

UWIS, Stratospheric Chemistry, Problem Set 8

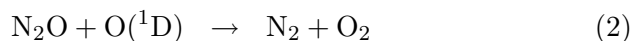
Thomas Kuster

25. Januar 2007

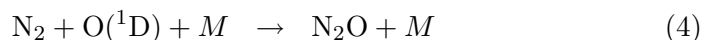
1 N₂O–NO_y Antikorrelation

1.1 Abbildung 1 (A)

Das Lachgas (N₂O) in der Stratosphäre stammt aus der Troposphäre. In der Stratosphäre kann N₂O durch folgende Reaktionen abgebaut werden (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 329):



Folgende Bildungsreaktion ist bekannt:



Die Bildung von N₂O (4), ist extrem langsam und kann daher vernachlässigt werden. 5.8% (Hegglin u. a., 2005, Seite 8657) des N₂O Abbau erfolgen durch die Reaktion (1), die beiden anderen Abbaureaktionen führen zu Produkten ausserhalb der NO_y-Familie und sind deshalb für diese Aufgabe ohne Bedeutung.

Die globale Durchschnittskonzentration von N₂O beträgt 319.2 ppb (WMO, 2006, Seite 3), die maximale Konzentration in der tieferen Stratosphäre (X in Abbildung 1 (A)) kann daher ebenfalls maximal 319.2 ppb betragen.

Der Zusammenhang zwischen N₂O und NO_y ist linear, da aus der Reaktion (1) folgendes folgt (mit $p = 5.8\%$):

$$[\text{N}_2\text{O}] \cdot p = -\frac{1}{2} \cdot [\text{NO}_y] \quad (5)$$

Aus Gleichung (5) folgt für die Steigung:

$$m = -2 \cdot p = -2 \cdot 5.8\% = 0.116 \quad (6)$$

Mit diesem Wert kann nun (Y) berechnet werden:

$$[\text{N}_2\text{O}] \cdot 2 \cdot p = 319.2 \text{ ppb} \cdot 2 \cdot 0.058 = 37,0 \text{ ppb} \quad (7)$$

Diese Schätzung widerspricht der Abbildung 5.45 (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 352) mit einem Wert von etwa 23 ppb.

1.2 Mischen von Luftpaketen

Mit den N_2O Konzentrationen von $[\text{N}_2\text{O}]_1$ und $[\text{N}_2\text{O}]_2$ ergeben sich folgende $[\text{NO}]_y$ Konzentrationen für die beiden Luftpakete 1 und 2:

$$[\text{N}_2\text{O}]_1 \cdot 2 \cdot p = [\text{NO}_y]_1 \quad (8)$$

$$[\text{N}_2\text{O}]_2 \cdot 2 \cdot p = [\text{NO}_y]_2 \quad (9)$$

$$(10)$$

Mischen der Luftpakete ergibt für das neue Luftpakete folgende Zusammensetzung für N_2O : $[\text{N}_2\text{O}]_1 + [\text{N}_2\text{O}]_2$ und für NO_y : $[\text{NO}_y]_1$ und $[\text{NO}_y]_2$. Die Addition von Gleichung (8) und (9) ergibt:

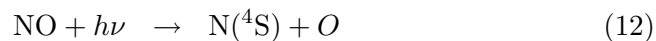
$$([\text{N}_2\text{O}]_1 + [\text{N}_2\text{O}]_2) \cdot 2 \cdot p = [\text{NO}_y]_1 + [\text{NO}_y]_2 \quad (11)$$

wodurch kurz auf mathematische Weise gezeigt wurde, dass das neue Luftpaket ebenfalls auf der linearen Korrelation liegen muss.

1.3 Tiefe NO_2 und NO_y Werte

Luftpakete mit tiefen N_2O Konzentrationen stammen aus der höheren Stratosphäre oder sogar der Mesosphäre. Neben der bereits behandelten Reaktion (1), kann N_2O auch durch Reaktion (2) und (3) abgebaut werden. Die Reaktion (3) ist von kurzweiliger Strahlung abhängig. Diese Strahlung ist in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre viel grösser, wodurch der Abbau von N_2O beschleunigt wird.

