




Gasaustausch

- Einleitende Bemerkungen
- Gleichgewichtstheorie
- Theorie des Gasaustausches (Grenzfilm)
- Gasaustausch in Flüssen & Seen

wiederum:
 → Austausch an der **Grenzfläche** zwischen Luft und Wasser
 → **Analog zum Wärmeaustausch**

EPAS / Hydrosphäre
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipfer

Einleitendes zum Gasaustausch

Das Problem



Anglerfisch

O₂ in der Tiefsee?!

Die Lösung:



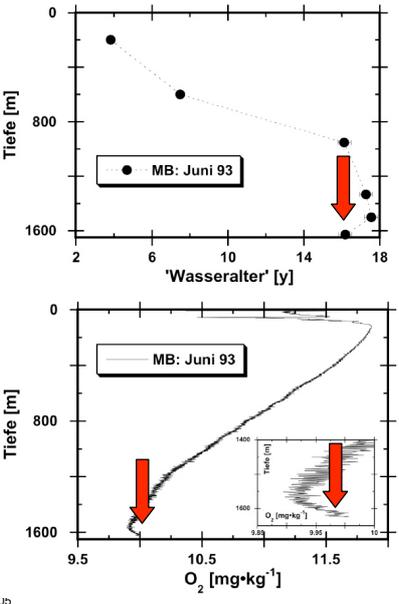
Tote Fische.



Kein O₂ im Oberflächenwasser

Gasaustausch an Luft / Wasser Grenze

Baikalsee, 1993



The top graph shows dissolved oxygen concentration (mg·kg⁻¹) on the x-axis (ranging from 2 to 18) versus depth (Tiefe [m]) on the y-axis (ranging from 0 to 1600). Data points for June 1993 (MB: Juni 93) show a sharp decrease in oxygen concentration as depth increases, reaching near zero at 1600m. A red arrow points to the data at approximately 1500m depth.

The bottom graph shows dissolved oxygen concentration (mg·kg⁻¹) on the x-axis (ranging from 9.5 to 11.5) versus depth (Tiefe [m]) on the y-axis (ranging from 0 to 1600). A solid line represents the oxygen profile, showing a sharp drop at the surface and remaining low throughout the water column. A red arrow points to the surface layer. An inset graph shows a zoomed-in view of the surface layer with a red arrow pointing to the oxygen concentration near 11.5 mg·kg⁻¹.

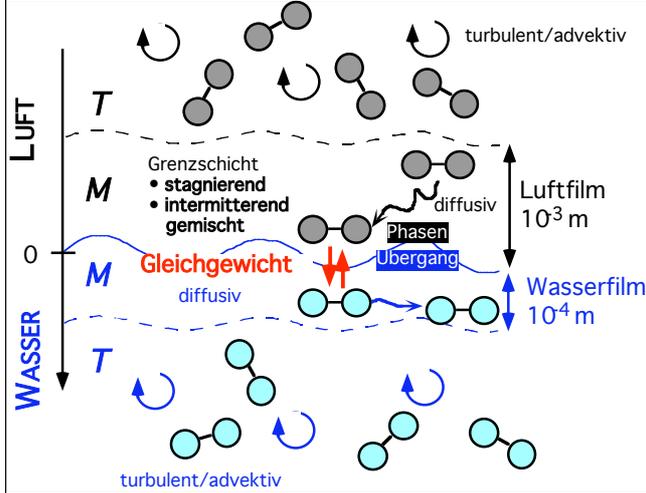
EPAS, Hydrosphäre
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipfer

Konzeptionelle Vorstellung des Gasaustausches



**Grenzfläche
Wasser / Luft**

Phasenübergang
Gleichgewicht



EPAS, Hydrosphäre

WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler



Lösungsgleichgewicht von 'Gasen in Wasser'



Verteilungskoeffizient zwischen Wasser- und Gasphase:

$$K_H^i = \frac{C_G^i}{C_{S/W}^i}$$

mit (hochgestellte Indices 'C': Species):

