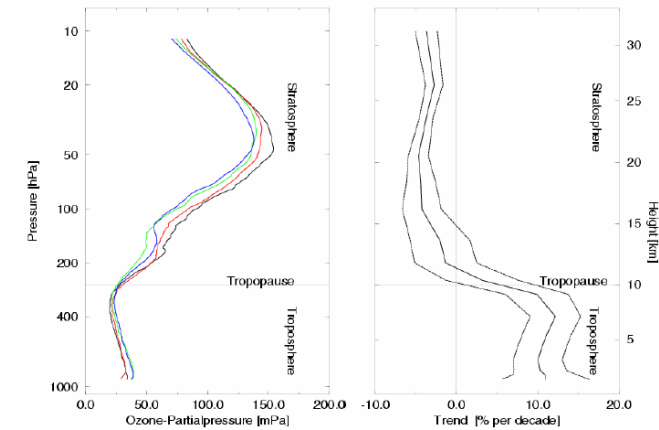


Lernkärtchen für  
**Atmosphärenchemie,**  
 Teil Johannes Stähelin

Semesterendprüfung Wintersemester 2005/2006

Erstellt durch  
 Roman Schenk

Was zeigen die folgenden Zwei Grafiken?

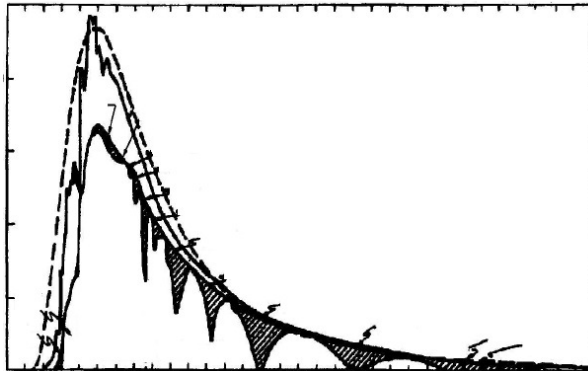


Erstellt durch Roman Schenk

Seite 3/84

Frage

Auf der folgenden Grafik wurde einiges gelöscht. Ergänze sie korrekt mit den folgenden Bezeichnungen und Begriffen:

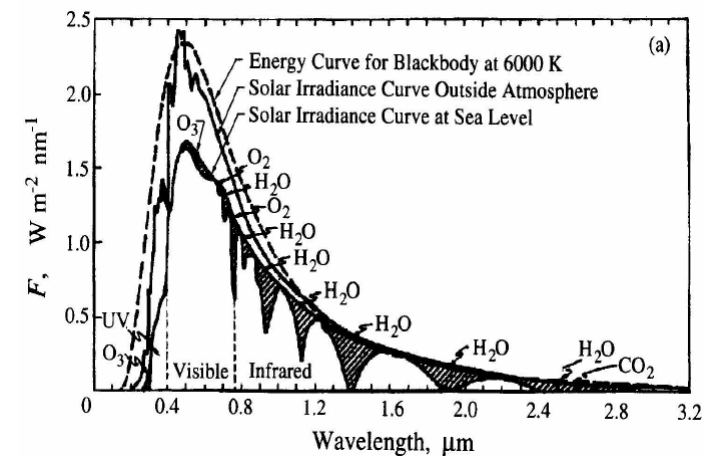


- Achsenbeschriftungen inkl Werte und Einheiten
- Absorbierende Stoffe
- Einteilung des Spektrumbereichs von UVA, UVB, UVC, sichtbarem, und infrarotem Licht

Warum ist das Ozonzerstörende FCKW in der Troposphäre praktisch nicht reaktiv?

Sie zeigen die Änderung der Ozonkonzentration seit 1970 (schwarze Kurve) bis 2000 (blaue Kurve) in der Stratosphäre und in der Troposphäre. Dabei ist klar ersichtlich, dass die Zunahme in der Troposphäre grösser war als die Abnahme in der Stratosphäre.

FCKW's enthalten typischerweise Chlorsubstituierte Kohlenwasserstoffverbindungen, an welchen das Chlor als Radikal durch Sonnenlicht abgespalten werden kann, und anschliessend Ozonmoleküle zerstört. Die Reaktion  $\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CFCl}_2$  benötigt jedoch Licht mit  $\lambda < 230 \text{ nm}$  welches nur in der Stratosphäre vorhanden ist. ( $\lambda < 300 \text{ nm}$  wird vollständig durch die Ozonschicht gefiltert). Die Reaktion des Chlors mit Ozon lautet:  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$  und  $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ . Sie kann mit der folgenden Reaktion zwischenzeitlich beendet werden:  $\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2$  im  $\text{ClONO}_2$  wird das ClO vorübergehend gebunden. Gefriert im Antarktischen Winter die Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und entfernt so das  $\text{NO}_2$  aus der Atmosphäre, hat das Chlor keinen anderen Reaktionspartner mehr als sich selber. Es reagiert zu  $\text{Cl}_2$ . Mit den ersten Sonnenstrahlen im Frühling wird dieses gespalten und bevor es durch  $\text{NO}_2$  gebunden werden könnte, zerstört es das Ozon.



UVA: 0.400-0.315  $\mu\text{m}$ ; UVB: 0.315-0.28  $\mu\text{m}$ ; UVC: 0.28-0.1  $\mu\text{m}$ ; sichtbar: 0.42-0.78  $\mu\text{m}$ ; Infrarot: 0.8-3.2  $\mu\text{m}$ ;

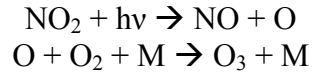
Was sind VOC's? Wie reagieren sie in der Troposphäre? Und für welche Reaktion bzw. Endprodukt ist diese Reaktion von Bedeutung?

In welchen Wellenlängenbereichen absorbiert  $\text{NO}_2$ ? Ist dies in der Stratosphäre gleich wie in der Troposphäre?  
Mit welcher Formel kann die Photolyserate von  $\text{NO}_2$  berechnet werden?

Was versteht man unter dem Photostationären Gleichgewicht von  $\text{NO}_x$ ?

