

# UWIS, Stratospheric Chemistry, Problem Set 3

Thomas Kuster

30. November 2006

## 1 Farman et. al. und Weiterentwicklung

Folgende Lagen wurden nachgeschlagen oder abgeschätzt:

- Halley Bay: 75.50° S 26.65° W
- Argentine Island 65°15' S 64°16' W
- Polar Vortex  $\approx 60^\circ$  S (abgeschätzt aus Satellitenbildern von O<sub>3</sub> Messungen, nördlichster Rand des „O<sub>3</sub> Loch“)

### 1.1 Ozonanstieg von Oktober bis November

Der Frühling auf der Südhalbkugel beginnt im Oktober. Mit dem Frühling kommt auch die Sonne zurück in die Antarktis und bricht den „Polar Vortex“ auf. Die O<sub>3</sub> reiche Luft die ausserhalb des Vortex war vermischt sich mit der O<sub>3</sub> armen Luft die im inneren des Vortex eingeschlossen war. Ausserhalb des Vortex „staute“ sich die O<sub>3</sub> reiche Luft, die durch die Brewer-Dobson Zirkulation von der tropischen Stratosphäre zu den Polen transportiert wird. Anschliessend sinkt die O<sub>3</sub> Konzentration wieder langsam, da die Durchmischung abgeschlossen ist und die Brewer-Dobson Zirkulation auf der Sommerhalbkugel schwächer ist.

### 1.2 Stärker Anstieg(???) auf Halley Bay als auf den „Argentine Island“

Halley Bay liegt südlicher als Argentine Island und somit innerhalb bzw. weiter im innern des vom Polar Vortex umschlossenen Bereichs. Dadurch ist der Abbau von Ozon beim eintreffen der ersten Sonnenstrahlen über Halley Bay grösser. Zudem liegt Argentine Island etwa im Bereich des Polar Vortex, wodurch auch ein Luftaustausch bei der Bildung und dem Zusammenbruch des Vortex möglich ist und ein geringer evtl. auch während dem der Vortex besteht.

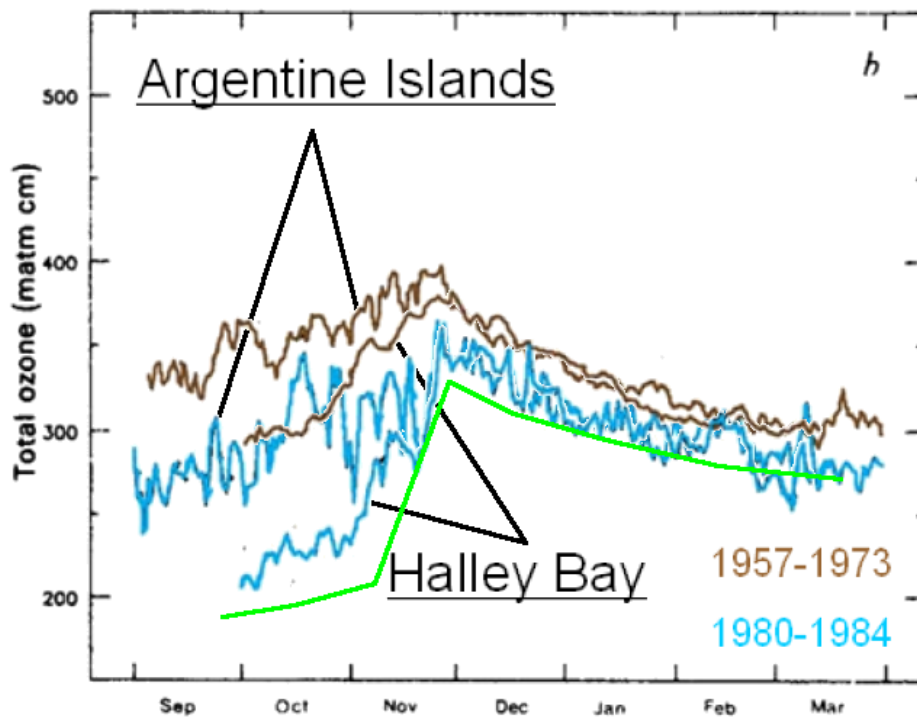


Abbildung 1: O<sub>3</sub> Konzentration über Halley Bay und Argentine Island

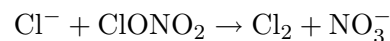
### 1.3 Heutige Ozonkonzentration

Die grüne Kurve in der Abbildung 1 ist die geschätzte Konzentration im Jahr 2005. Durchschnittswert für September bis November war 150 DU derjenige von Dezember bis Februar 280 DU, das Minimum 150 DU und das Maximum 280 DU <sup>1</sup>

## 2 Ozonlochchemie

### 2.1 Rollen der PSC

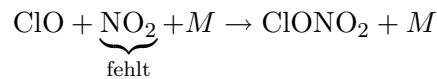
1. Bei der Aktivierung von ClONO<sub>2</sub> (Reservoir für NO<sub>2</sub> und ClO) entsteht Cl<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



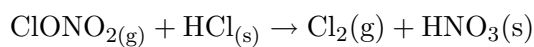
Das NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bildet in der PSC, bei niedrigen Temperaturen (T < 196 K) mit Wasser, ein „nitric acid trihydrates“ (HNO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O oder NAT)