K_H^i : dimensionsloser Henry Koeffizient [-]

$C_{G,S/W}^i$: Konzentration der Substanz i in Gas- bzw. in der Wasserphase [Mol m^{-3}]

Gasgesetz: $C_G^i \Leftrightarrow$ Partialdruck i , p^i :

$$p^i \cdot V = m^i \cdot R \cdot T$$

mit:

p^i : Partialdruck [Pa], V : Volumen [m^3]

T : absolute Temperatur [K]

R : Universelle Gaskonstante [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

m^i : Anzahl der Substanz i [-]

$$\frac{m^i}{V} \equiv C_G^i = \frac{p^i}{R \cdot T} \quad \left. \vphantom{\frac{m^i}{V}} \right\} \Rightarrow p^i \propto C_S^i \quad \text{!!!!}$$

$$= K_H^i \cdot C_W^i$$

$$p^i = [K_H^i \cdot R \cdot T] \cdot C_S^i = H_C^i \cdot C_S^i \quad (4.3)$$

Henry Gesetz, mit:

K_H^i : dimensionsloser Henry Koeffizient

H_C^i : Henry Koeffizient

Oft wird inverse Beziehung benutzt:

$$C_S^i = \lambda^i \cdot p^i, \quad \lambda^i = \frac{1}{H_C^i} \quad \text{: Gleichgewichtskoeffizient}$$

EPAS, Hydrosphäre

WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler



Lösungsgleichgewicht von 'Gasen in Wasser', 2



Zu den Einheiten (δλξμϑωζηθικλμξηζη!!!!):

SI: $[\lambda^i] = [\text{kg m}^{-3} \text{Pa}^{-1}]$, $[\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}]$

Jedoch gebräuchlich sind:

$[\lambda^i] = [\text{g l}^{-1} \text{atm}^{-1}]$, $[\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}]$, $[\text{ccSTP l}^{-1} \text{atm}^{-1}]$

→ Frage: $K_H^i [-]$ wirklich 'dimensionslos'? ←

Die Gleichgewichtskonzentrationen C_s^i ('Sättigung') \propto Partialdruck p^i .

Für 'Luft': $p^i \leftrightarrow$ Luftdruck $p \leftrightarrow$ Höhe h

$p^i = n^i \cdot p$ $n^i = m^i / \Sigma m^i$: atm. Molenbruch

$p \sim p_0 \cdot e^{-(h/h_0)}$, $h_0 \sim 8300 \text{ m}$

Barometer Formel

mit:

p_0 : Luftdruck auf Meereshöhe [760 Torr, 1 atm]

h_0 : Referenzhöhe [$\sim 8300 \text{ m}$]

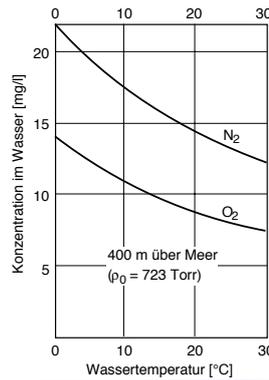
Einige Feststellungen zur Gaslöslichkeit:

• Temperaturabhängigkeit

$C_s^i [T_2 > T_1] < C_s^i [T_1]$

← irr !

'normal': $T > 60^\circ\text{C}$



EPAS, Hydrosphäre

WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipfer



Lösungsgleichgewicht von 'Gasen in Wasser', 3

• 'inerte' versus 'reaktive' Gase

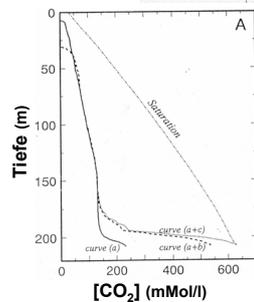
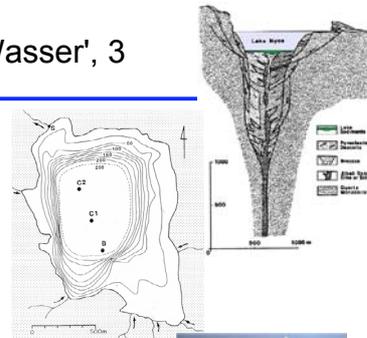
→ Spezierung !!!