Wie reagieren  $\text{O}_3$ ,  $\text{HCHO}$  und  $\text{HONO}$  mit Strahlung? Wie nennt man die Produkte dieser Photolysereaktionen? Welches dieser Produkte ist für die Atmosphärenchemie das bedeutendste?

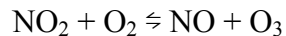
Es handelt sich um die Reaktionen von  $\text{NO}_2$ , das mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  reagieren kann:



Und die Rückreaktion von  $\text{NO}$  mit Ozon zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$ :



Es resultiert die Nettoreaktion:

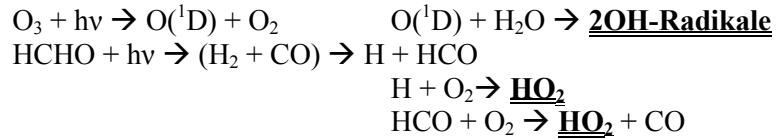


mit dem Gleichgewicht:

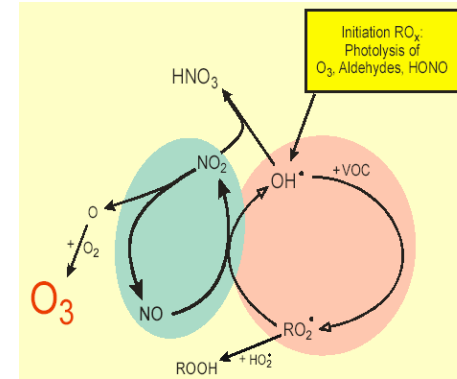
$$K = \frac{J_{\text{NO}_2}}{k} = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]}$$

Die  $\text{NO}_2$ -Spaltung erfolgt tagsüber, die Synthese nachts. beachte, dass aber netto keine  $\text{O}_3$ -Produktion stattfindet!

Bei den Reaktionen



entstehen  $\text{HO}_x$ -Radikale, von denen das  $\text{OH}$ -Radikal das wichtigste ist und als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet wird, da es mit vielen Luftschadstoffen zu wasserlöslichen Säuren reagiert, und damit diese durch Auswaschung aus der Atmosphäre entfernt.



VOC's sind Volatile Organic Compounds, also bei Temperaturen unter  $300^\circ\text{C}$  gasförmige organische Verbindungen. Oft wird Methan ausgeklammert, daraus resultiert sich die Bezeichnung NMVOC für non methane volatile organic compounds. Sie reagieren mit  $\text{OH}$ -Radikalen, welche durch die Reaktion mit  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  wieder zurück gewonnen werden, und damit als Katalysator wirken.

Diese Reaktion ist für die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  sehr wichtig, da das  $\text{NO}_2$  benötigt wird, um  $\text{O}_3$  zu produzieren, sofern es nicht mit  $\text{OH}$ -Radikalen zu  $\text{HNO}_3$  (Salpetersäure) reagiert. Die Produkte des VOC-Abbaus können auch mit  $\text{HO}_2$  zu Carbonsäuren reagieren.

Ja, die Absorption von  $\text{NO}_2$  ist in der Stratosphäre im gleichen Spektrum wie in der Troposphäre, nur ist die UVC-Strahlung ( $\lambda < 280\text{nm}$ ) in der Troposphäre gar nicht mehr vorhanden. Die Photolyserate berechnet sich mit:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = J_{\text{NO}_2}([\text{NO}_2]) = \int \sigma(\lambda) \Phi_i(\lambda) Q(\lambda) d\lambda$$

↓
↓
↓

Wirkungsquerschnitt      Photonenausbeute      Vorh. Strahlung

Welche Quantenausbeute weist Ozon auf?

Was passiert, wenn der NO Partialdruck auf unter 10 ppt in der Planetary boundary layer (PBL, Planetare Grenzschicht) fällt? Die Reaktion starte mit einem Kohlenmonoxid und einem Hydroxyradikal zu CO<sub>2</sub> und einem Wasserstoffradikal.

Wie reagiert Ethan (Kettenreaktion) im VOC-Kreislauf der planetaren Grenzschicht? Erkläre die Reaktionen mit Worten, ohne Chemische Formeln!

Summary:  
Was weisst du zu den folgenden Stichworten?  
OH-Radikal, NO<sub>x</sub>-Partialdruck, Alkene und O<sub>3</sub>, Ozonvorboten

Das VOC gibt ein Wasserstoffatom an das OH-Radikal ab, wodurch ein Wassermolekül subtrahiert wird. Das übrig bleibende VOC-Radikal adaptiert ein Sauerstoffmolekül, wozu ein Stosspartner benötigt wird. Das nun oxidierte VOC-Radikal gibt ein Sauerstoffatom an ein Stickstoffmonoxid ab, wodurch dieses zu einem Stickstoffdioxid oxidiert wird. Ein zweites O<sub>2</sub>-Molekül übernimmt ein weiteres Wasserstoffatom wodurch ein HO<sub>2</sub>-Radikal und ein Aldehyd entstehen. Das HO<sub>2</sub>-Radikal oxidiert ein weiteres Stickstoffmonoxidmolekül zu einem Stickstoffdioxid. So wird das OH-Radikal, welches mit dem VOC reagiert hat, wieder zurückgewonnen. Das VOC, welches nun ein Aldehyd ist, reagiert mit einem weiteren OH-Radikal und gibt wieder ein Wassermolekül ab. Es nimmt anschliessend wieder ein Sauerstoffmolekül auf, wozu wieder ein Stosspartner benötigt wird, und reagiert so zu einem Peroxycarbonsäurerest. Dieser nimmt ein NO<sub>2</sub>-Molekül auf und es resultiert ein Peroxyacetylnitrat (PAN). Dieses ist ein Reservoirteilchen, welches reaktive Substanzen transportieren und entfernt wieder freisetzen kann. Die Reaktion kann mit NO<sub>2</sub> gebremst werden, indem dieses mit dem OH-Radikal und einem Stosspartner zu Salpetersäure reagiert und ausgewaschen wird, oder mit einer Reaktion der RO<sub>x</sub> mit sich selber, dann resultiert ein Sauerstoffmolekül und eine wasserlösliche Carbonsäure, welche ebenfalls ausgewaschen wird. Bei diesem Abbau eines VOC's werden zwei NO oxidiert und zwei Wasser abgespalten.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 20/84

Antwort

OH-Radikale sind sehr reaktiv, sie sind das Waschmittel der Atmosphäre weil sie mit vielen Luftschadstoffen zu wasserlöslichen Säuren reagieren und diese damit auswaschen.

