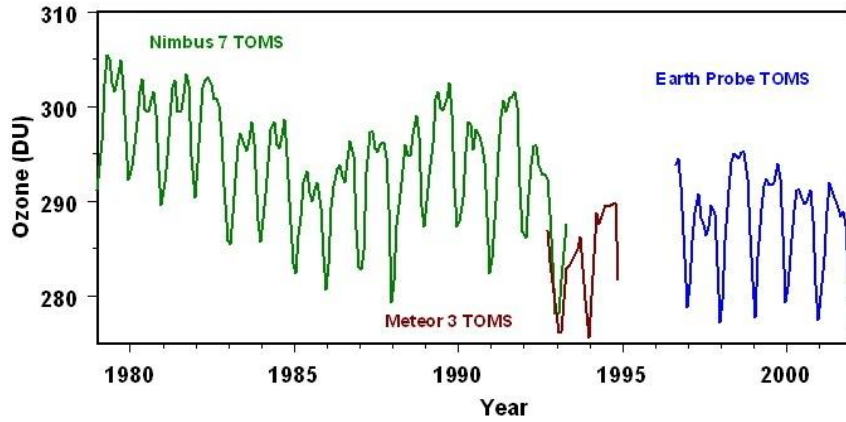
Speicherreaktionen: $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$

Ebenso:

- Bildung von HNO_3 und HCl , die stets 50% des in der Stratosphäre gespeicherten NO_x und Cl ausmachen
- Auch Bildung von hypochloriger Säure und Chlornitrat

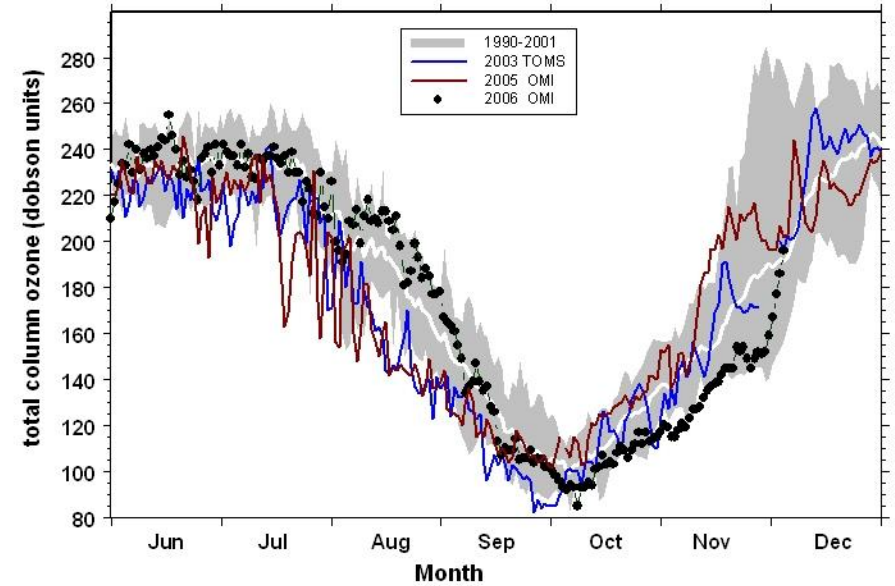
Das Ozonloch – Anthropogene und andere Einflüsse

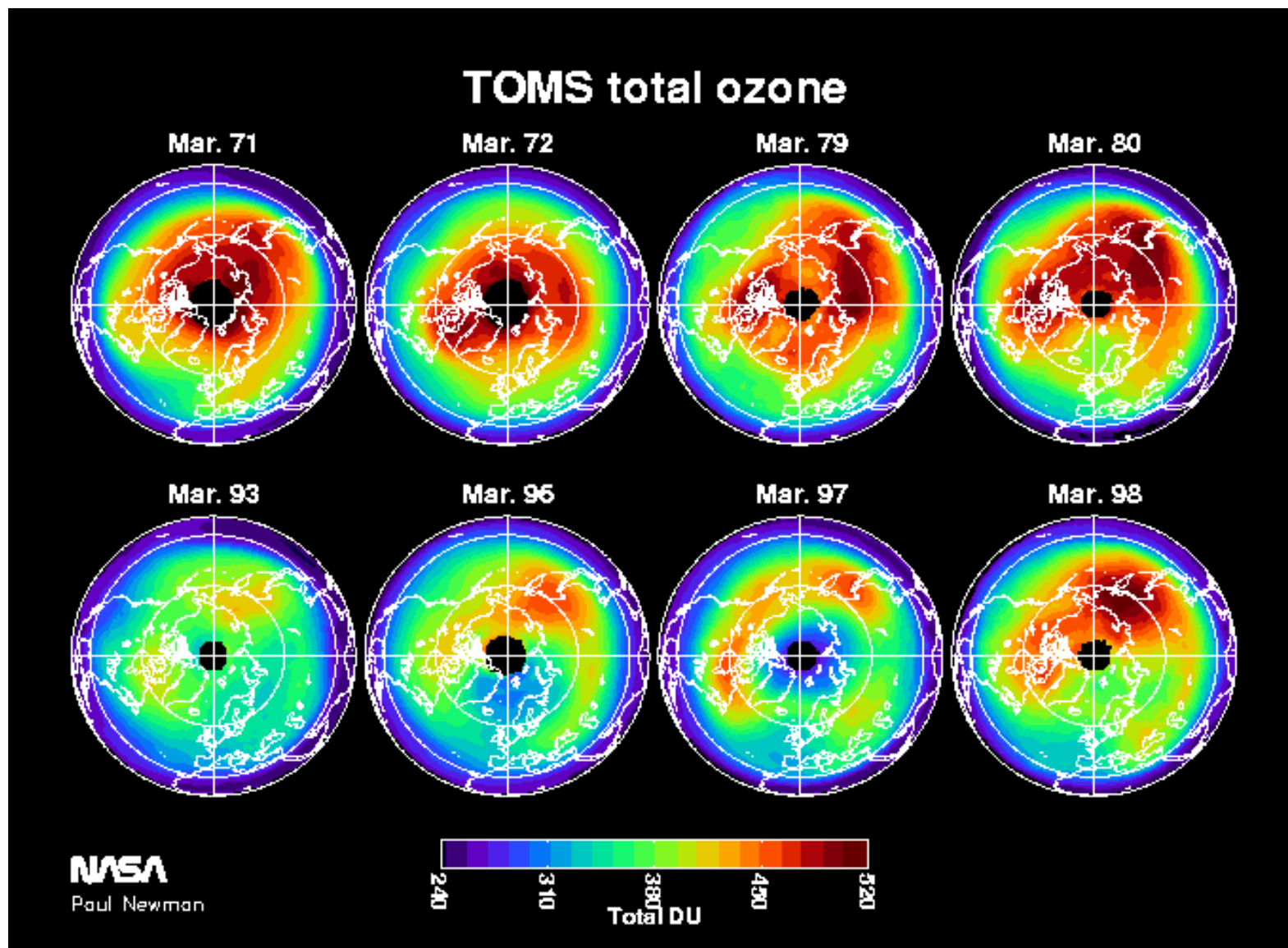
TOMS Global Ozone (65°N - 65°S)



