

## 2. Physikalisch-chemische Grundlagen der Luft

### 2.0 Einführung<sup>1</sup>

Die Begriffe Atmosphärenchemie und Luftchemie werden synonym verwandt. Wollen wir die Chemie in erster Linie auf das „Stoffliche“ bezogen wissen, so dürfte Luftchemie ein treffenderer Begriff sein, da „Luft der Stoff ist, aus dem die Atmosphäre gemacht“ ist. Da die Luft im Reservoir *Atmosphäre* vielfältigen energetischen Einflüssen (Strahlung und Wärme) unterliegt, ist eine enge Verknüpfung mit der Physik (der Atmosphäre) unentbehrlich<sup>2</sup>. Wir können daher die Luft nur als Teil der Atmosphäre untersuchen (einmal abgesehen von Smogkammeruntersuchungen) – daher ist letztlich der Begriff Atmosphärenchemie viel treffender. Wenn neuerdings<sup>3</sup> die Meteorologie als die Lehre (vgl. den unter Kap. E eingeführten Begriff „Luftkunde“) von den physikalischen *und* chemischen Vorgängen in der Atmosphäre und ihren Wechselwirkungen zur Erdoberfläche („Erdkunde“) und dem Weltraum („Himmelskunde“) bezeichnet wird, ist das im Sinne des Überbegriffes *Atmosphärenforschung* durchaus akzeptabel. Nur sollte dann die Meteorologie nicht mehr als ein Teilgebiet der Geophysik betrachtet werden (es wurde ja die Luftchemie eingeschlossen). Auf die Atmosphärenforschung („Luftkunde“) bezogen haben sich weitere „disziplinbildende“ Bezeichnungen herausgebildet, die meistens jedoch interdisziplinäre Ansätze verfolgen: chemische Klimatologie, chemische Meteorologie, Umweltmeteorologie, atmosphärische Umweltforschung, atmosphärische Wissenschaften. Mit der Biometeorologie und Bioklimatologie wird wiederum die Schnittstelle zur Biologie angedeutet, allerdings eher nur in einer Richtung, d.h. des Einflusses von Wetter und Klima auf Lebewesen und Pflanzen. Die andere Richtung, d.i. der biogene Einfluss auf die Chemie und Physik der Atmosphäre wird am ehesten durch die Biogeochemie dargestellt, ist aber genauso gut Gegenstand der Luftchemie (nur mit Unvernunft wird man von Bioluftchemie sprechen). Um mit *Philipp Immanuel Kant* (1724-1804), ordentlicher Professor für *Logik und Meteorologie* zu Königsberg, die Verwirrung der Begriffe wieder philosophisch<sup>4</sup> zu vereinfachen, sollte die *Luftchemie als die Lehre von der Herkunft, der Verteilung, Umwandlung und Ablagerung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe in der Atmosphäre* bezeichnet werden.

Wird die Feststellung akzeptiert, dass die Chemie<sup>5</sup> grundsätzlich durch die organische und anorganische sowie physikalische Chemie vollständig dargestellt werden kann, so muss man alle weiteren (mit Ausnahme der analytischen Chemie als einer *Hilfsdisziplin*) chemischen Disziplinen (also auch die Luftchemie) als *angewandt* bezeichnen, nämlich angewandt bezüg-

<sup>1</sup> Vgl. auch die Einführung zum Buch unter Kap. E.

<sup>2</sup> Bemerkenswerterweise gibt es keine *Luftphysik*, sondern nur die Atmosphärenphysik, womit sicherlich die vorzugsweise Sichtweise der Physik auf das „System als Ganzes“ unterstrichen wird.

<sup>3</sup> Springer-Umweltlexikon (1995). Diese Definition (Meteorologie als die Lehre von der Physik und Chemie der Atmosphäre) wurde bereits um 1986 vom ehem. Meteorologischen Dienst der DDR übernommen, allerdings erst nach jahrelanger „Einwirkung“ durch *Luftchemiker* (Möller und Rolle 1987, Möller 1988b, Möller 1997). Die großen (west-)deutschen Luftchemiker (beide übrigens *Meteorologen*) Christian Junge (1913-1995) und Hans-Walter Georgii (geb. 1925) haben seit Beginn der 60er Jahre in Mainz (Max-Planck-Institut) bzw. Frankfurt/M. (Universität) die Luftchemie aus der *Air-Pollution*-Meteorologie heraus entwickelt.

<sup>4</sup> Kant hatte in seinem „Streit der Fakultäten in drei Abschnitten“ trocken bemerkt, dass bei der Einteilung der Fakultäten in die drei „oberen“ (die theologische, juristische und medizinische - die ihre Lehren aus der Bibel, dem Landesrecht und der Medizinalordnung anstelle vernünftigerweise aus der Vernunft, dem Naturrecht und der Physiologie ziehen) die „untere“, die philosophische, nicht weisungsgebunden ist sondern lediglich unter der Gesetzgebung der Vernunft steht.

<sup>5</sup> Es gibt auch die *theoretische Chemie*. Wir sollten diese nicht mit *Modellierung* (konkreter: numerischer Simulation chemischer Prozesse, z.B. in der Luft) verwechseln, denn diese ist auch „nur“ ein Experiment mit anderen Methoden. Jeder gute Experimentator hat eine Hypothese, die auf einer oder mehreren bereits überprüften Theorien beruht. Hat er sie nicht, ist er ein schlechter Experimentator oder ein Empiriker (letzteres halte ich u.U. nicht für schlecht).

lich spezieller Fragestellungen (hier nach der chemischen Dynamik der Atmosphäre). In Kap. 7 wird festgestellt, dass die Luftchemie *angewandt* wird, um Probleme der Luftreinhaltung zu lösen. Als Fazit ließe sich die Schlussfolgerung ziehen, wir benötigen den Begriff *angewandte Disziplin* nicht, um Probleme zu erkennen und zu lösen, da wir grundsätzlich Wissenschaften und Techniken sowie deren Teildisziplinen anwenden. *Pasteur*<sup>6</sup> stellte treffend fest, dass es keine angewandten Wissenschaften gibt, sondern nur eine Anwendung der Wissenschaft.

Die *Herkunft* der Spurenstoffe, d.h. die Frage nach den natürlichen und anthropogenen Quellen und Emissionen, wurde ausführlich im Kap. 1 behandelt. Für die Luftchemie ist die Emission als Stofffluss in die Atmosphäre von großer Wichtigkeit (Eintrag von Edukten in das Reaktionssystem).

Chemische Prozesse können nun in der Atmosphäre als ein offenes und hochdynamisches Systems niemals getrennt von den physikalischen Vorgängen betrachtet werden, wenn die chemische Reaktion nicht lediglich „an-sich“, also losgelöst von den raum-zeitlichen Strukturen (d.h. im Wesentlichen den Transportphänomenen und der Strahlung) der Atmosphäre studiert werden soll. Die raum-zeitliche Komponente (physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten sind niemals ortsabhängig, hingegen aber die meteorologischen Elemente, die deshalb als Feldgrößen bezeichnet werden; s. Kap. 2.1.2) bringt nun eine *geographische* Komponente in die Atmosphärenforschung. Beispielsweise wird der Tagesgang der Ozonkonzentration in Berlin nicht nur durch physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten bestimmt, sondern auch durch lokale Besonderheiten, wie der Oberflächenbeschaffenheit, der Einstrahlung und der lokal sehr stark variierenden Konzentration bestimmter Spurenstoffe. Er besitzt damit keine Allgemeingültigkeit in der Atmosphäre. Natürlich lassen sich charakteristische Merkmale des Tagesgangs festhalten, die allgemeingültigen Charakter haben (s. Kap. 7.3.4.6). Um das Beispiel noch deutlicher zu machen: Die Anregungsenergie des Ozonmoleküls auf ein bestimmtes energetisches Niveau ist jedoch überall in der Welt dieselbe.

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten in der Atmosphäre werden im Wesentlichen mit den Teildisziplinen Mechanik, Optik und Thermodynamik beschrieben. Sieht man in verschiedene Lehrbücher der Physik, die in den letzten 50 Jahren erschienen sind, so verblüfft die Unterteilung des Stoffes, die von Autor zu Autor verschieden ist. Wir wollen hier die *Mechanik* als die Lehre von den Bewegungen der Körper auffassen. Darunter fallen die (im engeren Sinne) Bewegungslehre (Kinematik), die Lehre von den Kräften (Statik und Dynamik) und die Strömungslehre (Hydrodynamik). Als *Körper* (s. Kap. 2.1.2.4) werden wir Luftpakete und Partikel (Aerosolpartikel und Wassertropfen) sowie die Luftmoleküle betrachten; mit dem Begriff Teilchen hingegen sollen sowohl Partikel als auch Moleküle bezeichnet werden.

Natürlich sind die Übergänge zur *Wärmelehre* fließend. Wärme ist eine besondere Form kinetischer Energie, die Bewegungsenergie der Moleküle. In diesem Buch wird deshalb die *kinetische Gastheorie* unter dem Kapitel *Mechanik* behandelt. Auch wird häufig *Diffusion* unter „Wärme“ behandelt, durchaus zu Recht, denn es wird zu sehen sein, dass Wärmeleitung, Impulsfluss und Diffusion *Transportphänomene* sind, die einheitlich beschrieben werden können. Wegen der für das Verständnis atmosphärischer Vorgänge jedoch so wichtigen *Bewegungen* in der Luft sollen alle diese Vorgänge unter dem Kapitel „Mechanik der Atmosphäre“ (Kap. 2.3) behandelt werden.

Die *Thermodynamik* wurde von *Grimsehl* (Schallreuter, 1954) als Theorie des Zusammenhangs zwischen Wärme und den anderen Energieformen bezeichnet. Wir wollen dieser Definition folgen, da sie uns in der Anwendung auf die Atmosphäre genau die Zustandsänderungen der gasförmigen, flüssigen und festen Bestandteile der Luft beschreiben lässt (Kap. 2.4).

Neben den Bewegungen, also den Transportphänomenen in der Luft haben wir es (und nun bewegen wir uns auf die *Chemie* zu) mit *Veränderungen* zu tun, insbesondere mit stofflichen Veränderungen im Unterschied zu den Veränderungen des (energetischen) Zustandes. Es ist

---

<sup>6</sup> Louis Pasteur (1822–1895), Prof. für Biologie u. Chemie in Dijon, Straßburg, Lille und Paris

eigentlich überflüssig zu bemerken, dass beide Arten von Veränderungen stets miteinander einhergehen. Für das Verständnis der chemischen Vorgänge sind die Reaktionskinetik (Kap. 2.5) sowie Aggregatzustände und Phasenübergänge (Kap. 2.6) wichtige Grundlagen.

Der Durchgang von Strahlung durch die Atmosphäre (Transmission) hat *primär* nichts mit der Bewegung und Veränderung der Luft zu tun, wenn wir uns auf den Strahlungstransport und den Strahlungshaushalt beschränken. *Sekundär* jedoch werden durch Umwandlung von Strahlungsenergie in Wärme und molekulare Anregung die wichtigsten *Triebkräfte* für Bewegung und Veränderung in der Atmosphäre freigesetzt.

Wir haben die Luft als eine disperse Phase, als ein *Multiphasen-* und *Multikomponentensystem* zu betrachten. Neben den beiden Hauptbestandteilen Sauerstoff und Stickstoff (99% der trockenen Atmosphäre) haben wir Wasserdampf (< 0,5 bis 4% der feuchten Atmosphäre), Edelgase (~1% Ar) und *Spurengase* (im Bereich von ppt bis ppm, d.h. < 10<sup>-4</sup> %) sowie *atmosphärische Aerosolpartikel* (feste Partikel im Größenbereich von ca. 1 nm bis 100 µm und Konzentrationen von 100 bis 5000 Partikeln cm<sup>-3</sup> bzw. 10 bis 100 µg m<sup>-3</sup>) sowie *Hydrometeore* (flüssige Partikel wie Nebel-, Wolken-, Regentropfen und feste Partikel wie Eiskerne und Schneekristalle (der Flüssigwassergehalt von Wolkentropfen liegt um 10<sup>-6</sup> g m<sup>-3</sup> Luft, die Tropfengröße um 10 µm Durchmesser und die Anzahl beträgt einige Hundert Tropfen pro cm<sup>3</sup>) zu betrachten.

Spurengase sind molekularen oder atomaren Charakters (*Gasphasenchemie*) wohingegen atmosphärisches Aerosol ein biogen-chemisches Substrat von nahezu unendlicher Vielfalt ist (*Aerosolchemie*) und Hydrometeore verdünnte wässrige Lösungen von Gasen, Salzen, Mineralien u.a. fester Stoffe (mit Konzentrationen ≥ 1 ppm) darstellen. Hydrometeore können zudem auch unlösliche Bestandteile enthalten (z.B. Ruß).

Die *Umwandlung* der Spurenstoffe wird von Kinetik und Mechanismus der chemischen Reaktionen beschrieben, der „eigentlichen“ Luftchemie (Finlayson-Pitts und Pitts 1986, 2000; Barker 1995), s. Kap. 2.5, 4 und 5. Die *Ablagerung (Deposition)* der Spurenstoffe (von Edukten und Reaktionsprodukten) stellt den Austrag aus dem „Reaktor“ Atmosphäre durch verschiedene physikalisch-chemisch-biologische Prozesse dar (Kap. 3). Wie bei der Emission werden hier weitere Disziplinen berührt. Die Schnittstelle Atmosphäre/Erdoberfläche ist die wichtigste Kopplung im biogeochemischen Stoffkreislauf (vgl. Abb. 1.1).

## 2.1 Phänomenologie der Luft

In diesem Kapitel werden die dem Betrachter unmittelbar, d.h. auch ohne Messinstrumente zugänglichen Eigenschaften der Atmosphäre kurzgefasst vorgestellt. Nach einer einleitenden Erläuterung des Skalenbegriffes und der vertikalen Struktur in der Atmosphäre werden die meteorologischen Elemente sowie die Wolken-, Nebel- und Niederschlagsformen und Luftmassen beschrieben. Im vorliegenden Buch wird nicht detailliert auf die für die atmosphärische Ausbreitung von Spurenstoffen meteorologischen Prozesse eingegangen, sondern es werden lediglich die physikalischen Prinzipien skizziert (s.a. Kap. 2.3 zu Strömungen und Kap. 2.4 zur atmosphärischen Zirkulation).

### 2.1.1 Der Aufbau der Atmosphäre

#### 2.1.1.1 Skalierung

Die atmosphärischen Prozesse vollziehen sich in Raum und Zeit. In der Meteorologie hat sich der Begriff *Skala* (engl. *scale*) eingebürgert im Sinne einer Größenordnung und eines Maßstabes. Die Zeitskala eines Prozesses ist die Größenordnung seiner *Lebensdauer*  $\tau$ . Als Prozesse werden nicht nur die chemische Umwandlung eines Stoffes (vgl. Verweilzeit im Kap. 2.5.6) sondern auch Transportprozesse, Wolken und alle atmosphärischen Erscheinungen mit einbe-

zogen. Die Größenordnung der räumlichen Ausdehnung der Prozesse wird als Raumskala angegeben. Neben dieser prozesstypischen Skalierung hat sich ein beobachterbezogener Maßstab der Betrachtung als zweckmäßig erwiesen. Natürlich muss der Maßstab der Betrachtung immer kleiner sein als der des Systems (beispielsweise für eine raum-zeitliche Modellauflösung).

**Tab. 2.1** Skala atmosphärischer Prozesse

Prozess	Zeitskala	Raumskala (in km)
chemische Elementarreaktion	$10^{-9}$ s	$10^{-10}$
Dissipationswirbel	1 s	$10^{-5}$
Mikroturbulenz	1 min	0,1
Wolken	1 h	1-10
Wolkensysteme	1 d	100-1000
Zyklon	1-3 d	1000
Oxidation von SO <sub>2</sub>	4-5 d	1000
Oxidation von CH <sub>4</sub>	8 a	10000
Abbau von Freonen	100 a	10000

Das Spektrum der atmosphärischen Raum- und Zeitskalen umfasst viele Größenordnungen von  $10^{-10}$  m bis  $10^7$  m entsprechend der Dimension  $1 \text{ \AA}$  eines Moleküls und der Größenordnung des Erdumfanges sowie  $10^{-9}$  s bis  $10^{17}$  s entsprechend der Zeitskala von chemischen Elementarprozessen bis hin zum Erdalter. Lokale Prozesse (kleiner etwa 1 km) bewegen sich auf einer Zeitskala von Nanosekunden (molekulare Wechselwirkungen) bis Minuten (Turbulenz und wolkenmikrophysikalische Prozesse). Auf der oberen Seite der Skala liegen globale Prozesse, die bei einer Zeitskala von etwa einem Jahr beginnen, jedoch eine nach oben offene Zeitskala (geologisch-kosmische Prozesse) besitzen. Aus der Sicht der Luftreinhaltung sind 100 Jahre etwa die obere Grenze (Abbau klimarelevanter Spurengase). Die das chemische Wetter bestimmenden Prozesse liegen aber zwischen der lokalen und regionalen Raumskala und einer Zeitskala zwischen Stunden und Tagen.

Chemische Elementarreaktionen sind aber nicht unmittelbarer Betrachtungsgegenstand in der Luft, sondern vielmehr der Stoffumsatz einer Komponente, der im Vergleich zu vielen atmosphärenphysikalischen Phänomenen in größeren Skalen abläuft (Tab. 2.1). Deshalb werden Dissipationswirbel mit einer Skala von 1 mm und 1 s als die kleinstskaligsten Prozesse in der Luft betrachtet. Eine in der Meteorologie übliche Skalen-Einteilung orientiert sich an der horizontalen Raumskala:

- Makro-Skala (auch globale Skala):  $x > 2000$  km
- Meso-Skala:  $2000 \text{ km} > x > 2$  km
- Mikro-Skala:  $x < 2$  km

Eine feinere Unterteilung erfolgt mit Hilfe griechischer Buchstaben:

- Makro- $\alpha$  ( $x > 10000$  km, auch globale Skala genannt),
- Makro- $\beta$  ( $2000 \text{ km} < x < 10000$  km, auch regionale Skala),
- Meso- $\alpha$  ( $200 \text{ km} < x < 2000$  km),
- Meso- $\beta$  ( $20 \text{ km} < x < 200$  km),
- Meso- $\gamma$  ( $2 \text{ km} < x < 20$  km, auch lokale Skala) sowie
- Mikro- $\alpha$  ( $200 \text{ m} < x < 2$  km),
- Mikro- $\beta$  ( $20 \text{ m} < x < 200$  m) und
- Mikro- $\gamma$  ( $x < 20$  m).

Eine horizontale Skalierung ergibt sich nicht nur aus der Größenordnung der Ausdehnung der Prozesse sondern auch aus der Art und Homogenität der Erdoberfläche (s.a. Tab. 2.2). Eine

horizontale Gliederung der Atmosphäre betrifft die klimatisch (und damit auch luftchemisch) sich wesentlich verändernden Regionen von den polaren Gebieten über die gemäßigten Breiten und Subtropen bis hin zu den Tropen. Insbesondere für luftchemische Prozesse bedeutend ist der Charakter der Erdoberfläche als Quelle von Spurenstoffen (Ozeane, Kontinente, Wüsten, Wälder, urbane Gebiete u.a.), s. Tab. 2.2.

**Tab. 2.2** Flächen, Volumina und Massen der Atmosphäre und ihrer „Grenzen“ mit der Erdoberfläche, nach Holland (1984)

Masse Atmosphäre	5,2·10 <sup>21</sup> g	
Masse Troposphäre (bis 11 km)	4,0·10 <sup>21</sup> g	
Volumen Troposphäre (bis 11 km)	5,75·10 <sup>18</sup> m <sup>3</sup>	
Volumen Ozean	1,37·10 <sup>18</sup> m <sup>3</sup> (Dichte 1,036 g cm <sup>-3</sup> )	
Flächen	(in 10 <sup>14</sup> m <sup>2</sup> )	(in % Landfläche ohne Antarktis)
Fläche Ozean <sup>b</sup>	3,64	-
Fläche Kontinente <sup>c</sup>	1,49	-
Antarktis	0,23	-
Wälder	0,48	38
Tundra, Buschland	0,08	6
Wüsten	0,24	19
Grasland (Steppen, Savanna)	0,24	19
sonst. (Moore, Halbwüsten, Eis usw.)	0,06	5
Kulturland	0,16	13

<sup>b</sup> Nordhemisphäre: 1,54 Südhemisphäre: 2,10

<sup>c</sup> Nordhemisphäre: 1,03 Südhemisphäre: 0,46, davon Antarktis: 0,23

Die Begriffe Wetter, Witterung und Klima sind eng mit dem Skalenbegriff verbunden. Während *Wetter* den Zustand der Atmosphäre an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit bezeichnet, ist *Witterung* der mittlere Zustand der Atmosphäre in einem engeren Gebiet über ein kurzes Zeitintervall (Tage bis zu Jahreszeit). Als *Großwetter* (Großwetterlage) bezeichnet man den Zustand der Atmosphäre über ein größeres Gebiet (z.B. Mitteleuropa) und einem kürzeren Zeitintervall (einige Tage). Der Begriff des Klimas ist viel komplexer (es wurde bereits im Kap. 1.1.4 darauf eingegangen). Unter *Klima* soll der mittlere Zustand eines Systems, das die Atmo-, Hydro-, Kryo-, Bio- und Lithosphäre enthält, über ein sehr großes Zeitintervall<sup>7</sup> verstanden werden (Kraus, 2000). Wichtig ist es zu wissen, dass der Klimabegriff keine Raumskala festlegt. Mit dieser Definition des Klimabegriffes im Sinne einer Erdsystemanalyse folgt zwanglos, dass die sog. *Klimaelemente* neben atmosphärenphysikalischen auch luftchemische und viele weitere systemrelevante Zustandsgrößen beinhalten. Auch wird damit der Hintergrund einer *Klimaänderung* transparenter, da hierbei die Änderung von Zustandsgrößen, welche das (Teil-)Erdsystem bestimmen, über einen qualitativen Sprung<sup>8</sup> hin-

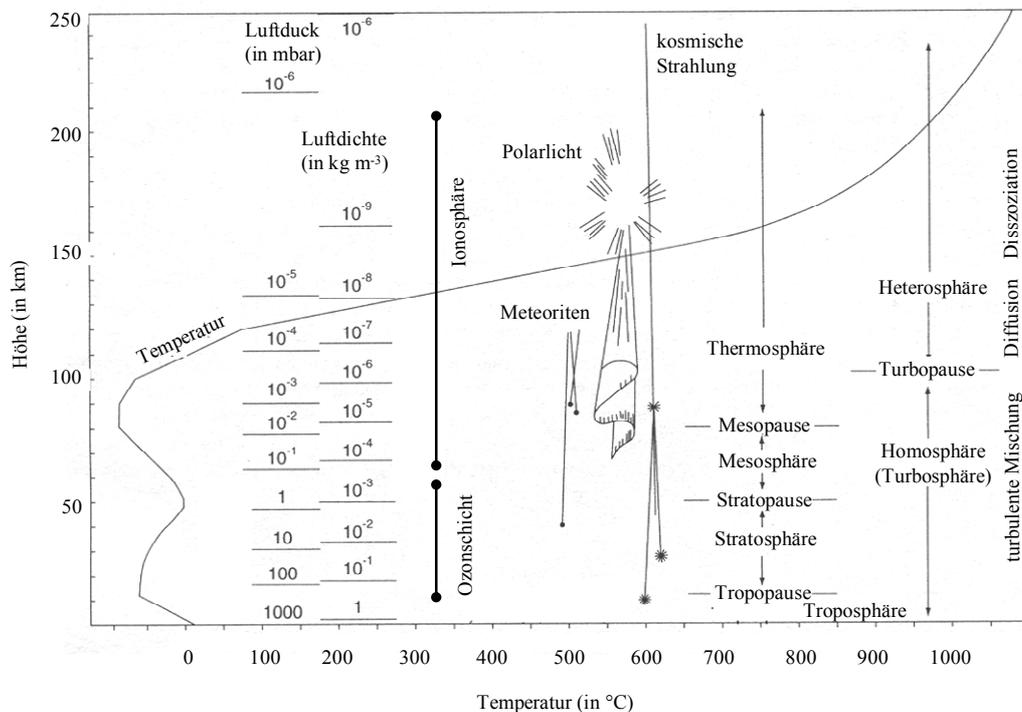
<sup>7</sup> Die Dauer des Zeitintervalls ist nicht eindeutig festlegbar. Der Wetterdienst errechnet Klimadaten auf der Basis 30-jähriger Messreihen.

<sup>8</sup> In der Natur gibt es keinen Sprung, *eben weil* die Natur sich aus lauter Sprüngen zusammensetzt. Die Idee der wechselseitigen Veränderung von Qualität in Quantität und umgekehrt ist ein Grundgedanke der Dialektik. Die Tatsache, dass unser subjektives Denken und die objektive Welt denselben Gesetzen unterworfen sind und daher auch beide in ihren Resultaten sich schließlich nicht widersprechen können, sondern übereinstimmen müssen, beherrscht absolut unser gesamtes theoretisches Denken. Sie ist seine unbewusste und unbedingte Voraussetzung. Der Materialismus des 18. Jahrhunderts infolge seines wesentlich metaphysischen Charakters hat diese Voraussetzung nur ihrem Inhalt nach untersucht. Er beschränkte sich auf den Nachweis, dass der Inhalt alles Denkens und Wissens aus der sinnlichen Erfahrung stammen müsse, und stellte den Satz wieder her: *Nihil est in intellectu, quod non fuerit in sensu* (Nichts ist im Verstand, was nicht vorher in den Sinnen war). Die Dialektik als die Wissenschaft von den allgemeinen Gesetzen aller Bewegung ist von Friedrich Engels (s. Karl Marx/ Friedrich Engels - Werke. (Karl) Dietz Verlag, Berlin. Band 20. Berlin/DDR. 1962. "Dialektik der Natur") erstmals wissenschaftlich begründet worden.

aus verstanden werden kann. Bei aller sprachlichen Vereinfachung darf hierbei jedoch nicht die hohe Komplexität des Systems „vergessen“ werden, die es gegenwärtig auch den fortgeschrittensten Modellen auf den größten Rechnern noch nicht ermöglicht, hinreichend *glaubhafte* Aussagen zu gewinnen. Das Adjektiv glaubhaft (in engl. *reliable*) kann freilich erst mit einer experimentellen Validierung abgesichert werden, die – und darin besteht das Dilemma – erst *nach* einer möglichen Klimaänderung erfolgen können. Jedoch werden Teilmodelle an entsprechenden messtechnisch erfassbaren Erdsystemprozessen validiert.

### 2.1.1.2 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre

Der vertikale Aufbau der Atmosphäre wird anhand des Temperaturprofils charakterisiert. Die Temperatur (s. Kap. 2.1.2.2) ist ein thermodynamischer Ausdruck für die in der entsprechenden Schicht ablaufenden Prozesse. Diese werden wiederum im Wesentlichen durch die eindringende Sonnenstrahlung stimuliert. Chemische Zusammensetzung der Luft und verfügbare Strahlung bestimmen photochemische Umsetzungen. In der unteren Schicht, der Troposphäre, werden die Prozesse zusätzlich durch die Strahlungsabsorption und -emission der Erdoberfläche bestimmt (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1** Vertikaler Aufbau der Atmosphäre, geändert nach Liljequist und Cehak (1984)

Die *Troposphäre* ist charakterisiert durch eine Temperaturabnahme mit der Höhe (0,5 bis 1 K pro 100 m), starke Durchmischung und Wolken- und Niederschlagsbildung. Manchmal, insbesondere unter Hochdruckeinfluss, nimmt die Temperatur in bestimmten Höhenbereichen nicht ab sondern bleibt gleich oder nimmt sogar zu. Dieser *Temperaturinversion* oder einfach *Inversion* genannte Zustand der Atmosphäre zeichnet sich durch die Ausbildung stabiler Schichten aus. Man unterscheidet Boden- (Strahlungsinversion infolge nächtlicher Abkühlung des Erdbodens) von Höheninversionen (Absinkinversion als Folge großräumigen Absinkens in einem Hochdruckgebiet oder Turbulenzinversion bei starker Durchmischung der Reibungsschicht).

Die untere Schicht der Troposphäre wird *atmosphärische* (oder auch *planetare*) *Grenz-*

*schicht* genannt (früher auch als Reibungsschicht bezeichnet). Sie wird wesentlich durch die Wechselwirkung zwischen der Erdoberfläche und der Atmosphäre bestimmt; dazu gehören der Stoff- und Energieaustausch sowie die Reibung. Die Höhe der Grenzschicht ist stark variabel und hängt vom Ort und der Zeit ab; sie zeigt einen Tages- und Jahresgang. Über Mitteleuropa liegen charakteristische Werte im Winter bei einigen Hundert Metern und im Sommer bei 1,5 bis 2,5 km. Die planetare Grenzschicht wird in drei weitere Schichten unterteilt. Die unterste Schicht, als *laminare Unterschicht* bezeichnet, ist nur wenige mm dick und bestimmt die molekularen Transportvorgänge von Impuls, Wärme und Feuchtigkeit. Die daran sich anschließende *Prandtl-Schicht*<sup>9</sup> (20 bis 60 m) oder eigentliche Bodenschicht ist charakteristisch für den (höhenunabhängigen) turbulenten Austausch von Impuls, fühlbarer und latenter Wärme. An der Oberkante der *Prandtl-Schicht* werden bereits 50-70% des reibungsfreien Windes erreicht. Die anschließende *Ekman-Schicht*<sup>10</sup> beschreibt den Bereich, wo der vertikale turbulente Austausch höhenabhängig wird.

Die *Tropopause* ist die Obergrenze der Troposphäre. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur nicht mehr (stark) abnimmt, eher konstant bleibt und sogar (leicht) zunimmt. Sie ist bedingt durch Strahlungsprozesse und vertikalen Austausch. Die Tropopause befindet sich in den Tropen in 16 km Höhe. Die Tropopausenhöhe nimmt zu den Polen hin ab, wobei bei etwa 30° nördlicher und südlicher Breite ein „Sprung“ vorkommt (Abb. 2.2). In den Tropen ist die Kumulonimbuskonvektion (*Cb-Konvektion*) der Mechanismus, der mehr als die Hälfte zum Energiehaushalt der Hadleyzirkulation<sup>11</sup> (s. Kap. 2.3.3) beiträgt. Mit hoher vertikaler Geschwindigkeit (2-3 ms<sup>-1</sup>) werden die Luftpakete bis in die obere Troposphäre transportiert (zusammen mit den darin enthaltenen Spurenstoffen); Kley (1997).

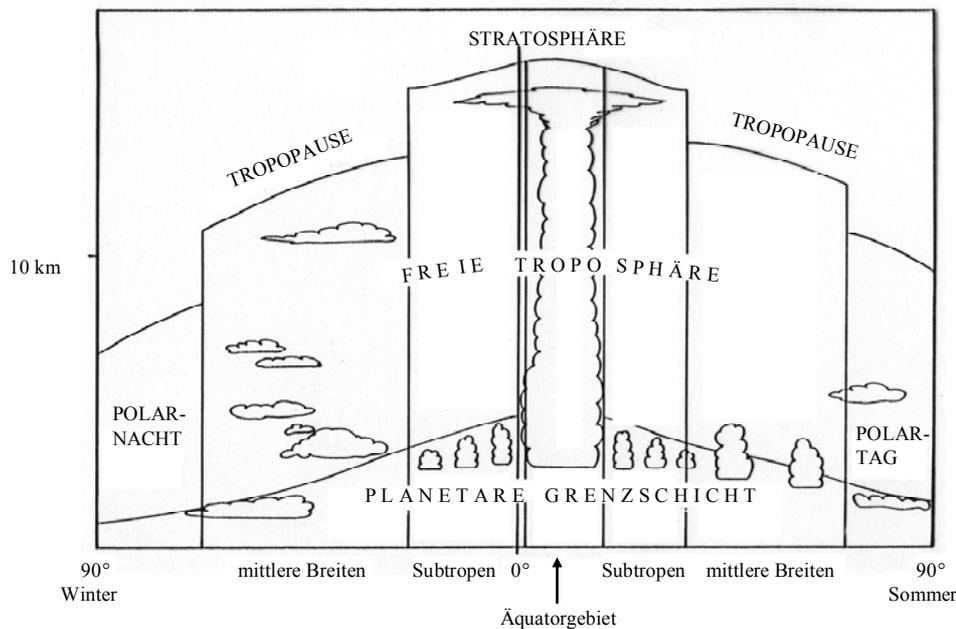
Die großräumige Zirkulation in der Troposphäre verläuft nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten (vgl. Kap. 2.3.3). Generell verläuft eine symmetrisch über die Erdhalbkugel verteilte antizyklische Strömung warmer Luft polwärts und kalter Luft zurück zum Äquator. Diese Strömungen bestimmen die großräumige Verteilung von Spurenstoffen.

Nahe der Erdoberfläche existiert eine *planetare Grenzschicht* (in engl. *planetary boundary layer*, PBL) als Folge der Reibungskraft der Erdoberfläche. Aufgrund der Bodenreibung wird die Windgeschwindigkeit an der Erdoberfläche Null und es stellt sich ein vertikaler Gradient für die Windgeschwindigkeit ein. Bis zur Obergrenze der PBL nimmt die Windgeschwindigkeit zu und die Windrichtung dreht sich aufgrund des zunehmenden Einflusses der Corioliskraft auf der Nordhalbkugel nach rechts und auf der Südhalbkugel nach links. Die Höhe der PBL wird bestimmt durch die atmosphärische Struktur und die Oberflächenflüsse von Wasser und Wärme. Unter typischen Bedingungen liegt die Höhe der PBL zwischen einigen 100 Metern und 1-2 km. Als gemittelten Wert für die mittleren Breiten kann man 10% der Masse der Troposphäre in der PBL annehmen. Am Boden emittierte reaktive Spurenstoffe befinden sich zu etwa 80-90% in der PBL. Die obere Grenze der PBL ist oftmals durch eine Inversion, eine Schicht hoher atmosphärischer Stabilität (s. dazu auch Kap. 2.4.2) gekennzeichnet. Eine sog. *Inversionswetterlage* verhindert einen vertikalen Austausch und wirkt als nahezu perfekte Grenze für Spurenstoffe. Die Schicht oberhalb der PBL wird als *freie Troposphäre* bezeichnet. Die *Stratosphäre* ist gekennzeichnet durch die Ausbildung der (stratosphärischen) Ozonschicht (s. Kap. 5), wodurch verhindert wird, dass Strahlung mit Wellenlängen kleiner etwa 0,3 µm in die Troposphäre gelangt. Ein Ozonmaximum wird zwischen 17 und 25 km Höhe gefunden (in Abhängigkeit von Jahreszeit und geographischer Breite). In der Stratosphäre nimmt die Temperatur durch die Strahlungsabsorption mit der Höhe zu und infolge des sehr geringen Wasserdampfgehalts gibt es fast keine Wolken. Viele Prozesse des Transportes und der Strahlung in der Stratosphäre bestimmen wiederum Eigenschaften der Troposphäre.