Ist der NO-Partialdruck kleiner als 10 ppt (sehr saubere Bedingungen) wird Ozon zerstört, ist er grösser, werden Photooxidantien (O<sub>3</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub>, etc.) gebildet.

Alkene und Ozon sind zusätzliche Quellen für HO<sub>x</sub>

Vorboten für Ozon sind NO<sub>x</sub>, VOC's und CO. Sie können aus anthropogener oder natürlicher Quelle sein.

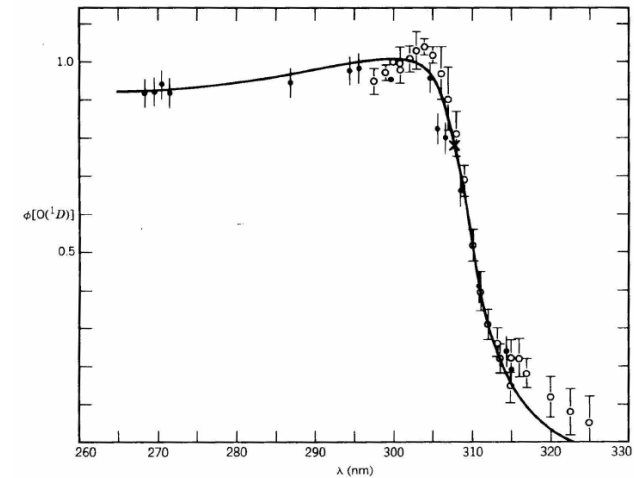
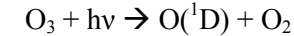
Erstellt durch Roman Schenk

Seite 24/84

Antwort

Ozon hat eine Quantenausbeute von  $\Phi \approx 1$  für  $\lambda < 300$  nm und  $\Phi \approx 0$  für  $\lambda > 300$  nm.

Die Reaktion von Ozon mit Strahlung lautet:

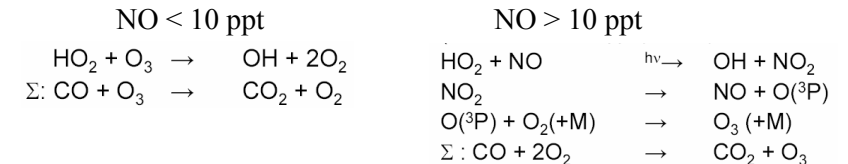
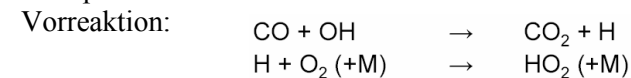


Erstellt durch Roman Schenk

Seite 18/84

Antwort

Das Wasserstoffradikal reagiert mit einem Sauerstoffmolekül und einem Stosspartner zu einem Peroxyradikal. Das Peroxyradikal (HO<sub>2</sub>) reagiert anstatt mit dem NO zu Hydroxyradikal und NO<sub>2</sub>, mit Ozon zu einem Hydroxyradikal und 2 O<sub>2</sub>. Mit mehr als 10 ppt NO würde nach der Reaktion mit NO zu NO<sub>2</sub> und OH, das NO<sub>2</sub> gespalten und mit dem abgespaltenen, aktivierten O(<sup>3</sup>P) und einem Stosspartner würde ein Sauerstoffmolekül zu Ozon oxidiert.



Bei niedrigem NO-Partialdruck wird also Ozon abgebaut, bei hohem NO-Partialdruck jedoch gebildet!

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 22/84

Antwort

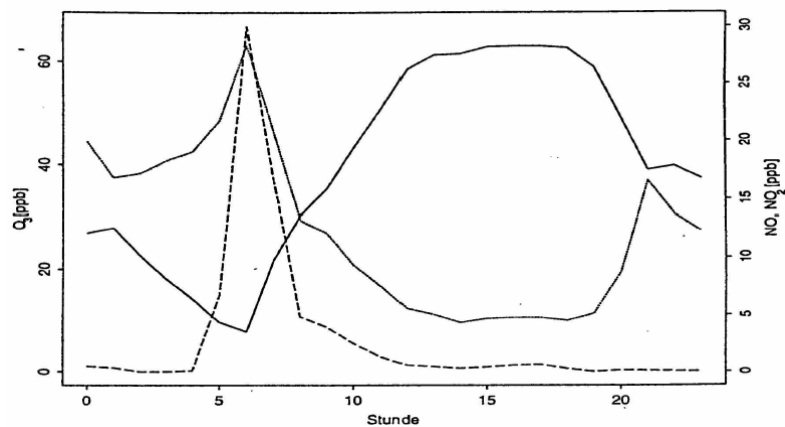
Was ist ein EKMA-Diagramm und was sagt es aus?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 25/84

Frage

Erkläre den folgenden Tagesverlauf der Gaskonzentrationen der  $\text{NO}_x$ -Familie und Ozon, welche Kurve steht für welches Gas?



Erstellt durch Roman Schenk

Seite 29/84

Frage

$\text{NO}_3$  führt ein „Doppelleben“ es verhält sich je nach System-Umgebung bzw. Reaktionsbedingungen total verschieden. Wie ist das zu verstehen? Wie entsteht  $\text{NO}_3$ , wie wird es abgebaut, und was sind die Auswirkungen dieser Reaktionen?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 27/84

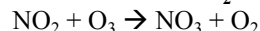
Frage

Was ist Wintersmog, wie kommt er zustande und welche Auswirkungen kann er haben?

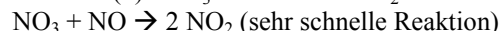
Erstellt durch Roman Schenk

Seite 31/84

Frage

**NO<sub>3</sub> entsteht durch die Reaktion von Ozon mit NO<sub>2</sub>:**

Mit Licht ( $\lambda < 650 \text{ nm}$ ) wird es jedoch in NO<sub>2</sub> und O bzw. NO und O<sub>2</sub> gespalten:



Reaktion 1 und 2 verhalten sich wie 1:15. 2 ist also 15mal effizienter als 1.