Da NO_y ebenfalls eine tiefe Konzentration aufweist, muss es auch Reaktionen geben die NO_y abbauen. NO_y liegt vorallem als NO vor in der Stratosphäre (Brasseur und Solomon, 2005, Abbildung 5.38, Seite 344). Denkbar ist die Reaktion (4) (Bildung von N_2O) und die Reaktion:



in der das Gebildete $\text{N}(^4\text{S})$ sofort mit einem weiterem $\text{N}(^4\text{S})$ zu einem N_2 reagiert ($\text{N}(^4\text{S})$ ist auch ein Mitglied der NO_y -Familie (oder nicht?)).

1.4 Luftpakete der Mesosphäre und der mittleren Stratosphäre mischen

Das Luftpakete in der Mesosphäre enthält weder N_2O noch NO_y und wird mit einem Luftpaket der mittleren Stratosphäre gemischt (Abbildung 1 auf der nächsten Seite).

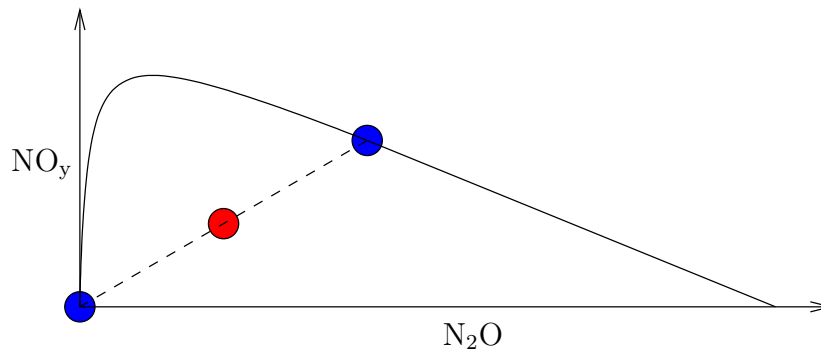


Abbildung 1: Mischung der beiden blauen Luftpakete führt zum rotem Luftpaket

1.5 Wintermessungen in der Arktik

Im Graph gibt es einen Bereich mit einer tieferen NO_y Konzentration als auf Grund der linearen Korrelation zu erwarten ist. Chemische Reaktionen wie in Aufgabe (1.3) können ausgeschlossen werden, da die N_2O Konzentration hoch ist. Somit kommen nur noch physikalische Prozesse in Frage, dazu zählt die Denitrifikation. Aus NO_3 und NO_2 bildet sich N_2O_5 welches, durch eine heterogene Reaktion an der Oberfläche von Sulfat Aersolen oder falls es genügend kalt ist an der Oberfläche von PSC, zu HNO_3 wird. Sedimentieren diese Partikel nun, führt dies zu einer Denitrifikation, da in ihnen nun HNO_3 enthalten ist (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 349).

2 Effizienz von Denitrifikation und chemischen Prozessen

2.1 Sedimentationsrate von Supercooled Ternary Solution (STS) Tropfen

STS Tropfen bestehen aus HNO_3 , H_2SO_4 und H_2O . Die Massenanteile der drei Stoffe ist Temperaturabhängig und beträgt bei 192 K: $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 25\%:25\%:50\% = 1:1:2$ (Peter, 2006/2007).

Eine Temperatur von 192 K wird in der Stratosphäre über der Antarktis bei einer Höhe von etwa 25 km erreicht (Peter, 2006/2007). Da mir keine Werte für die Arktis bekannt sind, wird 25 km also Höhe verwendet. Die Anzahldichte ist in dieser Höhe $N = 9.6 \cdot 10^{17} \text{ \# cm}^{-3}$.

Die Anzahl Aerosol beträgt: $N_{\text{STS}} = 10 \text{ cm}^{-3}$ (Peter, 2006/2007, Notiz) und die NO_y Molekülanzahl: $N_{\text{NO}_y} = 5.90 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 621f).