<sup>9</sup> Ludwig Prandtl (1875-1953) Professor für angewandte Mechanik in Göttingen

<sup>10</sup> Vagn Walfrid Ekman (1877-1954) geb. in Stockholm, Prof. für math. Physik in Lund, „Vater“ der Modernen Ozeanographie

<sup>11</sup> George Hadley (1686-1768) engl. Meteorologe, beschrieb 1753 die trop. Zirkulation



**Abb. 2.2** Horizontal-vertikale Struktur der Atmosphäre (luftchemisch-meteorologische Gebiete). Die Breitenabhängigkeit von Tropopause und planetarer Grenzschicht (PBL) sind sichtbar. Die Rolle der Tropen besteht im vertikalen Aufwärtstransport durch konvektive Wolken. Mit der Jahreszeit (dargestellt ist der Sommer auf der Nordhemisphäre) verschieben sich die Zonen. Vereinfacht kann folgende Vegetationsverteilung angenommen werden: 60°-90° = 40% Tundra, 60% Grasland, 30°-60° = 30% Ackerland, 40% Grasland, 30% Wald; 10°-30° = entweder 50% trop. Wald und 20% Grasland oder 25% Wüste, 35% Grasland und 30% Wald.

Von großer Wichtigkeit ist der Stratosphären-Troposphären-Austausch (STE) für die Chemie in beiden atmosphärischen Schichten. Von der Troposphäre werden alle reaktionsträgen Substanzen, welche eine Verweilzeit von mindestens einem Jahr besitzen (z.B.  $N_2O$  und Fluorchlorkohlenwasserstoffe) in die Stratosphäre transportiert und dort chemisch abgebaut, zumeist unter Störung des Ozon-Kreislaufes (s. Kap. 5). Umgekehrt werden große Mengen Ozon bis in die untere Troposphäre geliefert, welches dort in photochemische Prozesse eingeht (s. Kap. 4.1). Jedoch stellt die Tropopause analog zu einer Inversion eine Sperrschicht dar. Die Mischzeit in der Troposphäre (in der Größenordnung einiger Monate innerhalb einer Hemisphäre und mit etwa einem Jahr zwischen den Hemisphären) ist viel kleiner als die Zeit, die zum vertikalen Austausch der gesamten troposphärischen Masse mit der Stratosphäre (18 Jahre) benötigt wird. Für den Austausch der Stratosphäre mit der Troposphäre jedoch liegt infolge der wesentlich geringeren Masse der Stratosphäre die Zeit bei nur 2 Jahren. Man nimmt heute an, dass ein aufwärts gerichteter Transport in die Stratosphäre nur in den Tropen möglich ist und ein abwärts gerichteter Transport aus der Stratosphäre in die Troposphäre vorzugsweise im Winter zwischen den mittleren und hohen Breiten erfolgt (vgl. Abb. 2.2). In hohen Breiten kann unter bestimmten Wettersituationen eine *Luftintrusion* aus der Stratosphäre bis in tiefe Schichten der Troposphäre im Sinne eines dynamischen Ereignisses erfolgen (als *Tropopausenfaltung* bezeichnet). Dabei werden lokal große Mengen an Ozon nach unten transportiert, die insbesondere an Bergstationen zu einem kurzzeitigen erheblichen Anstieg der Ozonkonzentration führen können.

In etwa 50 km Höhe liegt die *Stratopause*, die durch ein Temperaturmaximum (etwa 0 °C) gekennzeichnet ist. Temperaturanstieg in der Stratosphäre und Temperaturmaximum sind

durch die Strahlungsabsorption durch das Ozon bedingt.

Oberhalb der Stratopause erstreckt sich bis in etwa 85 km Höhe die *Mesosphäre*, charakterisiert durch eine Temperaturabnahme bis zu einem Temperaturminimum an der *Mesopause*. Bis zu dieser Höhe (die Schicht wird auch als Homosphäre bezeichnet) kann die trockene Luft als ein Gemisch konstanter Gasphasenzusammensetzung angesehen werden, weil eine hinreichende Mischung der Atmosphäre bis in diese Höhe erfolgt.

Die sich darüber anschließende *Thermosphäre* (oder *Ionosphäre*) erstreckt sich bis zu einer Höhe von 800 km. Die Temperatur steigt in ihr bis 400 km wieder an (bis auf 1000 K) und bleibt dann konstant. Wegen des geringen Druckes und der damit sich einstellenden, um Größenordnungen höheren, freien Weglänge der Moleküle kann man die Temperatur jedoch nur noch als molekularkinetische Kenngröße betrachten und nicht mehr mit dem in Erdbodennähe üblichen Temperaturbegriff vergleichen. Die Gase sind in der Thermosphäre als Folge der verfügbaren kurzwelligen Strahlung zum großen Teil dissoziiert und ionisiert. Das Gas wird zu einem Plasma und elektrisch stark leitfähig. Diese Schicht wird auch als Heterosphäre bezeichnet. In der Mesosphäre spielt eindringender Meteoritenstaub eine gewisse Rolle bei chemischen Prozessen und der Ausbildung sog. (seltener) leuchtender Nachtwolken in nördlichen Regionen.

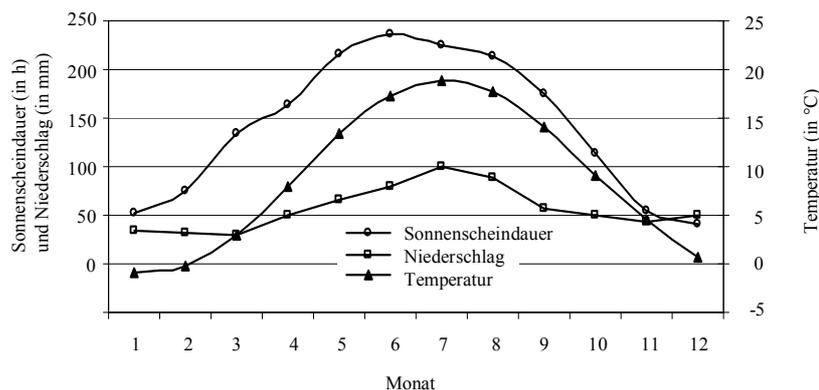
Oberhalb von 800 km schließt sich die *Exosphäre* (auch *Magnetosphäre* genannt) an, die dadurch charakterisiert ist, dass ungeladene Atome die Anziehungskraft der Erde überwinden und in den Weltraum entweichen können (vor allem Wasserstoff). Die überwiegende Zahl der Teilchen ist jedoch geladen und bestimmt die charakteristischen magnetischen Eigenschaften dieser Schicht, die bis zu 60000 km (*Magnetopause*) reicht.

Darüber folgt das Gebiet des *solaren Windes*, der die Flüsse schneller Protonen und Neutronen, die aus der Sonnenkorona stammen, bezeichnet. Die Magnetopause kann als die obere Grenze der Erdatmosphäre betrachtet werden, die damit eine Schichtdicke von etwa 10 Erdradien besitzt.

### 2.1.2 Die meteorologischen Elemente

Unter den meteorologischen Elementen versteht man die physikalischen Grundgrößen der Atmosphäre: Druck, Dichte, Temperatur, Feuchte, Windgeschwindigkeit und Strahlung. Alle diese Größen sind für jeden Punkt des Raumes mit Ortskoordinaten  $(x, y, z)$  und für jeden Zeitpunkt  $t$  definiert; sie werden deshalb als *Feldgrößen* bezeichnet. Druck, Temperatur, Feuchte und Strahlung sind ebenso wichtige Größen für luftchemische Prozesse. Die Windgeschwindigkeit beeinflusst luftchemische Prozesse mittelbar durch An- und Abtransport von Luftpaketen mit reagierenden Substanzen.

Die meteorologischen Elemente sind teilweise voneinander abhängige Größen. Druck und Temperatur werden bei der Beschreibung der Thermodynamik (Kap. 2.4) als wesentliche Variable von Zustandsgrößen eingeführt. Die Strahlung ist für die Atmosphäre eine primäre Größe, sie wird deshalb in einem eigenen Kapitel (2.2.) beschrieben und spielt bei photochemischen Prozessen noch einmal eine wichtige Rolle (Kap. 2.5.4). Auf die Messung meteorologischer Elemente wird in diesem Buch nicht eingegangen; der Leser sei an einschlägige meteorologische Fachbücher verwiesen. Von den primären meteorologischen Elementen lassen sich sekundäre ableiten, wie beispielsweise Sonnenscheindauer und Niederschlag, die einen charakteristischen Zusammenhang zur Temperatur aufweisen (Abb. 2.3).



**Abb. 2.3** Klimatologische Daten (Monatsmittelwerte) für Sonnenscheindauer (in h), Temperatur (in °C) und Niederschlag (in mm) für Cottbus (1959-1976), nach Möller (1984), unveröff. (Inst. für Geographie und Geoökologie der AdW der DDR, Berlin)

### 2.1.2.1 Der Atmosphärendruck

Greift an einem Flächenstück  $q$  senkrecht zu ihm die flächenhaft verteilte Kraft  $K$  an, dann heißt das Verhältnis der Kraft zur Fläche *Druck*  $p$ :

$$p = \frac{K}{q} \tag{2.1}$$

Damit ergibt sich für die Einheit des Druckes  $1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ Pa}$  (1 Pascal) =  $10^{-5}$  bar. Meteorologen geben den Druck gerne in der Einheit hPa (Hekto-Pascal) an:  $1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar}$ . Unter dem Einfluss der Schwerkraft übt die Luft einen Druck aus, den hydrostatischen Druck (Schweredruck), der von der Luftmenge oberhalb des betrachteten Niveaus abhängt:

$$p = \frac{K}{q} = g \rho h, \tag{2.2}$$

wobei  $g$  Gravitationskonstante,  $\rho$  Luftdichte und  $h$  Höhe der atmosphärischen Schicht. 1 bar ist ungefähr der normale Atmosphärendruck in Meereshöhe:  $1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar}$ . Wäre die Luft überall so dicht wie in Meereshöhe, dann könnte die Atmosphäre nur bis

$$h = \frac{p}{g \rho} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}}{9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 1,29 \text{ kg m}^{-3}} \approx 8 \text{ km}$$

reichen. Bei konstanter Temperatur muss aber nach dem Gesetz von *Boyle-Mariotte* (s. Kap. 2.4.1) die Dichte proportional zum Druck mit der Höhe abnehmen. Gl. (2.2) kann also nur auf eine dünne Schicht angewandt werden. Beim Anstieg um  $dz$  ändert sich der Druck um  $dp = -g\rho dz$ , d.h. (die Verwendung der partiellen Ableitung  $\partial p / \partial z$  besagt lediglich, dass ausschließlich die Änderung mit der Höhe betrachtet wird)

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -g \rho \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + g = 0. \tag{2.3}$$

Diese sog. *statische Grundgleichung* sagt aus, dass der Luftdruck mit der Höhe abnimmt und dass diese Abnahme proportional zur Schwerebeschleunigung und Dichte ist. Die rechte Formel in Gl. (2.3) stellt die statische Grundgleichung als Gleichgewicht zweier Kräfte dar, nämlich der vertikalen Komponente des Druckgradienten und der Schwerkraft. Die Schwerebeschleunigung ist ein Vektor aus dem Zusammenwirken der *Newtonschen* Anziehungskraft (Gravitationskraft der Erde) und der aus der Erdrotation folgenden Zentrifugalkraft. Sie ist eine Funktion vom Abstand von der Erdoberfläche  $z$  und der geographischen Breite  $\varphi$  (dabei wurde ein geringer Einfluss infolge der inhomogenen Zusammensetzung der Erde vernachlässigt wurde).

Wird nun die Dichte  $\rho$  mit Hilfe der Gasgleichung (s. Kap. 2.4.1), d.h.  $n/v = \rho = p/RT$  ausgedrückt<sup>12</sup>, so ergibt sich

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{p}{RT} g. \quad (2.4)$$

Nehmen wir in guter Näherung  $g$  als höhenkonstant an, so ergibt sich bei Annahme einer konstanten Temperatur die sog. *barometrische Höhenformel* für die isotherme Atmosphäre:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{g(z - z_0)}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad h = \frac{RT}{g} \ln \frac{p_0}{p} \quad (h = z - z_0). \quad (2.5)$$

Gl. (2.5) kann unter Annahme einer mittleren Temperatur für die betrachtete Schicht angewandt werden. Es wurde bereits festgestellt, dass die Temperatur in der Troposphäre annähernd linear mit der Höhe abnimmt. Mit einem linearen Ansatz  $T(z) = T_0 - \psi z$  ergibt sich folgende Lösung aus Gl. (2.4):

$$p = p_0 \left( \frac{T_0 - \psi z}{T_0 - \psi z_0} \right)^{\frac{g}{R}}. \quad (2.6)$$

Die dargestellten Gleichungen der Höhenabhängigkeit des Druckes zeigen auch, dass für den Druck willkürliche Einheiten gewählt werden können, denn es geht ja nur das Verhältnis  $p/p_0$  ein. Mit der barometrischen Höhenformel ist es auch möglich, die Höhendifferenz zwischen zwei Punkten zu berechnen, wenn für jeden Punkt Luftdruck und Lufttemperatur bekannt sind. Dies ist beispielsweise bei Messungen von Vertikalprofilen mit Ballonaufstiegen nützlich.

### 2.1.2.2 Die Lufttemperatur

Die Temperatur ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle und damit für die *Wärme*. Sie ist neben dem Druck die wichtigste Variable thermodynamischer Zustandsfunktionen (s. Kap. 2.4.2). Als allgemeinste und vollständigste Definition der Temperatur, wenn nur die Translationsenergie  $\overline{W}_{trans}$  der Moleküle betrachtet wird, gilt (s.a. Kap. 2.3.3)

$$\overline{W}_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT, \quad (2.7)$$

<sup>12</sup> Man muss hierbei Dimensionen im Einzelnen beachten. Die Dichte ist i.a. als Masse/Volumen definiert,  $n/V$  hingegen bedeutet Mole/Volumen, aber die Masse ist  $m = n/M$ , wobei  $M$  die Molmasse bedeutet.

wobei  $\overline{v^2}$  die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle mit der Masse  $m$  ist. Die Boltzmann-Konstante hat den Wert  $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

Aus Gl. (2.7) folgt, dass es einen nicht unterschreitbaren *absoluten Nullpunkt* der Temperatur gibt, an dem die Moleküle völlig ruhen, also  $W$  und  $T$  Null sind. Von hier zählt man die absolute oder *Kelvin-Temperatur*<sup>13</sup>. Aus Gl. (2.7) folgt, dass die mittlere Molekülgeschwindigkeit<sup>14</sup> mit der Temperatur ansteigt:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 kT}{m}}. \tag{2.8}$$

So erhält man für Luft bei 20 °C eine Molekülgeschwindigkeit von 500 m s<sup>-1</sup>. Wasserstoffmoleküle hingegen bewegen sich aufgrund ihrer geringen Masse 3,8-mal schneller als Luftmoleküle (d.h. N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>).

Die Messung der Temperatur erfordert eine Skalierung, die von *Celsius*<sup>15</sup> 1742 auf der Basis der Phasenübergänge des Wassers vorgeschlagen wurde. In englischsprachigen Ländern hat sich eine Skalierung nach *Fahrenheit*<sup>16</sup> bis heute gehalten, die auf verschiedenen charakteristischen Temperaturen, unter anderem der Körpertemperatur, beruht. Fahrenheit hat seine Temperaturskala entwickelt, nachdem er die von *Roemer*<sup>17</sup> kennenlernte und dabei ein Missverständnis beging, indem er die (normale) Körpertemperatur des Menschen (bei Roemer 22,5°) als Fixpunkt ansah, wohingegen *Roemer* bereits vom meteorologischen Gesichtspunkt die Siedetemperatur des Wassers (60°) als Fixpunkt festlegte (Middleton, 1966). Nachfolgend sind charakteristische Punkte der vier Temperaturskalen verglichen<sup>18</sup>.

C	-273,15	-40	-17,78	-12,6	0	37	100
K	0	233,15	255,37	260,55	273,15	310,15	373,15
F	- <sup>a</sup>	-40	0	9,32	32	98,6	212
R	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	0	7,5	22,5	60

<sup>a</sup> außerhalb des gebräuchlichen Bereiches

<sup>b</sup> unbekannter Temperaturbereich

<sup>13</sup> William Kelvin (Lord K. of Largs, 1824–1907; bis zur Erhebung in den Adelsstand 1892 William Thomson), Prof. für Physik in Glasgow

<sup>14</sup> Es gibt verschiedene Definitionen für die mittlere Molekülgeschwindigkeit (s. Kap. 2.3.3.2);  $\overline{v}$  ist nicht identisch mit  $\sqrt{\overline{v^2}}$ .

<sup>15</sup> Anders Celsius (1701-1744) Schwedischer Professor für Astronomie; schlug vor, den Siedepunkt des Wassers auf 0° und den Schmelzpunkt bei 100° festzulegen – erst nach seinem Tod wurde beschlossen, diese Skala umzudrehen.

<sup>16</sup> Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), aus Danzig stammender Glasbläser. Fahrenheit teilte die 22,5 Grad der Roemer-Skala in 4 Untereinheiten (also insgesamt 90 Grad) und legte somit 90° als Körpertemperatur fest. 1717 änderte er diesen Punkt auf 96°. Fahrenheit maß die Temperatur des siedenden Wassers mit 212° nach seinem Thermometer, also einige Grad mehr als es sein dürfte nach dem Referenzpunkt für die Körpertemperatur. Erst nach seinem Tod hat man diesen Punkt auf 98,6° korrigiert und die 212° für siedendes Wasser als Referenzpunkt angenommen.

<sup>17</sup> Olaus Roemer, dänischer Astronom hatte 1701 ein Thermometer mit zwei Fixpunkten, der Temperatur des gesunden Körpers (37°C) und der Temperatur des schmelzenden Eises (0°C) entwickelt; dessen Skalierung ist in Vergessenheit geraten. Den Nullpunkt setzte er auf die Temperatur einer Salz-Eis-Mischung, die von ihm angenommene tiefste mögliche Temperatur. Seine Temperaturskala reichte also von 0 bis 60, wobei der Schmelzpunkt des Eises auf 1/8 und die Körpertemperatur auf 4/8 der gesamten Skala fixiert wurde.

<sup>18</sup> Die Umrechnung zwischen Celsius und Fahrenheit (in Grad) erfolgt nach folgenden Formeln ( $T_C$  und  $T_F$  Temperatur in Celsius bzw. in Fahrenheit):  $T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32)$  und  $T_F = \frac{9}{5}T_C + 32$

### 2.1.2.3 Die Luftfeuchtigkeit

Die Luft enthält unterschiedliche Mengen an Wasserdampf (0 bis 4 Vol-%). Die Konzentration an Wasserdampf (in  $\text{g/m}^3$ ) wird als *absolute Feuchtigkeit* (oder Feuchte) bezeichnet. Der Wasserdampf spielt eine hervorragende Rolle in der Atmosphäre. Ohne ihn gäbe es keine Wolken und keinen Niederschlag (kondensiertes Wasser in flüssiger und fester Form). Es ist der einzige Stoff, welcher in der Luft in allen drei Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) vorkommt. Bei den Phasenumwandlungen werden große Energiemengen umgesetzt. Außerdem absorbiert Wasserdampf infrarote Strahlung und bestimmt damit große Teile des solaren Spektrums sowie der vom Boden emittierten Strahlung. Atmosphärisches Wasser übernimmt aus diesen Gründen eine einzigartige Rolle bei der Ausprägung des Erdklimas. Wasserdampf ist die Hauptkomponente des natürlichen Treibhauseffektes (s.a. Kap. 7.1.3.3).

Auf verschiedene Feuchtemaße und die Rolle der Luftfeuchtigkeit wird in folgenden Kapiteln näher eingegangen, wie Dampfdruck, Sättigungsdampfdruck und relative Feuchte (2.4.6.1), dem Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen sowie der Dampfdruckerniedrigung (2.4.6.3) und Hygroskopizität (2.6.1.3).

Feuchte und trockene Luft haben nicht dieselbe Dichte, da der Wasserdampf als Gaskomponente mit in die Luftdichte eingeht. Wegen der geringeren Dichte des Wasserdampfes bei gleicher Temperatur und gleichem Druck hat feuchte Luft eine geringere Dichte als trockene Luft. Bei gleichem Druck muss daher trockene Luft eine etwas höhere Temperatur als feuchte Luft haben, damit ihre Dichten gleich sind. Diese etwas höhere Temperatur wird *virtuelle Temperatur* genannt.

### 2.1.2.4 Die Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Luft, eindeutiger gesagt, ein *Luftpaket*<sup>19</sup> bewegt. Sie darf nicht auf die Geschwindigkeit von sich in der Luft befindlichen Molekülen und Partikeln reduziert werden. Der Wind ist ein anderer Ausdruck für Strömung; darauf wird im Kap. 2.3.2 eingegangen. Die Windgeschwindigkeit  $\vec{v}$  ist eine vektorielle Größe, d.h. durch einen Betrag (*Windstärke*) und eine Richtung im Raum (*Windrichtung*) definiert<sup>20</sup>. Als ein Luftpaket wird ein Volumenelement der Luft betrachtet, das hinreichend groß ist, d.h. eine genügende Anzahl an Molekülen enthält, um eine statistische, makroskopische Betrachtungsweise zu ermöglichen. Das ist bei einem Volumenelement von 1 mm Durchmesser bereits gegeben. In einem kartesischen (rechtwinkligen) Koordinatensystem (in der Atmosphäre vereinbarungsgemäß die  $x$ -Achse nach Osten, die  $y$ -Achse nach Norden und die  $z$ -Achse nach oben) lässt sich  $\vec{v}$  in seine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtungskomponenten zerlegen, die mit  $u$ ,  $v$  und  $w$  bezeichnet werden. Damit wird der Windvektor als

$$\vec{v} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}. \quad (2.9)$$

beschrieben, wobei  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  und  $\vec{k}$  die Einheitsvektoren in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung sind. Die Windstärke ergibt sich zu

$$|\vec{v}| = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (2.10)$$

<sup>19</sup> In der Meteorologie auch häufig als *Luftteilchen* bezeichnet. Wegen der möglichen sprachlichen Verwechslung mit Teilchen (Partikeln) im Sinne von festen und flüssigen Bestandteilen der Luft wird empfohlen, grundsätzlich den Begriff *Luftpaket* zu verwenden.

<sup>20</sup> Im Unterschied dazu werden als *Skalare* Größen bezeichnet (wie Druck, Temperatur und Dichte), die allein durch einen bestimmten Betrag festgelegt sind.

Wegen der Zeitabhängigkeit der Windgeschwindigkeit haben wir es beim Windvektor mit einem sehr komplizierten 4-dimensionalen Feld  $\vec{v}(x, y, z, t)$  mit den Komponenten  $u(x, y, z, t)$ ,  $v(x, y, z, t)$  und  $w(x, y, z, t)$  zu tun. Dabei ist die Vertikalkomponente zumeist um den Faktor  $10^3$  bis  $10^4$  kleiner als die Horizontalkomponente. Eine typische horizontale Windgeschwindigkeit in 1000 m Höhe liegt bei  $10 \text{ m s}^{-1}$ . Die Bewegung eines Luftpaketes wird über seine Geschwindigkeit, d.h. über den Weg  $\vec{s}$ , den es in der Zeit  $dt$  zurücklegt, beschrieben:

$$\vec{v} = \frac{d\vec{s}}{dt} = \frac{dx}{dt}\vec{i} + \frac{dy}{dt}\vec{j} + \frac{dz}{dt}\vec{k}. \tag{2.11}$$

Demzufolge bedeuten  $dx/dt = u$ ,  $dy/dt = v$  und  $dz/dt = w$  die Richtungskomponenten der Windgeschwindigkeit. In analoger Weise verhält sich eine beliebige Eigenschaft  $\varepsilon$ , die ein Luftpaket besitzt. Die Änderung von  $\varepsilon$ , die ein bewegtes Luftpaket erfährt, wenn man sich mit dem Luftpaket mitbewegt, wird mit den oben definierten Geschwindigkeitskomponenten durch

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + u\frac{\partial\varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial\varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}\varepsilon.$$

dargestellt. Das ist die totale Ableitung von  $\varepsilon$  nach der Zeit, wobei alle partiellen Ableitungen berücksichtigt wurden.  $\vec{\nabla}$  ist der *Nabla*-Operator, wobei er mathematisch wie ein Vektor mit den Komponenten  $\partial/\partial x$ ,  $\partial/\partial y$  und  $\partial/\partial z$  behandelt wird.  $\vec{\nabla}\varepsilon$  bedeutet auch *grad*  $\varepsilon$ , wenn  $\varepsilon$  ein Skalar ist.

Die transportierte Größe wird durch eine mittlere Größe (*konvektiver* Transport)<sup>21</sup> und eine fluktuierende Größe, den *turbulenten* Transport charakterisiert (s.a. Kap. 2.3.2.2):

$$\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon}(t_R, \Delta t) + \varepsilon'(t). \tag{2.12}$$

Der Turbulenzgrad  $Tu$  einer Strömung charakterisiert das Verhältnis der Geschwindigkeitsschwankungen zur zeitlich gemittelten Geschwindigkeit. Er ist eine der Kenngrößen, die die Position des laminar-turbulenten Umschlages in Grenzschichten beeinflussen (s.a. Kap. 2.3.2.2), ist er zu

$$Tu = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}(u^2 + v^2 + w^2)}}{\bar{u}} \tag{2.13}$$

definiert. Die Änderung auf einer Teilchenbahn – d.h. der Trajektorie des Luftpaketes – wird als *Lagrangesche* Änderung bezeichnet, man spricht auch von *Lagrangescher* Betrachtungsweise<sup>22</sup>. Im Gegensatz dazu befasst sich die *Eulersche* Betrachtungsweise<sup>23</sup> mit den Änderun-

<sup>21</sup> Unter Konvektion versteht man einen Transport, der immer mit einem Ortswechsel der Moleküle, also einem Stofftransport verbunden ist und somit nur in Strömungsfeldern auftritt, wobei ein „äußerer Zwang“ bestehen muss (Druck- und/oder Temperaturgradient). Molekularer Transport hingegen erfolgt ausschließlich infolge der thermischen Molekülbewegung (diffusiver Transport).

<sup>22</sup> Joseph-Louis Lagrange (1735-1813) frz. Mathematiker, geb. in Turin, Prof. in Turin und Paris

<sup>23</sup> Leonhard Euler (1707-1783) Mathematiker, geb. in Basel, gest. in St. Petersburg, seit 1927 Prof. in St. Petersburg und Basel

gen an einem bestimmten Ort oder in einem ortsfesten Volumenelement, d.h. den lokalen Änderungen von  $\partial\varepsilon/\partial t$ .

### 2.1.2.5 Die Strahlung

Strahlung ist die Bezeichnung für die in Form elektromagnetischer Wellen auftretende Energie. Sie umfasst ein Spektrum von sehr kurzen Wellenlängen (kosmische Strahlung kleiner  $10^{-10}$  cm) bis zu Wellenlängen im Meterbereich (Radiowellen). Licht ist ein Synonym für Strahlung, wird aber vorzugsweise für den vom menschlichen Auge sichtbaren Bereich der Strahlung verwendet<sup>24</sup>.

Der solare Strahlungsfluss beträgt  $1373\pm 5$  W m<sup>-2</sup> (*Solarkonstante*)<sup>25</sup> und verteilt sich auf alle Wellenlängen extraterrestrisch (also oberhalb der Atmosphäre) auf eine senkrecht zur Strahlrichtung orientierte Fläche bei einem mittleren Abstand Sonne-Erde von  $1496\cdot 10^8$  m mit einem Wellenlängenbereich (zu 99% der Energie) zwischen 0,22  $\mu$ m und 5  $\mu$ m (Abb. 2.4 und Tab. 2.3). Die vom menschlichen Auge wahrnehmbare Strahlung liegt zwischen 400 und 750 nm. Strahlung kleiner 400 nm bezeichnet man als *ultraviolett* (UV) und Strahlung größer 750 nm als *infrarot* (IR). Der UV-Bereich wird in UV(A) zwischen 400 und 320, UV(B) zwischen 320 und 300 und UV(C) < 300 nm unterteilt; allerdings finden sich auch andere Angaben in der Literatur (vgl. Tab. 2.3). Die hier vorgenommene Einteilung hat sowohl Sinn bzgl. photochemischer Umwandlungen des Ozons (in O<sup>1</sup>D < 320 nm) und des Stickstoffdioxids (in O<sup>3</sup>P bei > 320 nm) als auch bezüglich biochemischer Wirkungen im Wellenlängenbereich größer und kleiner 300 nm. In die Troposphäre gelangt ausschließlich<sup>26</sup> Strahlung mit Wellenlängen größer 290-300 nm (Abb. 2.4), da kürzerwelliges Licht in der Stratosphäre sowohl durch O<sub>2</sub> (< 240 nm) als auch O<sub>3</sub> (240-300 nm) vollkommen absorbiert wird. Diesem Umstand ist einmal die Entstehung des Lebens auf den Kontinenten zu verdanken (s. Kap. 1.1.2.2) als auch der tiefgreifende Unterschied in der Photochemie (und somit gesamten Luftchemie) zwischen Strato- und Troposphäre. Für photochemische Umwandlungen kommt nur Strahlung < 850 nm in Frage (die O<sub>3</sub>-Photolyse in O<sup>3</sup>(P) im *Chappuis*-Band 420-850 nm ist die Photolyse mit der höchsten Wellenlänge unter atmosphärischen Bedingungen). IR-Strahlung spielt eine wichtige Rolle bei der Wärmeabstrahlung der Erdoberfläche und der Absorption durch IR-aktive Komponenten in der Luft bzgl. der Temperaturbilanz (s. Kap. 2.2.3 und 7.1.3.). Der Strahlungstransport erfolgt nun nicht mehr wie bei den bisher beschriebenen meteorologischen Elementen über Luftpakete, sondern durch elektromagnetische Wellen, die sich im Raum ausbreiten und dabei mit den Luftbestandteilen wechselwirken können (Absorption, Streuung, Reflexion). Die durch die Atmosphäre auf den Erdboden gelangende Sonnenstrahlung legt einen von der Tages- als auch Jahreszeit abhängenden Weg durch die Luft zurück (Abb. 2.5). Zu einer gegebenen Zeit ist umgekehrt an jedem Punkt der Erde der *Solarzenitwinkel*  $\Theta$  verschieden und somit auch die Intensität der Solarstrahlung. Die *direkte*

<sup>24</sup> Im Unterschied zu Strahlungsgrößen, die exakte physikalische Eigenschaften beschreiben, werden Lichtgrößen als physiologische Größen analog definiert (Photometrie).

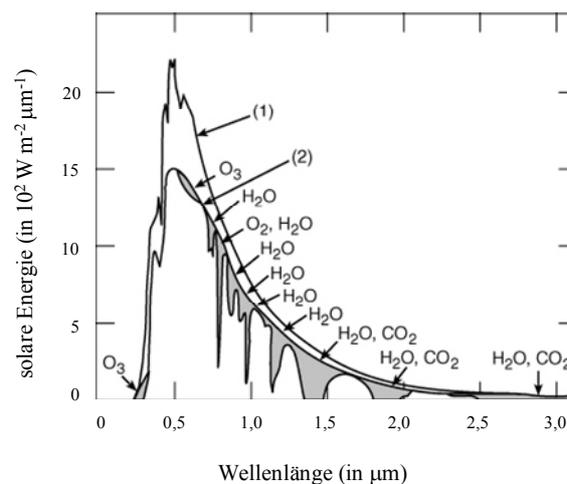
<sup>25</sup> Die Solarkonstante ist eine Strahlungsflussdichte (Bestrahlungsstärke, Irradianz). Unter Berücksichtigung der gesamten Erdoberfläche ( $5,13\cdot 10^8$  km<sup>2</sup>) und der globalen Mittelung ( $I_K/4$ ) ergibt sich eine Leistung von etwa  $1,76\cdot 10^{17}$  W; wegen der globalen Albedo von 30% gelangen auf die Erdoberfläche nur  $240$  W m<sup>-2</sup> (s. Kap. 2.3.3). Nur 0,01% davon wird photosynthetisch ausgenutzt. Variationen der Solarkonstante um 0,1% wurden beobachtet und mit dem 11-jährigen Zyklus der Sonnenaktivität verbunden. Manche Autoren verbinden die Änderung des Erdklimas mit Änderungen der Solarkonstanten; diese Hypothese wird kontrovers diskutiert (s.a. Kap. 1.1.4). Vor 1970 existieren keine zuverlässigen Messungen der Solarkonstanten; seit 1970 konnte keine signifikante Änderung beobachtet werden.

<sup>26</sup> s gelangen auch Photonen sehr kleiner Wellenlängen bis in unterste Schichten der Atmosphäre, jedoch ist die Intensität dieser Strahlung vernachlässigbar klein. Deren möglicher – und kumulativer – Einfluß jedoch auf biochemische Mechanismen (oxidativer Stress) darf wohl nicht außer Acht gelassen werden insb. als evolutionäre Steuergröße.

Solarstrahlung kann an Molekülen und Partikeln *gestreut* und/oder *absorbiert* werden (Abb. 2.6)<sup>27</sup>. Wenn eine Lichtwelle auf ein Hindernis (Streuzentrum) stößt, dann sendet dieses Hindernis eine *Streuwelle* aus. Ist das Hindernis klein (Molekül) gegen die Wellenlänge, dann ist die Streuwelle kugelförmig. Das bedeutet, die Ausstrahlung erfolgt nach allen Richtungen gleichmäßig. Das seitlich weggestreute Licht geht zwar für die durchgehende Welle verloren, die gesamte Lichtenergie bleibt aber erhalten. *Reflexion* ist eine besondere Art der Streuung, wobei das Licht in Richtung der Strahlungsquelle zurückgestrahlt wird. Sowohl die Erdoberfläche als auch Wolken reflektieren einstrahlendes Licht. Das Reflexionsvermögen als Verhältnis zwischen Einstrahlung und Rückstrahlung wird *Albedo* genannt.