NO<sub>3</sub> kann anschliessend mit NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagieren:



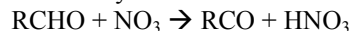
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann mit verschiedenen Prozessen entfernt werden.

Reagiert NO<sub>3</sub> mit RH (VOC) so entsteht ein VOC-Radikal und HNO<sub>3</sub>, das sehr stabil ist.

Das VOC-Radikal reagiert mit O<sub>2</sub> weiter zu RO<sub>2</sub> und bildet schliesslich HO<sub>x</sub>:

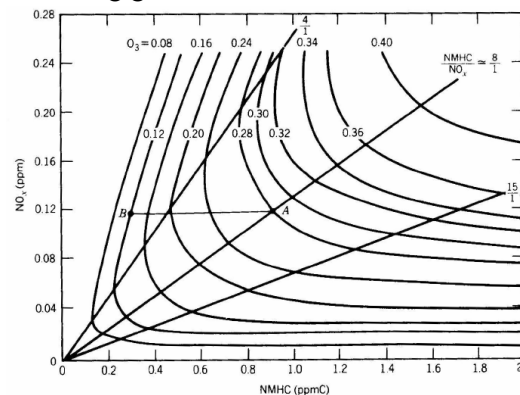


Bei der Reaktion mit einem Aldehyden entsteht ein Aldehyd-Radikal und HNO<sub>3</sub>:



Wintersmog ist die Akkumulation von Luftschadstoffen (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Partikel) aus Verbrennungsprozessen, während einer mehrtägigen Inversion im Winter. Wegen der anhaltenden Inversion findet keine Durchmischung der urbanen Luft mit schadstoffärmerer Luft aus der Umgebung statt, und die Schadstoffkonzentrationen steigen immer weiter an. Neben schlechter Sicht (London 1953 noch einige Meter) und einem „Nebeldeckel“ über der Stadt verursacht die Dreckluft eine Zunahme der Todesfälle von typischerweise 0.5-1% bei einer Zunahme von 10 µg/m<sup>3</sup> Partikuläres Material mit Durchmesser <10µm (PM<sub>10</sub>).

EKMA (Empirical kinetic modelly approach) zeigt die Ozonkonzentration in Abhängigkeit von NO<sub>x</sub> und Non-methane volatile organic compounds (NMVOC).



Bei einer hohen NO<sub>x</sub>-Ausgangskonzentration:  
 VOC ↑ → lok. O<sub>3</sub>-Bildung ↑  
 NO<sub>x</sub> ↑ → lok. O<sub>3</sub>-Bildung ↓ anschl. ↑  
 NO<sub>x</sub> ↓ → lok. O<sub>3</sub>-Bildung ↑ (mehr OH über VOC-Kreislauf)  
 Bei weiterer NO<sub>x</sub>-Reduktion wird eine maximale O<sub>3</sub>-Produktion erreicht.  
 Bei noch weiterer NO<sub>x</sub>-Reduktion wird schliesslich O<sub>3</sub> abgebaut.

Die Hyperbelartigen Kurven nennen sich Isokleten (Linien gleicher Ozonkonzentration).

Die NO-Konzentration ist normalerweise praktisch =0, da NO sehr rasch mit OH-Radikalen zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Zwischen 4 und 8 Uhr Morgens weist NO jedoch einen markanten Peak auf, welcher ein Maximum von 30 ppb erreicht. Dieser ist auf die Stosszeiten des Pendlerverkehrs zurückzuführen.

NO<sub>2</sub> bildet sich ebenfalls durch Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen, wie sie in Automotoren oder Heizungen auftreten. Tagsüber wird NO<sub>2</sub> mit UV-Licht und Sauerstoff wieder abgebaut (dabei entsteht Ozon).

Da aber um 20:00 mässig starker Verkehr herrscht, und Ozon zu NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> abgebaut wird, aber kein Licht vorhanden ist, welches das NO<sub>2</sub> wieder spalten würde, reichert sich dieses auf ca. 40 ppb an. Mit den ersten Sonnenstrahlen am Morgen wird es jedoch sehr schnell wieder abgebaut, wodurch wieder Ozon entsteht.

Der Haupteffekt, der zur NO<sub>2</sub>-Abnahme am Morgen führt, ist jedoch die Auflösung der nächtlichen Inversion, und damit die Durchmischung mit NO<sub>2</sub> ärmerer Luft. Anschliessend stellt sich zwischen Ozon und NO<sub>2</sub> ein Gleichgewicht ein.

Kurz: Ozon wird durch die Spaltung von NO<sub>2</sub> mit Licht und Reaktion des Sauerstoffsradikals mit O<sub>2</sub> bzw. durch Photolyse von O<sub>2</sub> gebildet. Nachts wird das Ozon wieder mit NO zu NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> abgebaut.



Wie wird in der schweizerischen Luftreinhalteverordnung (LRV) die erlaubte Schadstoffkonzentration geregelt, und welche Stoffe sind dort erwähnt?

Es kommt schon bald der Osterhase! Und mit ihm wohl auch wieder einmal deine Verwandtschaft. Was antwortest du deinem Onkel, der dich nach der Luftqualität in Zürich fragt?

Wenn man den Verlauf der Konventionen zur Reduktion der Schadstoffemissionen in Europa betrachtet, ist ein allgemeines Problem dieser Thematik ziemlich auffällig. Welches? Was sind die wichtigsten Meilensteine dieser Verhandlungen?

Was kannst du über die Ozonkonzentration von Arosa der Zeiträume 1950-1951, 1954-1958 und 1989-1991 sagen?  
Was weisst du allgemein über die Jahresmittelwerte und Jahresverläufe von Ozonkonzentrationen?