Für die Sinkgeschwindigkeit kann die Gleichung von Stokes verwendet wer-

den oder die „Abschätzung von Tom Peter“ die daraus folgt:

$$v = \frac{mg}{3\pi\eta d_p} \quad (13)$$

Der Durchmesser des Partikels kann durch die Masse ausgedrückt werden:

$$V\rho = m \quad (14)$$

$$\frac{1}{6}\pi d_p^3 \rho = m \quad (15)$$

$$\frac{1}{6}\pi d_p^3 = \frac{m}{\rho} \quad (16)$$

$$d_p = \left(\frac{6m}{\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

Durch einsetzen von Gleichung (17) in (13) ergibt sich eine Gleichung für v :

$$v = \frac{mg}{3\pi\eta \left(\frac{6m}{\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (18)$$

Mit:

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2} \quad (19)$$

$$\eta = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s} \quad (20)$$

$$m = \frac{N_{\text{NO}_y}}{N_{\text{STS}}} \cdot \frac{M_{\text{HNO}_3}}{N_A} \cdot 4 \quad (21)$$

$$= \frac{5.90 \cdot 10^9}{10} \cdot \frac{63.02}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot 4 \frac{\text{g}}{\#_{\text{STS}}} \quad (22)$$

$$= 2.47 \cdot 10^{-13} \frac{\text{g}}{\#_{\text{STS}}} \quad (23)$$

$$\frac{m_{\text{tot}}}{\rho} = \frac{0.25m_{\text{tot}}}{\rho_{\text{HNO}_3}} + \frac{0.25m_{\text{tot}}}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{0.5m_{\text{tot}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (24)$$

$$\rho = \left(\frac{0.25}{\rho_{\text{HNO}_3}} + \frac{0.25}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{0.5}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (25)$$

$$= \left(\frac{0.25}{1.522} + \frac{0.25}{1.84} + \frac{0.5}{1.00} \right)^{-1} \text{ g cm}^{-3} \quad (26)$$

$$= 1.25 \text{ g cm}^{-3} \quad (27)$$

folgt:

$$v = \frac{2.47 \cdot 10^{-16} \cdot 9.81}{3\pi \cdot 2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{6 \cdot 2.47 \cdot 10^{-16}}{\pi \cdot 1.25} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (28)$$

$$= 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1} = 0.064 \text{ m h}^{-1} \quad (29)$$

2.2 Sedimentationsrate von Nitric Acid Trihydrate (NAT) Kristallen

Die Masse und die Dichte ändern sich und auch die Anzahl der Partikel:

$$N_{\text{NAT}} = 10^{-4} \text{ cm}^{-3} \quad (30)$$

$$m = \frac{N_{\text{NO}_y}}{N_{\text{NAT}}} \cdot \left(\frac{M_{\text{HNO}_3}}{N_A} + 3 \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} \right) \quad (31)$$

$$= \frac{5.90 \cdot 10^9}{10^{-4}} \cdot \left(\frac{63.02}{6.022 \cdot 10^{23}} + 3 \frac{18.01}{6.022 \cdot 10^{23}} \right) \frac{\text{g}}{\#_{\text{STS}}} \quad (32)$$

$$= 1.45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\#_{\text{NAT}}} \quad (33)$$

$$\varrho = \left(\frac{\frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3} + 3M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\varrho_{\text{HNO}_3}} + \frac{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HNO}_3} + 3M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\varrho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (34)$$

$$= \left(\frac{0.54}{1.522} + \frac{0.46}{1.00} \right)^{-1} \text{ g cm}^{-3} \quad (35)$$

$$= 1.23 \text{ g cm}^{-3} \quad (36)$$

$$v = \frac{1.45 \cdot 10^{-11} 9.81}{3\pi \cdot 2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{6 \cdot 1.45 \cdot 10^{-11}}{\pi 1226} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (37)$$

$$= 0.023 \text{ m s}^{-1} = 82.2 \text{ m h}^{-1} \quad (38)$$

Die NAT-Partikel sedimentieren viel schneller. Die Denitrifikation via NAT-Partikel ist viel bedeutender.