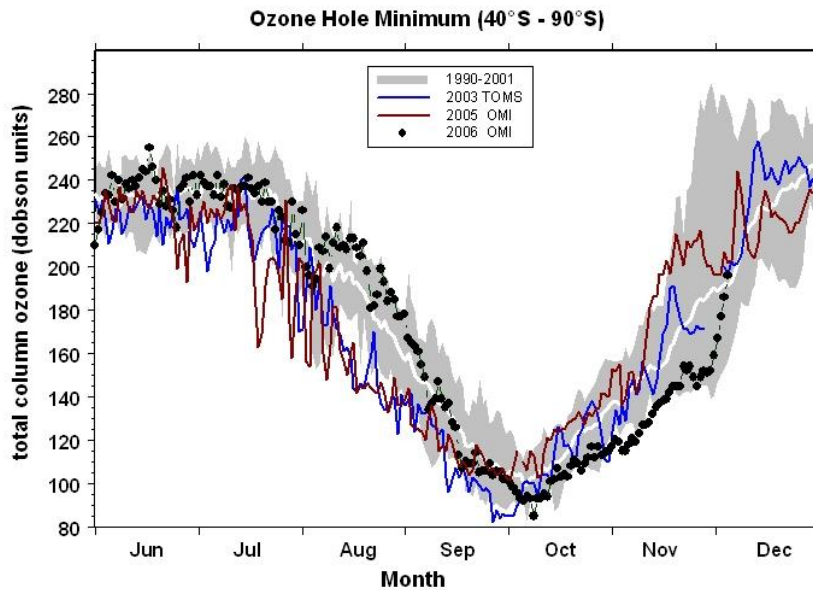
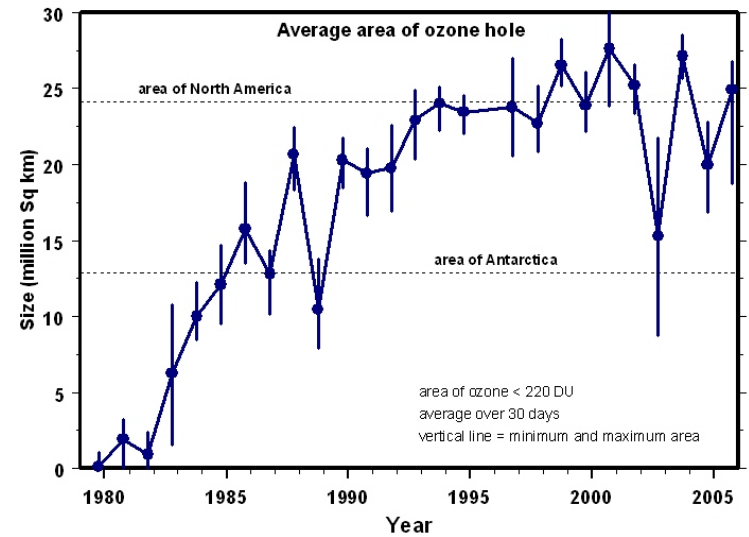
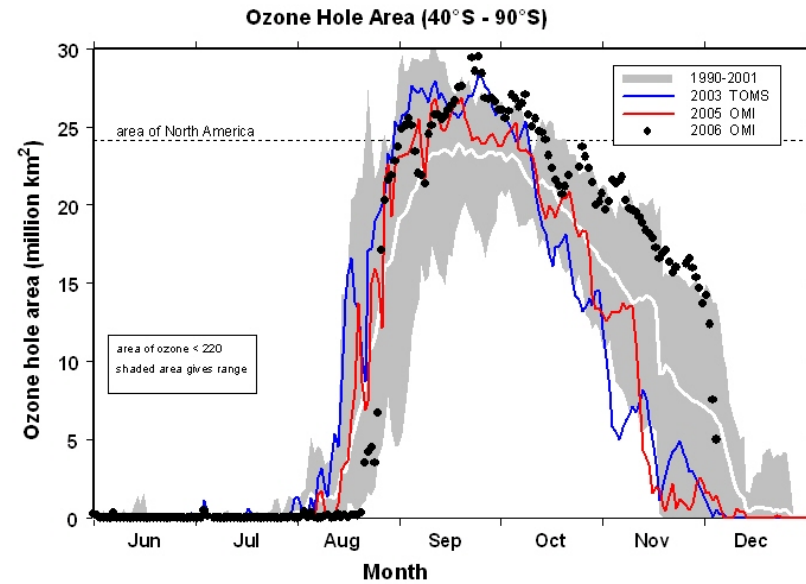
Mittlere Ozonsäule über der Arktik, 1970-2000