Die Verhandlungen zur Reduktion der Schadstoffemissionen in Europa nahmen 1972 mit der **UN-Konferenz in Stockholm** ihren Anfang. Kurz darauf folgte das **EMEP** (European Monitoring and Evaluation Programm) von 1976 und 1979 wurde die **Genfer Konvention** über weiträumige Grenzüberschreitende Luftverunreinigungen verabschiedet.

Bis zum nächsten Schritt, dem **Helsinki-Protokoll** von 1985 zur Reduktion von  $\text{SO}_2$  um mindestens 30% dauerte es fast 10 Jahre!!

Wiederum fast 10 Jahre später folgte das **Oslo Protokoll** zur weiteren Reduktion der  $\text{SO}_2$ -Emissionen.

Zur Reduktion der  $\text{NO}_x$  wurde 1988 das **Sofia-Protokoll** verabschiedet.

Das **Genfer Protokoll** von 1991 regelt die Reduktion von VOC's um mindestens 30% bis 1999 relativ zum Durchschnitt der Jahre 1984 bis 1989.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 36/84

Antwort

Während die Ozonkonzentrationen von 1950-51 zwischen 10 und 30 ppb lagen, und sich auf die Jahre 1954-1958 nicht stark verändert hatten, sind sie mittlerweile bis auf 40-60 also um mehr als einen Faktor 2 angestiegen.

Diese Beobachtung kann auch an anderen Schweizerischen und Europäischen Orten gemacht werden.

Allgemein haben die Ozonwerte der Troposphäre sehr starke Schwankungen aufzuweisen, da diese extrem von der Temperatur und anderen Meteorologischen Bedingungen abhängig sind.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 40/84

Antwort

In der schweizerischen Luftreinhalteverordnung (LRV) werden für die Luftschadstoffe  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , und CO Grenzwerte viererlei Art festgelegt:

- Grenzwerte für Jahresmittel
- Grenzwerte, welche maximal 1 mal Jährlich überschritten werden dürfen
- Grenzwerte für das maximale 1/2-Stundenmittel, welcher zu mindestens 95% aller 1/2-Stundenmittelwerte eines Jahres eingehalten werden muss
- Grenzwerte für die maximalen 1/2-Stundenmittelwerte des Monats, welche zu mindestens 98% aller 1/2-Stundenmittelwerte eines Monats eingehalten werden müssen.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 34/84

Antwort

Die Luftqualität ist unterschiedlich, je nach dem, auf welche Schadstoffe man sich bezieht. Bezüglich  $\text{SO}_2$  ist sie relativ gut, die Grenzwerte werden seit 1990 deutlich unterschritten, und haben seither noch weiter abgenommen.

Bezüglich  $\text{NO}_x$  ist sie aber weiterhin noch schlecht. Die Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  haben zwar seit 1989 um  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  abgenommen. Der Jahresmittelgrenzwert von  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wird aber trotzdem noch ständig überschritten. Die Befürchtungen sind jedoch, dass  $\text{NO}_x$  sogar wieder ansteigen wird, da immer mehr Dieselfahrzeuge verkauft und betrieben werden.

Bezüglich Partikel ist die Luftqualität auch immer noch schlecht, trotz den entscheidenden Verbesserungen durch die Katalysatoren.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 38/84

Antwort

Untersuchungen zeigen, dass die Ozonkonzentration auf dem Jungfraujoch seit den 90er Jahren zugenommen hat. Worauf könnte dies zurück zu führen sein?  
Welche Posten müssten bei einem globalen Ozonbudget berücksichtigt werden?

Bei der Betrachtung der Saure-Regen-Problematik ist die Kenntnis der Lebensdauer von Wassertropfen von Bedeutung. Welche Wassertropfen haben die grösste Lebensdauer, von welcher Eigenschaft hängt diese ab?

In Nordischen Gebieten sind die Böden immer stärker versauert! Was ist der Grund für diese Beobachtung?

Die Reaktionen in Wassertropfen sind auf eine Bestimmte Stoffgruppe beschränkt, welche und welche Eigenschaften müssen diese Stoffe aufweisen?

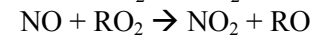
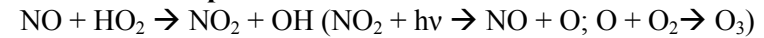
Die Böden in nordischen Gebieten sind schlecht gepuffert, da sie wenig Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) enthalten. Der saure Regen ( $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_3$  lösen sich in Wasser und bilden Schwefel- bzw. Salpetersäure) verursacht schliesslich die Versauerung dieser Böden.

Die Stoffe müssen gut Wasserlöslich (hydrophil) sein, damit eine nennenswerte Konzentration in den Wassertropfen zustande kommt, um die nötigen Reaktionspartner zur Verfügung zu stellen.

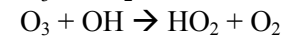
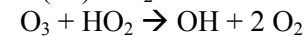
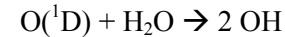
Man weiss nicht genau, woher die  $\text{O}_3$ -Zunahme im Jungfraujoch kommt. Möglicherweise ist grundsätzlich die Hintergrundkonzentration an Ozon aufgrund der Konzentrationsanstiege in Asien angestiegen.

Bei einem globalen Ozonbudget müssten die folgenden Posten berücksichtigt werden:

**Chemische Ozonproduktion:**



**Chemische Ozonzerstörung:**



**Oberflächendeposition**

**Stratosphärischer Input**

$$S_{\text{inf}} = L + D - P$$

Die Lebensdauer von Wassertropfen ist durch deren Grösse (und damit Gewicht) bestimmt. Je grösser sie sind, desto schneller fallen sie herunter:

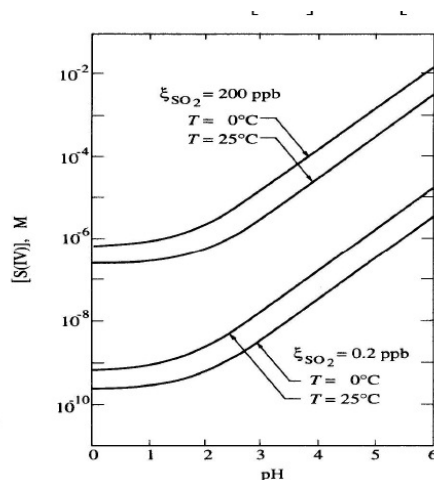
Regen < Nebel < Wolkenröpfchen < Dunst

Durch welche Angabe wird die Wasserlöslichkeit von Luftschadstoffen in Wassertropfen quantifiziert? Wie ist diese Grösse definiert?

