

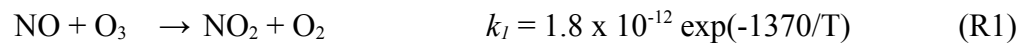
Atmosphärenchemie, Aufgabenblatt 8

„Gasphasenchemie der Troposphäre“

Verteilung: 9. Nov. 2011, Abgabe: 16. Nov. 2011, vor der Vorlesung.

Photostationäres Gleichgewicht

Die folgenden Reaktionen beschreiben einen Reaktionszyklus, welcher die Konzentration von Ozon mit denen von NO_x in Beziehung setzt:



Zwischen den Reaktionen (1-3) stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, in dem die Konzentrationen der einzelnen Spezies konstant sind ($d[X]/dt = 0$), obwohl alle Reaktionen weiterhin ablaufen. Man nennt dieses Gleichgewicht den photostationären Zustand (SS, stationäry state).

Aufgabe 1

Stellen Sie den Reaktionszyklus schematisch in einem Pfeildiagramm dar. (1 Punkt)

Aufgabe 2

Leiten Sie die Abhängigkeit des Verhältnisses von $[\text{NO}]_{\text{ss}}/[\text{NO}_2]_{\text{ss}}$ als Funktion der Ozonkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{ss}}$ im stationären Zustand her. Beachten Sie dabei, dass Reaktion 3 viel schneller abläuft als Reaktion 2. (2 Punkte)

Aufgabe 3

Berechnen Sie das Konzentrationsverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2$ in Bodennähe und in der oberen Troposphäre für folgende Bedingungen (gemäss US Standardatmosphäre):

- Bodennähe: $T = 288.1 \text{ K}$, $p = 1013 \text{ hPa}$, $\text{O}_3 \text{ VMR} = 40 \text{ ppbv}$, $j_{\text{NO}_2} = 75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

- Obere Troposphäre: $T = 223.3 \text{ K}$, $p = 265 \text{ hPa}$, $\text{O}_3 \text{ VMR} = 65 \text{ ppbv}$, $j_{\text{NO}_2} = 125 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Beschreiben Sie in wenigen Worten, welche Konsequenzen das unterschiedliche Verhältnis in Bodennähe und in der freien Troposphäre für die chemische Lebensdauer von NO_x hat, wenn die wichtigste NO_x -Senke die Reaktion $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ ist. Was ist der Hauptgrund für das unterschiedliche Verhältnis? (3 Punkte)

Tipp: Benutzen Sie Tabelle (1.1) (US Standardatmosphäre) zur Umrechnung von Volumen-Mischungsverhältnis in Anzahl Ozon-Moleküle pro cm^3 .

Tabelle 1.1: US Standard Atmosphere (1976)

Höhe [km]	Temperatur [K]	Luftdruck [mbar]	Dichte [kg m ⁻³]	Anzahl Moleküle [cm ⁻³]
0	288.1	1013.3	1.225E+0	2.55E+19
2	275.2	795.0	1.007E+0	2.09E+19
4	262.2	616.6	8.193E-1	1.70E+19
6	249.2	472.2	6.601E-1	1.37E+19
8	236.2	356.5	5.258E-1	1.09E+19
10	223.3	265.0	4.135E-1	8.60E+18
12	216.6	194.0	3.119E-1	6.49E+18
14	216.6	141.7	2.279E-1	4.74E+18
16	216.6	103.5	1.665E-1	3.46E+18
18	216.6	75.7	1.216E-1	2.53E+18
20	216.6	55.3	8.891E-2	1.85E+18
22	218.6	40.5	6.451E-2	1.34E+18
24	220.6	29.7	4.694E-2	9.76E+17
26	222.5	21.9	3.426E-2	7.12E+17
28	224.5	16.2	2.508E-2	5.21E+17
30	226.5	12.0	1.841E-2	3.83E+17
32	228.5	8.9	1.355E-2	2.81E+17
34	233.7	6.6	9.887E-3	2.06E+17
36	239.3	4.9	7.257E-3	1.51E+17
38	244.8	3.8	5.366E-3	1.12E+17
40	250.4	2.9	3.995E-3	8.31E+16
42	255.9	2.2	2.995E-3	6.23E+16
44	261.4	1.7	2.259E-3	4.70E+16
46	266.9	1.3	1.714E-3	3.56E+16
48	270.6	1.0	1.317E-3	2.74E+16
50	270.6	7.98E-1	1.027E-3	2.14E+16
52	269.0	6.22E-1	8.055E-4	1.68E+16
54	263.5	4.83E-1	6.389E-4	1.33E+16
56	258.0	3.74E-1	5.044E-4	1.05E+16
58	252.5	2.87E-1	3.962E-4	8.24E+15
60	247.0	2.20E-1	3.096E-4	6.44E+15
62	241.5	1.67E-1	2.407E-4	5.01E+15
64	236.0	1.26E-1	1.860E-4	3.87E+15
66	230.5	9.46E-2	1.429E-4	2.97E+15
68	225.1	7.05E-2	1.091E-4	2.27E+15
70	219.6	5.22E-2	8.281E-5	1.72E+15
72	214.3	3.84E-2	6.236E-5	1.30E+15
74	210.3	2.80E-2	4.637E-5	9.64E+14
76	206.4	2.03E-2	3.430E-5	7.12E+14
78	202.5	1.47E-2	2.523E-5	5.26E+14
80	198.6	1.05E-2	1.845E-5	3.84E+14
82	194.7	7.50E-3	1.341E-5	2.79E+14
84	190.8	5.31E-3	9.690E-6	2.02E+14
86	186.9	3.73E-3	6.955E-6	1.45E+14