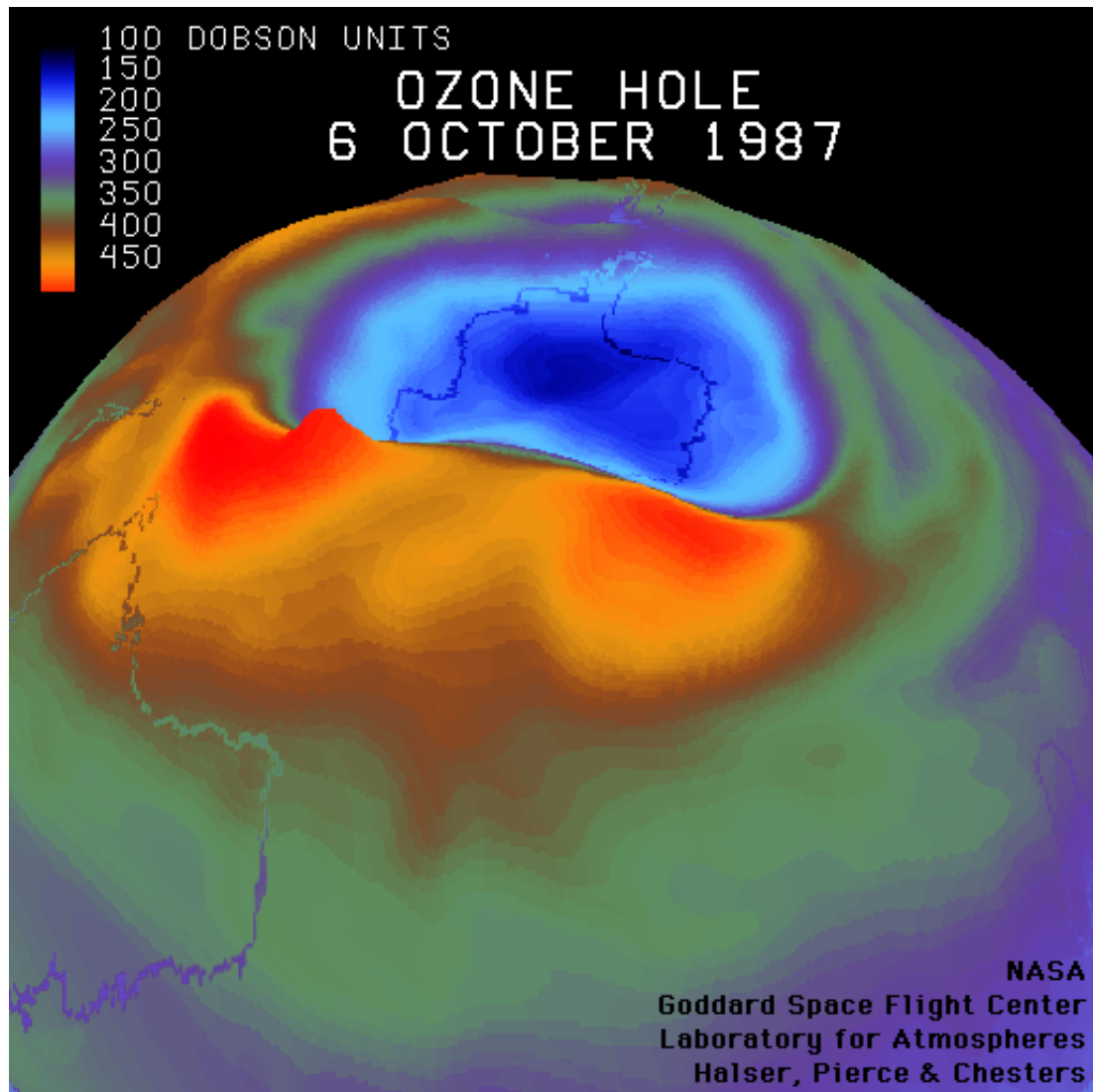
Ozone Hole Minimum (40°S - 90°S)