Ordne die folgenden Stoffe nach ihrer Wasserlöslichkeit:

$\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{PAN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Ignoriere dabei deren Säurebase-Gleichgewichtsreaktionen!

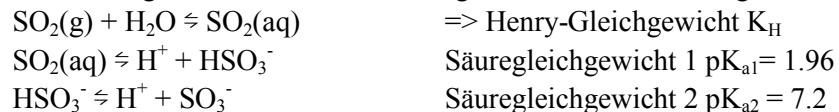
Was zeigt die folgende Grafik? Wie ist dies zu erklären?



Welchen  $\text{pK}_a$  hat Schweflige Säure? Wie lauten die Bildungsreaktionen von Schweflige Säure aus  $\text{SO}_2$ -Gas?

Schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) kann noch zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oxidiert werden. Wie geschieht dies?

Die Bildungsreaktionen von Schwefliger Säure lauten wie folgt:



$$[\text{HSO}_3^-] = K_{a1} K_H p_{\text{SO}_2} / [\text{H}^+]$$

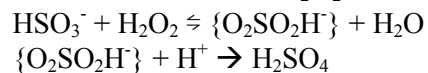
$$[\text{SO}_3^-] = K_{a1} K_{a2} K_H p_{\text{SO}_2} / [\text{H}^+]^2$$

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 52/84

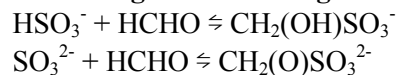
Antwort

### Die Oxidation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

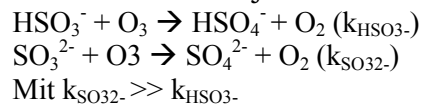


(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat einen pKa von -3 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> einen von 1.92)

### Hemmung durch Gleichgewicht mit HCHO:



### Oxidation durch O<sub>3</sub>:



Die Oxidation wird durch Spuren-Metalle (Fe<sup>3+</sup> oder Mn<sup>2+</sup>) katalysiert!

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 56/84

Antwort

Die Löslichkeit in Wasser wird mit der Henry-Konstante ( $H_X = [X]/p_X$ ) mit  $[X]$  als Konzentration in Wasser, und  $p_X$  als Gas-phasen Konzentration in atm. quantifiziert.

Die Ordnung der genannten Stoffe nach ihrer Wasserlöslichkeit lautet wie folgt (links der unlöslichste Stoff):

O<sub>2</sub>, NO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, PAN, HONO, NH<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 50/84

Antwort

Diese Grafik zeigt die Zunahme der Sättigungskonzentration von Schwefel-IV mit steigendem pH:

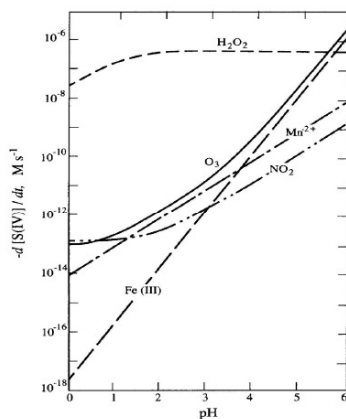
Wenn der pH steigt, wird dem Gleichgewicht Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) entzogen. (Oxidationsstufe „Schweflige Säure“) dadurch löst sich mehr Sulfit im Wasser.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 54/84

Antwort

Die folgende Grafik zeigt die pH-Abhängigkeit der SO<sub>2</sub>-Oxidation. Wie können die Kurven erklärt werden?



Erstellt durch Roman Schenk

Seite 57/84

Frage

Trockendeposition ist für viele Luftschadstoffe eine bedeutende Senke. Nach welchem Gesetz erfolgt diese? Wovon hängt die Vertikalgeschwindigkeit  $v_d$  ab?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 61/84

Frage

Wie unterscheiden sich die beiden Oxidationsmittel, welche Sulfid oxidieren, in der gas-, wie auch in der wässrigen Phase?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 59/84

Frage

Wie gross sind die Trockendepositionsraten typischerweise? Welcher Stoff hat die bedeutendste Trockendeposition?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 63/84

Frage

Die Konzentration in der Gasphase ist von  $O_3$  viel grösser als von  $H_2O_2$   
Die Löslichkeit des Ozons ist jedoch viel kleiner als diejenige von Wasserstoffperoxid.

- ⇒ Die Konzentration an  $O_3$  im Wasser ist zwar immer viel kleiner als von  $H_2O_2$ , jedoch kann  $O_3$  praktisch unbeschränkt nachgeliefert werden, im Gegensatz zu  $H_2O_2$ .
- ⇒ Bei tiefem pH: die  $H_2O_2$ -Oxidation ist die schnellere und damit die massgebende
- ⇒ Bei hohem pH: die  $O_3$ -Oxidation ist die schnellere und damit die massgebende

$HNO_3$  hat als einzige Spezies eine grosse Depositionsrate.

compound	Continent	Ocean	Ice/Snow
CO	0.03	0	0
$N_2O$	0	0	0
NO	0.016	0.003	0.002
$NO_2$	0.1	0.02	0.01
$HNO_3$	4	1	0.5
$O_3$	0.4	0.07	0.07
$H_2O_2$	0.5	1	0.32

Die  $O_3$ -Abhängigkeit ist klar: Da Sulfid ( $SO_3^-$ ) die limitierende Spezies ist, steigt durch eine Erhöhung der Sulfidmenge durch einen höheren pH die Menge des Produkts

Die Abhängigkeit von  $H_2O_2$ : Oberhalb pH=2 existiert keine pH-Abhängigkeit mehr. Das Gleichgewicht liegt immer stärker auf Seite des Sulfids ( $SO_4^{2-}$ )

Die Abhängigkeiten der anderen Oxidationsmittel bzw. Katalysatoren ist klar: je mehr Ox-mittel bzw. Kat, desto schneller die Reaktion...