<sup>1</sup><http://www2.wvnorton.com/college/chemistry/chemconnections/Ozone/pdf/halley.pdf>

Partikel<sup>2</sup>. Diese Partikel können sedimentieren (Denitrifikation). Beim verdampfen der PSC im Frühling kann kein NO<sub>2</sub> mehr aus dem nun fehlenden NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gebildet werden. Durch das Fehlen von NO<sub>2</sub> kann der ClO<sub>x</sub>-Zyklus nicht durch die Deaktivierung von ClO gestoppt werden:



2. Stellt eine Oberfläche für heterogene Reaktionen dar, vorallem für die Reaktion:



## 2.2 NO<sub>x</sub> und Ozon

Im Antarktischen Winter scheint die Sonne nie. Der NO<sub>x</sub>-Zyklus und der ClO<sub>x</sub>-Zyklus benötigen Licht. Beide Zyklen können ohne Licht kein Ozon zerstören und es spielt daher keine Rolle ob im Winter NO<sub>x</sub> vorhanden ist oder nicht, da Licht der limitierende Faktor ist.

In der übrigen Zeit schützt NO<sub>x</sub> Ozon dadurch, dass es eine Deaktivierung der beiden Zyklen durch Bildung von ClONO<sub>2</sub> ermöglicht.

## 2.3 Raten

- $J_{\text{HNO}_3} = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- $J_{\text{Cl}_2}$  viel höher (would photolyze quickly<sup>3</sup>)

Dies führt zu einer Verschiebung zugunsten des ClO<sub>x</sub>-Zyklus.

## 2.4 Welche Rolle der PSC ist wo wichtiger

In der Arktis werden nicht so tiefe Temperaturen erreicht wie in der Antarktis, da der Polare Vortex um den Nordpol nicht so stabil ist wie derjenige im Süden. Bei höheren Temperaturen ( $T > 298 \text{ K}$ ) ist keine NAT Bildung möglich. Die heterogenen Reaktionen sind daher in der Arktis wichtiger und in der Antarktis die NAT-Partikel-Bildung und Denitrifikation.

---

<sup>2</sup>Brasseur und Solomon, Seite 397ff

<sup>3</sup>Brasseur und Solomon, Seite 469

### 3 Methan in der Stratosphäre

| Höhe [km]                            | Temperatur [K]                       | Anzahldichte                         | [cm <sup>-3</sup> ]   |                                                     |  |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|--|
|                                      |                                      | [O( <sup>1</sup> D)]                 | [OH]                  | [Cl]                                                |  |
| 25                                   | 216.1                                | 2.9                                  | 6.6 · 10 <sup>6</sup> | 1.4 · 10 <sup>4</sup>                               |  |
| 40                                   | 240.5                                | 1.0 · 10 <sup>2</sup>                | 6.8 · 10 <sup>6</sup> | 2.2 · 10 <sup>5</sup>                               |  |
| Reaktion                             |                                      | A [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ ] | $\frac{E_a}{R}$ [K]   | k <sub>298</sub> [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ ] |  |
| CH <sub>4</sub> + O( <sup>1</sup> D) | → products                           | 1.5 · 10 <sup>-10</sup>              | 0                     | 1.5 · 10 <sup>-10</sup>                             |  |
| CH <sub>4</sub> + OH                 | → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O | 2.45 · 10 <sup>-12</sup>             | 1775                  | 6.3 · 10 <sup>-15</sup>                             |  |
| CH <sub>4</sub> + Cl                 | → CH <sub>3</sub> + HCl              | 1.1 · 10 <sup>-11</sup>              | 1400                  | 1.0 · 10 <sup>-13</sup>                             |  |

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

| Reaktion                             |                                      | k <sub>25 km</sub> [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ ] | k <sub>40 km</sub> [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ ] |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| CH <sub>4</sub> + O( <sup>1</sup> D) | → products                           | 1.5 · 10 <sup>-10</sup>                               | 1.5 · 10 <sup>-10</sup>                               |
| CH <sub>4</sub> + OH                 | → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O | 6.6 · 10 <sup>-15</sup>                               | 1.5 · 10 <sup>-15</sup>                               |
| CH <sub>4</sub> + Cl                 | → CH <sub>3</sub> + HCl              | 1.7 · 10 <sup>-14</sup>                               | 3.3 · 10 <sup>-14</sup>                               |

$$\tau = \frac{1}{k \cdot [X]}$$

| Reaktion                             |                                      | $\tau_{25 \text{ km}}$ [s]    | $\tau_{40 \text{ km}}$ [s]    |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| CH <sub>4</sub> + O( <sup>1</sup> D) | → products                           | 2.3 · 10 <sup>9</sup> ≈ 73 a  | 6.6 · 10 <sup>7</sup> ≈ 2.1 a |
| CH <sub>4</sub> + OH                 | → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O | 2.3 · 10 <sup>9</sup> ≈ 73 a  | 9.6 · 10 <sup>7</sup> ≈ 3.1 a |
| CH <sub>4</sub> + Cl                 | → CH <sub>3</sub> + HCl              | 4.2 · 10 <sup>9</sup> ≈ 134 a | 1.4 · 10 <sup>8</sup> ≈ 4.4 a |

Die Lebensdauer von Methan ist in 40 km Höhe bei allen Reaktion verglichen mit allen Reaktionen in 20 km Höhe viel geringer. Methan wird daher viel effizienter in 40 km Höhe zerstört.