Das antarktische Ozonloch II



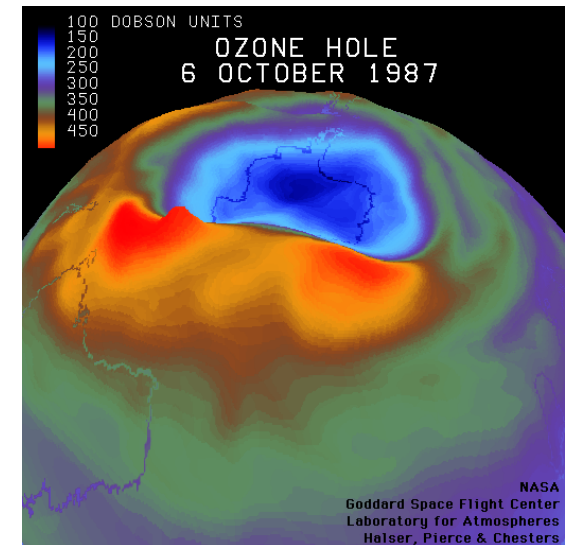


Erstmals publiziert 1984 von Molina

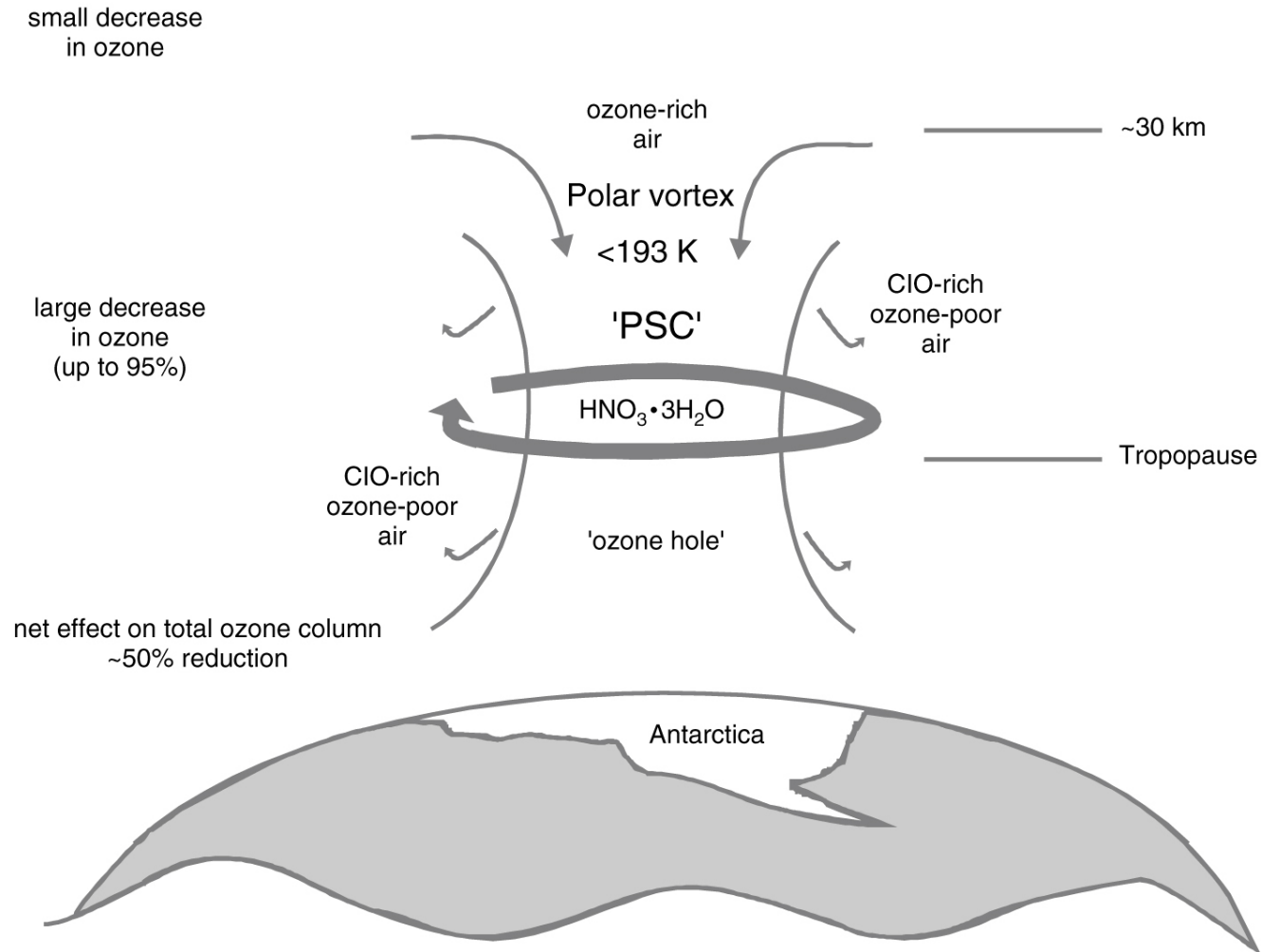
Rückgang von 314 DU auf unter 150 DU, jeweils im polaren Frühling

Südhemisphäre viel stärker ausgeprägt als Nordhemisphäre

Bisher einziger Nobelpreis für Chemie aus dem Bereich der Umweltchemie an Crutzen, Rowland, Molina



Katalytische Zersetzung an PSCs bei Einsetzen der Photochemie und T-Erhöhung



Polarwirbel im Winter stark ausgeprägt, fixiert die Luftmassen im Inneren bei gleichzeitiger extremer Abkühlung

Dunkel!

Ausbildung stratosphärischer Wolken bei Temperaturen < 193 K

PSC1: etwa $1 \mu\text{m}$ -Teilchen aus Wasser und Salpetersäure

PSC2: etwa $10 \mu\text{m}$ -Teilchen vorwiegend Wasser

Auch noch vorhanden: Chlornitrat, Salzsäure, z. Tl. Durch heterogene Katalyse in Cl_2 und HOCl überführt.

Einsetzen der Sonneneinstrahlung führt zu rapider Bildung vor allem von Chlornradikalen (aber auch NO_x), => drastischer Ozonabbau

Hält vor, bis Erwärmung die stabilen meteorologischen Verhältnisse auflöst und zum Abbau der stratosphärischen Wolken führt.

Polar Stratospheric Clouds

Type I PSC: Nitric acid trihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
Ternary solution (H_2O , H_2SO_4 , HNO_3)
Formation Temp: 195 K
Particle diameter: $1 \mu\text{m}$
Altitudes: 10–24 km
Settling rates: 1 km/30 days

Type II PSC: Water Ice
Formation Temp: 188 K
Particle diameter: $> 10 \mu\text{m}$
Altitudes: 10–24 km
Settling rates: $> 1.5 \text{ km/day}$



Heterogeneous reactions take place on PSCs, releasing chlorine from reservoir species (HCl and ClONO_2) into reactive forms (ClO) that can rapidly destroy ozone.