Die Trockendeposition verläuft nach dem Gesetz:

$$F = -v_d [c] \quad v_d \text{ muss nicht konstant sein!}$$

Mit  $v_d$  als Vertikalgeschwindigkeit gilt:

$$1/v_d = r_a + r_b + r_c$$

$r_a, r_b, r_c$  sind Widerstände:

$r_a$ : atmosphärischer Widerstand (vertikale Struktur der Grenzschicht (wie werden die Substanzen herantransportiert?), Temperaturstruktur, Turbulenz

$r_b$ : Transport durch laminare Schicht (Schadstoffe müssen durch km Schicht hindurchgehen!

$r_c$ : Oberflächenwiderstand („Klebrigkeit“, Anhaften der Substanz an Objekt, → hängt von Stoff selber und vom Objekt ab!)



Wie hoch liegt der pH-Wert von Regenwasser typischerweise in der Schweiz?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 65/84

Frage

Was sind die Kriterien, dass ein Gas als Treibhausgas (greenhouse gas) bezeichnet werden kann? Welches sind die wichtigsten Treibhausgase?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 69/84

Frage

Zeige in zwei sehr stark vereinfachten Grafiken das Prinzip des natürlichen Treibhauseffektes auf, und erkläre anhand derer den anthropogenen Effekt.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 67/84

Frage

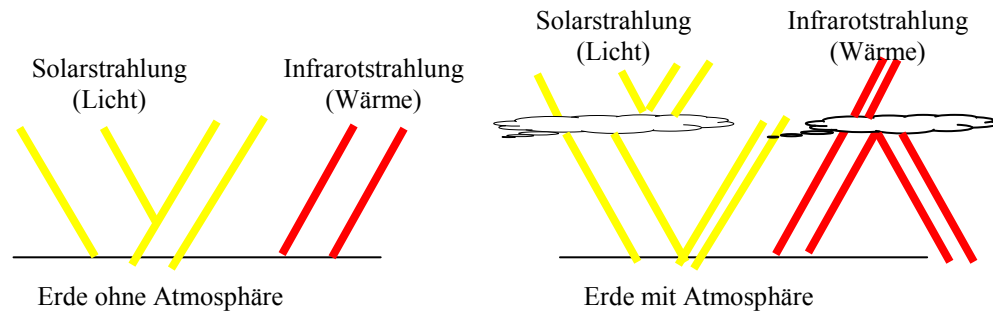
Treibhausgas Methan:  
Senken? Lebenszeit? Was folgt daraus?

Treibhausgas N<sub>2</sub>O:  
Senken? Lebenszeit?

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 71/84

Frage



Die Erde ohne Atmosphäre empfängt kurzwellige Solarstrahlung, und reflektiert diese zum Teil, die aufgenommene Energie strahlt sie mit terrestrischer Infrarotstrahlung wieder ab. Mit den Wolken der Atmosphäre wird zwar ein Teil der Solarstrahlung (und kurzwellige durch die Ozonschicht) reflektiert und erreicht gar nicht die Erdoberfläche. Dafür wird aber auch die emittierte Infrarotstrahlung teilweise von den Wolken nach unten reflektiert und erwärmt so unser Klima um ca. 33 Grad von -18 auf +15°C. Die anthropogenen (zusätzlichen) Treibhausgase v. a. CO<sub>2</sub> – das wichtigste Treibhausgas ist Wasser – erhöhen den Treibhauseffekt und damit die Durchschnittstemperatur um schätzungsweise 2°C, wobei noch beachtet werden muss, dass das System noch nicht im Gleichgewicht ist.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 68/84

Antwort

Senken für troposphärisches Methan sind Oxidation mit OH, Bodendeposition, und der Fluss in die Stratosphäre.

Die Lebenszeit beträgt etwa 8.4 Jahre und ist damit 10x kleiner als die Lebenszeit von CO<sub>2</sub>. Darin besteht ein politisches Problem, da die Senkung von CH<sub>4</sub> viel schneller wirksam ist, aber weniger bringt. Werden die nächsten 10 Jahre betrachtet, müssten die Methanemissionen reduziert werden, werden jedoch die nächsten 100 Jahre betrachtet, müssen wir uns auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen konzentrieren, um die Klimaveränderung in den Griff zu bekommen.

Senken für troposphärisches Lachgas (N<sub>2</sub>O) sind der Fluss in die Stratosphäre und der photolytische Abbau. Lachgas hat eine sehr lange Lebenszeit von 114 Jahren. Trotzdem ist der Beitrag von Lachgas an den anthropogenen Treibhauseffekt relativ gering.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 72/84

Antwort

Der pH von Regenwasser liegt bei ca 5

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 66/84

Antwort

Ein Treibhausgas muss im Infrarotbereich absorbieren. Der Effekt des Treibhausgases hängt zudem von seiner Konzentration, Absorptionsstärke, seiner Absorptionswellenlänge, und seiner Lebenszeit ab.

Die wichtigsten Treibhausgase sind:

H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, FCKW, O<sub>3</sub>

Anthropogene Emissionen müssen zudem in Bereichen absorbieren, wo die bereits vorhandenen Stoffe nicht schon absorbieren, um Klimawirksam zu sein.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 70/84

Antwort

FCKW's waren eine Zeitlang in aller Munde, welches Problem stellen sie dar, was wurde dagegen unternommen und inwiefern wurde das Problem nicht gelöst, sondern nur verlagert?

Was versteht man unter GWP, wie wird es berechnet, und welche Bedeutung hat diese Grösse?

$\text{CF}_4$  (Tetra-Flour-Methan) und  $\text{SF}_6$  (Hexa-Flour-Sulfid) sind keine CFCs, warum stellen sie trotzdem ein Problem dar?

Jetzt geht's in die Forschung:  
Stevenson et al. versuchten abzuschätzen, wie es momentan um die Ozonkonzentrationen in der Luft steht, und wie deren nahe Zukunft aussehen wird. Wie versuchten sie diese Abschätzung zu machen? Worin bestehen die Schwierigkeiten?