**Tab. 2.3** Spektralverteilung der extraterrestrischen solaren Strahlung, nach WMO (1986)

Bereich	Wellenlänge (in nm)	Strahlungsflussdichte (in W m <sup>-2</sup> )	Anteil an Gesamtstrahlung (in %)
UV-C	100-280	7,0	0,5
UV-B	280-315	16,8	1,2
UV-A	315-400	84,1	6,2
UV gesamt	100-400	107,9	7,9
sichtbares Licht	400-760	610,9	44,7
infrarotes Licht	760-10 <sup>6</sup>	648,2	47,4
gesamt	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	1367	100



**Abb. 2.4** Solarspektrum am oberen Rand der Atmosphäre (1) und am Erdboden (2) mit Kennzeichnung der absorbierenden Gase

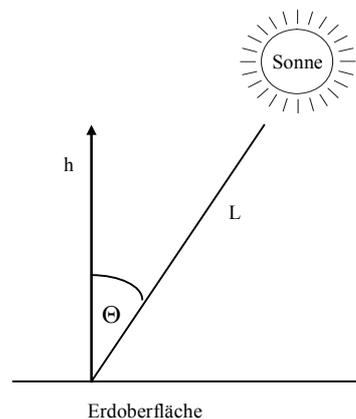
Bei der Streuung wird zwischen *Mie*-Streuung<sup>28</sup> an Aerosolpartikeln (die Wellenlänge ist kleiner oder entspricht etwa dem Durchmesser der Partikeln) und *Rayleigh*-Streuung<sup>29</sup> an

<sup>27</sup> Weitere in der Atmosphäre auftretende optische Erscheinungen sind Brechung und Beugung. Neben Reflexion und Streuung kann ein Lichtstrahl, der unter dem Winkel  $\alpha_1$  gegen das Einfallslot auf die Oberfläche eines Medium fällt, eine Richtungsänderung (*Brechung*) erfahren und unter dem Winkel  $\alpha_2$  weiter laufen. Als *Brechungsindex* wird  $n = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2$  definiert. Während *Brechung* strahlungsgeometrisch erklärt werden kann, stellt *Beugung* eine wellenoptische Erscheinung dar, die an Öffnungen und Hindernissen (z.B. Wolkentropfen, Eiskristall) auftritt. So entstehen *Kränze* (man spricht vom *Hof*) um Sonne und Mond. Selten wird eine *Glorie* beobachtet, ein Kranz im Gegenpunkt zur Sonne in einer Wolken- oder Nebelbank eines Schattens (z.B. des Beobachters), bekannt als *Heiligenschein* und *Brockengespenst*.

<sup>28</sup> Gustav Mie (1868–1957), Physiker, Prof. in Greifswald, Halle und seit 1924 in Freiburg

<sup>29</sup> Lord Rayleigh (John William Strutt, 1842–1919), Prof. für Physik in Cambridge und London, Nobelpreis 1904

Molekülen (der Durchmesser ist klein gegenüber der Wellenlänge der Strahlung) unterscheiden. Der Himmel ist blau, weil wir die Streustrahlung der Luftmoleküle sehen (*Rayleigh-Streuung*). Jeder hat die Erfahrung gemacht, dass der Himmel auch hell aussieht in der Richtung, aus der kein direktes Sonnenlicht kommt. Das Streulicht ist polarisiert<sup>30</sup>, und zwar überwiegend senkrecht zu der Ebene, die durch die Sonne, den Beobachter und seine Blickrichtung festgelegt ist. Blau wird viel stärker gestreut als Rot (der Streuquerschnitt ist proportional  $\nu^4$ ). Bei Sonnenaufgang und Sonnenuntergang, wenn der Weg durch die etwa 8 km hohe Troposphäre über 300 km lang ist, kommt nur das Rot geschwächt durch. Durch die atmosphärische Streuung geht etwa die Hälfte des Streulichts verloren infolge Abstrahlens in den Weltraum. Deshalb erscheint die Erde aus dem Weltall betrachtet blau schimmernd. Der andere Teil des Streulichtes kommt der Erde als diffuses Himmelslicht zugute. Ein geringer absorbiertes Anteil verbleibt als Energie in der Atmosphäre und erwärmt sie (s.a. Kap. 2.2.3). An im Vergleich zu Molekülen großen Teilchen (Riesenaerosolpartikel, Wolkentropfen) wird die Strahlung reflektiert. Für kleinere Teilchen im Übergangsbereich ( $D \sim \lambda$ ) tritt *Mie-Streuung* auf, die Streuwelle ist wesentlich komplizierter als bei Molekülen und es existiert ein „Streuschatten“. In beiden Fällen ( $D \geq \lambda$ ) hängt der Streuquerschnitt nicht oder nur schwach von der Frequenz ab. Das Streulicht wird weiß und „verwässert“ das Blau des Himmels<sup>31</sup>.



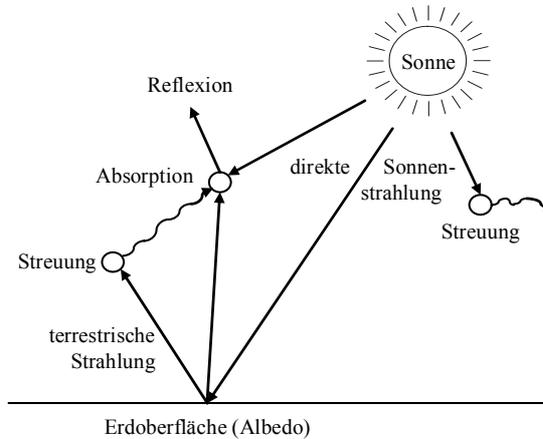
**Abb. 2.5** Schema zur Definition des Solarzenithwinkels

Zunächst sollen die Strahlungsgrößen erläutert werden. Die Solarkonstante  $I_K$  wurde als *Strahlungsflussdichte* (Energie·Fläche<sup>-1</sup>·Zeit<sup>-1</sup>) eingeführt, aus der sich der *Strahlungsfluss*  $\Phi$  (auch als aktinischer Fluss bezeichnet) im Sinne einer Leistung (Energie·Zeit<sup>-1</sup>) ableitet. Als *Strahlungsenergie*  $W$  wird die durch die Solarstrahlung transportierte bzw. an einer Oberfläche ankommende oder von ihr abgehende Strahlung bezeichnet. Die Strahlungsflussdichte  $I$  (solare Strahlung) wird auch als Strahlungsintensität (Intensität der Strahlung) bezeichnet und in Anzahl Photonen pro Fläche und Zeit gemessen. Sie wird mit zunehmendem Weg durch die Atmosphäre kleiner. Da ein *Photon* anstelle der Wellenbeschreibung eine Deutung der Strahlung als Energieteilchen darstellt, kann die Energie eines Photons (jedes Photon bewegt sich mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ ) mit  $h\nu$  dargestellt werden ( $h$  ist das *Plancksche Wir-*

<sup>30</sup> Elektromagnetische Wellen sind transversal, d.h. der elektrische und der magnetische Feldvektor stehen immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Die Richtung des elektrischen Vektors heißt Polarisationsrichtung. Definiertes Licht ist daher immer polarisiert (linear oder elliptisch). In der Temperaturstrahlung aber sind alle Polarisationsrichtungen gleichmäßig und ungeordnet vertreten. Solches Licht heißt natürliches oder unpolarisiertes Licht (das Medium ist isotrop).

<sup>31</sup> Eine viel dichtere Atmosphäre als unsere streut Licht aller Wellenlängen. Auf der Venus sähe man auch ohne die Wolkenschicht die Sonne nur trübrotlich am weißen Himmel hängen.

kungsquantum), wobei die Frequenz  $\nu$  mit der Vakuumwellenlänge  $\lambda$  durch  $\lambda = c/\nu$  verbunden ist; häufig wird (insbesondere in der Spektroskopie) anstelle der Frequenz die (Vakuum)-Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$  verwendet.

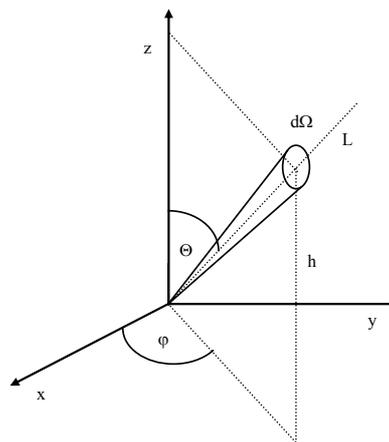


**Abb. 2.6** Schema zur Reflexion, Streuung und Absorption in der Atmosphäre

Die *Strahlungsdichte*  $R(\lambda)$  beschreibt den Photonenfluss (Anzahl Photonen einer Wellenlänge pro Zeit  $dt$  und Fläche  $ds$ ) durch ein Kugelflächelement (Abb. 2.7),  $\Omega$  ist der Raumwinkel (zu *Plancks* Zeiten als Kegelöffnung bezeichnet)<sup>32</sup>:

$$R(\lambda) = \frac{d\Phi(\lambda)}{\cos\Theta \cdot ds \cdot dt \cdot d\Omega} \tag{2.14}$$

Der Faktor  $\cos\Theta$  bewirkt dabei, dass die Strahlung immer senkrecht zur Einfallsrichtung auf der Strecke  $r$  betrachtet wird.



**Abb. 2.7** Schema zur Geometrie der Einstrahlung;  $\Theta$  Solarzenitwinkel (oftmals einfach als Zenit-Winkel bezeichnet),  $\varphi$  Azimut-Winkel,  $\Omega$  Raumwinkel

<sup>32</sup>  $\Omega$  ist der Raumwinkel mit der Einheit sr (Steradian), d.h.  $1 \text{ sr} = (\text{der gesamte Raumwinkel der Kugel})/4\pi = \Omega/4\pi$ . Der gesamte Raumwinkel einer Kugel ist also  $(4\pi \text{ sr})$ , der eines Halbraumes  $(2\pi \text{ sr})$ . Mit der Kugeloberfläche  $s = 4\pi r^2$  gilt auch  $s = (\Omega_{\text{gesamt}}/1 \text{ sr})r^2$  mit  $\Omega_{\text{gesamt}} = 4\pi \text{ sr}$ . Die Teiloberfläche  $\Delta s$  bei einem Raumwinkel von  $1 \text{ sr}$  ist  $\Delta s = (1 \text{ sr}/1 \text{ sr})r^2 = r^2$ .  $1 \text{ sr}$  ist also der Raumwinkel, bei dem die Teiloberfläche der Kugel gleich dem Quadrat des Radius ist. Die Einheit des ebenen Winkels  $\varphi$  ist rad (Radiant), d.h.  $1 \text{ rad}$  (der gesamte ebene Winkel des Kreises von  $360^\circ$ )/ $2\pi = \varphi_{\text{gesamt}}/2\pi = 57,2958^\circ$ . Mit dem Kreisumfang  $u = 2\pi r$  ( $r$  Kreisradius) gilt auch  $u = (\varphi_{\text{gesamt}}/1 \text{ rad})r$  mit  $\varphi_{\text{gesamt}} = 2\pi \text{ rad} = 360^\circ$ .

Man muss die Begriffe aktinischer Fluss (Strahlungsfluss), Bestrahlungsstärke  $E(\lambda)$  und Strahlungsdichte  $R(\lambda)$  unterscheiden. Die *Bestrahlungsstärke*  $E(\lambda)$  stellt den Strahlungsfluss quer über eine ebene Fläche dar, wohingegen der aktinische Fluss das Raumintegral der Strahlungsdichte  $R(\lambda)$  darstellt<sup>33</sup>. Somit unterscheidet sich die Bestrahlungsstärke  $E$  von der Strahlungsdichte  $R$  nur um den Faktor

$$E(\lambda) = \int_{\Omega} R(\lambda, \Theta, j) \cos \Theta d\Omega. \tag{2.15}$$

Die Strahlungsflussdichte wird unterteilt in ausgesandte Strahlung  $J$  (*spezifische Ausstrahlung*) und einfallende bzw. eintreffende Strahlung (Bestrahlungsstärke). Das Wort „Dichte“ drückt bei den genannten Größen den Bezug auf die Flächeneinheit aus. Man unterscheidet davon auch *spektrale* Größen, wobei der Bezug hier auf Wellenlängenintervalle gerichtet ist.

Tab. 2.4 fasst die Strahlungsgrößen und ihre Einheiten zusammen. Man muss dabei beachten, dass in der Literatur auch unterschiedliche Bezeichnungen verwendet werden. Beispielsweise wird anstelle von „Strahlung-“, auch „Strahl-“, verwendet oder auf den Zusatz „Fluss“ verzichtet, z.B. anstelle Strahlungsflussdichte einfach Strahldichte verwendet (wie man dem obigen Text aber entnehmen kann, sind damit zwei verschiedene Strahlungsgrößen gemeint). Der Begriff „Fluss“ (vgl. Kap. 2.3.2.1 und 2.6.3) bedeutet lediglich den Bezug einer Größe auf die Zeit ( $\partial \varepsilon / \partial t$ ); diese Ableitung wurde im Kap. 2.1.2.4 als allgemeine Transportgröße (z.B. Geschwindigkeit) eingeführt.

**Tab. 2.4** Strahlungsfeldgrößen und photometrische Größen

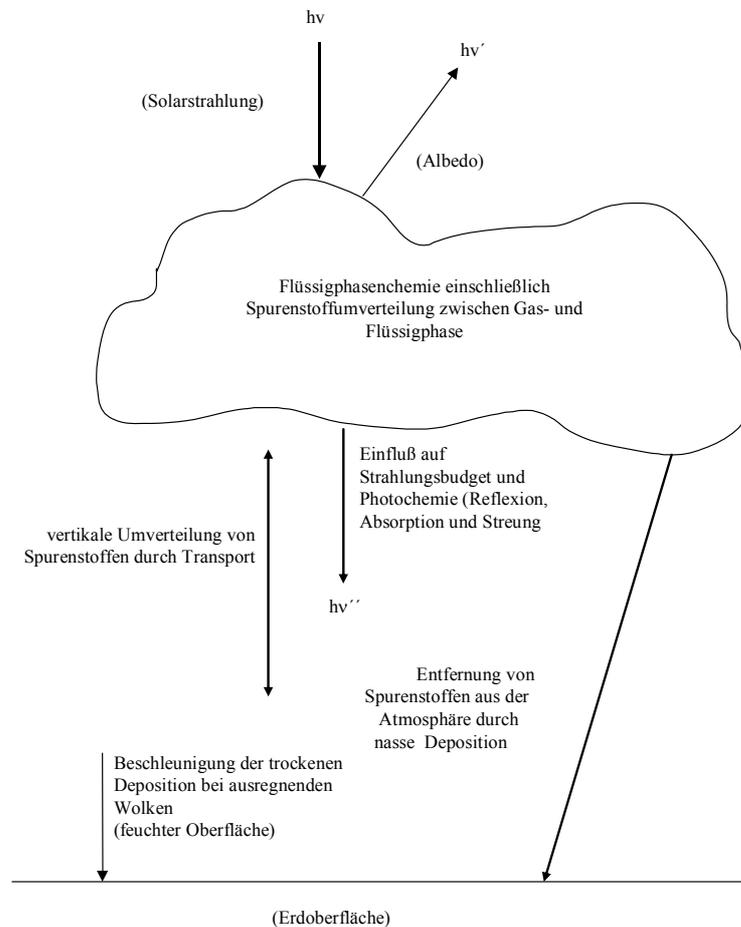
Größe	Symbol	Einheit	engl. Bezeichnung
Strahlungsenergie	$W$	J	radiant energy
Strahlungsfluss (Leistung)	$\Phi$	W (J s <sup>-1</sup> )	radiant flux
Strahlungsflussdichte (Intensität)	$I = d\Phi/df$	W m <sup>-2</sup>	radiant flux density
Strahlungsdichte (Radianz)	$R = dS/(df \cdot \cos\Theta)$	W m <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup>	radiance
spezifische Ausstrahlung	$J$	W m <sup>-2</sup>	radiant exitance
Bestrahlungsstärke (Irradianz)	$E = I \cos\Theta$	W m <sup>-2</sup>	irradiance
Strahlungsstärke	$S = d\Phi/d\Omega$	W sr <sup>-1</sup>	radiant power
Bestrahlung	$\int E dr$	J m <sup>-2</sup>	radiation

### 2.1.3 Wolken, Nebel und Niederschlag

In der Kette Emission-Transport-Transformation-Deposition von Spurenstoffen in der Luft spielen Wolken und Niederschläge eine bedeutende Rolle. Neben der trockenen ist die nasse Deposition die einzige reinigende Senke der Atmosphäre (s. Kap. 3.2), für einige Substanzen sogar ganz dominierend. Dieser Bedeutung stehen aber immer noch erhebliche Wissenslücken auf dem Gebiet der Wolkenchemie entgegen. Die Ursachen dieses Defizits liegen in der hohen Komplexität des Systems. Neben dem Beitrag zur chemischen Umwandlung in der Flüssigphase und der Entfernung von Spurenstoffen in der Atmosphäre tragen Wolken auch zum advektiven und vertikalen Transport der Spurenstoffe bei (Abb. 2.8). Insbesondere konvektive Wolken transportieren Substanzen in die freie Troposphäre bis in große Höhen als auch umgekehrt. Wolken verändern markant die Strahlungsflüsse und somit die Geschwindigkeit

<sup>33</sup> Es ist  $ds = r \sin \Theta \cdot r \sin \varphi$  und wegen  $ds = r^2 d\Omega$  folgt  $d\Omega = \sin \Theta \cdot d\varphi \cdot d\Theta$ .

photochemischer Reaktionen. Schließlich beeinflussen Wolken infolge der Reservoirumverteilung der Spurenstoffe auch die chemischen Reaktionen in der Gasphase.



**Abb. 2.8** Schema zur Rolle von Wolken in der Chemie der Atmosphäre

Die Bildung von Wassertropfen in der Atmosphäre, die physikalisch-chemischen Prozesse des Stoffübergangs und der chemischen Prozesse in der Flüssigwasserphase werden in der Kap. 2.6 und 4.3 beschrieben. Wenn wir hier von der Chemie in Wolken, Nebel und Niederschlag sprechen, so ist darunter der gesamte multiphasenchemische Prozess im Luftvolumen, in dem sich die Hydrometeore befinden, zu verstehen. Neben den mikrophysikalischen Prozessen müssen zahlreiche dynamische Prozesse berücksichtigt werden, um den Stoffumsatz im Luftvolumen (beispielsweise der Wolke) beschreiben zu können. Zunächst werden Wolken, Nebel und Niederschläge kurz charakterisiert.

### 2.1.3.1 Wolken

Jeder hat Wolken schon beobachtet und sowohl deren unterschiedliche Formen, deren Veränderlichkeit und verschiedenes Auftreten bemerkt. Eine Klassifizierung von Wolken erfolgt einmal nach ihrem Entstehen und zum anderen nach ihrem Aussehen und den Erscheinungsformen. Es handelt sich dabei um international vereinbarte Kriterien der Meteorologischen Weltorganisation (WMO).

Für chemische Prozesse ist es auch außerordentlich wichtig, über eine *Wolkenklimatologie*<sup>34</sup> zu verfügen, um in raum-zeitlicher Abhängigkeit die dann ablaufenden chemischen Prozesse des Multiphasensystems beschreiben zu können. Dies ist beispielsweise im Rahmen von Transport-Umwandlungsmodellen erforderlich. Zu jeder Zeit bedecken Wolken im Mittel 60% der Erde. Sie nehmen aber nur 10-20% des Luftvolumens in der Schicht unterhalb 5,5 km ein (innerhalb der Wolke nimmt das Gesamtvolumen der Wolkentropfen hingegen wieder nur 0,0001% ein). Zu einer Wolkenklimatologie gehören:

- Wolkentyp
- Häufigkeit und Andauer eines Wolkenereignisses
- Höhe Wolkenbasis und Wolkenobergrenze
- Flüssigwassergehalt (LWC) und Tropfenspektrum als Funktion von Zeit und Raum
- Bedeckungsgrad
- Wettersituation

Von meteorologischen Stationen wird lediglich zu festgelegten Zeiten erfasst, welcher Bedeckungsgrad und welcher Wolkentyp vorliegen, teilweise erfolgt eine Schätzung der Wolkenhöhe. An Forschungsstationen wird zukünftig der Flüssigwassergehalt (LWC) mittels Wolkenradar bestimmt. Am Brocken (Harz) wird seit 1992 eine wolkenchemische Messstation betrieben, an der neben dem Sammeln von Wolkenwasser (welches dann chemisch analysiert wird) der LWC und die Wolkenunterkante mittels automatisch arbeitender optischer Geräte erfasst werden.

**Tab. 2.5** Zuordnung der Wolken nach ihrer Höhe (in km) über der Erdoberfläche

Bezeichnung	Polargebiet	mittlere Breiten	Tropen
hohe Wolken (h)	3-8	5-13	6-18
mittelhohe Wolken (m)	2-4	2-7	2-8
tiefe Wolken (t)	0-2	0-2	0-2

**Tab. 2.6** Wolkengattungen; h – hoch, m – mittel, t - tief

Gattungsname	Höhe	Kurzbeschreibung
Cirrus, Ci	h	Eiswolken in sehr großer Höhe („Federwolken“)
Cirrocumulus, Cc	h	„Schäfchenwolken“
Cirrostratus, Cs	h	hohe Schichtwolke
Alto cumulus, Ac	m	Haufenwolken in mittlerer Höhe
Altostratus, As	m, h	Schichtwolke
Nimbostratus, Ns	m, h, t	Schichtwolke aus der Niederschlag (Regen, Schnee) fällt
Stratocumulus, Sc	t	tiefe Schichtwolke
Stratus, St	t	horizontal sehr homogene tiefe Schichtwolke
Cumulus, Cu	t, m, h	Haufenwolken mit großer vertikaler Ausdehnung
Cumulonimbus, Cb	t, m, h	Gewitterwolke mit großer vertikaler Ausdehnung

Ein erstes Unterscheidungsmerkmal ist die Höhe der Wolken über dem Erdboden (nicht NN!), s. Tab. 2.5. Dann unterscheidet man 10 *Wolkengattungen*, die sich gegenseitig ausschließen, sehr verschieden aussehen und spezifische Höhenzuordnungen haben. Innerhalb der Gattungen klassifiziert man nach *Arten* entsprechend der Gestalt und internen Struktur und dann weiter nach *Unterarten* entsprechend dem Grad der Durchsichtigkeit. Oftmals werden noch *Sonderformen* angegeben. Nach der Herkunft und dem Übergang einer Wolkengattung in eine

<sup>34</sup> Der Begriff *Klimatologie* kann auch für Teilaspekte bzw. Erscheinungen der Atmosphäre, hier *Wolken* genutzt werden. Gemeint ist damit eine statistische Beschreibung der gesamten physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wolken.

andere (beispielsweise von *Cumulus* zu *Nimbus*) benennt man noch *Mutterwolken*. Tab. 2.6 und 2.7 fassen die Gattungen und Arten zusammen. Zur Beschreibung von Unterarten und Sonderformen sowie einer Übersicht über die möglichen auftretenden Kombination sei auf Kraus (2000) verwiesen.

**Tab. 2.7** Wolkenarten

Artname	Gattung	Kurzbeschreibung
calvus, cal	Cb	weiß und verschmiert
capillatus, cap	Cb	faserig, streifig
castellanus, cas	Ci, Cc, Ac, Sc	türmchenförmig (wie Zinnen)
congestus, con	Cu	wie Blumenkohl
fibratus, fib	Ci, Cs	lange gebogene Fasern
floccus, flo	Ci, Cc, Ac	ausgefrante Einzelwolken
fractus, fra	Cu	zerrissen, in Form von Fetzen
humilis, hum	Cu	geringe vertikale Ausdehnung
lenticularis, len	Cc, Ac, Sc	langgestreckte Linsen
mediocris, med	Cu	mäßige vertikale Ausdehnung, kleine Quellformen
nebulosus, neb	Cs, St	keine Einzelheiten erkennbar ("Nebel")
spissatus, spi	Ci	optisch sehr dichte (dicke) Cirren
stratiformis, str	Cc, Ac, Sc	flache Wolken in großer horizontaler Ausdehnung

Das Vorkommen von Luftspurenstoffen, die Temperatur, Strahlungsintensität und die verschiedenen Wolken bestimmen ganz verschiedene charakteristische luftchemische Prozesse. In den polaren stratosphärischen Wolken (PCS's), d.h. Cirren oberhalb der Tropopause laufen Prozesse ab, die den Ozonabbau bestimmen (s. Kap. 5). In tiefen Wolken (vor allem Stratus und Stratocumulus) laufen effektiv Flüssigphasenreaktionen ab. Cumuluswolken hingegen führen vor allem zur vertikalen Umverteilung von Spurenstoffen. Typische Regenwolken (Nimbostratus und auch Stratus und Cumulonimbus) führen zur nassen Deposition.

### 2.1.3.2 Nebel

Bei Nebel handelt es sich prinzipiell um dieselbe Erscheinung wie bei Wolken, d.h. in der Luft schwebende Wassertropfen und/oder Eisteilchen. Von Nebel spricht man, wenn es keine untere Wolkengrenze liegt, d.h. die Wolke auf der Erdoberfläche aufliegt. Daher wird manchmal auch von *aufliegender* Wolke gesprochen. Im Allgemeinen sind LWC und Tropfengrößen etwas kleiner als bei Wolken. Meteorologisch spricht man von Nebel, wenn die Sichtweite  $< 1$  km beträgt. Bei größeren Sichtweiten spricht man von *Dunst*, der einen Übergangszustand der Aerosolpartikel in die Tropfenphase darstellt<sup>35</sup>. Diese Dunstpartikel (feste Teilchen mit einer Wasserhülle) haben Radien  $< 0,5 \mu\text{m}$ . Als *Eisnebel* bezeichnet man eine feine Verteilung von Eisparkeln in Bodennähe<sup>36</sup>. Prinzipiell unterscheidet man zwischen warmem ( $> 0^\circ\text{C}$ ) und kaltem ( $< 0^\circ\text{C}$ ) Nebel. In letzterem sind die Tropfen *unterkühlt*, d.h. sie bleiben flüssig bis zu sehr tiefen Temperaturen. Erst das Hinzufügen von Eiskernen führt zum Gefrieren. An Oberflächen *impaktierte* unterkühlte Nebeltropfen (ebenso Wolkentropfen) führen zur Bildung von Raufrost. Nebel entsteht, wenn der Taupunkt<sup>37</sup> der Luft unterschritten wird. Dies kann durch a) Abkühlung aufgrund von Strahlungsverlusten, b) Wasserdampfanreicherung und/oder c) Transport über einen kühleren Untergrund geschehen.

<sup>35</sup> Neben diesem feuchten Dunst (engl. *mist*) gibt es auch trockenen Dunst (engl. *haze*), der aus trockenen (d.h. nichthygroskopischen) Aerosolpartikeln besteht, welche die Sichtweite durch Lichtstreuung einschränken (beispielsweise der *blue haze* in Kalifornien, gebildet aus *gas-to-particle*-Umwandlung biogener Emissionen).

<sup>36</sup> *Ablagerungen* hingegen erfolgen direkt an der Oberfläche: Raufrost, Raureif, Reif, Tau, Frostbeschlag.

<sup>37</sup> Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der die relative Feuchtigkeit 100% erreicht (s. Kap. 2.4.6.1).

In höheren Lagen (insbesondere an Bergen) gebildeter *Bergnebel* ist zumeist eine Wolke, entweder am Hang oder auf dem Berggipfel (*orographische* Wolke). Hier wird die Bezeichnung Nebel und/oder Wolke zugleich verwendet. Eine besondere Form ist auch der *Hochnebel*, der nicht ganz auf dem Erdboden aufliegt und eine Obergrenze von zumeist nur wenigen 100 m, aber auch bis zu 2 km haben kann. Dabei handelt es sich um (sehr) tiefe Wolken (Stratus und Stratocumulus), die vor allem im Winter auftreten. Diese Wolken können sogar auf dem Erdboden aufliegen. Grundsätzlich treten sie unter einer abgehobenen Inversion auf, insbesondere in Verbindung mit winterlichen Hochdruckgebieten und sind dann horizontal großskalige Phänomene.

Durch Abkühlung entstandener Nebel (auch als *Strahlungsnebel* bezeichnet) wird unterschieden in Bodennebel und Talnebel. *Bodennebel* ist eine zumeist flache Nebelschicht, oftmals nur 1-2 m hoch (aber auch bis zu 100-200 m stark), der bei windschwachem und wolkenarmen Wetter auftritt. Er bildet sich bald nach Sonnenuntergang, wenn starke Strahlungsverluste zu einer raschen Abkühlung des Bodens führen und löst sich nach Sonnenaufgang schnell auf. Ursachen der Abkühlung und somit Wasserdampfkondensation sind eine Abnahme der Strahlungsbilanz mit zunehmender Höhe  $-(\partial W / dz)$  und eine Zunahme der Wärme  $(\partial Q / dz)$ . In Tälern bildet sich *Talnebel* infolge der Abkühlung der Hänge und die dadurch negative Strahlungsbilanz der Oberfläche. Die kalte Luft fließt zur Talsohle und bei weiterer Abkühlung kommt es zur Kondensation.

Nebel kann auch entstehen, wenn warme und feuchte Luft über einen kalten Untergrund strömt (*Warmluftnebel*). Dies geschieht im Winter über Land beispielsweise nach einer Kälteperiode oder im Sommer über kaltem Wasser (häufig in Neufundland und an der nordamerikanischen Westküste nördlich von San Francisco beobachtet). Letzterer wird als *Seenebel* bezeichnet. Diese Nebel kann man fast immer als Warmnebel klassifizieren.

Über feuchten Wiesen und Seen kann durch Wasserdampfanreicherung Nebel entstehen, wenn die Oberfläche viel wärmer ist als die darüber liegende Luftschicht (*Dampfnebel*). Das geschieht im Winter beim Überströmen kalter Luft über wärmeren Grund und im Sommer beim Durchzug einer Kaltfront. Mischungsnebel entsteht beim Vermischen verschiedener temperierter Luftmassen, die beide relativ feucht sind und somit der Taupunkt unterschritten wird. An anderer Stelle gebildeter Nebel kann auch durch Wind in ein nebel freies Gebiet transportiert werden (*Advektionsnebel*). Dabei – sonst würde sich der Nebel auflösen – müssen die meteorologischen Bedingungen in diesem Gebiet (beispielsweise eine Autobahn neben Wiesen oder Küstenstreifen, auf die Seenebel herantransportiert wird) bzgl. Feuchtigkeit und Temperatur nahezu einer Nebelbildung entsprechen.

### 2.1.3.3 Niederschlag

Auf den Niederschlagsprozess wird im Kap. 3.2 (nasse Deposition) eingegangen. Im engeren Sinne des Wortes (im Unterschied zur *Ablagerung* im Sinne der Deposition<sup>38</sup>) versteht man unter Niederschlag das Absetzen (niederschlagen) von flüssigen und festen Wasserteilchen an der Erdoberfläche. Den gesamten *Niederschlagsprozess* von der Bildung der Wolkenteilchen und ihrem Ausregnen bis zum Erreichen der Erdoberfläche wollen wir konsequenterweise als *nasse Deposition* bezeichnen. Mit dem Begriff *Niederschlag* sollen hier ausschließlich vertikal fallende Hydrometeore bezeichnet werden (Regen, Schnee, Graupel, Hagel usw.), s. Tab. 2.8 und auch Tab. 3.4 betreffend der Niederschlagscharakteristik (Andauer und Mengen).

Sogenannter *horizontaler* Niederschlag wird u.a. als okkulte Deposition im Kap. 3.3 behandelt. Für die nasse Deposition und auch für Erstellung einer atmosphärischen Spurenstoff-

<sup>38</sup> vgl. aber die meteorologische Definition der Ablagerung als direkte Kondensation an Flächen (Fußnote 36)

bilanz ist – wie bei Wolken – die Erstellung einer *Niederschlagsklimatologie* von Bedeutung. Eingeschlossen werden müssen dabei

- Niederschlagsandauer und -menge (-intensität),
- Andauer der Periode zwischen zwei Niederschlagsereignissen (Trockenperiode),
- Niederschlagsform,
- Regentropfengrößenverteilung,
- Großwetterlage.

**Tab. 2.8** Niederschlagsformen

deutsche Bezeichnung	englische Bezeichnung	Kurzcharakteristik
Regen	rain	Wassertropfen, $0,5 \leq d \leq 5$ mm
unterkühlter Regen	freezing rain	Tropfen mit $< 0^\circ\text{C}$
Niesel, Sprühregen	drizzle	kleine Tropfen, $d < 0,5$ mm
unterkühlter Sprühregen	freezing drizzle	kleine Tropfen mit $< 0^\circ\text{C}$
Schnee	snow	Eiskristalle, bei $> -5^\circ\text{C}$ , zumeist Flocken
Eiskörner	ice pellets	gefrorene Regentropfen
Eisnadeln	ice prisms	Eiskristalle bei sehr niedriger $T$
Hagel	hail	Eiskugeln, $d = 5-50$ mm (und größer)
Reifgraupel	snow pellets	Schneekörnchen, $d = 2-5$ mm
Frostgraupel	small hail	Eiskörnchen, $d = 1-5$ mm

Aufgrund seiner Häufigkeit spielt Regen die größte Rolle für die nasse Deposition. Zwischen Tropfengröße und Fallgeschwindigkeit  $v_r$  besteht eine Beziehung, die von Markowitz (1976) als empirische Formel angegeben wurde:

$$v_r = 958 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{0,0885}\right)^{1,147} \right], \tag{2.16}$$

wobei der Tropfenradius  $r$  in cm und die Fallgeschwindigkeit  $v$  in  $\text{cm s}^{-1}$  angegeben werden. Tab. 2.9 zeigt einige Werte für die stationäre Fallgeschwindigkeit.

**Tab. 2.9** Stationäre Fallgeschwindigkeit von Regentropfen in ruhender Luft

Radius (in mm)	0,01	0,1	0,3	1	5
Fallgeschwindigkeit (in $\text{m s}^{-1}$ )	0,012	0,80	2,40	6,3	14,1

Ein „typischer“ Regentropfen von 1 mm Durchmesser benötigt etwa 5 min, um aus einer Höhe von 1 km auf den Erdboden zu gelangen. Diese Zeitskala muss beim Ablauf chemischer Reaktionen im fallenden Tropfen berücksichtigt werden. Nur Nieselregen kann zu Fallzeiten von 20 min und mehr führen.