$[\text{CO}_2] = f(T, p, \text{pH, 'Geologie'...})$

Der Fall: 'Lake Nyos', 1989



Kamerun, letzte Aufführung, 1989



Die Lösung...

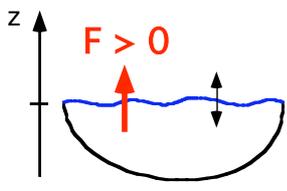
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipfer



Theorie des Gasaustausches: '1 Film Modell'



A. Makroskopische Betrachtung
 > 'Störungsansatz'



$v_{tot} = v_{tot} (\quad)$

- > Wind: Oberflächenströmung / Geometrie der Grenzschicht
- > Molekulare Diffusionskoeffizienten im Wasser bzw. Luft
- > **Henry Koeffizienten !!!!**

Flux / Fluss
 $F [M \cdot L^{-2} T^{-1}] = const. [v] \cdot [C]$

$$F = v_{tot} \cdot (C - C_s)$$

$$= v_{tot} \cdot (C - \lambda \cdot p^i)$$

mit:
 F: Flux vom Wasser in die Atmosphäre [$M \cdot L^{-2} T^{-1}$]
 C, C_s : 'aktuelle' & Sättigungskonzentration [$M \cdot L^{-3}$]
 v_{tot} : Austauschgeschwindigkeit an der Wasser-Luft-Grenze [$L \cdot T^{-1}$]

EPAS, Hydrosphäre
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler



Theorie des Gasaustausches: '1 Film Modell', 2



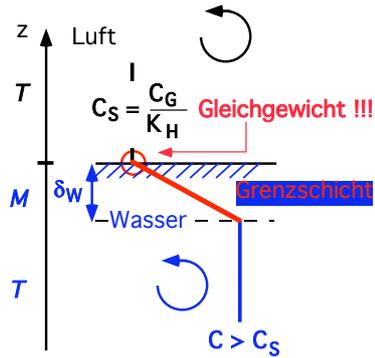
B. Mikroskopische Betrachtung
 Verschiedene Modelle

- > **Film Modell**
- > Austausch Modell

(1-) Film Modell
 Nur i mit **großem** Henry-Koeffizienten
 (Begründung im Skript)

Für i: **schneller** Transport in der Atmosphäre

- > $C_{Luft} \sim C_{Grenzschicht}$
- > Der **wasserseitige Oberflächenfilm** ist der 'entscheidende Widerstand'



Molekularer Austausch in der Grenzschicht:
 → 1. Fick'schen Gesetz: $F = -D_w \cdot \frac{dC}{dz}$

EPAS, Hydrosphäre
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler



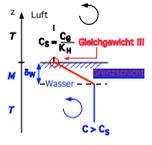
Theorie des Gasaustausches: '1 Film Modell', 3



linearisiert:

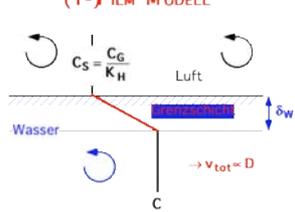
$$F = -D_W \cdot \frac{dC}{dz} \approx \frac{D_W}{\delta_W} \cdot (C - C_S) = v_{tot} \cdot (C - C_S)$$

$\rightarrow v_{tot} = \frac{D_W}{\delta_W} \propto D_W$



Luft
T
M
Wasser
T
C_S = C_G / K_H
Gleichgewicht III
C > C_S

(1-)FILM MODELL

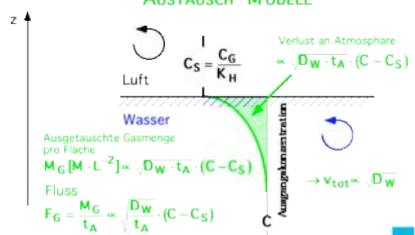


Luft
Wasser
C_S = C_G / K_H
Luft
delta_W
v_{tot} ≈ D

Da δ_W konstant, d.h. für jedes i gleich ist, kann aus v^i jedes v^j berechnet werden ($v_{tot} \sim v_W$).