Tetra-Flour-Methan und Hexa-Flour-Sulfid enthalten kein Chlor und sind darum nicht Ozonzerstörend. Sie absorbieren jedoch Infrarotstrahlung und wirken deshalb als Treibhausgase. Da sie aber eine immense Lebensdauer von 50'000 bzw. 3200 Jahre haben, ist ihre Treibhausgaswirkung sogar stark!!

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 76/84

Antwort

Stevenson et al. verglichen 25 Modelle nach dem Stand der Technik, welche die Ozonkonzentration von heute und der nahen Zukunft abzuschätzen versuchen. Probleme bilden dabei die grossen Unterschiede zwischen den Modellen, und die Kumulierung ihrer Fehler.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 80/84

Antwort

FCKWs (Flour-Chlor-Kohlen-Wasserstoffe, besser CFCs, Chlor-Flour-Kohlenstoffe) des einfachsten Typs Trichlor-Flouromethan (Frigen) wurden in Spraydosen als Treibmittel und in Kühlschränken als Kühlmittel verwendet. Diese sind aber stark flüchtig und in der Troposphäre nicht abbaubar. So gelangen sie im Laufe der Zeit (ca. 1 Jahr) in die Stratosphäre. Dort gibt es kurzweiliges UV-Licht, welches Chlorryadikale von den Kohlenstoffketten abspaltet. Das abgespaltene Chlorryadikal wirkt Ozonzerstörend. Die Ozonschicht in der Stratosphäre ist jedoch für das Überleben aller Landlebewesen auf der Erde fundamental: Die kurzweilige UV-Strahlung wirkt kanzerogen und kann das Erbmateriale von Zellen verändern. Aus diesem Grund wurden 1987 am Montreal-Protokoll die Ozonzerstörenden Substanzen, verboten. Anstatt dessen mussten also entsprechende Substitute gefunden werden. Den CFCs wurde ein Wasserstoffatom angehängt, was sie in der Troposphäre abbaubar machte. Die so nicht mehr in die Stratosphäre gelangenden Stoffe (jetzt HCFCs oder Halogenierte Chlor-Flour-Kohlenstoffe, kurz Halocarbone) wirkten jetzt aber als Treibhausgas. So wurde also das Ozon-Schicht-Zerstörungsproblem statt gelöst auf das Treibhausgas- und Klimaerwärmungsproblem verlagert.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 74/84

Antwort

GWP ist die Abkürzung für Global Warming Potential und misst den relativen Treibhauseffekt einer Substanz gegenüber dem Haupt-Treibhausgas CO<sub>2</sub> bezogen auf eine Zeit von 100 Jahren. Das GWP eines Treibhausgases ist also abhängig von seiner Abbaupzeit und seiner momentanen Treibhauswirkung.

Erstellt durch Roman Schenk

Seite 78/84

Antwort

Wie lange dauern folgende Troposphärischen Prozesse?

- Hochdrucklage
- Ein Luftpaket umrundet die Erde
- Die Luftmassen der beiden Hemisphären mischen sich

Zeichne ein Schema, welches das Photostationäre Gleichgewicht von Ozon und  $\text{NO}_x$  darstellt. Wovon ist das Verhältnis  $[\text{NO}]_{\text{ss}}/[\text{NO}_2]_{\text{ss}}$  abhängig und welche Bedeutung liegt in dieser Abhängigkeit? Wo ist die Lebensdauer von  $\text{NO}_x$  grösser, in der oberen oder in der unteren Troposphäre?

Lernkärtchen für

## Atmosphärenchemie, Teil Johannes Stähelin

Semesterendprüfung Wintersemester 2005/2006

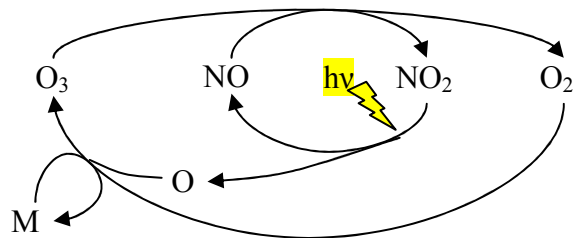
Erstellt durch  
Roman Schenk

Lernkärtchen für

## Atmosphärenchemie, Teil Johannes Stähelin

Semesterendprüfung Wintersemester 2005/2006

Erstellt durch  
Roman Schenk



Das Verhältnis von  $[\text{NO}]_{\text{SS}}/[\text{NO}_2]_{\text{SS}}$  ist abhängig von  $j_{\text{NO}_2}$ ,  $k_1$ ,  $[\text{O}_3]$ .  $k_1$  ist dabei der wichtigste Faktor, da er um 4 Größenordnungen ändern kann.

Die Bedeutung dieses unterschiedlichen Verhältnisses liegt darin, dass  $[\text{NO}_2]$  in Bodennähe durch die  $\text{NO}_x$ -Senkenreaktion  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$  stark verringert wird. So gelangt es nur noch in kleineren Konzentrationen in die obere Troposphäre. Ist das  $\text{NO}_2$  erst einmal in der Salpetersäure wird es ausgewaschen. (Nassdeposition!)

In der oberen Troposphäre ist die Sonneneinstrahlung viel stärker, durch die Photolytische Spaltung wird  $[\text{NO}_2]$  weiter verringert, damit wird das Verhältnis noch grösser. In der oberen Troposphäre bildet die Senkenreaktion ebenfalls Salpetersäure, wird aber nicht ausgewaschen, sondern dient als Reservoir.

=> Das  $\text{NO}_x$  breitet sich in der oberen Troposphäre gut aus, sofern es überhaupt vorhanden ist.

Eine Hochdrucklage dauert etwa 2-3 Tage,  
ein Luftpaket umrundet die Erde in ca. 12-14 Tagen  
Die Hemisphärenmischung nimmt etwa 250 Tage in Anspruch

Lernkärtchen für

## Atmosphärenchemie, Teil Johannes Stähelin

Semesterendprüfung Wintersemester 2005/2006

Erstellt durch  
Roman Schenk

Lernkärtchen für

## Atmosphärenchemie, Teil Johannes Stähelin

Semesterendprüfung Wintersemester 2005/2006

Erstellt durch  
Roman Schenk