### 2.1.3.4 Tropfencharakteristik (Anzahl, Volumen, Oberfläche)

Für den chemischen Umsatz im Multiphasensystem ist die verfügbare Oberfläche für heterogene Reaktionen (Grenzflächenprozesse) und den Phasenübergang zum einen aber zum anderen auch die Größenverteilung der Tropfen sehr wichtig, da kleine Tropfen eine höhere Aufnahme rate gasförmiger Komponenten aufweisen als größere (vgl. Kap. 2.6.3). Als ein Kriterium gilt das (Tropfen-)Oberfläche/Luftvolumen-Verhältnis  $F_c$ . Für Wolken ist auch der Volumenanteil (und ihre Existenzzeit) in der Mischschicht bzw. dem betrachteten atmosphärischen Reservoir von großer Bedeutung bei der Bestimmung des Gesamtstoffumsatzes durch Wolkenprozesse.

Wolken zeichnen sich durch große  $F_c$ -Werte aus und einen hohen Volumenanteil an der Mischschicht. Aus publizierten Werten der gemessenen Tropfengrößenverteilungen und Flüssigwassergehalte (LWC), s. z.B. Arends (1996) ergibt sich nach der Definition für den effektiven Tropfenradius  $r_{eff}$

$$r_{eff} = \frac{\int r^3 N(r) dr}{\int r^2 N(r) dr} \quad (2.17)$$

für unterschiedliche Wolkentypen ein enger Bereich von  $r_{eff}$  zwischen 8 und 10  $\mu\text{m}$ . Aus (Beachte: aus Kugeloberfläche  $s = 4\pi r^2$  und Kugelvolumen  $V = 4\pi r^3/3$  folgt  $s/V = 3/r$ )

$$F_c = 3 \cdot \text{LWC} / r_{eff} \quad (2.18)$$

ergibt sich mit einem mittleren LWC von  $0,3 \text{ gm}^{-3}$  ein Bereich von  $0,2 \dots 0,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für  $F_c$ . Im Jahresmittel kann für den Volumenanteil von tiefen Wolken an der Mischungsschicht (1000 m) etwa 0,3 angenommen werden, wobei dieser Wert sich aus der fünfjährigen Wolkenbeobachtung von unserer Brockenstation ableitet (Acker u.a. 1996, 1998b). Für die „reaktive“ Oberfläche, auf die gesamte Mischungsschicht bezogen, ergeben sich zusammenfassend folgende Jahresmittelwerte (in  $\text{m}^2$  reaktive Oberfläche/ $\text{m}^2$  Erdoberfläche).

Erdoberfläche	$\leq 0,01$
Aerosol	$< 0,01$
Wolken	$\sim 0,1$

Für die Modellierung des *sub-cloud-scavenging*-Prozesses sind neben dem Tropfendurchmesser  $D$  und der Fallgeschwindigkeit  $u_r$  die Regentropfenanzahlverteilung  $n_r$ , der Flüssigwassergehalt  $\text{LWC}_r$  und die Regenrate (oder –intensität)  $R$  wichtige Kenngrößen. Die gebräuchlichste Anzahlverteilung stammt von Marshall und Palmer (1948) in der Form

$$n_r(D) = n_0 \exp(-\lambda D) \quad (2.19)$$

mit den Parametern  $n_0 = 8000 \text{ m}^{-3} \text{ mm}^{-1}$  und  $\lambda = 4,1 \cdot R^{-0,21} \text{ mm}^{-1}$ ,  $R$  in  $\text{mm h}^{-1}$ . Sekhorn und Srivastava (1971) wiesen neben anderen darauf hin, dass der Parameter  $n_0$  keine Konstante ist, sondern ebenfalls von der Regenrate  $R$  abhängt. Sie empfehlen die Parameterkombination  $n_0 = 7000 \cdot R^{0,37} \text{ m}^{-3} \text{ mm}^{-1}$  und  $\lambda = 3,8 \cdot (R)^{-0,14} \text{ mm}^{-1}$ .

Die Tropfenanzahl  $N_r$  (in  $\text{m}^{-3}$ ) und die Flüssigwasserkonzentration  $V_r$  (in  $\text{mm}^3 \text{ m}^{-3}$ ) erhält man aus

$$N_r = \int_0^\infty n_r(D) dD = \frac{n_0}{\lambda} \quad \text{bzw.} \quad V_r = \int_0^\infty v_r(D) dD = \frac{n_0 \pi}{\lambda^4} \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2.20)$$

mit der abgeleiteten Flüssigwasserverteilung  $v_r$  (welche eine Funktion der Tropfengrößenverteilung  $n_r$  ist)

$$v_r(D) = \frac{\pi}{6} D^3 n_r(D) = \frac{\pi}{6} D^3 n_0 \cdot \exp(-\lambda D). \quad (2.21)$$

Für den Zusammenhang zwischen der Flüssigwasserkonzentration  $V_r$  und der Regenrate  $R$  ergibt sich somit ein Potenzgesetz  $V_r = \alpha \cdot R^\beta$  mit  $\alpha = 88,9$  sowie  $\beta = 0,84$  (Marshall und Pal-

mer) bzw.  $\alpha = 105,5$  und  $\beta = 0,93$  (Sekhorn und Srivastava); den Flüssigwassergehalt  $LWC_r$  (in  $\text{g m}^{-3}$ ) berechnet man mittels

$$LWC_r = 10^{-3} \rho_w \cdot V_r. \tag{2.22}$$

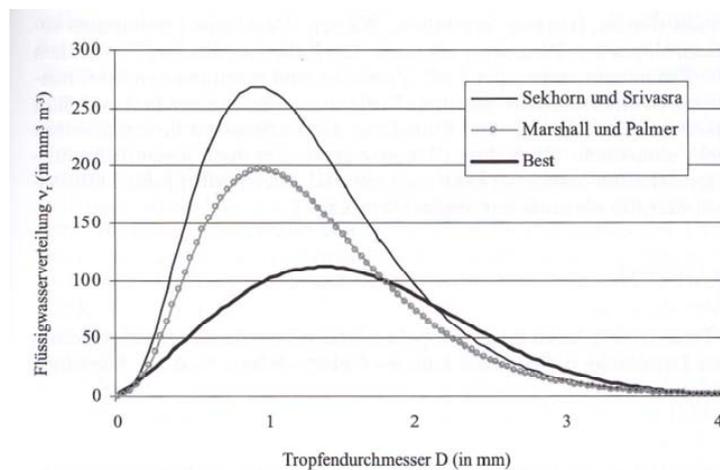
Von Best (1950) wurde direkt eine Verteilung für die Flüssigwasserkonzentration  $V_r$  ermittelt. Sie besteht aus einem Potenzgesetz  $V_r = 67 \cdot R^{0,846}$  und einer normierten Verteilungsfunktion

$$F(D) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{D}{A}\right)^m\right\} \tag{2.23}$$

mit  $m = 2,25$  und  $A = 1,3 \cdot R^{0,232}$ . Die Verteilungsfunktion  $F(D)$  gibt den Anteil des Flüssigwassers mit Tropfendurchmessern kleiner  $D$  wieder. Mit  $v_r(D) = V_r \cdot F'(D)$  erhält man aus dem Ansatz von Best für das Flüssigwasser eine Weibull-Verteilung

$$v_r(D) = 82,9 \cdot R^{0,324} \cdot D^{m-1} \exp(-\gamma D^m) \tag{2.24}$$

mit  $\gamma = A^{-m} = 0,55 \cdot R^{-0,522}$ . Die Ausdrücke (2.21) und (2.24) ermöglichen somit einen Vergleich zwischen den Ansätzen von Marshall und Palmer (MP) bzw. Sekhorn und Srivastava (SS) auf der einen und Best auf der anderen Seite. In dem für praktische Belange relevanten Bereich  $R > 0,15$  gilt  $V_{r,SS} > V_{r,MP} > V_{r, Best}$ . Wie Abb. 2.9 demonstriert, betont die Flüssigwasserverteilung von Best darüber hinaus stärker den Anteil großer Tropfen.



**Abb. 2.9** Flüssigwasserverteilungen  $v_r$  für Regenrate  $R = 4 \text{ mm h}^{-1}$

Alle drei Flüssigwasserverteilungen hängen von der Regenrate  $R$  ab. Diese lässt sich andererseits aus Flüssigwasserverteilung  $v_r$  und Fallgeschwindigkeit  $u_r$  (in  $\text{m s}^{-1}$ ) berechnen<sup>39</sup>:

$$R = 3,6 \cdot 10^{-4} \int_0^{\infty} u_r(D) \cdot v_r(D; R) dD. \tag{2.25}$$

<sup>39</sup> Wegen der Verwechslung mit der Flüssigwasserverteilung  $v_r$  wird hier die Fallgeschwindigkeit mit  $u_r$  (und nicht wie sonst in diesem Buch mit dem Symbol  $v$ ) bezeichnet ( $u$  wird sonst ausschliesslich für die Windgeschwindigkeit verwendet).

Literaturangaben zu Formeln für die Fallgeschwindigkeit  $u_r$  sind selten und widersprüchlich. Doch auch ohne Konkretisierung lässt sich aus Abb. 2.9 ablesen, dass die Identität (2.25) von keiner Beziehung  $v_r(D) > 0$  sowohl für  $v_{r,MP}$  als auch für  $v_{r,SS}$  erfüllt werden kann wegen  $v_{r,MP} < v_{r,SS}$  im gesamten Bereich des Tropfengrößenspektrums.

#### 2.1.4 Luftmassen

Zu den atmosphärischen Erscheinungen, die sowohl das Wetter als auch die Luftbelastung mit Spurenstoffen bestimmen, gehören die Luftmassen. Luft über weite Flächen der Erde, die mit nahezu gleichen meteorologischen (Temperatur, Feuchtigkeit, Schichtung usw.) und luftchemischen (Gehalt an Aerosolpartikeln, Ozon, Schwefeldioxid usw.) Eigenschaften versehen ist, wird als eine *Luftmasse* bezeichnet. Eine derart charakterisierte Luftmasse hat eine Ausdehnung von mehr als 500 km in der Horizontalen und mindestens 1000 m in der Vertikalen. Eine Luftmasse kann nach zwei verschiedenen Kriterien klassifiziert werden: nach ihrem *geographischen Ursprung* und nach ihren *Eigenschaften*.

Damit eine Luftmasse entstehen kann, also die oben skizzierten homogenen Eigenschaften erhält, muss sie sich in ihrem Ursprungsgebiet einige Tage aufhalten. Diese Bedingungen werden am besten von Hochdruckgebieten erfüllt. Die Eigenschaften des Untergrunds (feucht, trocken, Vegetation, Wasser, Wüste usw.) bestimmen sowohl die meteorologischen Parameter als auch durch die spezifischen Emissionen die chemische Zusammensetzung der Luft. Zunächst sind maritime von kontinentalen Luftmassen zu unterscheiden. Maritime Luftmassen weisen einen hohen Gehalt an Feuchtigkeit und Seesalz auf. Die Einteilung der Luftmassen in verschiedene Typen ist nicht einheitlich. Nach ihrem Ursprungsort (der auch wesentliche luftchemische Eigenschaften bestimmt) kann man unterscheiden (wobei jeder Luftmassentyp sowohl maritim als auch kontinental sein kann):

- Polarluft,
- gemäßigte Luft und
- Tropikluft.

Eine feinere Unterteilung kann durch subpolare und subtropische Unterscheidung erfolgen. Eine Luftmasse, die über ein kälteres Gebiet strömt, wird als *Warmluftmasse* bezeichnet (und umgekehrt *Kaltluftmasse*). Der Übergang (oder die Umwandlung) von einer Luftmasse in eine andere erfolgt im Allgemeinen kontinuierlich, kann aber auch sehr scharf sein, so daß man von Grenzgebieten spricht, die auch *Frontalzonen* genannt werden (Warmfront, Kaltfront, Polarfront usw.). Bei einer *Kaltfront* treffen Luftmassen polaren Ursprungs auf warme Luftmassen tropischen Ursprungs. Umgekehrt treffen bei einer *Warmfront* Luftmassen tropischen/subtropischen Ursprungs auf kalte Luftmassen polaren Ursprungs. Dabei erfolgen zumeist sprunghafte Änderungen (vgl. aber Fußnote 8) der Konzentration von Spurenstoffen, insbesondere sekundären, wie Ozon.

Die Lage von großen stationären Druckgebilden, wie zum Beispiel dem Azorenhoch, hat Einfluss auf die Bewegung der Luftmassen und damit auf unser Wetter. Das großräumige Wettergeschehen mit der Tendenz, sich jahreszeitlich oder jährlich zu wiederholen, wird als *Großwetterlage* bezeichnet. Eine Großwetterlage zeichnet sich durch eine mittlere Luftdruckverteilung in der unteren Troposphäre über einem großen Gebiet (z.B. Europa) während eines mehrtägigen Zeitraumes aus. Während einer Großwetterlage ändern sich die Zugbahnen kleinerer Druckfall- und Druckanstiegsgebiete nur wenig. Großwetterlagen bestimmen maßgeblich die Witterung an einem Ort. Bei einer gegebenen Witterung an einem Ort bleibt der Wettercharakter erhalten (z.B. wechselhaft oder beständig). Die jährliche Häufigkeit und regionale Ausbildung von Großwetterlagen ist für eine Klimazone prägend.

## 2.2 Optik der Atmosphäre (Strahlung)

Wir wenden uns nach der allgemeinen Beschreibung von Eigenschaften der Atmosphäre bzw. Luft den physikalischen und chemischen Prozessen zu. Wie schon erwähnt, ist die auf die Erde eintreffende Sonnenstrahlung die Triebkraft aller Prozesse. Sie liefert die Energie für photochemische Stoffumwandlungen und bestimmt das Temperaturregime (Wärmegradienten), welches die Phasenumwandlungen des Wassers und Transportprozesse ermöglicht. Die mittlere Erdoberflächentemperatur liegt bei 288 K (Schwankung von 222 bis 321 K); ohne Atmosphäre betrüge sie 255 K. Unser Mond ohne eine Atmosphäre zeigt eine Schwankung der Oberflächentemperatur von 102 bis 411 K (Nacht-Tag-Zyklus). Je weiter wir uns von der Sonne entfernen, umso kälter werden die Planeten: für den äußeren Planeten, den Pluto wird eine Oberflächentemperatur von weniger als 45 K angegeben. Der Merkur mit einer sehr dünnen Atmosphäre aus Helium und Natrium (weniger als 0,01 hPa) als dichtester Planet an der Sonne zeigt Temperaturschwankungen zwischen 56 und 700 K. Die Venus hingegen mit einer dichten Atmosphäre aus Kohlendioxid und nur 5% Stickstoff sowie Schwefelsäurewolken hat eine mittlere Oberflächentemperatur von 755 K. Wir sehen, dass neben der eingestrahelten Sonnenergie, die durch den Abstand zwischen Planet und Sonne gegeben ist, vor allem das Vorhandensein und die chemische Beschaffenheit der Planetenatmosphäre entscheidend das Temperaturregime bestimmt. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen des Strahlungstransfer und die Wechselwirkung der Strahlung mit den atmosphärischen Bestandteilen aus physikalischer Sicht behandelt; auf die (photo-) chemischen Wechselwirkungen wird in Kap. 2.5.4 eingegangen.

### 2.2.1 Strahlungsgesetze

#### 2.2.1.1 Wärmestrahlung und thermisches Gleichgewicht

Thermisches Gleichgewicht bedeutet, dass ein Körper von der Umgebung genauso viel Energie empfängt, wie er an sie abgibt. Je höher nun die Temperatur des Körpers ist, desto größer ist auch die Intensität der ausgesandten Strahlung, die daher oftmals Temperatur- oder *Wärmestrahlung* genannt wird. Dabei weisen Gase ganz andere Strahlungseigenschaften auf als feste oder flüssige Substanzen. Außer von der Temperatur hängt die Strahlungsleistung, die eine Oberfläche abgibt, auch von ihrer Beschaffenheit ab (Material, Farbe, Rauigkeit usw.). Ein Teil der auf den Körper treffenden Strahlung wird absorbiert. Dieser Bruchteil heißt *Absorptionsgrad*  $\varepsilon$  der Fläche (nicht zu verwechseln mit dem Absorptionskoeffizienten, vgl. Kap. 2.4.7.2); komplementär zu  $\varepsilon$  ist der *Reflexionsgrad*  $1-\varepsilon$  (Rückstrahlvermögen oder Albedo). Wegen der Einhaltung des thermischen Gleichgewichtes gilt, dass bei gleicher Temperatur die abgegebene Strahlungsleistung  $J$  (spezifische Ausstrahlung) proportional zum Absorptionsgrad ist. Das gilt für jede Frequenz. Je besser also eine Fläche absorbiert, desto besser strahlt sie auch ab. Demzufolge absorbieren schwarze Flächen nicht nur am besten, sondern strahlen auch am meisten. Speziell kann man die Ausstrahlung aller Flächen auf eine schwarze Fläche beziehen, die ja  $\varepsilon_s = 1$  hat:

$$d\Omega = \sin \Theta \cdot d\varphi \cdot d\Theta, \quad (2.26)$$

$J_s$  Ausstrahlung des schwarzen Körpers. Gl. (2.26) wird als Strahlungsgesetz von *Kirchhoff*<sup>40</sup> bezeichnet. Ein Körper, der eine einfallende Strahlung bestimmter Wellenlänge nicht absorbiert, kann also in seiner Wärmestrahlung diese Wellenlänge auch nicht ausstrahlen.

<sup>40</sup> Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887), Prof. für Physik in Heidelberg und Berlin

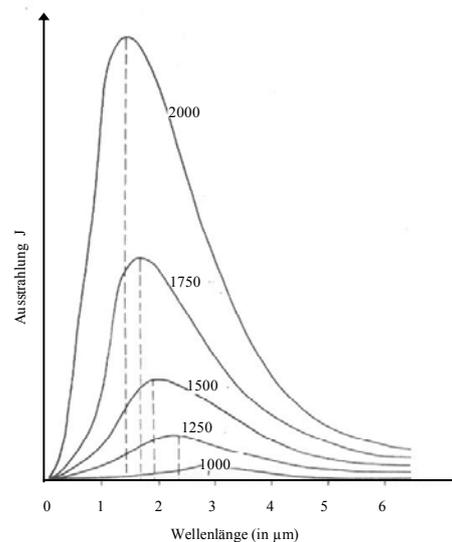
Die Sonnenstrahlung stellt einen Energiegewinn für die Erde dar, die *terrestrische Strahlung* (Ausstrahlung der Erdoberfläche) einen Energieverlust. Im Durchschnitt über eine längere Zeitperiode muss für das Erdsystem eine Gleichheit zwischen dieser emittierten terrestrischen Strahlung und der absorbierten Sonnenstrahlung herrschen. Die Erdoberfläche und die Atmosphäre müssen daher im Durchschnitt eine Temperatur annehmen, die diesem Sachverhalt entspricht.

### 2.2.1.2 Das Plancksche Strahlungsgesetz

Planck<sup>41</sup> hatte 1900 erkannt, dass alle bisher zu diesem Zeitpunkt bekannten thermodynamischen und elektrodynamischen Gesetze nicht das Spektrum der schwarzen Strahlung erklären konnten und man daher neue Annahmen treffen müsse, die seitdem als *Quantenhypothese* bezeichnet wird (Planck, 1923). Die daraus abgeleitete *Quantentheorie* kann bis heute widerspruchsfrei alle Strahlungsphänomene erklären. Danach kann ein strahlendes System mit einem Strahlungsfeld nicht beliebige Energieportionen austauschen, sondern nur ganzzahlige Vielfache des *Energiequantums*  $h\nu$ . Nennen wir  $J(\nu, T)d\nu$  die spektrale Energiedichte, also die Energie pro Volumenelement (dabei wurde berücksichtigt, dass die Abstrahlung von einer Kugel im Volumen das  $4\pi$ -fache des Raumwinkels beträgt, vgl. Fußnote 32), die auf den Frequenzbereich  $(\nu, \nu+d\nu)$  entfällt, so kann dafür abgeleitet werden (*Planck-Gesetz*):

$$J(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (2.27)$$

Diese Funktion beschreibt exakt die gemessenen Abhängigkeiten zwischen spektraler Strahlungsdichte und Wellenlänge (Abb. 2.10). In manchen Büchern wird die Funktion mit der Wellenlänge  $\lambda$  angegeben, wobei eine einfache Umrechnung möglich ist unter Verwendung der Beziehungen  $\lambda = c/\nu$  und  $d\lambda/d\nu = -c/\nu^2 = -\lambda^2/c$  ( $c$  Lichtgeschwindigkeit).



**Abb. 2.10** Spektrale Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung (*Planck-Kurven*) für verschiedene Temperaturen (in K)

<sup>41</sup> Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947) Prof. für Physik in Kiel und Berlin, Präsident der Kaiser-Wilhelm-Ges. 1930–1937, Nobelpreis 1918

Eine Teilnäherung für große Frequenzen ( $h\nu \gg kT$ ) war schon vorher bekannt als *Wiensches Strahlungsgesetz*<sup>42</sup>, es folgt direkt aus Gl. (2.27)

$$J(\nu, T) d\nu \approx \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu. \quad (2.28)$$

Die Kurven für verschiedene Temperaturen verlaufen so, dass diejenigen für die niedrigeren Werte von  $T$  stets insgesamt unter denen für die höheren Werte liegen. Die *Planck*-Kurven für verschiedene Temperaturen schneiden sich also nicht. Das Strahlungsmaximum verschiebt sich bei steigenden Temperaturen gegen kürzere Wellenlängen (*Wiensches Verschiebungsgesetz*). Aus Gl. (2.27) ergibt sich leicht, bei welcher Frequenz  $\nu_{\max}$  das Maximum der schwarzen Strahlungsdichte liegt. Nullsetzen der Ableitung von  $J$  nach  $\nu$  ( $dJ/d\nu=0$ ) liefert das *Wiensche Verschiebungsgesetz* (dabei ist nur eine numerische Lösung möglich, die zu dem Näherungswert 2,821439... für die Funktion  $3(e^{h\nu/kT}-1)-(h\nu/kT)e^{h\nu/kT}=0$  führt):

$$\nu_{\max} = \frac{2,82}{h} kT = 5,88 \cdot 10^{10} T \quad (\nu \text{ in Hz und } T \text{ in K}). \quad (2.29)$$

Am Maximum hat die Energiedichte (Einsetzen des Ausdruckes für  $\nu_m$  in die Gl. 2.27) den Wert

$$J(\nu_{\max}, T) = 35,7 \frac{(kT)^3}{c^3 h^2}. \quad (2.30)$$

Da die Sonne maximal bei  $3,4 \cdot 10^{14}$  Hz emittiert, ergibt sich aus Gl. (2.29) die Temperatur der sichtbaren Oberfläche (Photosphäre) zu etwa 5800 K.

Um das *Planck*-Gesetz anstelle der Frequenz-Abhängigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  auszudrücken, kann folgende Umformung erfolgen:

$$J(\lambda, T) d\lambda = J(\nu, T) d\nu = J(\nu, T) d\left(\frac{c}{\lambda}\right) = \frac{c}{\lambda^2} J(\nu, T) d\lambda = \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5} \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \right) d\lambda \quad (2.31)$$

### 2.2.1.3 Das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*

Die gesamte Energie  $J_{ges}$ , die von einem schwarzen Körper ausgestrahlt wird, erhält man durch Summierung aller Werte der Strahlungsenergie über alle Wellenlängenbereiche, d.h. sie entspricht der Fläche unter einer *Planck*-Kurve:

$$J_{ges} = \int_0^{\infty} J(\nu, T) d\nu.$$

<sup>42</sup> Wilhelm Wien (1864-1928) Prof. für Physik in Göttingen, Leipzig und Berlin, Nobelpreis 1911

Schließlich ergibt sich das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*<sup>43</sup>

$$J_{ges} = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k^4}{c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (J_{ges} \text{ in } \text{W m}^{-2}), \quad (2.31)$$

Nach einer Seite strahlt eine Fläche  $q$  mit der Temperatur  $T$  die Leistung

$$J = \sigma q T^4 \quad (2.32)$$

wobei  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  die *Stefan-Boltzmann-Konstante* genannt wird. Das Gesetz von *Stefan-Boltzmann* besagt, dass die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers in den Halbraum nur von der Temperatur abhängt und zwar von deren vierter Potenz. Diesen  $T^4$ -Anstieg kann man auch so verstehen: Die Fläche einer *Planck-Kurve* ergibt sich annähernd als Höhe  $\cdot$  Breite. Die Höhe des Maximums ist nach Gl. (2.30) proportional zu  $T^3$ . Die Breite der Verteilung entspricht nach Gl. (2.28), ausgedrückt in Energieeinheiten, etwa  $kT$ .

Nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz (s. Gl. 2.26) steht die Emission eines Körpers bei gegebener Temperatur und Wellenlänge in einem ganz bestimmten Verhältnis zu seinem Absorptionsvermögen, wobei dieses Verhältnis unabhängig vom Material des Körpers und gleich der Schwarzkörperemission ist. Somit kann also auch für Körper, die nicht schwarz sind, d.h. ein Absorptionsvermögen  $\varepsilon(\lambda) < 1$  haben, die Emission mit Hilfe des *Planckschen* Strahlungsgesetzes berechnet werden. Die Ausstrahlung eines schwarzen Körpers bei niedrigen Frequenzen (hohen Wellenlängen) – d.h. der schwarze Körper strahlt weit links vom Energiemaximum für die Strahlung schwarzer Körper ( $h\nu \ll kT$ ) – ergibt sich, wenn die sog. *Rayleigh-Jeans-Näherung* unter Verwendung von  $\exp(h\nu/kT) \approx (1 + h\nu/kT + \dots)$  auf Gl. (2.27) angewendet wird.

Nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz (s. Gl. 2.26) steht die Emission eines Körpers bei gegebener Temperatur und Wellenlänge in einem ganz bestimmten Verhältnis zu seinem Absorptionsvermögen, wobei dieses Verhältnis unabhängig vom Material des Körpers und gleich der Schwarzkörperemission ist. Somit kann also auch für Körper, die nicht schwarz sind, d.h. ein Absorptionsvermögen  $\varepsilon(\lambda) < 1$  haben, die Emission mit Hilfe des *Planckschen* Strahlungsgesetzes berechnet werden. Die spezifische Ausstrahlung eines Körpers ist nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz

$$J = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} kT = \varepsilon J_s, \quad (2.33)$$

Diese spezifische Ausstrahlung ist gleich der des schwarzen Vergleichkörpers mit der Temperatur  $T'$

$$J = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} kT = \varepsilon J_s = \varepsilon \frac{8\pi\nu^2}{c^2} kT',$$

woraus  $T = \varepsilon T'$  folgt, d.h. die Temperatur des (kalten) strahlenden nichtschwarzen Körpers ist um den Faktor  $\varepsilon$  (den Absorptionsgrad) geringer als die Temperatur des vergleichbaren schwarzen Körpers (sog. *schwarze Temperatur*).

Für (heiße) Temperaturstrahler kann die *Wiensche* Näherung (Gl. 2.28) verwendet werden,

<sup>43</sup> Josef Stefan (1835-1893) Mathematiker und Physiker, Prof. in Wien; Ludwig Boltzmann (1844-1906) Physiker (Schüler von J. Stefan), Prof. in Graz, Heidelberg und Berlin

d.h.  $h\nu \gg kT$  und es ergibt sich in analoger Herangehensweise für die wahre Temperatur  $T$  ein höherer Wert als die schwarze Temperatur  $T'$ :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \frac{k}{h\nu} \ln \varepsilon$$

wobei für  $\varepsilon = 1$  wieder  $T = T'$  wird.

## 2.2.2 Grundlagen der Strahlungsabsorption<sup>44</sup>

Beim Durchgang durch die Atmosphäre wird die Intensität der einfallenden Strahlung durch die Wechselwirkung mit Gasmolekülen, Aerosolpartikeln und Hydrometeoren geschwächt. *Lambert*<sup>45</sup> hatte gefunden, dass die Schwächung eines Lichtstrahls proportional der Schichtdicke  $L$  des durchstrahlten Mediums und der Strahlungsintensität  $I$  (Strahlungsflussdichte, s. Kap. 2.1.2.5) selbst ist:

$$\Delta I \sim L \cdot I.$$

Schreiben wir dieses Gesetz in infinitesimaler Form und definieren einen Proportionalitätskoeffizienten als *Extinktionsmodul*  $m'$ , erhalten wir das *Lambertsche Gesetz*:

$$\frac{dI}{dL} = -m' \cdot I \quad (2.34)$$

(das Minuszeichen kennzeichnet die Abnahme der Strahlung). Bei Anwendung dieses Gesetzes auf die Absorption der Solarstrahlung entspricht die Schichtdicke  $L$  dem Weg der Solarstrahlung durch die gesamte Atmosphäre, dessen Länge vom Solarzenithwinkel  $\Theta$  abhängt. Unter Verwendung einer Beziehung für  $L$ , die aus dem in Abb. 2.5 gezeigten Schema als

$$L = h \cdot \sec \Theta$$

abgeleitet werden kann, lässt sich das *Lambertsche Gesetz* in der Form

$$I = I_0 \exp(-m \cdot \sec \Theta) \quad (2.35)$$

darstellen, wobei  $I_0$  die Intensität des eingestrahnten (obere Schichtgrenze) Lichtes bedeutet (Dimension: Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ );  $m = m' \cdot h$ .

Für größere Solarzenitwinkel  $\Theta$  ( $> 60^\circ$ ) muss jedoch eine Korrektur bei der Berechnung von  $L$  infolge der Erdkrümmung eingeführt werden.

*Beer*<sup>46</sup> hatte gefunden, dass die Schwächung der Strahlung weiterhin von der Konzentration an chemischen Substanzen abhängt, die sich in der durchstrahlten Schicht befinden:

$$m = \varepsilon_e [X]$$

<sup>44</sup> Die Grundlagen der molekularen Anregung durch Strahlungsabsorption werden im Kap. 2.5.4 (Photochemie) behandelt.

<sup>45</sup> Johann Heinrich Lambert (1728-1777) Mathematiker zusammen mit Euler und Lagrange an der Berliner Akademie der Wissenschaften

<sup>46</sup> August Beer (1825-1863) deutscher Mathematiker, Chemiker und Physiker, geb. in Trier und gestorben in Bonn; 1855 Professor in Bonn.

wobei  $\varepsilon_e$  als *Extinktionskoeffizient* bezeichnet wird. Er kann untergliedert werden in die (jeweils wellenlängenabhängigen) Absorptions- und Streukoeffizienten für Gasmoleküle und Partikel:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_a^g + \varepsilon_s^g + \varepsilon_a^p + \varepsilon_s^p.$$

Schließlich gelangt man durch Kombination zum *Lambert-Beerschen* Gesetz:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon_e [X] \sec \Theta). \quad (2.36)$$

Das von einer Substanz  $X$  absorbierte (wellenlängenabhängige) Licht kann nach

$$I_x^{abs}(\lambda) = I(\lambda) \sigma_x(\lambda) [X]. \quad (2.37)$$

berechnet werden, wobei der *Absorptionsquerschnitt*  $\sigma$  (nicht zu verwechseln mit der *Stefan-Boltzmann-Konstante*) ein wichtiger (wellenlängen- und temperaturabhängiger) stoffspezifischer Parameter ist (Dimension:  $\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$ ) welcher die effektive Fläche des Moleküls bezüglich des Einfangens eines Photons angibt;  $I(\lambda)$  stellt den aktinischen Strahlungsfluss dar (s. a. Kap. 2.5.4.3 zur Ableitung der Photolyserate).

In Abb. 2.4 wurde bereits das Absorptionsspektrum der solaren Strahlung am Erdboden dargestellt. Die Absorption unterhalb 0,3  $\mu\text{m}$  (im UV-C-Bereich) ist durch  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  bedingt.  $\text{O}_3$  absorbiert noch im Bereich 340-850 nm mit einem Maximum bei 550 nm im sichtbaren Bereich. Alle diese Absorptionen führen zu photochemischen Umwandlungen (Photolysen, s. Kap. 2.5.4). Ozon absorbiert aber auch im IR-Bereich der terrestrischen Strahlung bei 4 und zwischen 8 und 10  $\mu\text{m}$ . Alle Strahlungsabsorption bei höheren Wellenlängen als dem sichtbaren Bereich (etwa  $> 750 \text{ nm}$ ) führen nur zur elektronischen Anregung des betreffenden Moleküls (Schwingungen und Rotationen). Im Bereich der solaren Strahlung absorbiert nur noch Wasserdampf im nahen IR zwischen 0,8 und 2,5  $\mu\text{m}$ . Im Strahlungsbereich der terrestrischen Strahlung ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) zeigen Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  viele Absorptionsbanden. Die Wasserdampfbanden liegen zwischen 2,5 und 3,5 sowie 4,5 und 7,5  $\mu\text{m}$ ; bei Wellenlängen größer 20  $\mu\text{m}$  absorbiert Wasserdampf vollständig. Starke Absorptionen durch  $\text{CO}_2$  werden in den Wellenlängenbereichen 2,2 bis 3,5 und 4 bis 4,5 sowie 15 bis 20  $\mu\text{m}$  beobachtet. Man sieht, dass sich zwischen 1 und 8  $\mu\text{m}$  die Bereiche abwechseln, in denen die Strahlung durch verschiedene Gase mehr oder weniger stark geschwächt wird. Ab einer Wellenlänge von 15  $\mu\text{m}$  verhindern  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nahezu vollständig eine Abstrahlung in den Weltraum (vgl. a. Abb. 7.11).

Zwischen 0,3 bis 0,7 und 8 bis 12  $\mu\text{m}$  wird (mit Ausnahme der Ozonbanden) die Strahlung in der Atmosphäre fast nicht absorbiert – man nennt diese Bereiche *atmosphärische Fenster*, da hier die Strahlung von oben (Solarstrahlung) und von unten (terrestrische Strahlung) nahezu ungehindert durchdringen kann. Man könnte in Anlehnung an die *GAIA-Hypothese* sagen, dass sich die Natur damit ein System „organisiert“ hat, um einen Energieinput und einen Abwärmeabfluss in einer für das Leben „freundlichen“ Weise zu ermöglichen. Wir werden sehen, dass Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre die Transmission der Atmosphäre erheblich verändern und somit das Leben auf eine „unfreundliche“ Weise ändern können (Kap. 7.1.3).

Ausstrahlung (Emission), Absorption und Streuung finden an jedem einzelnen Molekül und Partikel der Atmosphäre statt. Der integrale Effekt dieser komplexen Vorgänge ist eine Veränderung der Strahlungsflussdichte auf dem durchstrahlten optischen Weg. Man spricht daher von *Strahlungsübertragung*. Da dies auf infinitesimalen Wegstrecken abläuft, muss man eine Differentialgleichung aufstellen, die die Änderungen von  $I$  in Abhängigkeit aller

Parameter beschreibt. Diese wird als *Strahlungsübertragungsgleichung* bezeichnet. Ihre einfachste Form stellt das *Lambertsche Gesetz* dar (Gl. 2.34).