$$\delta_W = \frac{D_W^i}{v_W^i} = \frac{D_W^j}{v_W^j} \rightarrow \frac{v_W^i}{v_W^j} = \frac{D_W^i}{D_W^j}$$

AUSTAUSCH MODELL



Luft
Wasser
C_S = C_G / K_H
Luft
Verlust an Atmosphäre ≈ D_W · t_A · (C - C_S)
Ausgetauschte Gasmenge pro Fläche M_G [M · L⁻²] ≈ D_W · t_A · (C - C_S)
Fluss F_G = M_G / t_A ≈ D_W / t_A · (C - C_S)
Ausgangskonzentration C

v_{tot} ≈ D_W

EPAS, Hydrosphäre
WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler



Theorie des Gasaustausches: Modellvergleich



Vergleich:

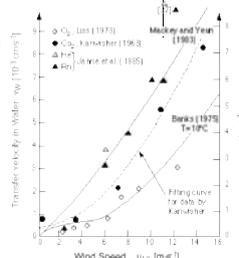
- > (1-) Film Modell: $v_W \propto D$
- > Austausch Modell: $v_W \propto D^{0.5}$
- > Messungen: $v_W \propto D^{0.5-1}$

• kleine Windgeschwindigkeiten:
für $u_{10} < 6 \text{ m s}^{-1}$
 $v_w \propto D, v_w \sim 0.2 - 1 \text{ m/Tag}$

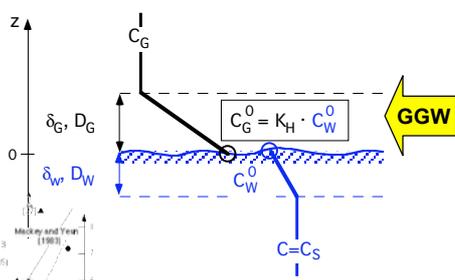
• grosse Windgeschwindigkeiten:
für $u_{10} > 6 \text{ m s}^{-1}$
 $v_w \propto D^{0.5}, v_w$ steigt stark mit u_{10} an

Wind
 $v_w = v_w(\text{Wind})$
strukturiert Grenzfläche

Effektiv existieren 2 Grenzflächen:
je 1 im Wasser & 1 in der Luft
➤ 2 Film Modell



Transfer velocity in Water: v_w [10⁻³ cm s⁻¹]
Wind Speed u₁₀ [m s⁻¹]
Legend: O: C₂ Lass (1973), ●: C₂ Kanischer (1968), ▲: Ren (1965), ○: Miley and Yan (1980), ●: Bock (1978) T=19°C, ---: Fitting curve for data by Kanischer



Luft
Wasser
C_G
delta_G, D_G
0
delta_W, D_W
C_G⁰ = K_H · C_W⁰
C_W⁰
C = C_S
GGW

$$\frac{1}{v_{tot}} = \frac{1}{v_W} + \frac{1}{v_G \cdot K_H}$$

EPAS, Hydrosphäre



Theorie des Gasaustausches

1

$$\frac{1}{v_{tot}} = \frac{1}{v_w} + \frac{1}{v_g \cdot K_H}$$

2 Fälle

- $v_w \ll v_g \cdot K_H = v_g \cdot H_c \cdot (R \cdot T)^{-1}$
 $v_{tot} \sim v_w$ H_c gross
'schlecht löslich'
 → flüssig-Film kontrolliert
 Bsp. 'Luft': O₂, N₂, Edelgase
- $v_w \gg v_g \cdot K_H$
 $v_{tot} \sim v_g \cdot \frac{H_c}{R \cdot T}$ H_c klein
'gut löslich'
 → Gasfilm kontrolliert
 Bsp. Wasserdampf, Temperatur