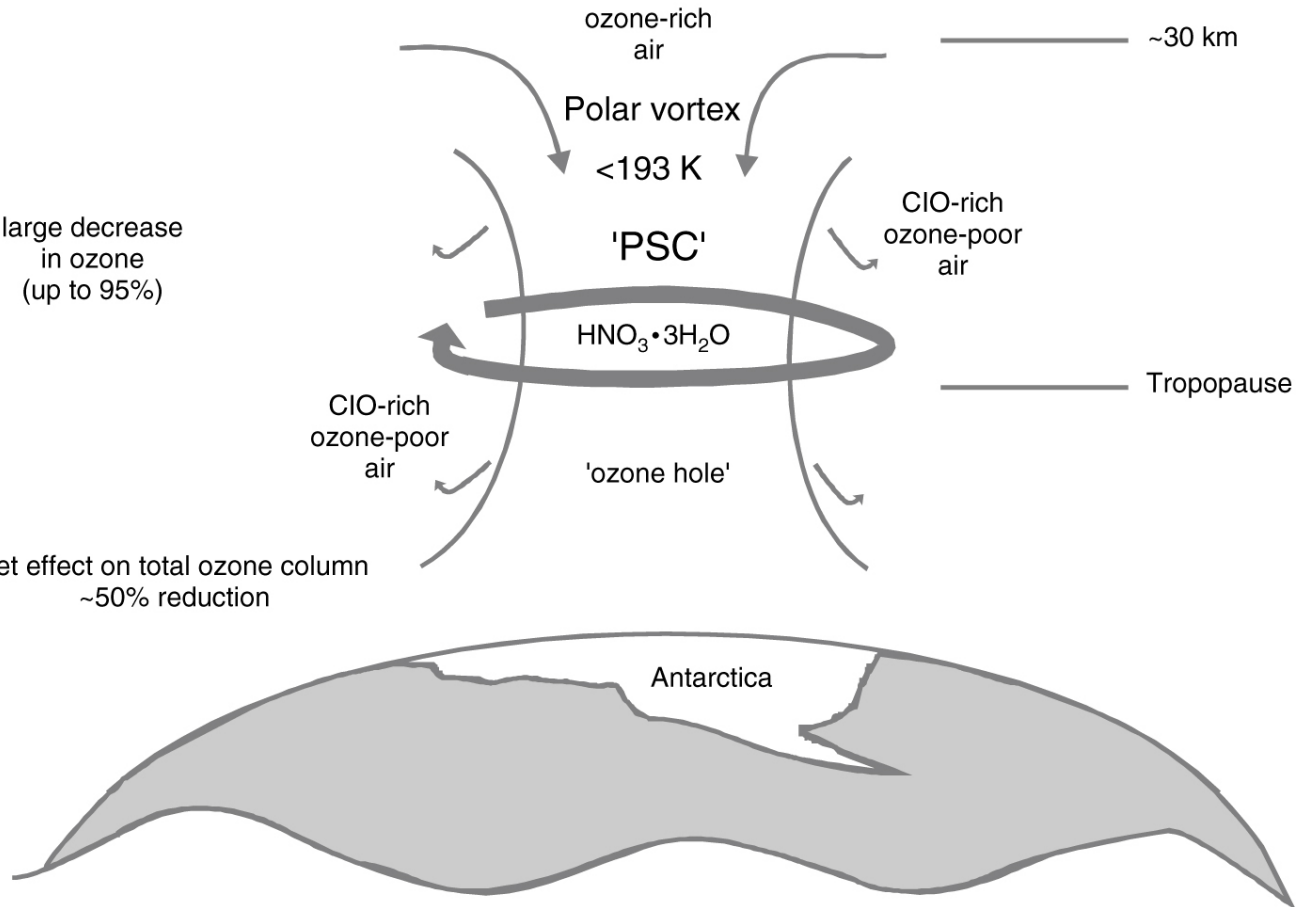
PSC over North Atlantic, January 1989, taken from the NASA DC-8 by O. B. Toon

Katalytische Zersetzung an PSCs bei Einsetzen der Photochemie und T-Erhöhung

small decrease
in ozone

large decrease
in ozone
(up to 95%)

net effect on total ozone column
~50% reduction



Neues zum Ozonloch über der Arktis

Amely Symank

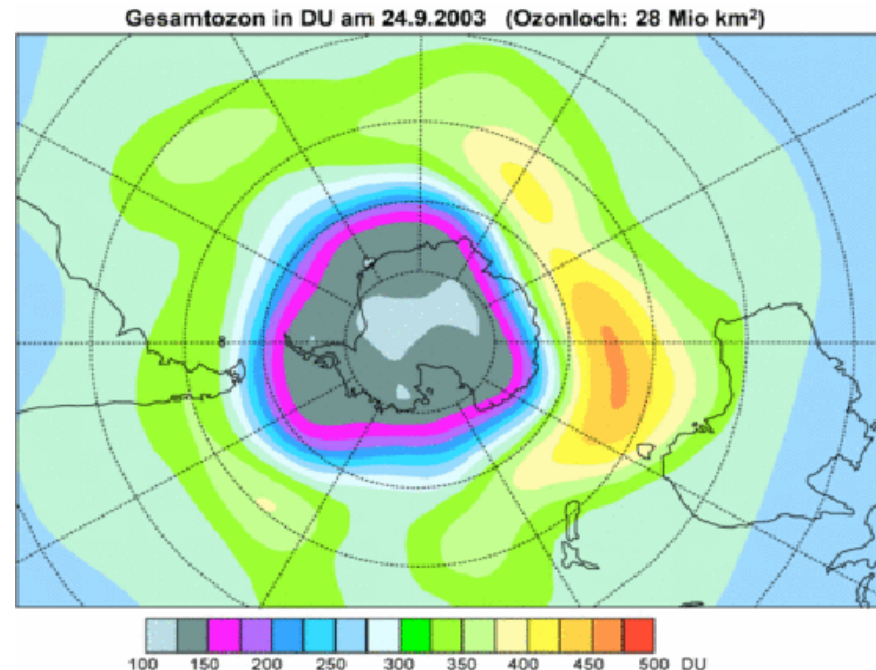
3. Unterschiedliche Randbedingungen

Gegenüberstellung von Antarktis und Arktis

- Entwicklung des Polarwirbels in beiden Hemisphären sehr unterschiedlich

Antarktis:

- Polarwirbel kann sich ungestört entwickeln
- Strömungsmuster sind meistens stabil und werden kaum beeinträchtigt
→ der gesamte Wirbel ist zonal symmetrisch um den Pol verteilt
- Luft kann sich ungestört abkühlen
- Temperaturen im Mittel unter -85° C



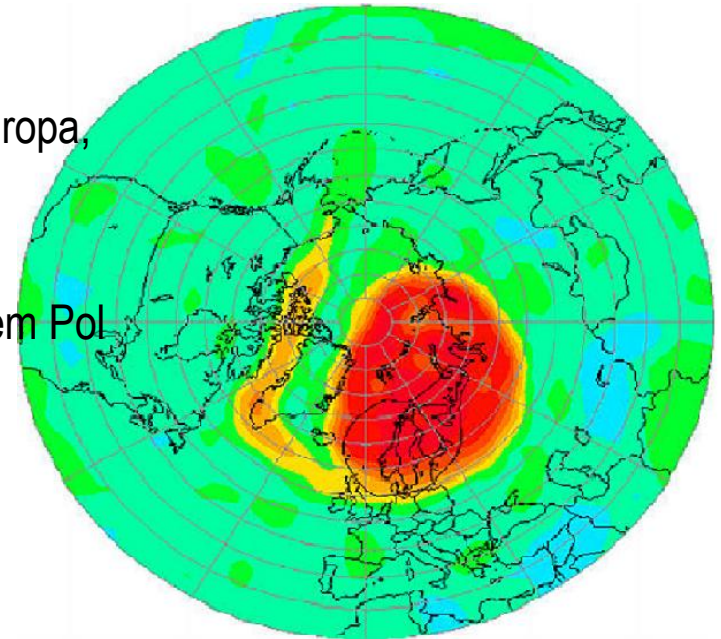
Quelle: <http://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/upload/thumb/Ozonloch2003.gif/420px-Ozonloch.gif>

Arktis:

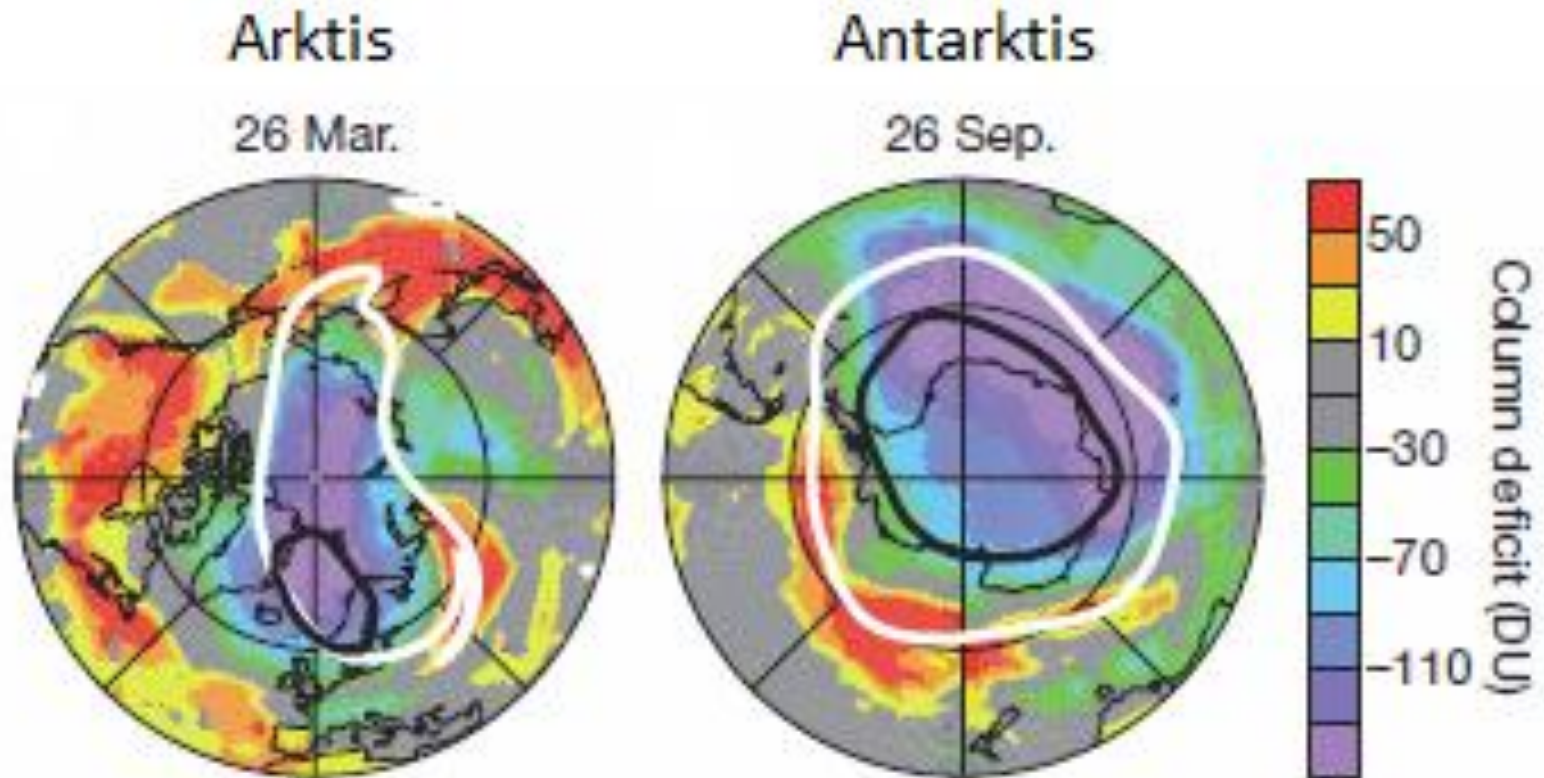
- Tiefdruckgebiet liegt nicht zentral über dem Pol
- Verschiebung des arktischen Polarwirbels in Richtung Europa, verursacht durch Aläuten-Hoch
 - (Aläuten = Inselgruppe im Nordpazifik)
 - Polarwirbel nicht mehr symmetrisch über dem Pol
- Kälte- und Wirbelzentrum liegt im Mittel über Spitzbergen
- Asymmetrie entscheidend für die gesamte Dynamik