### 2.2.3 Solare und terrestrische Strahlung; Strahlungsbilanz

Neben der *direkten* Sonnenstrahlung muss noch die *diffuse* Strahlung (*Himmelsstrahlung*) berücksichtigt werden, welche durch Streuung und Reflexion entsteht. Die Summe aus direkter und diffuser Strahlung wird *Globalstrahlung* genannt ( $G = I + D$ ). Wolken haben eine Albedo (Tab. 2.10) in der Größe von 75%, d.h. nur 25% des Sonnenlichtes dringen durch die Wolke. Oberhalb der Wolkenschicht wird jedoch die reflektierte Strahlung zusätzlich zur einfallenden Sonnenstrahlung photochemisch wirksam, so dass dort mit erhöhten photochemischen Umsätzen gerechnet werden kann. Zwischen einer schneebedeckten Oberfläche und einer darüber befindlichen Wolkenschicht tritt eine Mehrfachreflexion auf, die dazu führt, dass die Globalstrahlung ein Mehrfaches im Vergleich zu einer schneefreien Fläche betragen kann.

**Tab. 2.10** Typische Albedo von Flächen, nach Finlayson-Pitts and Pitts (2000)

Oberflächentyp	Albedo (nach Finlayson-Pitts und Pitts 2000) <sup>a</sup>	Oberflächentyp	Albedo (nach Claussen (1997))
Schnee	0,9-1	Sandwüste	0,35 <sup>c</sup>
Wolke	0,75	Gesteinswüste	0,20
Salzebene	0,6	Savanna	0,15
Wälder	0,06-0,2		
Wüsten	0,06-0,09 <sup>b</sup>		
Ozean	0,06-0,08		

<sup>a</sup> siehe dort nach Originalzitat

<sup>b</sup> diese Werte sind unterbestimmt

<sup>c</sup>  $\geq 0,5$  nach Knorr und Schnitzler (2001)

Im Kap. 2.1.2.5 wurden bereits die Grundbegriffe der Solarstrahlung erläutert. Die in der Atmosphäre wirksamen Strahler sind also

- die Sonne mit einer Strahlungstemperatur von etwa 6000K
- die irdischen Körper und Oberflächen mit einer ungefähren mittleren Temperatur von 300 K sowie
- die Gase, Aerosolpartikel und Wolken.

Da die *Planck*-Kurven für beide Temperaturstrahler sich kaum überlappen (nur zwischen 4 bis 5  $\mu\text{m}$  mit geringen Intensitäten), kann die atmosphärisch wichtige Strahlung in die zwei Klassen *solare* und *terrestrische* Strahlung unterteilt werden.

Die Solarkonstante  $I_K$  ist die Strahlungsflussdichte der von der Sonne kommenden und auf alle Wellenlängen verteilten Energie, die extraterrestrisch, d.h. ohne Schwächung durch die Atmosphäre, durch eine senkrecht zur Strahlrichtung stehenden Fläche beim mittleren Abstand Sonne-Erde ( $1,496 \cdot 10^8$  km) hindurch tritt. Der von der Sonne ausgehende Strahlungsfluss beträgt  $4\pi r_{\text{Sonne}}^2 \sigma T^4$  (etwa  $6 \cdot 10^7$  W m<sup>-2</sup>)<sup>47</sup>. Unter Berücksichtigung der Sonnentemperatur von etwa 6000 K wird der von der Sonne ausgehende Strahlungsfluss um den Faktor 50000 höher berechnet als der auf der Erde eintreffende Strahlungsfluss  $I_K$ . Die Erde empfängt Sonnenstrahlung nur auf einer Halbkugel ( $I_K \pi r_{\text{Erde}}^2$ ). Auf die gesamte Erdoberfläche bezogen ergibt sich als globales Mittel der extraterrestrischen Strahlungsflussdichte nur  $I_K/4$  (343 W

<sup>47</sup> Das sind insgesamt  $4 \cdot 10^{26}$  W, wovon die Erde extraterrestrisch etwa  $1 \cdot 10^{18}$  W erhält. Die Oberflächentemperatur von 6000 K ist nicht naturgegeben, hingegen jedoch die Temperatur im Sterninnern. Dort liegt sie nahe der Grenze zu  $10^7$  K, wo die Fusion von H zu He einsetzt.

m<sup>-2</sup>). Wegen der globalen Albedo von 30% beträgt die extraterrestrische solare Strahlungsbilanz, d.h. die vom System Erde-Atmosphäre absorbierte Strahlung aber nur  $0,7 \cdot I_K/4$  (240 W m<sup>-2</sup>).

Es wurde bereits bemerkt, dass wegen der Gleichheit der Energiemengen des eingestrahnten Lichtes mit der Strahlungsemission sich eine diesem energetischen Austausch entsprechende Temperatur einstellt. Soll die Temperatur konstant bleiben, müssen sich die Flüsse genau kompensieren. Eine Veränderung eines Flusses bewirkt eine Änderung der Temperatur. Generell führt eine Erhöhung der Abstrahlung zur einer Abkühlung wohingegen eine Erhöhung der Absorption zu einer Erwärmung führt. Wegen des Strahlungsgleichgewichtes gilt ( $a$  = mittlere globale Albedo):

$$J_+ = \frac{I_K}{4} = J_- = \sigma T_{Erde}^4 + a \frac{I_K}{4} \quad \text{und} \quad \sigma T_{Erde}^4 = (1 - a) \frac{I_K}{4}. \quad (2.38)$$

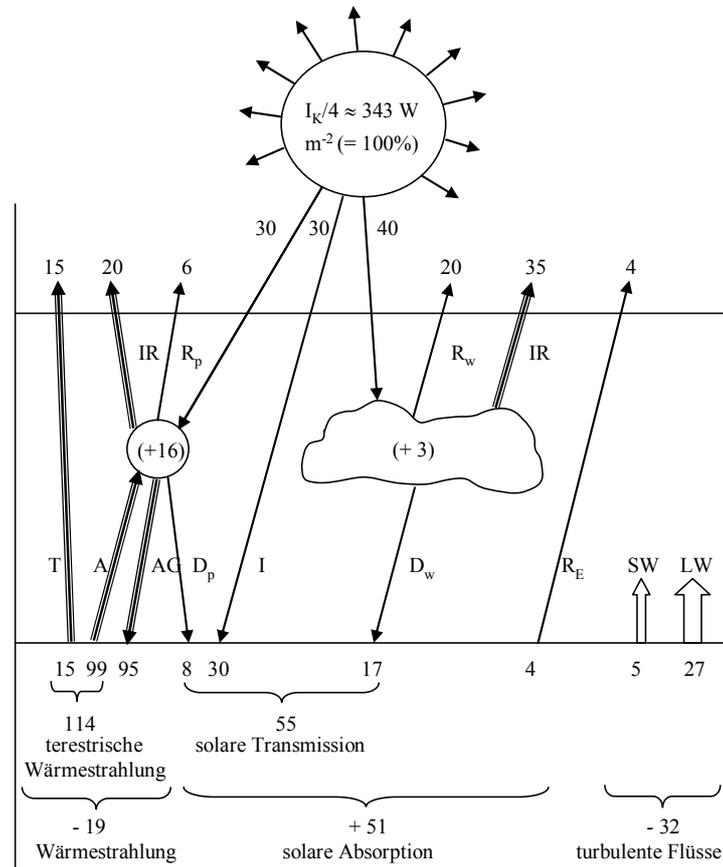
Für eine Albedo von 0% ergeben sich 343 W m<sup>-2</sup> für die in den Weltraum gehende Strahlungsflussdichte und eine Gleichgewichtstemperatur von 6°C. Bei  $a = 30\%$  folgen 240 W m<sup>-2</sup> und  $T_{Erde} = -18^\circ\text{C}$ . Während der erste Fall ( $a = 0$ ) unrealistisch ist, entspricht die Temperatur für  $a = 30\%$  (von Satelliten gemessener globaler Mittelwert) dem globalen Mittel der Lufttemperatur in etwa 5000 m Höhe oder bei etwa 550 hPa. Dieser Wert wird als *effektive Strahlungstemperatur* der Erde (255 K) bezeichnet.

Das Zusammenwirken von solarer und terrestrischer Strahlung führt nun zu dem vieldiskutierten *Treibhauseffekt* der Atmosphäre (s.a. Kap. 7.1.3.3). Man versteht darunter, dass in Bodennähe eine viel höhere Temperatur auftritt als sie weiter oben aus der Strahlungsbilanz zu 255 K (-18°C) berechnet wurde. Die globale mittlere Temperatur in 2 m Höhe beträgt 15°C, liegt also 33° höher. Das ist ein *natürlicher* Effekt, der dadurch entsteht, dass einige Spurenstoffe (insbesondere H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) im infraroten Bereich absorbieren und auch emittieren. Die solare Strahlung wird vor allem am Erdboden absorbiert (Abb. 2.11). Die Ausstrahlung des Erdbodens  $\sigma T_{Erdboden}^4$  muss nun im Gleichgewicht stehen mit zwei Strahlungsflussdichten, dem absorbierten Teil der Solarstrahlung ( $0,7 \cdot I_K/4$ ) und der langwelligigen Strahlung der Atmosphäre. Nur wenn der letztere Teil wegfällt, ist  $T_{Erdboden} = T_{Erde} = 255$  K. Mit diesem Anteil aber ist  $T_{Erdboden} > T_{Erde}$ . Erst diese höhere Temperatur – und was von enormer Bedeutung für die Lebensprozesse ist, die Existenz flüssigen Wassers – ermöglicht das Leben an der Erdoberfläche in heutiger Form. Diese Erhöhung der bodennahen Temperatur gegenüber der effektiven Strahlungstemperatur bezeichnet man als *Treibhauseffekt*<sup>48</sup> (s.a. Kap. 7.1.3.3). Die Größe des Treibhauseffektes ist in komplizierter Weise abhängig von den Strahlungs- und Wärmetransporteigenschaften der Atmosphäre und den Konzentrationen der Treibhausgase; darauf wird im Kap. 7.1.3.3 im Zusammenhang mit dem *anthropogenen* Treibhauseffekt eingegangen werden.

Wir betrachten nun die globale klimatologische Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre (Abb. 2.11), d.h. es handelt sich um globale langfristig gemittelte Werte. Alle %-Angaben beziehen sich auf 100% extraterrestrische Einstrahlung ( $I_K/4 \approx 343$  W m<sup>-2</sup>). Nur 30% gelangen als direkte Sonnenstrahlung an die Erdoberfläche, hingegen 25% als diffuse Sonnenstrahlung (Himmelsstrahlung). Die diffuse Strahlung teilt sich zu 8% auf Gase und 17% auf Wolken auf. Lediglich 4% der eintreffenden kurzwelligen Sonnenstrahlung werden reflektiert, so dass

<sup>48</sup> Auch als „Glashauseffekt“ bezeichnet (engl. *greenhouse effect*). Beide Bezeichnungen (von Journalisten geprägt) sind denkbar ungünstig gewählt. Bei einem Treibhaus (*greenhouse*) spielen Absorptionseffekte der Luft nur eine untergeordnete Rolle. Die Erwärmung wird hingegen entscheidend durch das Dach bewirkt, da dieses die ansonsten nach oben aufsteigende, am Boden erwärmte Luft zurückhält. Somit wird ein Wärmestau erzeugt, indem man die Konvektion unterbindet.

die kurzwellige Strahlungsbilanz der Erdoberfläche  $0,51 \cdot I_K/4$  beträgt ( $175 \text{ W m}^{-2}$ ). Infolge Reflexion und Streuung an Wolken, Partikeln und Molekülen gehen 26% der Sonnenstrahlung wieder in das Weltall zurück. Insgesamt werden also 30% der (kurzwelligen) Sonnenstrahlung in das Weltall zurück gestrahlt (globale Albedo). Da die solare Absorption durch die Erdoberfläche 51% beträgt, muss die Differenz von 19% (zu insgesamt 70% Strahlungsaufnahme durch die Atmosphäre und den Erdboden) ein Energiegewinn durch die Atmosphäre selbst sein (Absorption kurzwelliger Strahlung). Dieser Energiegewinn verteilt sich zu 16% auf Gase und 3% auf Wolken.



**Abb. 2.11** Strahlungs- und Wärmehaushaltsschema des Systems Erdoberfläche-Atmosphäre. A Absorption terrestrischer Strahlung durch Gasmoleküle (einschl. Wasserdampf), T Transmission terrestrischer Strahlung in das Weltall, I direkte Sonnenstrahlung, D<sub>p</sub> diffuse Sonnenstrahlung durch Partikel, D<sub>w</sub> diffuse Sonnenstrahlung durch Wolken, R<sub>w</sub> Reflexion kurzwelliger Sonnenstrahlung an Wolken, R<sub>p</sub> Reflexion kurzwelliger Sonnenstrahlung an Partikeln, R<sub>E</sub> Reflexion kurzwelliger Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche, IR Infrarotabstrahlung in das Weltall, AG atmosphärische Gegenstrahlung, SW sensibler Wärmefluss, LW latenter Wärmefluss (s. Text)

Die vom Erdboden absorbierte Strahlung (51%) muss – wenn sich die Erde nicht ständig aufheizen soll – wieder abgestrahlt werden (*Stefan-Boltzmann-Gesetz*). Die terrestrische Wärmestrahlung beträgt 114% (bezogen auf die solare Strahlung). Davon gehen 15% als Transmission direkt in das Weltall und 99% werden von Gasen (infrarot-aktive Komponenten wie Wasserdampf, CO<sub>2</sub> u.a. „Treibhausgase“) absorbiert. Die Gasmoleküle strahlen 95% wieder zurück an die Erdoberfläche (*atmosphärische Gegenstrahlung*). Die Differenz von 4% (99-95) geht zusammen mit den 16% kurzwellig absorbiert Strahlung durch die Luftmoleküle in den Weltraum (20%). Diese atmosphärische Gegenstrahlung ist die Ursache für die

gegenüber der effektiven Strahlungstemperatur höheren bodennahen Temperatur der Atmosphäre (Treibhauseffekt).

Die terrestrische Wärmestrahlungsbilanz ist jedoch negativ mit nur 19% (114-95), d.h.  $65 \text{ W m}^{-2}$ . Die in der Bilanz zur solaren (kurzwelligigen) Absorption von 51% verbleibende Energie wird in Form von turbulenten Flüssen als sensibler (fühlbarer) und latenter Wärmefluss in die Atmosphäre zurückgegeben. Damit ist die Wärmebilanz der Erdoberfläche ausgeglichen: je 51% solare Absorption und 19% Nettowärmeabstrahlung sowie 32% Wärmeleitung. Die Strahlungsbilanz an der Erdoberfläche beträgt somit  $0,32 \cdot I_K/4 = 110 \text{ W m}^{-2}$ .

Die *Wärmeleitung* ist ein gänzlich anderer Prozess als die Wärmestrahlung. Der *latente Wärmetransport* erfolgt über das Wasser. Das am Boden verdunstende Wasser nimmt die dabei aufgewandte Verdampfungsenthalpie (vgl. Kap. 2.4.6.1) auf. Diese, ursprünglich aus der solaren Strahlung stammende Energie, vermindert die Wärme des Erdboden (kühlt ihn ab). Durch turbulenten vertikalen Transport des Wasserdampfes in höhere Schichten wird diese Wärme schließlich als Kondensationswärme bei der Wolkenbildung an die Atmosphäre abgegeben. Der Transport von fühlbarer Wärme erfolgt über einen Temperaturgradienten, der einen turbulenten Transport der erwärmten Luft vom Erdboden weg bewirkt. Als Ausgleich für die aufsteigenden warmen Luftpakete sinkt etwas kühlere Luft an anderer Stelle zum Boden und nimmt hier wieder Wärme auf.

Schließlich wird dieser Wärmeanteil in Höhe von 32% der Solarstrahlung zusammen mit den in Wolken gespeicherten 3% absorbiertes kurzwelliger Strahlung als langwellige Strahlung in das Weltall abgegeben. Damit ist die Energiebilanz Erde-Atmosphäre geschlossen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die globale Verteilung der Strahlungsbilanz natürlich sehr verschieden ist und typische Tages- und Jahresgänge hat. Gerade diese Unterschiede sind der „Motor“ des Wetter- und Klimageschehens. Folgende Jahresmittelwerte der Globalstrahlung werden am Erdboden gefunden (in  $\text{W m}^{-2}$ ):

- 168 global gemittelt
- 130 in Mitteleuropa
- 200 in Spanien
- 280 in der Sahara.

#### 2.2.4 Zur Energiebilanz der Erde – Energiequellen für die Menschheit

Es wurde bereits erwähnt, dass von der die Erdoberfläche erreichenden Leistung durch Sonnenstrahlung<sup>49</sup> in einer Größe von etwa  $1,23 \cdot 10^{17} \text{ W}$  nur 0,01% (2000 TW) von Pflanzen photosynthetisch genutzt und als chemische Energie gespeichert werden (äquivalent einer  $\text{CO}_2$ -Fixierung von  $120000 \text{ Tg C a}^{-1}$ , vgl. Kap. 1.2.1.1). Durch Atmung wird der größte Teil an  $\text{CO}_2$  und Energie wieder freigesetzt. Die globale Nettoprimärproduktion (NPP) kontinentaler Pflanzen beträgt nur  $40\text{-}60 \text{ Pg C a}^{-1}$  wovon  $55 \text{ Pg C a}^{-1}$  als Streufall mikrobiell auch wieder zersetzt werden. Die darin gespeicherte Energie beträgt lediglich etwa 20 TW; s. Abb. 1.18.

Der gegenwärtige anthropogene Energieverbrauch (Jahr 2000)<sup>50</sup> beträgt rund 13 TW ( $400 \cdot 10^{18} \text{ J a}^{-1}$ ). Man sieht, dass Pflanzen („nachwachsende Rohstoffe“) den Energiebedarf der Menschheit nicht decken können, zumal berücksichtigt werden muss, dass nur etwa 10% der globalen NPP „nutzbare“ Biomasse (Holz und Pflanzen) sind (also 2 TW), wovon zur Deckung der globalen Ernährung (2500 Kcal/Kopf) etwa 1 TW nötig sind. Der gegenwärtige Energieverbrauch beträgt allerdings nur etwa 0,0003% der auf die Kontinente eintreffenden Solarstrahlung. Etwa 85% des gegenwärtigen Energieverbrauchs basiert auf fossilen Rohstoff-

<sup>49</sup> Es sei daran erinnert, dass diese Leistung exakterweise als Strahlungsfluss (Strahlungsenergie/Zeit, gemessen in W) bezeichnet werden muss, wohingegen die Strahlungsflussdichte (gemessen in  $\text{W m}^{-2}$ ) häufig einfach als Einstrahlung (*irradiance*) bezeichnet wird. Die Strahlungsenergie wird in J gemessen.

<sup>50</sup> Im Jahr 2009 betrug er bereits 18 TW.

fen (vgl. Kap. 1.3.3), d.h. nicht regenerierbar gespeicherter Sonnenenergie. Etwa  $2 \cdot 10^{22}$  J, gespeichert in fossilen Rohstoffen (Kohle, Gas, Erdöl), wurden bisher „verbraucht“. Aus den noch verfügbaren Vorräten (s. Kap. 1.3.3) kann eine noch vorhandene Energie von  $5,5 \cdot 10^{22}$  J abgeschätzt werden (nur aus Lagerstätten mit bisher bekannter Technologie; die in unkonventionellen Lagern noch gespeicherte Energie in Kohlen und Gashydraten beträgt ein Vielfaches davon). Dem steht eine jedes Jahr von der Sonne global (extraterrestrisch) eingestrahelte Energie in Höhe von  $5,5 \cdot 10^{24}$  J gegenüber, also 100mal mehr Energie als dem Menschen noch aus ausbeutbaren fossilen Reserven zur Verfügung steht. Damit wird deutlich, dass in der solaren Strahlung „unbegrenzte“ Energiereserven für die Menschheit stecken. Allerdings darf nicht vergessen werden, dass die räumliche Energiedichte mit  $3,5 \cdot 10^9$  J m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup> gering ist (Strahlungsbilanz an der Erdoberfläche). Selbst wenn davon 10% ausgenutzt werden könnte, müssten etwa  $10^{12}$  m<sup>2</sup> Erdoberfläche für entsprechende „Solarwandler“ belegt werden. Das ist etwa 1% der kontinentalen globalen Fläche. Die globale Windenergie beträgt etwa 2000 TW (0,01% der eingestrahelten Solarstrahlung). Der vom Menschen genutzte Anteil an Windenergie ist geradezu vernachlässigbar klein. Hier bestehen theoretisch erhebliche Reserven.

27% der Solarstrahlung werden global zum Verdampfen von Wasser aufgewendet und damit in latente Wärme der Atmosphäre umgewandelt. Ein sehr kleiner Teil davon wird als „Wasserkraft“ (Hebung des Ozeanwassers über Verdunstung und Niederschlagsbildung in Flusswasser) verfügbar gemacht mit etwa 100 TW (0,05% der Solarstrahlung). Ein winziger Bruchteil der Wasserkraft davon (0,007%) wird gegenwärtig vom Menschen genutzt (vgl. Tab. 1.46).

Die Geowärme wird mit  $5 \cdot 10^{30}$  J abgeschätzt, wenn angenommen wird, dass der größte Teil des Erdinneren eine Temperatur von 3000 K hat. Wenn die Erdwärme an die Oberfläche gelangt, ist sie praktisch im thermischen Gleichgewicht mit der Erde. Immerhin beträgt die Leistung noch 30 TW (0,0002% der Solarstrahlung), d.h. ein Mehrfaches des gegenwärtigen anthropogenen Energiebedarfs. Infolge der geringen Temperaturdifferenz am Erdboden wäre der Wirkungsgrad einer damit betriebenen Maschine minimal und man müsste schon in große Tiefen bohren, um akzeptable Wirkungsgrade zu erzielen (etwa 30% bei 5 km Tiefe).

## 2.3 Mechanik der Atmosphäre

### 2.3.0 Einführung

Dieses Kapitel „Mechanik der Atmosphäre“ zu nennen, ist ungewöhnlich aus der Sicht der Atmosphärenphysik. Lehrbücher der Meteorologie bezeichnen das hier abzuhandelnde Gebiet im Allgemeinen als „Dynamik der Atmosphäre“. In der Atmosphärenforschung ist die *Dynamik* die Lehre von den Ursachen der Bewegung. Die *Kinematik* hingegen untersucht die Natur der Bewegung, beispielsweise die atmosphärische Zirkulation (die nicht in diesem Buch behandelt wird). Die *klassische Mechanik* wird im allgemeinen in die Teilgebiete *Statik* (Untersuchung starrer oder ruhender Körper), *Kinematik* (Lehre vom geometrischen und zeitlichen Ablauf der Bewegung ohne nach den Ursachen der Bewegung und Wirkung zu fragen) und *Kinetik* (Lehre der Wechselwirkungen zwischen den Kräften und der Bewegung von Körpern). Dabei wird oftmals die Dynamik als Oberbegriff von Statik und Kinetik bezeichnet.

In der klassischen Physik wiederum spricht man von der „Mechanik deformierbarer Körper“, das sind Flüssigkeiten und Gase. Da wir es generell in der Atmosphäre nicht mit einem ruhenden (statischen) System zu tun haben, interessiert uns hierbei nicht die Hydrostatik<sup>51</sup> sondern in erster Linie die Hydrodynamik (in engl. *fluid dynamics*). Die Hydrodynamik unter-

<sup>51</sup> Bei Gasen wird auch speziell der Ausdruck Aerostatik verwendet.

sucht das Verhalten von Strömungen; die mathematischen Gleichungen sind dabei für Flüssigkeiten und Gase identisch. Es ist daher wenig sinnvoll, von *Aerodynamik*<sup>52</sup> zu sprechen.

Wie bereits mehrfach beschrieben, müssen wir in der Luft als Multiphasensystem nicht nur die Mechanik des idealen Gases, sondern auch die Mechanik der flüssigen (Wolkentropfen, Regentropfen) und festen Bestandteile (Aerosolpartikel) berücksichtigen. Auf die Mechanik von Tropfen wird in diesem Buch nur andeutungsweise eingegangen, der Leser sei an das Buch von Pruppacher und Klett (1997) verwiesen. Einige Grundprinzipien der *Aerosolmechanik* werden im Kap. 2.3.5 erläutert.

Die Mechanik baut auf den *Newtonschen Axiomen*<sup>53</sup> auf, die in drei Sätzen formuliert werden:

1. *Trägheitsprinzip*: Ein kräftefreier Körper bewegt sich geradlinig gleichförmig, d.h.  $m\vec{v} = \text{const}$ , wenn  $K = 0$ .
2. *Aktionsprinzip*: Wenn eine Kraft  $K$  auf einen Körper mit der Masse  $m$  wirkt, beschleunigt sie ihn mit  $a = K/m$  (das Trägheitsprinzip ist der Spezialfall  $K = 0$  des Aktionsprinzips).
3. *Reaktionsprinzip*: Wenn die Kraft  $K$ , die auf einen Körper wirkt, ihren Ursprung in einem anderen Körper hat, so wirkt auf diesen die entgegengesetzte gleiche Kraft  $-K$ .

Dabei muss weiter beachtet werden, dass sich Kräfte vektoriell addieren. Wirken mehrere Kräfte auf einen Körper, so ist die resultierende Kraft durch die vektorielle Summe der einzelnen Kräfte gegeben. Newton hat sein Aktionsprinzip anders formuliert als oben unter Punkt 2 angegeben: wenn eine Kraft  $K$ <sup>54</sup> auf einen Körper wirkt, ändert sich sein Impuls  $m\vec{v}$  so, dass  $d(m\vec{v})/dt = K$ . Umgestellt in die Form

$$\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)_m = \frac{1}{m} \cdot K \quad \text{und} \quad \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\vec{v}} = \frac{1}{\vec{v}} \cdot K \quad (2.39)$$

werden diese Gleichungen oftmals als *Newtonsche Gleichungen* bezeichnet und zur Beschreibung von Flüssen der Größen Materie, Impuls und Wärme verwendet.

### 2.3.1 Die wirksamen atmosphärischen Kräfte

Für die Atmosphäre ist das *Aktionsprinzip* von großer Bedeutung, liefert es doch Informationen über die zeitliche Änderung der Bewegungsgröße  $m\vec{v}$  (des *Impulses*): aus Gl. (2.39) leitet sich

<sup>52</sup> Nach allgemeiner Definition ist die Aerodynamik das Teilgebiet der Strömungsmechanik, welches sich mit der Interaktion eines Objektes (beispielsweise Flugzeug) mit der Atmosphäre, in der sich das Objekt befindet, beschäftigt.

<sup>53</sup> Sir Isaac Newton (1643-1727) Mathematiker und Physiker in Cambridge und London

<sup>54</sup> Die Kraft wird häufig mit dem Symbol  $F$  gekennzeichnet; um Verwechslungen mit dem Fluss  $F$  zu vermeiden, wird hier das Symbol  $K$  verwendet. Im SI ist die Krafteinheit 1 Newton = 1 N = 1 kg m s<sup>-2</sup>. Kraft ist also Masse·Beschleunigung. *Arbeit* hingegen ist Kraft·(zurückgelegter)Weg:  $A = K \cdot \Delta r$ . Die Einheit der Arbeit ist 1 Joule = 1 J = 1 N m = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>. Wenn ein Massenpunkt durch die Kraft  $K$  beschleunigt wird, so hat er nach dieser Beschleunigungsstrecke  $x$  die Geschwindigkeit  $v = \sqrt{2a \cdot x} = \sqrt{2K \cdot x/m} = \sqrt{2A/m}$ . Es ergibt sich  $A = m/2v^2 \equiv W$  als *kinetische Energie*  $W$ . Als *potenzielle Energie* wird  $W_p = m \cdot g \cdot z$  definiert ( $z$  Höhe),  $m \cdot g$  Schwerkraft. Als *Leistung* wird die Arbeit oder Energieänderung pro Zeiteinheit verstanden, wobei sich Leistung = Kraft·Geschwindigkeit ergibt  $P = K \cdot v$  (1 J·s<sup>-1</sup> = 1 Watt = 1 W = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-3</sup>).

$$\frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \sum_i \vec{K}_i = m\vec{a} \quad (2.40)$$

ab, wobei  $a$  die Beschleunigung ist. Damit ist eine *Bewegungsgleichung* für das *Fluid* Atmosphäre, genauer gesagt für ein Luftpaket, formuliert. Bei konstanter Masse ergibt sich daraus die zeitliche Änderung der Windgeschwindigkeit  $\vec{v}$ , wenn die Kraft  $K$  (bzw. die Summe der Kräfte) bekannt ist.

Aufgrund ihrer Masse übt die Erde eine anziehende Kraft (*Gravitationskraft*) auf alle Teilchen aus, die sie umgeben. Sie wirkt stets in Richtung Erdmittelpunkt und kann deshalb als Vektorgröße formuliert werden:

$$\frac{1}{m} \overrightarrow{K}_g = \vec{g} = 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + (-g) \cdot \vec{k},$$

$g$  ist die *Erdbeschleunigung*. Teilchen in einem Gas erfahren eine Beschleunigung, die aus dem Druckgradienten resultiert. Die dabei auftretende Kraft wird als *Druckkraft*  $K_p$  bezeichnet (in der Meteorologie häufig *Druckgradienten-Kraft* genannt), sie folgt der Richtung des Druckgradienten:

$$dK_p = -\text{grad } p \cdot dV \quad \text{und} \quad \frac{1}{m} K_p = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p,$$

wobei die *Kraftdichte* der Druckkraft als  $f_p = dK_p / dV = -\text{grad } p$  definiert wird. Zur Erinnerung: es ist  $\text{grad } p \equiv \vec{\nabla} p$ , mit  $\vec{\nabla}$  als *Nabla-Operator*.

Die Luft ist ein viskoses Medium, deshalb tritt *Reibung* auf. Reibung verwandelt kinetische Energie, also geordnete Bewegung der Teilchen, in Wärme, also ungeordnete Bewegung. Reibungskräfte treten in der Luft zwischen Aerosolpartikeln und den sie umgebenden Luftmolekülen (s. Kap. 2.3.5), zwischen der Erdoberfläche und darüber strömender Luft als auch im Zusammenhang mit Windscherungen auf. Langsamere Luftpakete werden in der Luftströmung „auf Kosten“ der schnelleren beschleunigt (letztere abgebremst). Dabei fließt ein Impuls (*Impulsfluss*).

Man unterscheidet zwischen der *Stokes-Reibung*<sup>55</sup> (oder *viskose Reibung*) und der *Newton-Reibung* ( $K = \rho q v^2 / 2$ ), bei der Viskositätseffekte gegenüber Trägheitseffekten vernachlässigt werden können. Bei der Bewegung kleiner Körper durch ein Gas muss dagegen nur die viskose Reibung berücksichtigt werden. Die *Reibungskraft*  $K_R$  für eine Kugel in einer Strömung wird durch das *Stokes-Gesetz* beschrieben

$$K_R = 6\pi\eta r_a v_a \equiv \tilde{m} \cdot a_a = \frac{\tilde{m} v_a}{dt}, \quad (2.41)$$

wobei  $\eta$  *Viskosität* der Luft (Dimension: Masse·Weg<sup>-1</sup>·Zeit<sup>-1</sup>)<sup>56</sup> und  $r_a$  Partikelradius,  $v_a$  Partikelgeschwindigkeit  $\tilde{m}$  individuelle Partikelmasse (mit  $m$  soll die Gesamtmasse, z.B. aller Partikel gekennzeichnet sein),  $a_a$  Partikelbeschleunigung im Zeitintervall  $dt$ .

<sup>55</sup> George Gabriel Stokes (1819-1903) Prof. für Mathematik in Cambridge, Pionier der Hydrodynamik

<sup>56</sup> Viskosität wurde früher als *Zähigkeit* (dementsprechend *Zähigkeitskoeffizient*) bezeichnet. Hier ist die *dynamische* Viskosität gemeint. Die *kinematische* Viskosität ist definiert als Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte des Mediums (der Luft) und hat damit die Einheit eines Diffusionskoeffizienten.

Die innere Reibung zwischen zwei sich in  $x$ -Richtung bewegenden dünnen Luftschichten der Fläche  $q$  führt zu einem Gradienten der Geschwindigkeit  $v$  in  $z$ -Richtung (vertikal zur Strömung):

$$K_R = \eta q \frac{\partial v}{\partial z}. \quad (2.42)$$

Für den Fall der Änderung des Geschwindigkeitsgradienten hat man die (viskose) *Schubspannung*  $\tau$  (Reibungskraft  $K_R$ /Fläche  $q$ )<sup>57</sup> eingeführt:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{K_R}{q}; \quad (2.43)$$

der Differentialquotient ( $dv/dz$ ) wird auch als *Schergeschwindigkeit* bezeichnet. Die Schubspannung ist von ihrer Dimension her auch eine *Impulsflussdichte*:

$$[\tau] = \frac{[\text{Impuls}]}{m^2 s}.$$

Das bedeutet, dass der Impuls zwischen den strömenden Schichten in die Richtung abnehmender Schergeschwindigkeit (also von höheren Schichten nach unten) fließt. Die (vektorielle) Reibungskraft im strömenden Medium muss nach allen Raumrichtungen betrachtet werden (d.h. die Geschwindigkeit ändert sich nicht nur in  $z$ -Richtung wie in Gl. 2.43 nur angenommen wurde) und ergibt sich zu

$$dK_R = \eta \Delta v dV, \quad (2.44)$$

$\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$  ist hierbei der *Laplace-Operator*<sup>58</sup>.

Die *Newtonschen Axiome* gelten strenggenommen nur in einem raumfesten und beschleunigungsfreien Koordinatensystem. Das trifft auf ein erdgebundenes Koordinatensystem nicht zu, denn jeder Punkt auf der Erde vollführt eine Kreisbewegung, und jede Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung für die  $(d\vec{v}/dt) \neq 0$  gilt. Um dennoch die Newtonschen Axiome auf die Atmosphäre anwenden zu können, müssen *Scheinkräfte* (auch *Trägheitskräfte* genannt) eingeführt werden, die zusätzlich zu den bisher beschriebenen Kräften des sog. Inertialsystems gelten. Die bedeutendste davon ist die *Coriolis-Kraft*, welche man als ablenkende Kraft der Erdrotation bezeichnet. Sie wirkt auf jeden Körper, der sich in einem rotierenden Bezugssystem (Erde) bewegt und steht senkrecht zur Richtung der Drehachse und senkrecht zur Geschwindigkeit. Die *Coriolis-Beschleunigung* wird durch

$$\mathbf{a}_c = -2\vec{\omega} \cdot \vec{v} \quad (2.46)$$

beschrieben, wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit ist. Die *Coriolis-Kraft* ergibt sich damit zu  $K_C = ma_C$ .