2.3 Effizienz der Chlorumsetzung an NAT und STS

In Aufgabe 2.1 und 2.2 wurde die Masse und Dichte berechnet. Mit diesen Daten kann der Durchmesser berechnet werden (Gleichung 17):

$$d_p = \left(\frac{6m}{\pi \varrho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (39)$$

Das totale Volumen ergibt sich dann wie folgt:

$$A_{\text{STS/NAT}} = N_{\text{STS/NAT}} \cdot \pi d_{p_{\text{STS/NAT}}}^2 \quad (40)$$

$$\stackrel{(39)}{=} N_{\text{STS/NAT}} \cdot \pi \left(\frac{6m_{\text{STS/NAT}}}{\pi \varrho_{\text{STS/NAT}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (41)$$

Für die STS-Partikel:

$$A_{\text{STS}} = N_{\text{STS}} \cdot \pi \left(\frac{6m_{\text{STS}}}{\pi \rho_{\text{STS}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (42)$$

$$= 10 \cdot \pi \left(\frac{6 \cdot 2.47 \cdot 10^{-16}}{\pi 1250} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (43)$$

$$= 1.64 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3} \quad (44)$$

Für die NAT-Partikel:

$$A_{\text{NAT}} = N_{\text{NAT}} \cdot \pi \left(\frac{6m_{\text{NAT}}}{\pi \rho_{\text{NAT}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (45)$$

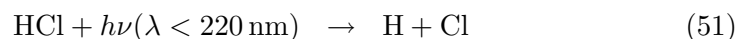
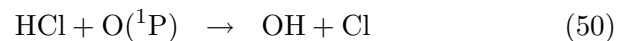
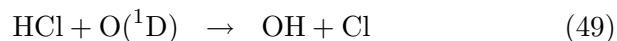
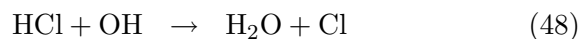
$$= 10^{-4} \cdot \pi \left(\frac{6 \cdot 1.45 \cdot 10^{-11}}{\pi 1226} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (46)$$

$$= 2.15 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3} \quad (47)$$

Die totale Oberfläche der STS-Partikel ist über 75 mal grössere als die der NAT-Partikel, für heterogene Oberflächenreaktionen sind STS-Partikel viel bedeutender.

3 Aktivität von Chlor abschätzen

Neben der Löslichkeit von HCl in Wasser und einer daraus resultierenden Entfernung durch Wolkenprozesse, ist ein Abbau durch folgende Reaktionen möglich (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 366f):



Für HF sind neben einer vernachlässigbaren Reaktion mit $\text{O}(^1\text{D})$ keine Abbaureaktionen bekannt (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 374). Eine Entfernung von HF ist dadurch nur durch Wolkenprozesse möglich, da HF wasserlöslich ist.

3.1 Extreme Abnahme von HCl bei konstantem HF

Da HF konstant ist, kommen alle Prozesse in Frage, die nicht zu einer Reduktion von HF führen. Dies sind die Abbaureaktionen mit OH (48 bis 50) sowie die Photodissotiation (51). Da das HCl/HF-Verhältnis ein Indikator für OH ist, sind vor allem die Reaktionen mit OH von Bedeutung (Brasseur und Solomon, 2005, Seite 374).

3.2 Extreme Abnahme von HF und HCl

Eine Abnahme von HF ist nur durch Wolkenprozesse möglich, daher kann aus einer Abnahme von HF und HCl auf Niederschlag geschlossen werden. Ebenso ist auch ein dynamischer Prozess, welcher zu einer Mischung mit HF und HCl armer Luft führt, denkbar.

Literatur

- [Brasseur und Solomon 2005] BRASSEUR, Guy ; SOLOMON, Susan: *Aeronomy of the middle atmosphere : chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Springer, Dordrecht, Nederland, 2005
- [Hegglin u. a. 2005] HEGGLIN, M. I. ; BRUNNER, D. ; PETER, T. ; HOOR, P. ; FISCHER, H. ; STAEHELIN, J. ; KREBSBACH, M. ; SCHILLER, C. ; PARCHATKA, U. ; WEERS, U.: Measurements of NO, NO_y, N₂O, and O₃ during SPURT: implications for transport and chemistry in the lowermost stratosphere. In: *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions* 5 (2005), S. 8649–8688
- [Peter 2006/2007] PETER, Thomas: *Unterlagen zur Vorlesung: Stratospheric Chemistry*. URL http://www.iac.ethz.ch/education/master/stratospheric_chemistry, 2006/2007
- [WMO 2006] WMO: Greenhouse Gas Bulletin. In: *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions* (2006), November, Nr. 2. – URL <http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/ghg/ghg-bulletin-en-11-06.pdf>