- Arktischer Polarwirbel nicht so tief und kalt
- Im Mittel Minimaltemperaturen von -75° C im Kältezentrum

- Ein dem Aläuten-Hoch entsprechendes Hochdruckgebiet gibt es in der Südhemisphäre nicht



Quelle: http://www.awi.de/fileadmin/user_upload/News/Press_Releases/2011/2_Quartal/Polarwirbel_30_09_2011_6.jpg
Quelle: <http://forumandersreisen.de/images/reiseziele/laender/247.png>



Quelle: Manney et al. , *Nature* **478**, 473 (2011)

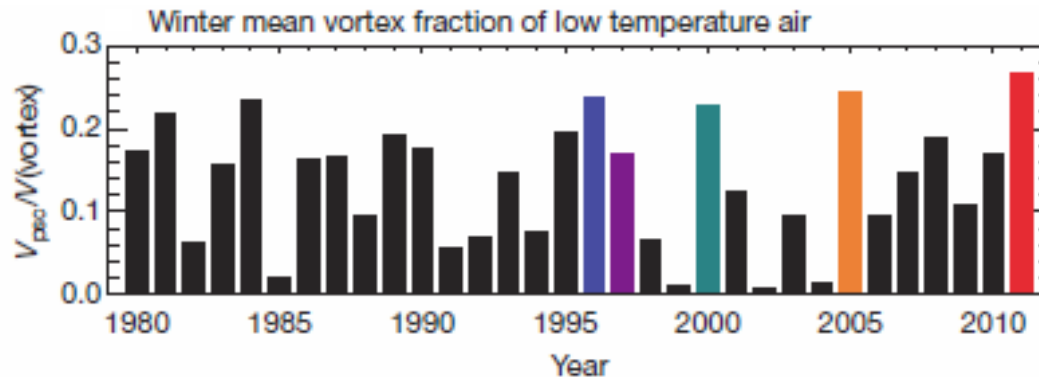
4.2. Wie kam es dazu?

- Anomal stark ausgeprägter Polarwirbel $\rightarrow V_{\text{psc}}$ größer als je zuvor beobachtet
- Untypisch lange anhaltende Kälteperiode $\rightarrow T < 196 \text{ K}$ für mehr als 100 Tage in einer Höhe von 15-23 km
- Sehr wichtige Bedingungen für massiven Ozonverlust



Erster arktischer Winter, in dem beide Bedingungen nebeneinander auftraten

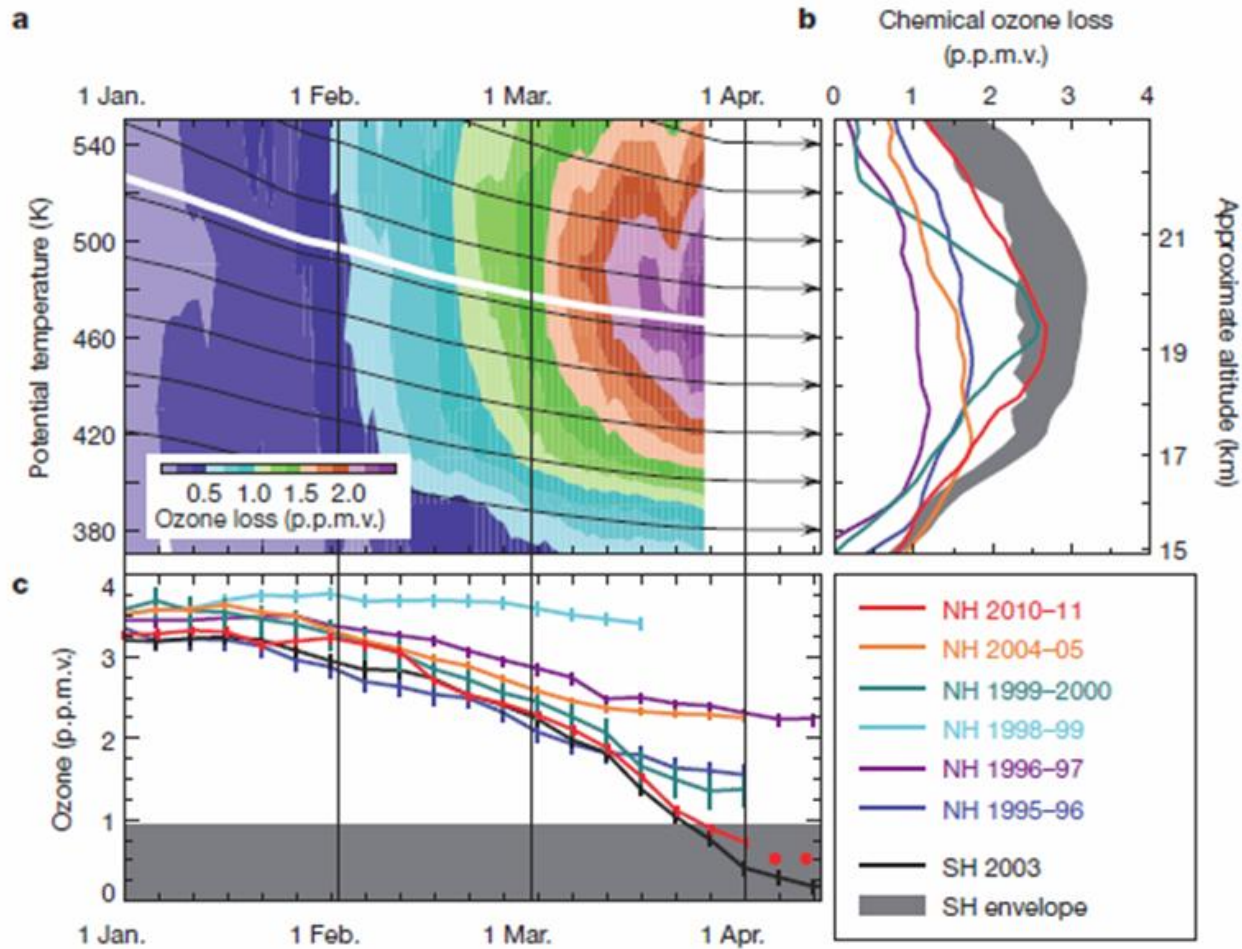
- 1997 zwar auch lange Kälteperiode, aber V_{psc} war sehr viel kleiner