Eine weitere Scheinkraft ist die *Zentrifugalkraft*. Die *Coriolis-Kraft* hat auf der Erde eine Horizontal- und Vertikalkomponente. Am Pol wirkt sie nur horizontal und am Äquator nur radial; dort ist sie gleichgerichtet mit der Zentrifugalkraft. Auf der Nordhemisphäre bewirkt

<sup>57</sup> Die Schubspannung stellt *physikalisch* einen Druck dar.

<sup>58</sup> Pierre-Simon Laplace (1749-1827) Mathematiker in Paris

sie für alle sich bewegenden Körper eine Rechtsabweichung. Beide Kräfte spielen eine große Rolle beim Verständnis großräumiger Luftströmungen.

## 2.3.2 Strömungen

### 2.3.2.1 Beschreibung der Strömung

In einer sich bewegenden Luftmasse würde bei einer dreidimensionalen Momentaufnahme jedes „leuchtende“ Luftpaket einen kurzen Strich ergeben, der durch seine Länge und Richtung die dort herrschende Strömungs- bzw. Windgeschwindigkeit  $\vec{v}$  angibt. Die ganze *Strömung* wird durch die Menge aller dieser Vektoren, das Vektorfeld  $\vec{v}(\vec{r}, t)$  mit den rechtwinkligen Komponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  beschrieben (vgl. Gl. 2.9). Die Geschwindigkeitsvektoren  $\vec{v}$ , an hinreichend vielen Punkten gezeichnet, schließen sich zu Stromlinien (*Trajektorien*) zusammen. Stellen wir einen Rahmen mit der Fläche  $q$  senkrecht zur Strömungsrichtung, so schiebt sich ein Luftvolumen  $q \cdot \vec{v} \cdot dt$  mit der Masse  $\rho \cdot q \cdot \vec{v} \cdot dt$  durch den Rahmen (gleiche Windgeschwindigkeit über den Rahmen verteilt vorausgesetzt). Der *Fluss* durch die Fläche ist:

$$F = \rho \cdot \vec{v} \cdot q \quad (2.47)$$

mit der Dimension Masse·Zeit<sup>-1</sup>. Der Vektor  $F/q = \rho \cdot \vec{v}$  wird *Flussdichte* oder (flächen-) spezifischer Fluss genannt (Dimension: Masse·Fläche<sup>-1</sup>·Zeit<sup>-1</sup>). Diese Flussgleichung gilt sinngemäß für alle transportierbaren Größen (z.B. Wärme und Impuls). Für den Stoffhaushalt eines Luftpaketes mit dem Volumen  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  mit einer Strömungsrichtung in  $x$ -Richtung ist es sinnvoll, *Quellen* (Einstrom) und *Senken* (Ausstrom) als Teilflüsse zu definieren mit

$$dF_+ = \rho \cdot u(x) \cdot dydz \quad \text{und} \quad dF_- = \rho \cdot u(x+dx) \cdot dydz = \rho \left( u + \frac{\partial u}{\partial x} dx \right) dydz .$$

Die Differenz zwischen Aus- und Einstrom (Flussbilanz) ist also

$$dF = F_+ - F_- = \rho \frac{\partial u}{\partial x} dx dy dz = \rho \frac{\partial u}{\partial x} dV . \quad (2.48)$$

Die anderen noch nicht berücksichtigten Flächen liefern entsprechende Beiträge, die durch die  $v$ - und  $w$ -Komponente des Windes gegeben werden.

$$dF = \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) dV \quad \text{bzw.} \quad dF = \rho \cdot \text{div } \mathbf{v} \cdot dV \quad (2.49)$$

wobei der Ausdruck in Klammern, der für alle Vektorfelder eine entscheidende Rolle spielt, *Divergenz* des Feldes  $\vec{v}(r)$  heisst.

### 2.3.2.2 Die laminare und turbulente Strömung

Eine Strömung, deren Verhalten durch die innere Reibung beschrieben wird, heißt *laminare Strömung*, es gilt Gl. (2.43). Dabei gleiten die verschiedenen Luftschichten übereinander ohne sich zu vermischen, d.h. die Luftpakete können nicht von einer Schicht in die andere übergehen. Nur die Luftmoleküle wandern durch ihre thermische Bewegung in Richtung eines negativen Konzentrationsgradienten (molekulare Diffusion) oder wo dieser nicht vorhanden ist gleichmäßig in alle Richtungen. In *turbulenter* Luftbewegung hingegen erfolgt ein ständiger Austausch von Luftpaketen in alle Richtungen in einer nichtstationären, zufälligen Bewegung. Diese Übertragung (auch *turbulente Diffusion* genannt) ist um mehrere Größenordnungen wirksamer als die molekulare Diffusion. Durch die Turbulenz werden alle charakteristischen Eigenschaften des Luftpaketes übertragen (transportiert). In der Atmosphäre kann nur eine wenige mm dicke Grenzschicht<sup>59</sup> unmittelbar an der Erdoberfläche als laminar bezeichnet werden; diese Schicht wird als molekular-viskose Schicht bezeichnet. In ihr wird ein linearer Gradient der Strömungsgeschwindigkeit in Richtung Erdoberfläche (wo die Geschwindigkeit gegen Null geht) beobachtet. Die molekular-viskose Schicht begrenzt den Wärme- und Stoffaustausch zwischen der Oberfläche (z.B. ein Pflanzenblatt) infolge der viel langsameren molekularen Diffusion.

Für jedes Luftpaket (Teilvolumen) gilt die *Newtonsche* Bewegungsgleichung Gl. (2.39). Die Beschleunigung ist gleich der Summe der angreifenden Kräfte, dividiert durch die Masse des Luftpaketes. An Kräften müssen berücksichtigt werden:

- Druckkraft
- Reibungskraft
- Gravitation und
- Scheinkräfte (Trägheits- und *Coriolis*-Kraft).

Somit folgt unmittelbar aus der *Newtonschen* Bewegungsgleichung nach Einsetzen der Beziehungen für die einzelnen Kräfte (bzw. Beschleunigungen) die *Navier-Stokes*-Gleichung:

$$a = \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p + \frac{1}{m}K_R + \vec{g} - 2\vec{\omega}\vec{v} . \quad (2.50)$$

Die Terme auf der rechten Seite der Gleichung stellen Beschleunigungen dar. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung stellt die Beschleunigung des Druckgradienten, der zweite die der Reibungskraft, der dritte die Erdbeschleunigung und der letzte die *Coriolis*-Beschleunigung dar. Wenn die Summe aller dieser Kräfte verschwindet, herrscht Gleichgewicht und es tritt keine Beschleunigung  $a$  mehr auf. Gl. (2.50) kann auch in der Form (bei Vernachlässigung der Scheinkräfte)

$$\rho a = -\text{grad } p + \eta \Delta v . \quad (2.51)$$

geschrieben werden. Das Produkt  $\rho a$  (Masse·Beschleunigung·Volumen<sup>-1</sup>) stellt die Dichte der Trägheitskraft dar. Gl. (2.51) ist also eine Beziehung zwischen den Größen von Trägheits-, Druck- und Reibungskraftdichte. Wenn die Trägheitskraft vernachlässigbar ist, gelangt man mit  $\text{grad } p = \eta \Delta v$  zur laminaren Strömung. Wenn die Reibung zu vernachlässigen ist ( $\text{grad } p \gg \eta \Delta v$ ) folgt die *ideale Strömung*. Die Geschwindigkeitsänderung (Beschleunigung) erfolgt auf der Strecke  $l$  in der Zeit  $t$ , wobei sich etwa  $t \approx l/v$  ergibt und somit  $a \approx v^2/l$ . Wir nehmen an, dass der Druckgradient über dieselbe Strecke  $l$  verläuft, also  $\text{grad } p \approx p/l$ .

<sup>59</sup> Nicht zu verwechseln mit der planetaren Grenzschicht (PBL), s.a. Kap. 2.1.1.2.

Analog ergibt sich für die Reibungskraftdichte  $\eta\Delta v \approx \eta v/l^2$ . Gl. (2.51) kann somit auch in der Form

$$\rho v^2 \approx p + \frac{\eta v}{l} \quad (2.52)$$

geschrieben werden. Es wurde die *Reynolds-Zahl*<sup>60</sup> des Strömungsvorganges als ein Kriterium für laminare ( $Re < Re_c$ ) oder turbulente ( $Re > Re_c$ ) Strömungen definiert:

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho v \frac{v}{l}}{\eta \frac{v}{l}} = \frac{\rho v l}{\eta} \approx \frac{p l}{\eta v} + 1. \quad (2.53)$$

Die kritische Reynoldszahl  $Re_c$  gibt den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung an; für die Luft ist  $Re_c = 1400$  ein typischer Wert. Für Wolkentropfen und Aerosolpartikel wird die *Reynolds-Zahl* analog definiert:

$$Re = \frac{v_\infty r_a}{\eta}, \quad (2.54)$$

wobei  $r_a$  Partikelradius und  $v_\infty$  Partikelgeschwindigkeit (auch Endgeschwindigkeit des Partikels genannt). Atmosphärische Partikel mit  $r < 10 \mu\text{m}$  haben  $Re < 1$ . Die Bewegung solcher Teilchen kann damit unter Vernachlässigung des Trägheitsterms beschrieben werden (*Stokes-Strömung*):  $\text{grad } p = \eta\Delta v$ . Ein kugelförmig turbulent umströmter Körper erfährt die Kraft

$$K = \frac{1}{2} c_w \cdot \rho \cdot q \cdot v^2, \quad (2.55)$$

$q$  bezeichnet hier den Querschnitt der Kugel und  $c_w$  den *Widerstandsbeiwert*,  $v$  ist die Strömungsgeschwindigkeit der Luft.

Beim Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung wächst der Strömungswiderstand erheblich an. Das hängt mit der Bildung von *Wirbeln* (in engl. *eddies*) zusammen. In turbulenter Strömung entstehen Wirbel an allen umströmten Körpern und überströmten Flächen. Die Stromlinien sind nicht mehr symmetrisch verteilt. Den Transport durch die vielen kleinen subskaligen Wirbel nennt man *turbulenten Transport*. In Kap. 2.1.2.4 wurde in Gl. (2.9) der turbulente Transportterm bereits als eine über dem mittleren Transport liegende fluktuierende Größe eingeführt. *Helmholtz*<sup>61</sup> fand zwei bemerkenswerte Sätze über Wirbel. Erstens können sie nirgends beginnen und enden, d.h. Wirbel müssen immer geschlossene Ringe bilden. Zweitens haben Wirbel auch keinen zeitlichen Anfang und kein Ende. Letzterer Satz gilt allerdings nur im idealen *Fluid*.

In der Atmosphäre ist die Strömung *immer* turbulent (außer in der sog. quasi-laminaren Grenzschicht, vgl. Kap. 3.1.2). Turbulenz wird sowohl *dynamisch* als auch *thermisch* erzeugt. Die Stärke der Turbulenz wächst mit zunehmender Windgeschwindigkeit, ebenso mit erhöhter Rauigkeit der Erdoberfläche und zunehmendem vertikalen negativen Temperaturgradienten (Temperaturschichtung). Im Unterschied zur molekularen Diffusion ergibt sich der turbu-

<sup>60</sup> Osborne Reynolds (1842-1912) Prof. für Hydrodynamik in Manchester

<sup>61</sup> Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), Prof. für Physik, Anatomie und Physiologie in Berlin, Königsberg, Bonn und Heidelberg.

lente Diffusionskoeffizient nicht als physikalische *Konstante*. Die Theorie der Turbulenz ist immer noch nicht geschlossen dargestellt<sup>62</sup>. Neben dem Transport von Masse ist die *konvektive* Wärmeleitung durch Transport (die Wärmeleitung durch Strahlung wurde im Kap. 2.2.1.1 behandelt) ein Phänomen der Turbulenz. Strömungsvorgänge werden durch lokale Temperatur- und dadurch Dichteunterschiede ausgelöst. In Analogie zur *Newton-Gleichung* gilt für den Wärmefluss  $F_Q$

$$F_Q = -k_Q \frac{dT}{dz}, \quad (2.56)$$

wobei  $k_Q$  der (molekulare) *Wärmeleitungskoeffizient* ist. In Analogie zu den Gleichungen für den molekularen Transport wird für den turbulenten Austausch nun definiert:

$$\chi = K_i \cdot \rho \frac{d\varepsilon}{dz}, \quad (2.57)$$

mit  $\chi = \tau, Q$  und  $\varepsilon = u, T$ . In der Nähe der Erdoberfläche gilt das *logarithmische Windgesetz*

$$u = \frac{u_*}{\kappa} \ln \frac{z}{z_0}, \quad (2.58)$$

mit der Windgeschwindigkeit  $u$ <sup>63</sup> und der *Reibungsgeschwindigkeit*  $u_* = \sqrt{\tau / \rho}$ . Für den vertikalen turbulenten Austauschkoeffizienten gilt daher  $K_z = \kappa \cdot u_* \cdot z$  (als Näherung). Es lässt sich nun eine allgemeine *Haushalts-* oder *Bilanzgleichung* formulieren:

$$\frac{\partial \bar{\chi}}{\partial t} = -\bar{v} \cdot \bar{\nabla} \chi - \overline{\nabla \cdot v' \chi'} + \bar{Q}. \quad (2.59)$$

Diese Gleichung besagt, dass die mittlere lokale Änderung der Größe  $\chi$  bewirkt wird durch die vom mittleren Wind erfolgende Advektion von  $\chi$ , durch die Divergenz der turbulenten Flussdichte von  $\chi$  und durch die vorhandenen Quellterme  $Q$ . Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung wird auch *Inertialterm* (konvektiver Beschleunigungsterm) genannt.

Die Mittelung der Gleichungen vom Typ Gl. (2.57) und die Näherung der Terme in Gleichungen vom Typ Gl. (2.59) führt zu Gleichungssystemen mit mehr Unbekannten als Gleichungen – bekannt als *Schließungsproblem* (in engl. *closure problem*).

Trotz des ausschließlich bestimmenden turbulenten Transportes von Luftpaketen und der sie bestimmenden Eigenschaften ist es in der Atmosphäre erforderlich, die molekularen Grundlagen der Bewegung, die kinetische Energie der Moleküle (und kleinen Teilchen) sowie die molekulare Diffusion zu kennen, um chemische Prozesse und vor allem Prozesse des Partikelwachstums und der Stoffübergänge beschreiben zu können.

<sup>62</sup> „Wenn ich in den Himmel kommen sollte“ sagte im Jahre 1932 *Horace Lamb*, Altmeister der Hydrodynamik, „erhoffe ich Aufklärung über zwei Dinge: Quantenelektrodynamik und Turbulenz. Was den ersten Wunsch betrifft, bin ich ziemlich zuversichtlich.“

<sup>63</sup> Für die Windgeschwindigkeit wird in der Meteorologie zumeist das Symbol  $u$  verwendet; natürlich ist es identisch mit der bereits eingeführten Strömungsgeschwindigkeit  $v$ . Es muss aber (im weiteren Text) beachtet werden, dass das Symbol  $v$  auch für die Geschwindigkeit der sich bewegenden Moleküle als auch Aerosolpartikel verwendet wird.

### 2.3.3 Kinetische Gastheorie

#### 2.3.3.1 Einführung und Grundgleichung

Die kinetische Theorie der Gase leitet die Eigenschaften der Gase aus mechanischen Bewegungsvorgängen der einzelnen Moleküle ab. Ein Gas wird definiert als Kollektiv sehr vieler kleiner Teilchen (in Atom- bzw. Molekülgröße) mit der Masse  $m_i$ , die sich als vollkommen elastische Kugeln verhalten und keine Kräfte aufeinander ausüben solange sie sich nicht berühren. Sie bewegen sich voneinander unabhängig mit der Geschwindigkeit  $v$  ohne irgendeine Richtung zu bevorzugen. Beim Zusammenstoß, der den Gesetzen des elastischen Stoßes gehorcht, tauschen sie Energie und Impuls miteinander aus. Diese Zusammenstöße führen makroskopisch zur Viskosität des Gases und zur Diffusion von Teilchen. Wenn ausschließlich die Translationsenergie der Moleküle betrachtet wird (was Gegenstand der gaskinetischen Theorie ist), wird keine quantenmechanische Theorie benötigt. Diese ist allerdings für die Beschreibung von Rotations- und Schwingungsanregungen (als weitere Anteile an der inneren Energie des Moleküls) erforderlich.

Größe und Geschwindigkeit der Gasteilchen können unterschiedlich sein. Es erfolgt deshalb eine makroskopische Betrachtungsweise und Mittelung aller individuellen molekularen Größen. Als *Molekülanzahldichte*  $n_m$  bezeichnen wir das Verhältnis der Anzahl an Molekülen  $N$  im Gasvolumen  $V$ , also  $n_m = N/V$ . Wir zerlegen nun das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit in die drei Richtungskomponenten (vgl. Gl. 2.10)

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (2.60)$$

und betrachten lediglich die Bewegung in x-Richtung zu einer gedachten Wand hin. Wegen der drei Raumrichtungen mit jeweils einer positiven und negativen Richtung ist die Teilchendichte in eine Richtung  $n_m/6$ . Für diese Moleküle gilt  $v = v_x$ , da die Geschwindigkeiten in alle anderen Richtungen Null ist (sie bewegen sich ja vereinbarungsgemäß nur in die x-Richtung). In der Zeit  $dt$  durchläuft jedes Molekül somit die Strecke  $vdt$ . An einer Wand mit der Fläche  $q$  stoßen insgesamt  $nqvdt/6$  Moleküle an. Dabei erteilt jedes Molekül der Wand einen Impuls<sup>64</sup>  $2\tilde{m}v^2$ , denn es erteilt der Wand seinen eigenen Aktionsimpuls und beim Abprall einen gleich großen Reaktionsimpuls. Also wird durch alle Stöße  $z$  ein Impuls pro Zeiteinheit der Größe

$$K_K = z \cdot 2\tilde{m}v = \frac{n_m}{6} qv \cdot 2\tilde{m}v = \frac{1}{3} n_m q \cdot \tilde{m}v^2. \quad (2.61)$$

übertragen (identisch der übertragenden Kraft). Als Druck (Kraft/Fläche) folgt nun (vgl. auch Gl. 2.1 und 2.2)

$$p = \frac{K_K}{q} = \frac{1}{3} n_m \cdot \tilde{m}v^2. \quad (2.62)$$

Da die Dichte  $\rho$  als Produkt aus Teilchendichte und Molekülmasse  $m$  definiert ist, folgt nun

$$p = \frac{1}{3} \rho v^2 \quad (2.63)$$

<sup>64</sup> Beachte, dass  $\tilde{m}$  hier die Teilchenmasse (insb. die des Moleküls) bezeichnet, wir später das Symbol  $m$  aber auch für die Gesamtmasse einer Substanz  $m = \tilde{m} \cdot N$  verwenden.

als *Grundgleichung der kinetischen Gastheorie*. Wenn man noch die Dichte als Verhältnis der Molmasse  $M$  zum Molvolumen  $V_m$  ausdrückt, erhält man schließlich

$$pV_m = \frac{1}{3}M \cdot v^2 = \text{const.} \quad (2.64)$$

als *Boyle-Mariottesches Gesetz*. Durch Kombination mit der Zustandsgleichung der Gase (s. Gl. 2.99 in Kap. 2.4.1) ergibt sich eine weitere wichtige Beziehung, aus der man die *mittlere Molekülgeschwindigkeit* berechnen kann:

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3kt}{\tilde{m}}} \quad (2.65)$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich weiter ein Ausdruck für die kinetische Energie der Moleküle (vgl. Fußnote 13)

$$W_{kin} = \frac{1}{2}\tilde{m}v^2 = \frac{1}{2}\frac{M}{N_a}v^2 = \frac{3}{2}\frac{R}{N_a}T = \frac{3}{2}kT, \quad (2.66)$$

$N_a$  ist die *Avogadro-Konstante*<sup>65</sup> (s. Kap. 2.4.1),  $k$  wird als *Boltzmannsche Konstante* bezeichnet und steht zur *Gaskonstante*  $R$  in folgender Beziehung:

$$\frac{k}{R} = \frac{1}{N_a} = \frac{\tilde{m}}{M}. \quad (2.67)$$

Aus den Gl. (2.63) und (2.65) folgt zunächst

$$pV_m = RT \quad (2.68a)$$

und wegen  $V_m = \frac{M}{m}V = \frac{V}{n}$ , wobei die Molzahl  $n = m/M$  definiert ist und hierbei  $m$  die Gesamtmasse der molekularen Substanz im betrachteten Volumen bedeutet, folgt als allgemeines Gasgesetz

$$pV = nRT. \quad (2.68b)$$

Ein Ausdruck für die molare kinetische Energie ergibt sich aus Gl. (2.66) zu  $W_{kin} = 3RT/2$ . Unter Berücksichtigung von Gl. (2.67) kann die Gasgleichung auch in der Form

$$pV = \frac{m}{\tilde{m}}kT \quad (2.68c)$$

geschrieben werden. Das Verhältnis der Gesamtmasse zur Molekülmasse stellt gerade die Anzahl der Moleküle  $N$  dar; so folgt weiterhin unter Berücksichtigung der Partikeldichte  $n_m = N/V$

<sup>65</sup> Amedeo A. Avogadro, Conte di Quaregna (1776–1856), Prof. für Mathematik und Physik in Turin.

$$p = n_m k T. \quad (2.68d)$$

Die *Boltzmannsche* Konstante  $k$  bezieht sich also auf die einzelnen Moleküle, wohingegen sich die Gaskonstante  $R$  sich auf die molaren Größen bezieht. Aus den Gln. (2.68) folgt unmittelbar  $R/M = k/\tilde{m}$ .

### 2.3.3.2 Die mittlere freie Weglänge

Für das Verständnis von Wärmeleitung, Diffusion, Viskosität und für die ganze chemische Kinetik ist das mechanische Bild der Molekülbewegung grundlegend. Die grundlegende Größe ist die *mittlere freie Weglänge*, die ein Molekül zwischen zwei Stößen mit anderen Molekülen zurücklegt. Die Anzahl der Zusammenstöße mit einer Wand wurde im vorangegangenen Kapitel mit  $z = n_m q \cdot v dt / 6$  abgeleitet. Die Anzahl der Zusammenstöße zwischen zwei Molekülen ergibt sich in analoger geometrischer Betrachtungsweise. Wenn der effektive Moleküldurchmesser  $d_a$  ist, dann stößt das Molekül in der Zeit  $dt$  mit allen Molekülen zusammen, deren Mittelpunkte sich in einem Zylinder mit der Fläche  $\pi d_a^2$  und Länge  $v dt$  (also dem Volumen  $\pi d_a^2 v dt$ ). Die hierbei verwendete Geschwindigkeit stellt einen Mittelwert, genauer gesagt, das Quadratmittel  $\sqrt{v^2}$  dar. Es interessiert der Bruchteil der Moleküle eines Gases, die eine Geschwindigkeit aus dem Intervall zwischen  $v$  und  $v+dv$  haben. Dieser Bruchteil  $f(v)dv$  wird zeitlich konstant sein, auch wenn jedes Mal andere Moleküle dazu beitragen. Die *Boltzmann-Verteilung* besagt, dass man bei höheren Energien exponentiell weniger Moleküle antrifft:

$$f(v)dv = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{m}v^2}{2kT}\right) dv. \quad (2.69)$$

Das *Maxwellsche* Verteilungsgesetz beschreibt nun die Verteilung der Geschwindigkeiten der Moleküle eines Gases bei gegebener Temperatur:

$$f(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\tilde{m}}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{m}v^2}{2 \cdot kT}\right) dv. \quad (2.70)$$

Der Bruchteil  $f(v)dv$  stellt eine Wahrscheinlichkeit  $dW$  dar und kann auch mit dem Ausdruck  $dz/z$  belegt werden ( $z$  Anzahl Zusammenstöße):

$$f(v)dv = dW = \frac{dz}{z}. \quad (2.71)$$

Aus Gl. (2.70) folgt die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit* der Moleküle (am Maximum der Wahrscheinlichkeit) mit

$$v_{\text{wahr}} = \sqrt{\frac{2kt}{\tilde{m}}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (2.72)$$

Die *mittlere Geschwindigkeit* hingegen ergibt sich als Wurzel aus dem gewichteten arithmetischen Mittel der Quadrate aller Geschwindigkeiten nach

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{\tilde{m}}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\tilde{m}v^2}{2 \cdot kT}\right) v^3 dv = \sqrt{\frac{8 \cdot kT}{\pi \tilde{m}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot RT}{\pi M}}. \quad (2.73)$$

Die drei Geschwindigkeiten stehen in folgendem Verhältnis zueinander:

$$v_{\text{wahr}} : \bar{v} : v = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}. \quad (2.74)$$

Schließlich erhält man dann für die Anzahl der Zusammenstöße:

$$z = n_m \cdot \pi D_a^2 \bar{v} dt = D_a^2 n_m dt \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}}. \quad (2.75)$$

Eine exaktere Ableitung, die die Bewegung der übrigen Moleküle mit berücksichtigt, führt zur Beziehung

$$z = \sqrt{2} \cdot n_m \cdot \pi D_a^2 \bar{v} dt. \quad (2.76)$$

Die *mittlere freie Weglänge*  $l$  ergibt sich nunmehr zu

$$l = \frac{v dt}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi D_a^2 n_m} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi D_a^2 p} = \frac{kT}{4\sqrt{2} \pi r_a^2 p}. \quad (2.77)$$

$p$  Partialdruck des betreffenden Gases. In der Luft erreicht  $l$  Werte von  $10^{-5}$  cm und hängt nicht von der Temperatur ab, ist aber umgekehrt proportional zum Druck (im Hochvakuum erreicht sie einige cm).

### 2.3.3.3 Die Brownsche Molekularbewegung

Ein Luftteilchen hat mit der Temperatur  $T$  die mittlere kinetische Energie  $3kt/2$  der regellosen thermischen Bewegung. Die Größe des Teilchens spielt dabei wegen der Gleichverteilung keine Rolle. Sie wirkt sich allerdings auf die Geschwindigkeit aus: große Teilchen fliegen langsamer. Aus Gl. (2.66) ergibt sich für ein Teilchen von 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser (also etwa  $10^{-15}$  kg Masse) bei 25°C eine Geschwindigkeit  $v = \sqrt{3kT/\tilde{m}} \approx 3 \text{ mm s}^{-1}$ . Sehr kleine Partikel bewegen sich also in Analogie zu Gasmolekülen stochastisch im Raum (*Brownsche Molekularbewegung*)<sup>66</sup> und füllen diesen dadurch aus. Während dieser Bewegung müssen sie den *Reibungswiderstand* der Luft (bedingt durch die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen) überwinden und legen einen geradlinigen Weg bis zum Zusammenstoß (Kollision) mit einem anderen Partikel zurück. Dabei können sie sich vereinigen (*Koagulation*, s. Kap. 2.3.5) oder ihre Richtung ändern (elastischer Zusammenprall). Die Bewegung der Teilchen ist sehr unregelmäßig; ihre Wege sind aus kurzen, geradlinigen Abschnitten zusammengesetzt. Als eine direkte Konsequenz der Zufälligkeit dieser Bewegung ist das mittlere Quadrat der Partikelver-

<sup>66</sup> 1827 vom engl. Botaniker Robert Brown 1827 beim Mikroskopieren von Flüssigkeitstropfen, in denen sich kleine Teilchen bewegten, beobachtet. Diese Erscheinung war bereits dem Holländer *Leewenhoek* (1732-1823) bekannt. Die *Brownsche Bewegung* wird nur für Teilchen kleiner 4  $\mu\text{m}$  beobachtet.

schiebung<sup>67</sup>  $\overline{(\Delta x)^2}$  proportional zur Zeitdauer  $dt$  dieser Bewegung. Diese Beziehung wurde von *Einstein*<sup>68</sup> und *M. v. Smoluchowski* im Jahr 1905 abgeleitet ( $dt \rightarrow \tau$ ):

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{kT}{3\pi\eta r_a} \tau; \tag{2.78}$$

$\tau$  wird auch als *Relaxationszeit* bezeichnet. Sie beträgt  $< 10^{-3}$  s für alle Partikel von atmosphärischem Interesse (Seinfeld und Pandis, 1998). Gl. (2.78) wurde vielfach experimentell bestätigt und zur Ableitung der Werte für die *Boltzmann*-Konstante  $k$  und die *Avogadro*-Konstante  $N_a$  genutzt ( $k/N_a = R$ ).

### 2.3.4 Diffusion

Wir haben gesehen, dass es bei der molekularen Bewegung zunächst keine bevorzugte Richtung gibt. Die Erdanziehung übt auf die Luftmoleküle (und anderen Teilchen) eine Kraft aus, die zu einem Transport vertikal nach unten führt. Die Sinkgeschwindigkeit ist durch das *Stokes*-Gesetz (s. Kap. 2.3.5) gegeben und für Moleküle vernachlässigbar klein. Wäre aber das Absinken die einzige Tendenz, würden sich alle Teilchen im Potenzialminimum, d.h. am Erdboden sammeln. Dem wirkt die Diffusion entgegen, die die Tendenz hat, die Teilchen gleichmäßig zu verteilen. In einem *Fluid* nehmen die kugelförmigen Teilchen eine konstante Geschwindigkeit  $u_\infty$  ein, bei der die auf die Teilchen wirkende Kraft gerade die Reibungskraft kompensiert.

Man kann die Diffusion auch folgendermaßen erklären. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen wird in die Richtung größer, in der eine Abnahme der Teilchenanzahl beobachtet wird. Wegen  $z = n_m q \cdot v dt / 6 = n_m q l dt$  nimmt die Anzahl  $z$  der in diese Richtung *diffundierenden* Teilchen zu. Diffusion ist eine gerichtete *Brownsche* Bewegung, wobei die Richtung durch einen Konzentrationsgradienten ( $dc/dx$ ) der diffundierenden Teilchen bestimmt wird. Die Diffusion kann also allgemein als Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten definiert werden. Wir drücken die Transportgeschwindigkeit im Sinne eines Diffusionsflusses  $F_D$  aus, der die durch eine Fläche  $q$  diffundierende Anzahl Mole pro Zeiteinheit darstellt ( $F_D = dn/dt$ ); dieser Fluss sei proportional zum beobachteten Konzentrationsgradienten ( $dc/dx$ ). Für die Diffusion gilt

$$\frac{1}{q} \frac{dn}{dt} = - D \frac{1}{V} \frac{dn}{dx} = - D \frac{dc}{dx}, \tag{2.79}$$

wobei  $n$  mol Teilchen durch die Fläche  $q$  im Volumen  $V$  diffundieren. Gl. (2.79) wird als erstes *Ficksches* Gesetz bezeichnet. Für den *Diffusionskoeffizienten*  $D_g$  eines Luftmoleküls ergibt sich (im einfachsten Fall) nach der kinetischen Theorie der Gase

$$D_g = \frac{\bar{v}}{3} l. \tag{2.80}$$

Wenn man die Diffusion als Funktion von Raum und Zeit beschreiben möchte, also als Vari-

<sup>67</sup> Das Quadrat der mittleren Partikelverschiebung ist definiert nach  $\overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta x)^2 n(x, t) dx$

<sup>68</sup> Albert Einstein (1879–1955), Prof. für Physik in Zürich, Prag, KWI für Physik in Berlin sowie Princeton (USA), Nobelpreis 1921

able ansieht, so ändert sie sich auf der Strecke  $dx$  um den Betrag

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) dx. \tag{2.81}$$

und es folgt das zweite *Ficksche* Gesetz

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right). \tag{2.82}$$

**Tab. 2.11** Werte für die Viskosität  $\eta$ , die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  und den Molekülradius  $r$  unter Standardbedingungen für  $N_2$ , und  $O_2$ , nach Brdička (1965) sowie für Luft, und Wasserdampf; nach Pruppacher und Klett (1996), Partikeldichte  $\rho_p = 2 \text{ g cm}^{-3}$

Gas	$\eta$ (in $10^{-5}$ Pas) <sup>a</sup>	$\lambda$ (in nm)	$r_g$ (in nm)
$N_2$	1,635	67	0,32
$O_2$	1,874	72	0,31
Luft	1,78 <sup>b</sup>	68	-
$H_2O$	-	42	0,28

<sup>a</sup> 1 Pas (*Pascal-Sekunde*) = 1 N s m<sup>-1</sup> = 1 kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> = 0,1 P (*Poise*)

1 P = 1 g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> = 1 dyn s cm<sup>-2</sup> (alte Einheit)

<sup>b</sup> Temperaturabhängigkeit nach

D’Ans und Lax (1944): 1,7,10 (0°C), 17,60 (10°C), 18,09 (20°C), 18,57 (30°C)

Windenergie (2002): 1,51 (-40 °C), 1,95 (50 °C), sonst. Werte mit D’Ans und Lax konsistent

**Tab. 2.12** Diffusionskoeffizienten einiger Gase in Luft (in cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)

Substanz	Schwartz (1986) für 0°C	D’Ans und Lax (1992)
$H_2O$	0,264	0,219 (0 °C), 0,240 (15,6 °C)
$NH_3$	0,234	0,207 (0 °C), 0,247 (22 °C)
$CO_2$	0,159-0,170	0,142 (0 °C)
$SO_2$	0,126	
$HCOOH$	0,153	
$H_2$	0,712	0,70 (27,9 °C)
$O_2$	0,207	
$CH_4$		0,230 (21,6 °C)
$C_6H_6$		0,102 (26,9 °C)

Die Viskosität der Luft steht in einem direkten Zusammenhang zur mittleren freien Weglänge  $l$  der Luftmoleküle ( $r_g$  ist hierbei der Radius der Luftmoleküle,  $v$  deren Molekülgeschwindigkeit,  $\rho$  Luftdichte; vgl. Tab. 2.11)<sup>69</sup>:

$$\eta = \frac{1}{3} n_m \tilde{m} v l = \frac{1}{\pi r_a^2} \sqrt{\frac{\tilde{m} k T}{6}}. \tag{2.83}$$

<sup>69</sup> Folgt aus der Grundgleichung der kinetischen Theorie der Gase:  $p = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$  ( $p$  Luftdruck)

Allerdings ist das nur eine Näherung (nach dieser Gleichung ist  $l$  nur vom Radius und der Dichte, nicht aber von der Temperatur abhängig); unter Berücksichtigung zwischenmolekularer Wechselwirkungen erhält man eine genauere Beziehung mit  $\eta = 0,499\rho\bar{v}l$ . Die Viskosität ist also unabhängig vom Druck. Die Viskosität wächst jedoch mit steigender Temperatur, weil die Geschwindigkeit der Moleküle mit der Temperatur zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität folgt der Gleichung

$$\eta = \frac{B\sqrt{T}}{1 + C/T}, \quad (2.84)$$

wobei  $C$  als *Sutherlandsche* Konstante bezeichnet wird.