Bemerkungen:

- $v_g = f(v_{Wind}) = f(u_{10})$
- $v_w \sim 10^{-3} \cdot v_g$

→ Übergang von flüssig- zu Gas-Film kontrollierten Gasaustausch:

$K_H \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ []

$H_c \sim 0.1 - 1$ [atm mol⁻¹]

$H_c \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ [m³ atm mol⁻¹]

- $v_{tot} = v_{tot}(H_c) ???$
- $H_c: 10^3 - 10^4$
- $D_i: 1$
- H_c kontrolliert Gasaustausch

EPAS, Hydrosphäre

WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler

Gasaustausch im Fluss

ETH

Gasaustausch im Fluss:
 > 'bewegter See'

Annahme: Kein (oder wenig) Wassertransport durch die imaginären Wände des Testvolumens

Bilanzgleichung:

$$A \cdot \Delta x \cdot \frac{dC}{dt} = - v_{tot} \cdot \Delta x \cdot b \cdot (C - C_s) + A \cdot \Delta x \cdot J(t)$$

↓
↓
 'Gasaustausch' 'Quellen'

mit:

- A: Querschnittsfläche [m²]
- b: Flussbreite [m]
- h: mittlere Tiefe [m], $h = V/A$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v_{tot}}{h} (C - C_s) + J(t)$$

$$k_g = \frac{v_{tot}}{h}, \text{ Austauschrate [s}^{-1}\text{]}$$

EPAS, Hydrosphäre

WS 2004 / 05
Imboden / Herfort / Kipler

Gasaustausch im Fluss, 2



$$\frac{dC}{dt} = \frac{v_{tot}}{h} (C - C_S) + J(t)$$

$$k_g = \frac{v_{tot}}{h}, \text{ Austauschrate [s}^{-1}\text{]}$$

Für $J = 0$, konstante h & v_{tot}

$$C(t) = (C_0 - C_S) \cdot e^{-t/t_A} + C_S$$

$$t_A = \frac{1}{k_g} = \frac{h}{v_{tot}}, \text{ Austauschzeit [s]}$$

• Übergang zur Austauschstrecke: x_A [m]

$$x_A = v_{Fluss} \cdot t_A$$

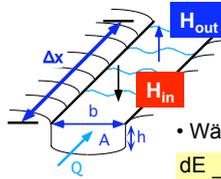
$$C(t) = (C_0 - C_S) \cdot e^{-x/x_A} + C_S$$

Beispiel: 'typischer Fluss'

$$v_{tot} \sim 1 \text{ m/d} \quad h \sim 5 \text{ m} \quad v_{Fluss} \sim Q/(h \cdot b) = 1 \text{ m/s}$$

$$t_A \sim 5 \text{ d} \quad x_A \sim 430 \text{ km}$$

→ 'langsam'



Analog: **Wärmeaustausch in Flüssen:**
turbulent ⇔ gut gemischt
⇔ **T const.**

• Wärmeaustausch:

$$\frac{dE}{dt} = H_{tot} \cdot F = V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{F}{V} \cdot H_{tot} = \frac{1}{\rho \cdot c_p \cdot h} \cdot A \cdot (T_W - T^*)$$

Lösung:

$$T_W(t) - T^* = [T_W(t=0) - T^*] \cdot e^{-t/t_a}$$

$$= [T_W(t=0) - T^*] \cdot e^{-x/x_a}$$

$$t_a = \rho \cdot c_p \cdot h / A \quad \text{Austauschzeit [T, s]}$$

$$x_a = \rho \cdot c_p \cdot Q / (A \cdot b) \quad \text{Austauschstrecke [L, m]}$$

$$t_a \sim 12 \text{ d}, \quad x_a \sim 1000 \text{ km}$$

→ 'langsam / weit'