Quelle: Manney et al.,
Nature, **478**, 470 (2011)

- PSCs waren bis Mitte März reichlich vorhanden
→ viel länger als gewöhnlich
- Durchschnittsbeträge des Polarwirbels auf Höhen wie in der Antarktis
(sonst zu der Zeit in der Arktis eigentlich schon fast weg)
- PSCs auf Höhen derer in der Antarktis

- Ende März kaum noch PSCs → niedrigere HNO_3 – Mischungsverhältnisse als sonst
- Denitrifikation als Folge → Größenordnung wie in Antarktis



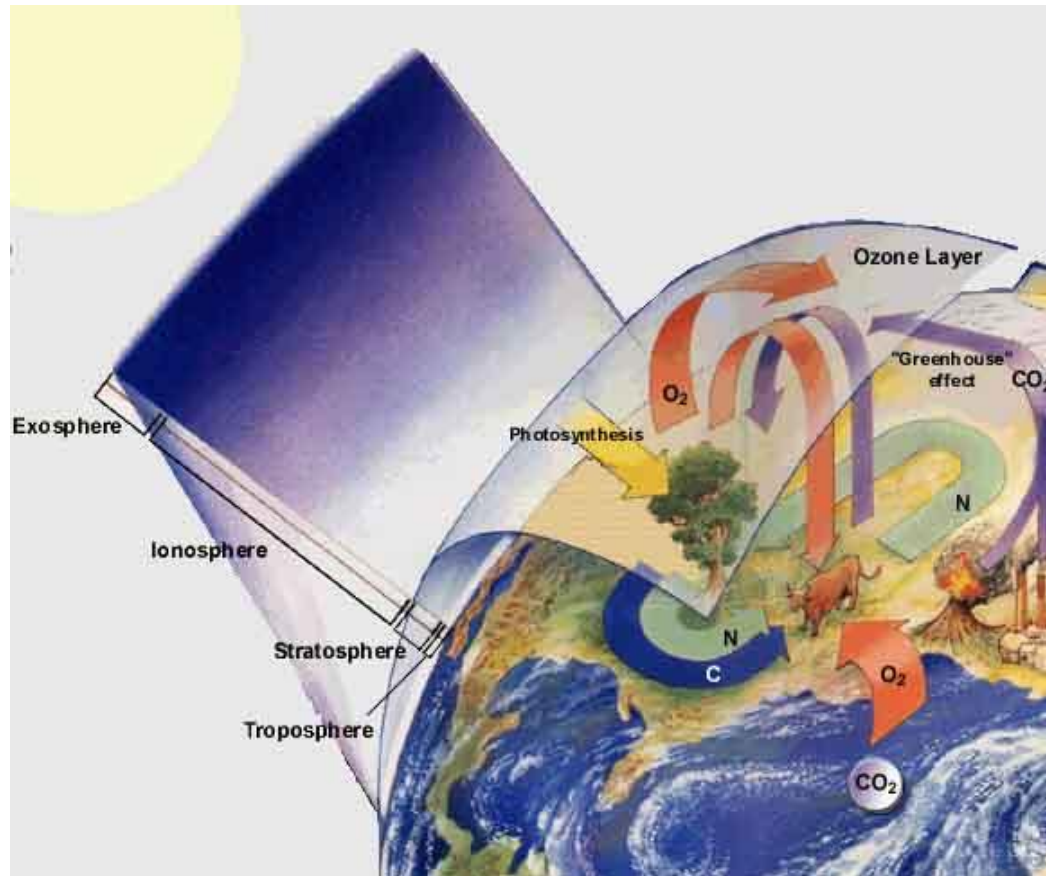
•Quelle: Manney et al., *Nature*, **478**, 472 (2011)

4.4. Wie sieht es in der Zukunft aus?

- **Klimawandel**
- führt in der Troposphäre zu Erwärmung
- in der darüber liegenden Stratosphäre hingegen zu Abkühlung

- Globale Stratosphäre hat sich in den letzten 30 Jahren rapide abgekühlt
- Annahme: die arktischen Winter werden immer kälter
(→ aber: kein statistischer Trend, weil die Winter sehr variabel sind)

- *Lichtblick*: bei Befolgung des Montrealer Protokolls nimmt die Häufigkeit der ozonzerstörenden Chlor- und Bromverbindungen ab



Next to come:

Troposphärenchemie

„Die Luft in der wir atmen“