Nach der *Newtonschen* Gleichung für Flüsse (Material, Energie, Impuls) gilt (folgt aus den Gln. 2.39 und 2.42)

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = -\beta \cdot \bar{v} = -\frac{1}{\tilde{m}}K = -q \frac{\eta}{\tilde{m}} \frac{d\bar{v}}{dx}. \quad (2.85)$$

Gl. (2.85) ist konsistent mit dem ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (2.88), s. weiter unten. Aus Gl. (2.85) ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition der Schubspannung  $\tau$  (Gl. 2.43)

$$\frac{d\bar{v}}{dx} = -\frac{1}{\eta \cdot q} \tilde{m} \frac{d\bar{v}}{dt} = -\varphi \cdot \tau, \quad (2.86)$$

wobei  $\varphi (=1/\eta)$  als *Fluidität* (auch *Beweglichkeit*) bezeichnet wird. Somit kann man die Viskosität als Transport von Impuls gegen einen Geschwindigkeitsgradienten und die Diffusion als Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten bezeichnen.

Die Diffusion von Aerosolpartikeln muss unterschieden werden von der Diffusion der Gasmoleküle (d.h. Teilchen mit derselben Größe wie die des *Fluids*) in Luft. Die eine *Brownsche* Bewegung ausführenden Aerosolpartikel (d.h. nicht zu große Teilchen, konkreter  $< 5 \mu\text{m}$ ) unterliegen einer Reibungskraft nach Gl. (2.41). Nach der *Stokes-Einstein-Beziehung* gelten folgende Zusammenhänge zwischen dem Reibungskoeffizienten  $f$  und dem *Diffusionskoeffizienten*  $D_a$  der Partikeln:

$$f = \frac{kT}{D_a} \quad \text{bzw.} \quad D_a = \frac{kT}{6\pi\eta r_a} = \frac{kT}{\beta \cdot \tilde{m}}. \quad (2.87)$$

Der Parameter  $\beta^{-1}$  ist gleich der Relaxationszeit  $\tau$  (vgl. Gl. 2.88); zur sog. Slip-Korrektur beim Diffusionskoeffizienten von Aerosolpartikeln s. n. Kapitel.

### 2.3.5 Aerosolmechanik (Partikeldynamik)

Hier soll zusammenfassend beschrieben werden, wie die Phänomene *Brownsche* Bewegung, Diffusion, Sedimentation und Koagulation (Einflüsse der Turbulenz und der elektrischen Ladung werden nicht behandelt, s. Spezialliteratur, z.B. Pruppacher und Klett, 1997) das atmosphärische Aerosol beeinflussen. Man spricht dabei auch von *Aerosolmechanik*. Der Prozess der Teilchenbeschleunigung wird durch die *Langevin-Gleichung* (Pruppacher und Klett, 1997) beschrieben:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\beta \cdot \vec{v} + \vec{A}(t) \tag{2.88}$$

Dabei bedeuten  $\vec{v}$  die Teilchengeschwindigkeit und es gilt  $\beta = 6\pi\eta r/\tilde{m}$  (vgl. Gl. 2.41). Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (2.88) beschreibt den kontinuierlichen Reibungswiderstand zwischen Teilchen und umgebender Luft, während der zweite Term  $A(t)$  die fluktuierende Beschleunigung (*Brownsche Bewegung*) beschreibt. Der Beschleunigung wirkt eine *Reibungskraft*  $K$  entgegen (s. Gl. 2.41), die proportional zur Geschwindigkeit  $\vec{v}$  des Teilchens ist, mit der es sich in der Luft bewegt, also  $K_R = f\vec{v}$ ;  $f$  wird als *Reibungskoeffizient* bezeichnet. Es ist also  $f = 6\pi\eta r_a = \beta \cdot m$  (vgl. Gl. 2.87). Der Radius der Aerosolpartikel ist um ein Vielfaches grösser als der der Luftmoleküle. Wie Tabelle 2.11 zeigt, kann er im Bereich der freien Weglänge der Luftmoleküle liegen. Damit können die Partikel quasi zwischen den Luftmolekülen hindurch schlüpfen und der Einfluss der Stokes-Reibung wird kleiner. Bei der Beschreibung der Bewegung derartiger Aerosolpartikeln muss daher eine Korrektur, die sog. Slip- oder Cunnigham-Korrektur eingeführt werden. Dazu wurde zunächst die *Knudsen-Zahl* definiert:

$$Kn = \frac{l}{r_a}, \tag{2.89}$$

wobei  $r_a$  der Aerosolpartikelradius und  $l$  wieder die mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle (des *Fluids*) bedeuten. Die mittlere freie Weglänge eines Partikels kann nach der kinetischen Theorie der Gase nur berechnet werden, wenn die  $Kn \gg 1$ , was für Teilchen mit  $r_a < 10$  nm zutrifft. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Partikeln mit  $r_a > 10$  nm muss die sog. *Cunningham-Korrektur*  $(1 + \alpha Kn)$  in Gl. (2.87) eingeführt werden:

$$D_a = \frac{kT(1 + \alpha Kn)}{6\pi\eta r_a}; \tag{2.90}$$

$\alpha$  stellt einen empirischen Parameter dar (nicht zu verwechseln mit dem später einzuführenden *accommodation-Koeffizienten*).

**Tab. 2.13** Diffusionskoeffizient  $D_a$ , Wurzel des mittleren Quadrates der Partikelverschiebung  $\sqrt{(\Delta x)^2}$  und Endfallgeschwindigkeit  $u_s$  von kugelförmigen Partikeln in einer Standardatmosphäre, nach Pruppacher und Klett (1996), Partikeldichte  $\rho_p = 2 \text{ g cm}^{-3}$

$r_a$ (in $\mu\text{m}$ )	$D_a$ (in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\sqrt{(\Delta x)^2}$ (in $\mu\text{m}$ , nach 1 min)	$u_s$ (in $\text{cm s}^{-1}$ )
0,01	$1,56 \cdot 10^{-4}$	2333	$3,1 \cdot 10^{-5}$
0,1	$2,35 \cdot 10^{-6}$	290	$4,3 \cdot 10^{-4}$
1	$1,29 \cdot 10^{-7}$	68	$2,7 \cdot 10^{-2}$
10	$1,19 \cdot 10^{-8}$	21	2,5

Unter Verwendung von Gl. (2.87) und Gl. (2.89) erhält man für den Diffusionskoeffizienten der Teilchen in Luft auch (s. Tab. 2.13 für einige Werte)

$$D_a = \frac{\overline{(\Delta x)^2}}{2\tau}; \quad (2.91)$$

die vorher mit  $dt$  gekennzeichnete Zeitdifferenz soll an dieser Stelle als *Relaxationszeit*  $\tau$  (oder charakteristische Zeit) eingeführt werden (vgl. auch Gl. 2.78). Die *Brownsche* Bewegung von Aerosolpartikeln ist also um Größenordnungen kleiner als die von Luftmolekülen; sie nimmt mit zunehmender Masse und zunehmendem Radius des Teilchens ab. Umgekehrt spielt die Sedimentation erst eine Rolle für Partikel  $> 5 \mu\text{m}$  (s.w. unten).

Im Ergebnis der *Brownschen* Bewegung haben die Partikel eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, miteinander zusammenzustoßen und zu koagulieren (thermische oder spontane *Koagulation*). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zusammenstoß zur Koagulation führt, wird *accommodation*-Koeffizient  $\alpha$  genannt (vgl. a. Kap. 2.6.3.1). Er hängt von der Form und Oberflächencharakteristik der Teilchen ab, der Anwesenheit von absorbierenden Gasen und Wasserdampf. Pruppacher und Klett (1997) nehmen für Aerosolpartikel grundsätzlich einen *accommodation*-Koeffizienten von 1 an. Die Koagulationsrate oder mit anderen Worten die Verlustrate eines Partikels mit dem Radius  $r_2$  und der Anzahlkonzentration  $N_2$  infolge Koagulierens mit einem Partikel mit dem Radius  $r_1$  und der Konzentration  $N_1$  ist durch (Pruppacher und Klett 1997)

$$- \frac{dN_2}{dt} = 4\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2) N_1(t) N_2(t). \quad (2.92)$$

gegeben. Gl. (2.92) entspricht dem Diffusions-Stofffluss im *Kontinuumsregime*, vgl. Gl. (2.281). Unter der Annahme einer einheitlichen Partikelgröße, d.h.  $r_1 = r_2$  und  $D_1 = D_2$ , folgt

$$- \frac{dN_2}{dt} = 16\pi Dr N^2 = \frac{8kT}{3\eta} N^2. \quad (2.93)$$

Gl. (2.93) ist jedoch nur für eine Zeitperiode gültig, die klein ist im Vergleich zu der, die erforderlich ist für das Entstehen von vielfach koagulierten Teilchen. Sie kann bezüglich des Nettoverlustes der Gesamtpartikel dahingehend interpretiert werden, dass für jedes Paar primär koagulierender Partikel ein Doppelpaar entsteht. Deshalb ist die Nettoverlustrate der Gesamtkonzentration gerade  $\frac{1}{2}$  der in Gl. (2.93) dargestellten Rate

$$- \frac{dN}{dt} = 8\pi Dr N^2, \quad (2.94)$$

aus der nach Integration für die Partikelanzahl

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + 8\pi Dr N_0 t} \quad (2.95)$$

folgt;  $N_0$  ist die Partikelkonzentration für  $t = 0$ . Die Partikelkonzentration ist nach der *Halbwertszeit*  $\tau_{1/2}$  um 50% reduziert (vgl. a. Kap. 2.5.2). Für  $\tau_{1/2}$  gilt unter Berücksichtigung der *Cunningham*-Korrektur:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{8\pi Dr N_0} = \frac{3}{4} \frac{\eta}{kT N_0 (1 + \alpha Kn)}. \quad (2.96)$$

Wie erwartet, nimmt die Koagulationszeit  $\tau_{1/2}$  mit abnehmender Partikelgröße, ansteigender Konzentration und Temperatur des Aerosols ab (Tab. 2.14).

**Tab. 2.14** Halbwertszeit der Koagulation von Aerosolpartikeln einheitlicher Größe bei 288,15 K und 1,01325 hPa, nach Pruppacher und Klett (1996)

$r_a$ ( $\mu\text{m}$ )	1,0	1,0	0,1	0,1	0,01	0,01
$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^4$	$10^3$	$10^4$	$10^2$	$10^5$	$10^4$
$1 + \alpha Kn$	1,0926	1,0926	1,993	1,993	12,8	12,8
$\tau_{1/2}$ (d)	3,6	1,5	2,0	195,2	0,03	0,32

Neben der Diffusion als Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten als unmittelbare Folge der *Brownschen* Bewegung tritt infolge der Erdgravitation eine weitere bevorzugte Transportrichtung senkrecht zur Erdoberfläche auf, die *Sedimentation* genannt wird und für Teilchen größer 5  $\mu\text{m}$  bedeutend wird. Der in Gl. (2.88) dargestellte Zusammenhang zwischen Kraft und Transport kann nun um die Gravitationskraft  $K_g = m \bar{g}$  erweitert werden  $K'$  können wir im Sinne einer resultierenden Kraft aus Gravitation einerseits und Auftrieb infolge der *Brownschen* Bewegung andererseits annehmen und sie mit der Reibungskraft (Sedimentationsgleichgewicht) gleichsetzen:

$$K = \beta \tilde{m} \bar{v} = K' = m' \bar{g} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_a - \rho_g) \bar{g}. \quad (2.97)$$

Dabei ist  $K' = m' \bar{g}$ , wobei  $m' = \tilde{m} (1 - \rho_a/\rho_g)$  und somit eine Abhängigkeit von den Dichten der Luft und des Teilchens entsteht. Somit folgt für  $\bar{v}$ , die wir nunmehr als *Sedimentationsgeschwindigkeit*  $v_s$  auffassen (unter Berücksichtigung der *Cunningham*-Korrektur)

$$v_s = \frac{2}{9\eta} (1 + \alpha Kn) r_a^2 \bar{g} (\rho_a - \rho_g). \quad (2.98)$$

Die Sedimentationsgeschwindigkeit steigt mit der Höhe über der Erdoberfläche stark an, bleibt jedoch für Partikel  $\leq 1 \mu\text{m}$  extrem klein: um durch eine Schicht von 1 km zu fallen, braucht ein derartiges Teilchen viele Jahre. Alle Gleichungen gelten nur für kugelförmige Teilchen. In der Natur jedoch kommen vielfältige Formen vor: trockenes NaCl ist kubisch, Tonmineralien haben eine Plattenstruktur, Ruß eine Kugelkettenstruktur. Darüber hinaus sind die Teilchen gemischt. Unter Anwendung des *aerodynamischen* Radius<sup>70</sup> gelten die abgeleiteten Gleichungen für viele Formen, außer für extreme Strukturen. Auch ist zu berücksichtigen, dass viele Teilchen hygroskopisch sind, also eine Affinität zu Wassermolekülen haben und daher in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit infolge Absorption von Wassermolekülen eine Tendenz zur Kugelbildung aufweisen.

Wir haben gesehen, dass die charakteristische Zeit der Koagulation (Tab. 2.14) groß ist gegenüber der Zeit für Nukleation. Darüber hinaus ist das *Kondensationswachstum* der wichtigste Prozess des Teilchenwachstums. Dieser Prozess kann als homogen-heterogene Nukleation aufgefasst werden. Neben der Aufnahme von Wassermolekülen können alle Gasmoleküle, die an der Partikeloberfläche sorbiert werden (beispielsweise  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  u.v.a.) sowohl zum Wachstum des ursprünglichen Partikels (Clusters) als auch zur Änderung seiner chemischen Zusammensetzung führen.

<sup>70</sup> Der aerodynamische Durchmesser ist dadurch definiert, dass das Volumen des Partikels auf die Form einer Kugel gebracht wird (s. Kap. 2.6.1.1).

## 2.4 Thermodynamik der Atmosphäre

Wir hatten einleitend die Thermodynamik als die Theorie der Umwandlungsformen zwischen Wärme und den anderen Energieformen bezeichnet (früher als Wärmelehre bezeichnet), wobei sie sich dabei ausschließlich auf eine makroskopische Betrachtungsweise bezieht, d.h. es wird nicht das Verhalten eines individuellen Teilchens betrachtet. Wenn wir die physikalisch-chemischen Grundlagen der Luft in Analogie zur physikalischen Chemie in die drei Gruppen Gleichgewicht, Struktur und Veränderung (Atkins, 1996) aufteilen, kann man sagen, dass wir uns unter *Gleichgewichten* mit der chemischen Thermodynamik befassen<sup>71</sup>. Gleichgewichte zwischen den Phasen des Wassers, zwischen Spurengasen und Hydrometeoren sowie Aerosolpartikeln und die dabei ablaufenden energetischen Änderungen bilden einen Kernpunkt für das Verständnis atmosphärischer *Zustände*. In diesem Kapitel werden die energetischen *Zustandsgrößen* innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und freie Enthalpie eingeführt, die wiederum auf den primären Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen beruhen. Die Zustandsgrößen sind in verschiedenen – empirisch gefundenen - mathematischen Zusammenhängen, den *Zustandsgleichungen*, miteinander verknüpft.

### 2.4.1 Eigenschaften der Gase (ideale Gase)

Eines der wichtigsten Modelle der physikalischen Chemie ist zweifellos das *ideale Gas*, welches das Gas als Ansammlung von Teilchen (Molekülen, Atomen, Radikalen, Cluster, Nanoteilchen) betrachtet, die sich in ungerichteter zufälliger Bewegung befinden (s. Kap. 2.3.3.1). Eine Bedingung für die Anwendung dieses Modells besteht darin, dass die zwischenmolekularen Wechselwirkungen hinreichend klein sind (das Modell vernachlässigt sie!). Die Luft mit einem mittleren Druck<sup>72</sup> von 1 bar (Variation 0,65-1,35) und einer mittleren Temperatur nahe der Erdoberfläche von 285 K (Variation 213-317) kann mit hinreichender Genauigkeit<sup>73</sup> als ideales Gasgemisch aufgefasst werden. Eine der bekanntesten *Zustandsgleichungen* beschreibt den Zusammenhang zwischen Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Stoffmenge (Molzahl)  $n$  und Temperatur  $T$  (vgl. a. Gl. 2.68):

$$p V = n R T, \quad (2.99)$$

wobei  $R$  die Gaskonstante bedeutet ( $R = 8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>74</sup>. Diese Zustandsgleichung (auch als *Gasgleichung* bekannt) ist ein verallgemeinertes Ergebnis verschiedener seit dem 17. Jahrhundert aufgefundener experimenteller Zusammenhänge. Dazu gehören das Gesetz von *Boyle*<sup>75</sup> ( $pV = \text{konstant}$ , wobei  $n$ ,  $T = \text{konstant}$ ), das Gesetz von *Charles* ( $V = \text{Konstante} \cdot T$ , wobei  $n$ ,  $p = \text{konstant}$ ) und das *Avogadro*-Prinzip ( $V = \text{Konstante} \cdot n$ , wobei  $T$ ,  $p = \text{konstant}$ ).

<sup>71</sup> Es macht eigentlich keinerlei Sinn, zwischen chemischer und technischer Thermodynamik (letztere konzentriert sich auf Energieumwandlungen in Maschinen und technischen Prozessen) zu unterscheiden, denn die Thermodynamik ist eine Teildisziplin der Physik und kann daher auf *alle* Systeme angewandt werden, in denen Energieumwandlungen erfolgen.

<sup>72</sup> Die SI-Einheit des Druckes ist das Pascal (Pa) und definiert nach 1 Newton pro Quadratmeter ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$ ). Es gelten:  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} = 1000 \text{ hPa}$  und  $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101,325 \text{ kPa}$ . Als Standarddruck wird 1 bar ( $\approx 1 \text{ atm}$ ) bezeichnet. Es gilt nahezu genau  $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg}$  (Millimeter Quecksilbersäule).

<sup>73</sup> Die Komplexität der Luft und der in ihr ablaufenden Prozesse erlaubt uns nur eine bisher sehr grobe quantitative Beschreibung. Es macht daher keinen Sinn, einzelne Prozesse mit entsprechend hohem Aufwand um Größenordnungen genauer zu beschreiben als den am ungenauesten beschreibbaren Teilprozess.

<sup>74</sup> Für atmosphärische Anwendungen sind die folgenden Werte in anderen Einheiten nützlicher:  $R = 8,20573 \text{ l atm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $R = 1,98722 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

<sup>75</sup> Manchmal auch als *Boyle-Mariottesches Gesetz* bezeichnet. Robert Boyle (1627–1691), Chemiker in Oxford und London.

Die Zustandsgleichung gilt auch für Gasgemische (beispielsweise die Luft). Das *Daltonsche Gesetz*<sup>76</sup> beschreibt, dass der Druck einer Mischung idealer Gase gleich der Summe der Drücke der Einzelkomponenten ist, der sich ergibt, wenn diese das Volumen der Mischung jeweils alleine ausfüllen:  $p = \sum p_i$ . Daraus ergibt sich zwanglos  $V = \sum V_i$  und  $n = \sum n_i$  für ein ideales Gasgemisch. Die Stoffmenge  $n$  kann auch als Verhältnis Masse/Molmasse ( $m/M$ ) ausgedrückt werden, woraus man nach Umformen aus Gl. (2.99) eine Beziehung für die Dichte ( $\rho = m/V$ ) des Gases erhält ( $M$  Molmasse):

$$\rho_i = \frac{pM_i}{RT}. \quad (2.100)$$

Der Stoffmengenanteil (Molenbruch)  $n_i/n$  ( $= V_i/V = p_i/p$ ) wurde im Kap. 1.1.1 bereits als Mischungsverhältnis  $x_i$  eingeführt. Eine mittlere molare Masse  $\bar{M}$  des Gasgemisches (hier: Luft) ergibt sich aus den molgewichteten Anteilen der Molmassen aller Gaskomponenten:

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i, \quad (2.101)$$

wobei  $x_i$  auch als Molenbruch bezeichnet wird. Diese Beziehungen gelten sinngemäß auch für die *relative Molekülmasse*  $M_r$ . Die relative Molekülmasse ist dabei die Summe der relativen Atommassen aller Atome eines Moleküls. Die relative Molekülmasse ist zahlenmäßig der molaren Masse gleich. Das Adjektiv *relativ* bezieht sich dabei – entsprechend der Definition – auf den Massenvergleich zum reinen  $^{12}\text{C}$ -Nuklid, d.h. ein Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das so viele Atome enthält, wie Atome in 0,012 kg des reinen  $^{12}\text{C}$ -Nuklids enthalten sind. Die Zahl der Atome in 0,012 kg des Nuklids  $^{12}\text{C}$  heißt *Avogadro-Konstante*. Sie wurde zu

$$N_a = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

bestimmt.

Aus Gl. (2.100) geht hervor, dass bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die molaren Massen verschiedener Gase ihren Dichten direkt proportional sind. Die Dichten verschiedener Gase findet man in Tabellenwerken (zumeist auf  $T_n = 0^\circ \text{C}$  (273,15 K) oder  $25^\circ \text{C}$  (298,15 K) und Normaldruck  $p_n = 1 \text{ bar}$  bezogen). So kann man die Dichte eines Gases bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur berechnen:

$$\rho_{T,p} = \rho_n \frac{p}{p_n} \frac{T_n}{T}. \quad (2.102)$$

Es ist zweckmäßig, eine *relative Dichte* einzuführen, d.h. die Dichte eines Gases auf die Dichte eines als Standard gewählten Gases zu beziehen (da das Verhältnis der Dichten weder vom Druck noch der Temperatur abhängt). Als Bezugsgas bieten sich Sauerstoff und trockene Luft an, die folgende Dichten (unter Standardbedingungen, d.h. 1 bar und 273,15 K) haben:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{O}_2} &= 0,001429 \text{ g cm}^{-3} \\ \rho_{\text{Luft}} &= 0,0012928 \text{ g cm}^{-3}. \end{aligned}$$

<sup>76</sup> John Dalton (1766–1844), engl. Naturforscher und Lehrer.

Die relative Dichte  $d$  ist auch gleich dem Verhältnis der betreffenden molaren Massen:

$$d = \frac{\rho}{\rho_s} = \frac{M}{M_s}, \quad (2.103)$$

der Index  $s$  bezeichnet das Bezugsgas. Für Luft ergibt sich eine mittlere relative Molekülmasse nach  $M_{r, \text{Luft}} = M_{r, \text{O}_2} \cdot \rho_{\text{Luft}} / \rho_{\text{O}_2} = 28,949$ .

## 2.4.2 Zustandsänderungen und erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die *Thermodynamik*<sup>77</sup> beschäftigt sich mit Energieänderungen im Verlaufe von Prozessen. Wir betrachten die Luft als ein (ideales) Gemisch, in dem Prozesse in Form von Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen ablaufen. Dabei treten Veränderungen der Wärme und Energie auf, die in Form von geleisteter Arbeit gemessen werden können. Die Gesamtenergie des Systems nennt man *innere Energie*  $U$ . Man bezeichnet diese Größe (und weitere noch folgende) als *Zustandsfunktion*, da ihr Wert nur vom Zustand des Systems abhängt. Die Änderung der inneren Energie  $\Delta U = U_2 - U_1$  als Folge einer Zustandsänderung bedeutet nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie, dass entweder Energie aus der Umgebung aufgenommen ( $\Delta U > 0$ ) oder an seine Umgebung abgegeben ( $\Delta U < 0$ ) wird. Erstere Zustandsänderung nennt man auch *endotherm* (z.B. das Verdampfen von Wasser) und den zweiten Prozess *exotherm* (z.B. eine Verbrennungsreaktion). Da die Wärme unter den Energiearten eine gewisse Sonderstellung einnimmt, ist es üblich bei der Energie, die ein System mit der Umgebung<sup>78</sup> austauscht, die Wärmeenergie  $Q$  von den übrigen Energiearten  $A$  (die unter dem Namen *Arbeit*<sup>79</sup> zusammengefasst werden) zu unterscheiden:

$$\Delta U = A + Q. \quad (2.104)$$

<sup>77</sup> In Analogie zur (Hydro-)Dynamik fragt sie nach den Ursachen der Änderungen, beschreibt aber nicht den Ablauf, sondern nur den Anfangs- und Endzustand.

<sup>78</sup> In der Atmosphäre kann ein Luftpaket (ein definiertes Luftvolumen beispielsweise im Sinne einer im Modell am kleinsten aufgelösten Box) das betrachtete System sein, dass in Wechselwirkung mit den *umgebenden* Luftpaketen steht. Für einen Wassertropfen (Hydrometeor) ist die Umgebung die ihn umgebende Gasphase.

<sup>79</sup> Arbeit, Energie und Wärme sind streng definierte Begriffe der Physik – sie dürfen nicht mit den im Alltag verwendeten Termini verwechselt werden. Physiker definieren den Ausdruck *Energie* als die Menge von Arbeit, die ein physikalisches System verrichten kann. Wenn man an einem Körper *Arbeit* verrichtet, vergrößert man seinen Energiegehalt. Energie ist also "gespeicherte Arbeit". Arbeit ist eine *Prozessgröße*, wohingegen Energie eine *Zustandsgröße* ist. Um Arbeit zu verrichten, braucht man eine *Kraft* (zur Erinnerung: Energie = Arbeit = Kraft·Weg). Man unterscheidet zwischen mechanischer und elektrischer Arbeit. Mechanische Arbeit wird wiederum in Beschleunigungsarbeit, Verschiebungsarbeit (dazu zählen die Hubarbeit, Volumenarbeit, Oberflächenarbeit und elastische Arbeit) und Reibungsarbeit untergliedert. Man unterscheidet auch verschiedene Energieformen: kinetische (oder Bewegungs-)Energie (ist gespeicherte Beschleunigungsarbeit) und potenzielle (oder Lage-)Energie (ist gespeicherte Verschiebungsarbeit). Zur potenziellen Energie (im Sinne einer Positionsenergie) zählen auch elektrische Energie (Bewegung eines elektrisch geladenen Teilchens; Analogie zur Hubarbeit), magnetische Energie und die Gravitationsenergie; die potenzielle Energie kann man als die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten, bezeichnen. Die Energieform, die durch Reibungsarbeit entsteht, ist die ungeordnete mikroskopische Bewegungsenergie, die wir *Wärme* nennen. Sie kann, im Gegensatz zu den rein *mechanischen* Energieformen, nicht frei und vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden. Die makroskopisch übertragene Wärme  $\Delta Q$  ist, wie die Arbeit, eine Prozessgröße. Wenn Reibungsarbeit auftritt (Wärme), ist die an einem System tatsächlich zu leistende Arbeit höher bzw. die gewinnbare (Nutz-)Arbeit niedriger als die reversible Arbeit. Erwärmung bedeutet, dass Arbeit dissipiert.

Die Strahlungsenergie ist die durch elektromagnetische Wellen übertragene Energie, also eine Kombination von elektrischer und magnetischer Energie. Alle Energieformen treten in der Atmosphäre auf und werden ineinander umgewandelt. Eingangsenergie in das System Erde-Atmosphäre ist die (solare) Strahlungsenergie und Ausgangsgröße die zu größeren Wellenlängen hin verschobene (Wärme-)Abstrahlung.

In der atmosphärischen Gasphase wird die Arbeit primär<sup>80</sup> als *Volumenarbeit* verrichtet (in der kondensierten Phase treten auch Oberflächenarbeit, Längenausdehnung und elektrische Arbeit auf). Erfolgt eine Volumenänderung bei konstantem Druck (*isobare* Zustandsänderung), gilt<sup>81</sup>

$$-A = p\Delta V. \quad (2.105)$$

Wenn außer Volumenarbeit keine weitere Arbeit geleistet wird, kann die differenzielle Änderung der inneren Energie, durch

$$dU = dQ - p\Delta V \quad (2.106)$$

beschrieben werden. Die innere Energie eines idealen Gases ist nur von seiner Temperatur abhängig (*Gay-Lussacsches Gesetz*)<sup>82</sup>. Wenn ein Gas bei einer *isothermen* Expansion eine positive Arbeit leistet, indem es einen Außendruck überwindet, so muss es aus seiner Umgebung eine äquivalente Wärmemenge aufnehmen, damit seine Temperatur konstant bleibt ( $-A = Q > 0$ ). Wird der Wärmeaustausch des Gases mit seiner Umgebung verhindert ( $Q = 0$ ), so bezeichnet man diese Zustandsänderung als *adiabatisch*. Dabei kühlt sich das Gas ab und seine innere Energie sinkt um den Wert, welcher der von ihm geleisteten Arbeit entspricht ( $-A = -\Delta U$ ).

Ein Luftpaket ändert bei jeder Verschiebung seiner Ausgangshöhe somit auch seinen Druck und sein Volumen. Beim Aufstieg nimmt das Volumen zu (Expansion), der Druck fällt. Das Umgekehrte ist beim Absteigen (Kompression) der Fall. Solange mit der Umgebungsluft keine Wärme ausgetauscht wird, bleibt die innere Energie des Luftpaketes konstant; die Höhenänderung erfolgt *adiabatisch*. *Adiabatische* Änderungen einer Luftmasse sind daher eine wichtige Bedingung zur Kondensation von Wasserdampf an Kondensationskernen.

Beim *adiabatischen* Aufstieg eines Luftpaketes kühlt sich die Luft um  $0,98^\circ$  pro 100 m ab. Dies ist der *trockenadiabatische* Temperaturgradient. Er gilt, solange das Luftpaket nicht mit Wasserdampf gesättigt ist und keine Kondensation stattfindet. Sobald die Luft aber mit Wasserdampf gesättigt ist, kondensiert ein Teil des Wassers. Dabei wird Wärme frei, welche die Luft erwärmt. In diesem Fall gilt der *feuchtadiabatische* Temperaturgradient. Dieser liegt zwischen  $0,4^\circ/100\text{m}$  (bei hohen Temperaturen) und  $1^\circ/100\text{m}$  (bei tiefen Temperaturen).

Bei einer *adiabatischen* Änderung bleibt die *potenzielle Temperatur* entsprechend ihrer Definition (vgl. Kap. 2.1.2.2) konstant, d.h. dass beispielsweise ein Luftpaket von  $10^\circ\text{C}$  in 1000 m Höhe etwa den gleichen Wärmehalt hat wie ein am Boden befindliches Luftpaket von  $20^\circ\text{C}$ . Der Temperaturgradient bestimmt auch die *Schichtung* der Atmosphäre. Sie wird als *stabil* bezeichnet, wenn die Lufttemperatur weniger mit der Höhe abnimmt als bei einer *adiabatischen* Schichtung. Die aufsteigende Luft wird schnell kälter als die Umgebung und sinkt daher wieder, so dass nur kleine vertikale Verschiebungen vorkommen. Umgekehrt, wenn die Lufttemperatur wesentlich stärker abnimmt als der *adiabatische* Temperaturgradient, d.h. die aufsteigende Luft ist wärmer als die Umgebung, entsteht ein weiterer Aufstiegsimpuls und die Schichtung wird als *labil* bezeichnet.

Die Wärmemenge, die zugeführt werden muss, um ein Mol eines Gases bei konstantem Volumen zu erwärmen, wird als *molare Wärmekapazität* bezeichnet:  $Q = C_V\Delta T$ . Da jedoch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität berücksichtigt werden muss, gilt als exakte

<sup>80</sup> Diese wandelt sich dann in Beschleunigungs- und Reibungsarbeit um („Strömung“, s. Kap. 2.3.2).

<sup>81</sup> Wir schreiben hier und im Folgenden alle Zustandsgleichungen in molaren Größen auf. Es ist möglich die Zustandfunktionen nicht als molare Größen (dann in kleinen Buchstabensymbolen u, a, q, h, f und g) auszudrücken.

<sup>82</sup> Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) frz. Chemiker und Physiker, Professor an der Sorbonne in Paris, Arbeit zusammen mit Thenard und Berthollet

Definition:

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.107)$$

Zusammenfassend kann als *Erster Hauptsatz der Thermodynamik* formuliert werden, dass die innere Energie eines abgeschlossenen Systems konstant bleibt. Für Berechnungen, die Vorgänge bei konstantem Druck betreffen, führt man anstelle der inneren Energie  $U$  eine andere Größe  $H$  ein, die als *Enthalpie* bezeichnet wird:

$$H = U + pV = U + nRT \quad (2.108)$$

bzw. in differentieller Form

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (2.109)$$

Bei isobaren Vorgängen ( $dp = 0$ ) kann die Gleichung integriert werden und in der Form

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q. \quad (2.110)$$

geschrieben werden. Für die Wärmekapazität bei konstantem Druck ergibt sich

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.111)$$

Aus den Gln. (2.107) und (2.111) folgt eine Beziehung zwischen Enthalpieänderung und (infinitesimaler) Temperaturdifferenz bei konstantem Druck

$$dH = C_p dT \quad \text{bzw.} \quad \Delta H = C_p \Delta T \quad (2.112)$$

wenn die Wärmekapazität über einen bestimmten Temperaturbereich konstant ist.

### 2.4.3 Thermochemie

Die Thermochemie befasst sich mit den die chemischen Reaktionen begleitenden Wärmeeffekten. Eine chemische Reaktion, die gewöhnlich in der Form



geschrieben wird, wobei  $X_i$  die Ausgangsstoffe oder Reaktanten (Edukte) mit  $i = 1 \dots m$  und die Produkte mit  $i = m+1 \dots n$  sowie  $\nu_i$  die stöchiometrischen Koeffizienten darstellen, kann in allgemeiner Form in der Thermodynamik auch als

$$0 = \sum_i \nu_i X_i \quad (2.114)$$

geschrieben werden. Die Änderung der inneren Energie bei der ablaufenden Reaktion ist dann

$$\Delta U = \sum_i \nu_i U_i. \quad (2.115)$$

Häufiger laufen Reaktionen bei konstantem Druck ab und wir können die Energieänderung als Enthalpie ( $Q_p = \Delta H$ ) auffassen. Nach dem *Hesschen Satz*<sup>83</sup> (auch als zweites thermodynamisches Gesetz bezeichnet), ist die Reaktionswärme einer gegebenen Reaktion gleich der Summe der Reaktionswärmen der nacheinander durchgeführten Teilreaktionen, die von denselben Ausgangsstoffen zu denselben Endstoffen führen. Auf diese Weise kann man Reaktionswärmen berechnen, die einer direkten Messung nicht zugänglich sind. Es ist sinnvoll, um derartige Berechnungen durchzuführen, die *Standardenthalpie*  $H^\ominus$  einzuführen, die sich auf den bereits definierten Standardzustand (1 bar und 298,15 K) bezieht. Für die Reaktionsenthalpie der Gl. (2.113) ergibt sich damit

$$\Delta H^\ominus = \nu_{m+1} H_{X_{m+1}}^\ominus + \nu_{m+2} H_{X_{m+2}}^\ominus - \nu_1 H_{X_1}^\ominus - \nu_2 H_{X_2}^\ominus = \sum_i \nu_i H_i^\ominus. \quad (2.116)$$

$H_i^\ominus$  stellt dabei die Standardbildungsenthalpie der jeweiligen Verbindung dar, die tabelliert ist. Ähnlich kann man für jede für die Atmosphäre denkbare Zustandsänderung verfahren, beispielsweise Verdampfen, Kondensieren, Schmelzen, Kristallisieren, Sublimieren, Lösen, Ionisieren, Dissoziieren und Neutralisieren. Aus Gl. (2.112) folgt für die Abhängigkeit der Enthalpie eines Stoffes von der Temperatur (wenn kein Phasenübergang stattfindet)

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.117)$$

Da diese Gleichung auf jeden an der Reaktion beteiligten Stoff anwendbar ist, kann für die Änderung der Standardreaktionsenthalpie geschrieben werden:

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p dT. \quad (2.118)$$

wobei  $\Delta_R C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$ . Gl. (2.118) wird als *Kirchhoffsches Gesetz*<sup>84</sup> bezeichnet. Mit guter

Näherung kann man annehmen, dass  $\Delta_R C_p$  in „vernünftig“ kleinen Temperaturbereichen nicht von der Temperatur abhängt, was für die Atmosphäre zutrifft.

#### 2.4.4 Entropie und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass man die Größen  $\Delta U$  und  $\Delta H$  als Wärmeenergie ausdrücken kann, denn alle Energiearten, die ein System mit seiner Umgebung austauschen kann, lassen sich restlos in Wärme überführen. Das steht im Einklang mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie. In diesem Kapitel sollen die Triebkräfte für physikalische Änderungen und chemische Umwandlungen näher betrachtet werden. Es wird gezeigt, dass man diese Triebkraft als eine quantitative Größe – als die *Entropie* – formulieren kann. Mit ihrer Hilfe lässt sich untersuchen, ob eine Reaktion *freiwillig* abläuft. Da wir die Atmosphäre nicht im Sinne einer *gewollten* Änderung von Druck und/oder Temperatur beeinflussen<sup>85</sup>, ist es für luftchemische Reaktionen von fundamentaler Bedeutung, dass sie freiwillig

<sup>83</sup> Germain Henri Heß (Schreibweise auch: German Ivanovich Gess) (1802–1850), Prof. für Chemie an der Universität Petersburg

<sup>84</sup> Nicht mit dem gleichnamigen Strahlungsgesetz von *Kirchhoff* zu verwechseln.

<sup>85</sup> Einzige Ausnahme ist die gezielte Wetterbeeinflussung (*weather modification*) zur Erzeugung von Regen, Vermeidung von Hagel und Beseitigung von Nebel, s.a. Kap. 2.4.6.3.

ablaufen können – anderenfalls könnten wir keine chemischen Umwandlungen in der Luft erwarten.

Die Erkenntnis, dass man alle Prozesse in freiwillig und nicht freiwillig verlaufende unterteilen kann, führt zur verbalen Definition des *Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*: Ein Prozess, bei dem lediglich Wärme aus einem Reservoir entnommen wird und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist unmöglich<sup>86</sup>. In etwas anderer Formulierung kann man die Wärme als „minderwertige“ Energie bezeichnen, d.h. bei ihrer Degradation wird stets Wärme noch geringeren „Wertes“ übrigbleiben (beispielsweise als Infrarot-Strahlung), die man als *disszipierte* Arbeit auffassen kann. Der „Wert“ der Wärme wird durch die Temperatur des Systems bestimmt, d.h. je höher die Temperatur, desto größer ist der Anteil der Wärme, der in nützliche Energie (Arbeit) umgewandelt werden kann. Als thermodynamische Größe, die diese Eigenart kennzeichnet, wurde die *Entropie*  $S$  eingeführt:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (2.119a)$$

Bei einem isothermen Prozess kann der Ansatz

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}. \quad (2.119b)$$

formuliert werden, wobei  $Q_{rev}$  die Wärme ist, die das System bei der Temperatur  $T$  aufnimmt. Da in einem abgeschlossenen System<sup>87</sup> die Gesamtenergie konstant bleibt, kann die Richtung eines Prozesses offenbar nur mit der Art der Umverteilung der Energie zu tun haben. Die Erfahrung hat gezeigt, dass freiwillig ablaufende Prozesse immer zu einer größeren „Unordnung“ im System führen. So ist ein reversibler Vorgang in einem adiabatisch isolierten System durch

$$\Delta S = 0$$

charakterisiert. Das ist jedoch eine ideale Abstraktion, denn in der Natur sind alle ablaufenden Prozesse (wobei kleine Zwischenschritte durchaus *reversibel* sein können) gerichtet, d.h. streben eindeutig einen bestimmten Zustand an. Dabei ist es nicht möglich, sie mit Hilfe der bei ihrem spontanen Ablauf gewonnenen Energie in der umgekehrten Richtung wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückzuführen. Beispiele für spontan verlaufende Prozesse sind der Wärmeübergang von einem wärmeren auf einen kälteren Körper, die Diffusion eines Stoffes aus einem Bereich höherer Konzentration in einen geringerer Konzentration, die zur Erdoberfläche gerichtete Bewegung eines Stoffes im Gravitationsfeld, die Expansion von Gasen sowie alle spontan verlaufenden chemischen Reaktionen. Diese Vorgänge laufen niemals in umgekehrter Richtung ab. Bei allen diesen Vorgängen gilt

$$\Delta S > 0;$$

sie werden *irreversibel* genannt. Wenn man die spontan ablaufenden Prozesse vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeit  $f$  (mit dem Wertebereich 0...1) betrachtet, so erweisen sich irreversible Vorgänge als Übergänge von einem weniger wahrscheinlichen in einem wahr-

<sup>86</sup> Ein *perpetuum mobile* gibt es nicht.

<sup>87</sup> Ein abgeschlossenes System ist eine Fiktion bzw. eine Modellannahme. Die Atmosphäre ist *offen*, da sie mit den sie umgebenden Sphären im Stoff- und Energieaustausch steht. Auch die Erde ist ein offenes System, wenn hinreichend lange Zeiträume und der Austausch mit dem Weltall in Betracht gezogen werden.

scheinlicheren Zustand. *Boltzmann* hat die Gleichung

$$S = k \ln f + \text{Konstante} \quad (2.120)$$

abgeleitet; Unter Berücksichtigung der Annahme von *Planck*, dass die Konstante gleich Null sein müsse, kann Gl. (2.120) auch in der Form

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2.121)$$

geschrieben werden, wobei  $f_1$  und  $f_2$  die Wahrscheinlichkeiten des Anfangs- und Endzustandes sind.

Um einen Prozess als „freiwillig“ zu bezeichnen, wurden zwei weitere thermodynamische Funktionen eingeführt, die *freie Energie (Helmholtz-Energie) F* und *freie Enthalpie (Gibbsche<sup>88</sup> Energie) G*:

$$F = U - TS \quad (2.122)$$

$$G = H - TS = F + pV \quad (2.123)$$

Zustandsänderungen bei konstanter Temperatur können demnach in der Form

$$dF = dU - TdS \quad \text{und} \quad dG = dH - TdS$$

geschrieben werden. Mit der Bedingung der „Freiwilligkeit“ eines Prozesses,  $dS \geq 0$ , folgen die wichtigen thermodynamischen Bedingungen für spontan verlaufende Prozesse:

$$dF_{T, V} \leq 0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta G_{T, p} \leq 0.$$

Bei einem spontan ablaufenden Prozess ist die Änderung der freien Energie negativ; im Gleichgewicht gilt  $dA_{T, V} = 0$ . Die Änderung der freien Energie entspricht der maximal möglichen Arbeit, die geleistet werden kann ( $dA = -p\Delta V$ ). Ein allgemeineres Kriterium für die „Freiwilligkeit“ des Prozesses ist jedoch das Bestreben, ein Maximum aus der Summe der Entropieänderungen des Systems ( $dS$ ) und der Umgebung ( $-dU/T$ ) zu erreichen, d.h. eine niedrigere Gesamtentropie anzustreben.

Das Kriterium  $\Delta G_{T, p} \leq 0$  wird in der Chemie so interpretiert, dass chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck genau dann freiwillig ablaufen, wenn sie mit einer Abnahme der freien Enthalpie verbunden sind. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, auch *freie Standardenthalpien*  $\Delta_R G^\ominus$  einzuführen, um Reaktionen berechnen zu können. Es gilt

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus. \quad (2.124)$$

Es liegt nahe, die Änderung der freien Enthalpie als Funktion von  $p$  und  $T$  zu behandeln. Es gilt zunächst

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (2.125)$$

Wegen  $H = U + pV$  ist  $dH = dU + pdV + Vdp$  und unter Anwendung der Fundamentalglei-

<sup>88</sup> Josiah Willard Gibbs (1839–1903), Prof. für Theoretische Physik, Yale Universität in New Haven (USA)

chung  $dU = TdS - pdV$  folgt schließlich

$$dG = Vdp - SdT, \quad (2.126)$$

woraus sich dann

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.127)$$

ergeben. Da  $S$  ein positiver Wert ist, muss  $G$  abnehmen, wenn die Temperatur des Systems mit konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung ansteigt. Da Gase ein großes molares Volumen haben, reagiert  $G$  in der Gasphase empfindlicher auf Druckschwankungen als in der kondensierten Phase.

Aus Gl. (2.127) kann die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie abgeleitet werden. Wegen  $S = (H - G)/T$  lässt sich nach einigen Schritten

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (2.128)$$

ableiten. Diese Gleichung wird auch *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* genannt. Wenn die Gleichung auf die Differenz des Anfangs- und Endzustands einer chemischen Reaktion oder einer physikalischen Zustandsänderung bezogen wird, ergibt sich wegen  $\Delta G = G_2 - G_1$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (2.129)$$

## 2.4.5 Das chemische Potenzial

Nach *Gibbs* wird die partielle molare freie Enthalpie ( $\partial G/\partial n$ ) eines Stoffes als sein *chemisches Potenzial*  $\mu$  bezeichnet. Das chemische Potenzial gibt also an, wie sich die freie Enthalpie eines Systems bei Änderung seiner Zusammensetzung ändert. Damit können – wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird – Gleichgewichte aller Art, insbesondere in Mischphasen sehr übersichtlich beschrieben werden.

Für reine Stoffe gilt (wegen  $dn_i = 0$ )  $\mu = G$ . Die molare freie Enthalpie ist für feste Stoffe und Flüssigkeiten wenig, für Gase hingegen stark vom Druck abhängig. Für ideale Gase folgt entsprechend der Definitionsgleichung  $G = H - TS$  bei konstanter Temperatur für das totale Differenzial  $dG$  aus Gl. (116) unter Berücksichtigung der Gasgleichung für molare Größen ( $V = RT/p$ ; wir verzichten hierbei auf die exaktere Kennzeichnung als Molvolumen  $V_m$ )

$$dG = Vdp = RT \ln p, \quad (130)$$

wobei  $dp/p = d \ln p$  ( $= d \ln(p/p_0)$  exakterweise, wobei  $p_0$  gleich 1 bar gesetzt wird, aber jeden beliebigen Referenzwert einnehmen könnte<sup>89</sup>). Nach Integration und  $\mu = G$  kann schließlich

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p \quad (131)$$

<sup>89</sup> Zur mathematischen Interpretation von Logarithmen eines physikalischen Wertes (z.B. Druck  $p$  und Konzentration  $c$ ) s. a. Fußnote 129 im Kap. 2.6.

geschrieben werden, wobei  $\mu^\ominus$  als *chemisches Standardpotenzial* bezeichnet wird. Die Differenz  $\mu - \mu^0$  ist gleich der molaren Arbeit bei der reversiblen isothermen Überführung eines idealen Gases vom Standarddruck auf den Druck  $p$ <sup>90</sup>.

In einem offenen System (dessen Zusammensetzung nicht konstant zu sein braucht) muss die Änderung von  $G$  bei der Variation von  $p$  und  $T$  sowie der Zusammensetzung beschrieben werden. Neben den bereits abgeleiteten Ausdrücken  $(\partial G/\partial p)_{T, n} = V$  und  $(\partial G/\partial T)_{p, n} = -S$  (vgl. Gl. 2.127), folgt nun auch

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \mu_i \quad (2.132a)$$

als allgemeine Definition des chemischen Potenzials. Dabei wird hier mit  $n_j$  die Konstanz der chemischen Zusammensetzung explizit ausgedrückt wird. Aus den thermodynamischen Grundgleichungen für  $H$  und  $U$  ergeben sich auch folgende Ausdrücke:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad \text{und} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} \quad \text{sowie} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j}. \quad (2.132b)$$

In einer idealen Mischung, d.h. die Komponenten beeinflussen sich gegenseitig nicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen, ist das chemische Potenzial jeder Komponente gleich dem der reinen Komponente, sofern deren Druck gleich dem Partialdruck in der Mischung ist:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i. \quad (2.133a)$$

Wegen  $p_i = p \cdot x_i$  ergibt sich

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p + RT \ln x_i = [\mu_i^\ominus] + RT \ln x_i. \quad (2.133b)$$

In Analogie zu Gasgemischen kann für verdünnte Lösungen (bei nichtverdünnten Lösungen muss die Aktivität  $a_i$  verwendet werden, vgl. Kap. 2.4.6.3) auch

$$\mu_i = (\mu_i^\ominus) + RT \ln c_i \quad (2.133c)$$

geschrieben werden;  $(\mu_i^\ominus)$  stellt ein neues Standardpotenzial des gelösten Stoffes  $i$  bei der Konzentration  $1 \text{ mol l}^{-1}$  dar.

## 2.4.6 Eigenschaften von Flüssigkeiten (Tropfen)

In der Luft tritt die flüssige Phase immer in Tropfenform auf. Die Oberfläche der Tropfen stellt die Phasengrenze gas-flüssig dar. Das Verhältnis Oberfläche/Volumen eines Tropfens ist eine wichtige Größe (neben stoffspezifischen Eigenschaften) für den Austausch von gasförmigen Spurenstoffen. Das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasvolumen in der Wolke (auch als *Flüssigwassergehalt* bezeichnet) bestimmt die Reservoirverteilung löslicher Komponenten (neben Druck, Temperatur und stoffspezifischen Eigenschaften).

<sup>90</sup> Für reale Gase (s. Analogie zur Aktivität in der Flüssigphase) wurde die *Fugazität* eingeführt (s.a. Kap. 2.4.6.3 – Aktivitäten). Für atmosphärische Anwendungen kann sie außer Acht gelassen werden.

Des Weiteren stellt die Oberfläche ein wichtiges Medium für chemische, insbesondere katalytische Reaktionen dar. Schließlich bildet der Tropfen ein Medium für chemische Reaktionen in seinem Inneren (*homogene* Flüssigphasenchemie). Die große Bedeutung von Tropfen für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre (s. Kap. 2.2) sei hier nochmals erwähnt.

Die Bildung von Tropfen erfolgt in der Atmosphäre grundsätzlich an vorhandenen aktivierten Partikeln (Wolkenkondensationskerne, CCN); diese Prozesse werden im Kap. 2.6.1.4 beschrieben. Hier sollen die für luftchemische Reaktionen wesentlichen Eigenschaften der Flüssigphase dargestellt werden. Eine Besonderheit besteht darin, dass wir es auch immer mit Lösungen zu tun haben. Niemals existiert *reines* Wasser<sup>91</sup> in der Atmosphäre. Zumeist handelt es sich um verdünnte Lösungen. Nur im Prozess von Zustandsänderungen (Kondensation und Verdampfen) treten hochkonzentrierte Übergänge auf. Ein Kollektiv von Tropfen nennt man Wolke oder Nebel – allerdings handelt es sich dabei bereits um ein dynamisches Zweiphasensystem (gas-flüssig-Dispersion), s. Kap. 2.1.3. Fallende Tropfen (hier soll nicht die in Wolken übliche Vertikalbewegung verstanden werden) werden als Niederschlag bezeichnet (ausregnende Wolke und nässender Nebel; s. Kap. 2.1.3.3). Werden Tropfen<sup>92</sup> gesammelt, so entsteht eine *bulk*-Lösung im Sinne einer kompakten Flüssigkeit, die völlig andere physikalisch-chemische Eigenschaften hat. So wie man in der Gasphase zur Vereinfachung von Berechnungen die Abstraktion eines idealen Gase anwendet (die innere Energie hängt weder vom Druck noch Volumen ab), so führte man auch den Begriff *ideale Lösung* ein. Wie erwähnt, haben wir es in der Luft überwiegend mit verdünnten wässrigen Lösungen zu tun.

Mit der Behandlung von atmosphärischem Flüssigwasser erweitern wir erstmals das betrachtete System um eine weitere Phase. Die Änderung der inneren Energie des Multiphasensystems kann nun erweitert werden um alle möglichen weiteren Energie- bzw. Arbeitsformen

$$du = Tds - pdV + \mu dn + \gamma ds + \vec{v}d(m\vec{v}) + \varphi dQ + \dots, \quad (2.134)$$

wobei neben der Wärme ( $Tds$ ) und Volumenarbeit ( $-pdV$ ) die Mischungsarbeit  $\mu dn$ , Oberflächenarbeit  $\gamma ds$ , mechanische Arbeit (Impulsübertragung)  $\vec{v}d(m\vec{v})$  und elektrische Arbeit  $\varphi dQ$  ( $\varphi$  elektrisches Potenzial,  $Q$  Ladung) bedeuten. Betrachten wir nur den Stoffübergang im Multiphasensystem und die Änderung von Temperatur, Druck und Menge, so gilt (vgl. Gl. 2.123)

$$G = G(T, p, n_i) = H(T, p, n_i) - TS = U + pV - TS \quad (2.135)$$

und

$$dG(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial T} dT + \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial p} dp + \sum_i \frac{\partial G(T, p, n_i)}{\partial n} dn_i \quad (2.136)$$

sowie wegen (vgl. Gl. 2.126)

$$dG = -Sdt + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (2.137)$$

muss im Vergleich mit Gl. (2.135) gelten:

<sup>91</sup> Der Begriff Wasser wird hier stets im Sinne der flüssigen und festen Phase (*Hydrometeor* – s.n. Fußnote) verwendet. In der Gasphase existiert die chemische Verbindung Wasser molekular und wir werden sie als Wasserdampf bezeichnen.

<sup>92</sup> Atmosphärische Tropfen werden zur Unterscheidung von festen Partikeln (Aerosol) *Hydrometeore* (Wasserteilchen) genannt, wobei dazu allerdings auch gefrorene Tropfen (z.B. Hagelkörner) sowie Eis- und Schneekristalle gerechnet werden.

$$-S(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial T},$$

$$V(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial p} \text{ und}$$

$$\sum \mu(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n}.$$

Aus Gl. (2.136) folgt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$dG_{p, T} = \sum \mu_i dn_i. \quad (2.138)$$

An dieser Stelle wollen wir die Unterscheidung zwischen *extensiven* Größen (auch mengenmäßige Größen genannt) und *intensiven* Größen machen. Extensive Größen (Stoffmenge, Volumen, usw.) beziehen sich auf eine Menge im Raum. Bei physikalisch gleichen Systemen, die zusammengesetzt oder geteilt werden, erhöhen oder verringern sich die Werte der extensiven Größen dementsprechend. Teilen wir einen Kubikmeter Luft in zwei gleiche Teile, so halbieren sich die Molmenge, das Volumen (und alle anderen extensiven Größen), wohingegen sich die intensiven Größen (wie chemisches Potenzial, Druck und Temperatur) nicht ändern. Intensive Größen beschreiben die Form des physikalischen Systems und sind unabhängig von der Menge.

<i>extensive Größe</i>	<i>intensive Größe</i>
Stoffmenge	chemisches Potenzial
Volumen	Druck
Ladung	elektrisches Potenzial
Impuls	Geschwindigkeit
Entropie	Temperatur

Jede extensive ist mit einer intensiven Größe verbunden, wobei gilt, dass die Änderung der Energieform das Produkt aus einer intensiven Größe und der Ableitung einer extensiven Größe ist (vgl. Gl. 2.136).

#### 2.4.6.1 Dampfdruck (*Kelvin-Gleichung*)

Jede Flüssigkeit kann als kondensiertes Gas betrachtet werden. Bei jeder Temperatur geht ein Teil der Moleküle wieder in die Gasphase über. Diese Umwandlung (Verdampfen) ist mit dem Verbrauch an Energie verbunden (*Verdampfungsenthalpie*). Der Tropfen steht im Gleichgewicht mit dem Wasserdampf seiner Umgebung<sup>93</sup>. Dabei stellt sich ein bestimmter *Dampfdruck*  $p$  ein, der in einem abgeschlossenen Raum oder nahe der Tropfenoberfläche als *Gleichgewichtsdampfdruck* bezeichnet wird (im abgeschlossenen Raum stellt er zugleich den Sättigungszustand dar). Der Gleichgewichtsdampfdruck ist weder von der Menge an Flüssigkeit noch von der Dampfmenge, sondern nur von der Temperatur und der Tropfengröße (s. weiter unten als *Kelvin-Effekt*) abhängig. Die bei einer gegebenen Temperatur maximal mög-

<sup>93</sup> Diese Gleichgewichtsbeziehung gilt für jeden einzelnen Tropfen (der auch eine individuelle chemische Zusammensetzung hat) und seine Umgebung, d.h. die Tropfen konkurrieren miteinander um die *interstitielle* Gasphase. Der Abstand zwischen (Wolken-)Tropfen kann als „unendlich“ groß im Sinne der gaskinetischen Theorie aufgefasst werden. Experimentell (wenn überhaupt) kann man die Beziehung zwischen Flüssig- und Gasphase in der Luft nur makroskopisch erfassen.

liche Menge an Dampf in der Gasphase bildet den *Sättigungsdampfdruck*  $p^\infty$  (Tab. 2.15). Der aktuelle Dampfdruck  $p$  in der Gasphase der Luft (zumeist dann als Partialdruck bei Spurengasen oder als Feuchtigkeit bei Wasser bezeichnet) kann jedoch verschieden vom Gleichgewichtsdampfdruck sein, da das betrachtete Luftvolumen als offenes System anzusehen ist. Die Feuchtigkeit kann den Sättigungsdampfdruck auch übersteigen ( $p > p^\infty$ ), man spricht dann von Übersättigung – eine grundlegende Voraussetzung zur Tropfenbildung. Man hat den Begriff *relative Feuchtigkeit* ( $RH$ ) eingeführt als Verhältnis zwischen dem aktuellen Dampfdruck und dem Sättigungsdampfdruck (vgl. Gl. 2.144), d.h.  $RH = 1$  (oder 100%), wenn aktueller Dampfdruck = Sättigungsdampfdruck ( $p = p^\infty$ ). Das Verhältnis der Dampfdrücke ( $p/p^\infty$ ) stellt ein Stabilitätskriterium dar und wird auch als *Sättigungsverhältnis*  $\mathcal{S}$  bezeichnet.

**Tab. 2.15** Werte des Sättigungsdampfdruckes (in Pa) von Wasser und der absoluten Feuchte (in  $\text{g m}^{-3}$ ) über Wasser und Eis, nach Sonntag und Heinze (1981)

Temperatur (°C)	Sättigungswert als absolute Feuchte über Wasser ( $\text{g m}^{-3}$ )	Sättigungswert als absolute Feuchte über Eis ( $\text{g m}^{-3}$ )	Sättigungsdampfdruck über Wasser (hPa)	Sättigungsdampfdruck über Eis (hPa)
-70	0,0055	0,0028	0,52	0,26
-60	0,020	0,020	1,95	1,08
-50	0,063	0,063	6,45	3,92
-40	0,18	0,18	19,0	12,8
-30	0,46	0,46	51,1	37,9
-20	1,08	1,08	125,6	103,1
-15	1,61	1,39	191,4	165,1
-10	2,36	2,14	286,6	260,0
-5	3,41	3,24	421,8	401,6
0	4,85	4,85	611,2	611,2
5	6,80	-	872,5	-
10	9,40	-	1228	-
15	12,8	-	1705	-
20	17,3	-	2339	-
25	23,0	-	3168	-
30	30,3	-	4245	-
35	39,6	-	5626	-

Eine Kondensation (wie auch Verdampfen) erfolgt bei jedem Dampfdruck. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn in der gleichen Zeit ebenso viele Moleküle in den Dampfraum überwechseln wie umgekehrt (Rate der Kondensation = Rate des Verdampfens). Beim Unterschreiten des Sättigungsdampfdruckes (= Gleichgewichtsdampfdruck) verdampfen die Tropfen, d.h. sie werden thermodynamisch instabil.

Da zwei Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden, dasselbe chemische Potenzial besitzen, kann man eine einfache Beziehung für die Änderung des Druckes mit der Temperatur ( $dp/dT$ ) ableiten. Wegen Gl. (2.126) kann für beide Phasen

$$-S_{aq}dT + V_{aq}dp = -S_gdT + V_gdp \tag{2.139}$$

geschrieben und nach Umformen und Berücksichtigung der molaren Verdampfungsenthalpie bei der Temperatur  $T$  ( $\Delta_V H/T = \Delta_V S$ )

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V S}{\Delta T} = \frac{\Delta_V H}{T\Delta_V V} \tag{2.140}$$

erhalten werden (*Clapeyronsche Gleichung*). Da das Molvolumen der Luft viel größer ist als

das der Tropfen, kann in guter Näherung  $\Delta_V V \approx V_m = \mathbf{RT}/p$  gesetzt werden und somit die *Clausius-Clapeyronsche-Gleichung*<sup>94</sup> erhalten werden

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H}{\mathbf{RT}^2} \quad \text{oder} \quad p_2 = p_1 \exp \left\{ \frac{\Delta_V H}{\mathbf{R}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}, \quad (2.141)$$

und die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur beschrieben werden. Die Erfahrung besagt, dass sich feinverteilte Flüssigkeitströpfchen (zum Beispiel in einer Wolke) zu größeren Tropfen vereinigen. Das ist eine Folge davon, dass die freie Enthalpie auch eine Funktion der Oberfläche ist und die Flüssigkeitsmenge in Tropfenform ein höheres chemisches Potenzial besitzt als dieselbe Flüssigkeitsmenge nach Zusammenfließen (*bulk-Lösung*).

Eine weitere Folge ist, dass auch der Dampfdruck der Tröpfchen höher ist ( $\bar{p} + \Delta p = p$ ) als der einer *bulk*-Flüssigkeit mit ebener Oberfläche ( $\bar{p}$ ). Die *Dampfdruckerhöhung*  $\Delta p$  kann einfach abgeleitet werden (kugelförmige Teilchen vorausgesetzt). Mit einer Vergrößerung des Tropfens werden eine Volumenarbeit ( $dA_V = \Delta p dV = \Delta p 4\pi r^2 dr$ ) und eine Oberflächenarbeit ( $dA_S = \gamma dS = \gamma 8\pi r dr$ ) geleistet, die gleich sein müssen (mit  $r$  = Partikelradius,  $\gamma$  = Oberflächenspannung, vgl. a. Gl. 2.148). Aus  $dA_V = dA_S$  folgt für die Dampfdruckerhöhung  $\Delta p = 2\gamma/r$ . Um die bei der Änderung der Tropfengröße erfolgende Änderung des chemischen Potenzials ( $d\mu = \mathbf{RT} d \ln p$ , vgl. Gl. 2.133a) zu berechnen, benutzen wir die Definition des Molvolumens ( $V_m = \mathbf{RT}/p$ , s. Gl. 2.68a), so daß sich für die Änderung des chemischen Potenzials bei Verteilung einer *bulk*-Flüssigkeit auf Tropfen die Beziehung

$$\int_{p^\infty}^p d\mu = \int_{p^\infty}^p \mathbf{RT} d \ln p = V_m \int_{p^\infty}^p p d \ln p = V_m \int_{p^\infty}^p dp \quad (2.142a)$$

ergibt. Als Lösung ergibt sich nach Integration unter Verwendung der allgemeinen Definition des chemischen Potenzials (Gl. 2.133a)

$$\Delta\mu = \mathbf{RT} \ln \frac{p}{p^\infty} = V_m \Delta p. \quad (2.142b)$$

woraus nach Einsetzen des oben gewonnenen Ausdrucks für die Dampfdruckerhöhung  $\Delta p$  die *Kelvin-Gleichung* folgt:

$$\ln \frac{\bar{p} + \Delta p}{p^\infty} = \ln \frac{p}{p^\infty} = \frac{2\gamma V_m}{r\mathbf{RT}} = \ln \mathfrak{S}. \quad (2.143)$$

Beispielsweise ist ein reiner<sup>95</sup> Wassertropfen mit  $r = 10$  nm erst stabil (d.h. verdampft nicht), wenn die Übersättigung etwa 120% ( $p/p^\infty = 1,12$ ) beträgt. Für einen Tropfen von 10  $\mu\text{m}$  Radius (dem entspricht ein Wolkentropfen) beträgt das Verhältnis  $p/p^\infty$  etwa 1,01; für einen Tropfen von 0,001  $\mu\text{m}$  hingegen etwa 3,0. Ein Konsequenz daraus ist, dass sich in der Atmosphäre keine Tropfen bilden können, da die kleinen, sich eigentlich bei Erreichen des Übersättigungspunktes  $RH(T) > 1$  aus dem thermodynamisch instabilen Wasserdampf bildenden

<sup>94</sup> Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888), Prof. für Physik an der TH Zürich und den Universitäten Würzburg und Bonn, 1840-1855 in Berlin (Studium bei *Magnus*)

<sup>95</sup> Natürlich existieren „reine“ Wassertropfen nicht in der Atmosphäre; auf die entsprechenden Korrekturen infolge des Vorhandenseins von Lösungen wird im Kap. 2.4.6.3 eingegangen.

kleinen Tröpfchen einen so hohen Dampfdruck haben, dass sie bei den in der Atmosphäre auftretenden Übersättigungen sofort wieder verdampfen würden. Auf diese Weise wird der Dampf stabilisiert und übersättigt (als thermodynamisch metastabil bezeichnet). Eine beginnende Tendenz der Kondensation wird durch die größer werdende Tendenz des Tröpfchenverdampfens ausgeglichen. Tatsächlich bilden sich Wassertröpfchen in der Atmosphäre nur an vorhandenen Kondensationskeimen (oder -kernen); s. Kap. 2.6.1.4. Umgekehrt – sind Tropfen bereits in der Atmosphäre vorhanden – besagt die *Kelvin*-Gleichung, dass große Tropfen durch Dampfdiffusion auf Kosten kleiner Tropfen (welche verdampfen) wachsen.

Die *relative Feuchte*  $RH$  ist dabei definiert nach

$$RH(T) = \frac{p}{p^\infty(T)}, \quad (2.144)$$

wobei  $p$  der Partialdruck des Wasserdampfes und  $p^\infty$  der Sättigungsdampfdruck bei der Umgebungstemperatur  $T$  über ebener (!) Oberfläche darstellen. Die *absolute Feuchte* stellt die Masse Wasser im Volumen Luft bei einer gegebenen Temperatur dar:

$$E = \frac{M_{H_2O} n_{H_2O}}{V} = \frac{18}{RT} p_\infty, \quad (2.145)$$

wobei  $M_{H_2O}$  die Molmasse des Wassers (18) bedeutet. Der Sättigungsdampfdruck kann nach einer Näherungsformel berechnet werden, wobei die Temperaturabhängigkeit exponentiell verläuft (*Magnus*-Formel)<sup>96</sup>:

$$p_\infty \approx 6,107 \cdot 10^{\frac{aT}{T-b}} \text{ (in hPa);} \quad (2.146)$$

die Konstanten haben bei einer Sättigung über Wasser die Werte  $a = 7,5$  und  $b = 35$  ( $T > 273$ ) sowie  $b = 32$  ( $T < 273$ ). Tab. 2.15 gibt die Werte des Sättigungsdampfdruckes von Wasser und der absoluten Feuchte über Wasser an. Man sieht, dass die Atmosphäre sehr große Mengen an Wasser in Dampfform beinhalten kann. Im Unterschied dazu (s. Kap. 2.1.3) macht Flüssigwasser etwa  $0,05 \text{ gm}^{-3}$  für Regen und  $0,3\text{-}1,1 \text{ gm}^{-3}$  für Wolken (Nebel unterer Bereich) aus, d.h. weniger als 10% bei Temperaturen über  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der *Taupunkt* kennzeichnet die Temperatur, bei der bei einer gegebenen absoluten Feuchte der Sättigungsdampfdruck erreicht wird, d.h. die relative Feuchte 100% wird.

Das sogenannte Adsorptionspotenzial  $\sigma$

$$\sigma = RT \cdot \ln \left( \frac{\widehat{p}}{p} \right) \quad (2.147)$$

kennzeichnet die negative freie molare Energie des Vorgangs der Überführung des Dampfes vom Dampfdruck  $p$  in der Gasphase auf den Gleichgewichtsdampfdruck  $\widehat{p}$  über der gekrümmten Oberfläche.

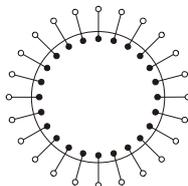
<sup>96</sup> Heinrich Gustav Magnus (1802-1870) deutscher Physiker und Chemiker in Berlin, Professor an der Universität. Sein Privatlabor wurde 1842 das erste Berliner Physikalische Universitätslaboratorium. Aus dem seit 1843 in seinem Haus, Kupfergraben 7, stattfindenden Diskussionsabenden entwickelte sich das Physikalische Kolloquium, aus dem sich führende Wissenschaftler des 19. JH (z.B. Hermann von Helmholtz und Rudolf Clausius) rekrutierten.

### 2.4.6.2 Oberflächenspannung

Eine wichtige Eigenschaft der Tropfenoberfläche ist die Oberflächenspannung, die mit der Kohäsion der Wassermoleküle zusammenhängt. Auf die an der Oberfläche befindlichen Moleküle wirken Kräfte, die vor allem in das Innere des Tropfens gerichtet sind. Deshalb hat jede Flüssigkeit das Bestreben, eine kugelförmige Gestalt anzunehmen (wenn nicht Gravitation oder andere äußere Kräfte störend auf sie einwirken), da eine Kugel bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche aller Körper hat. Eine Vergrößerung der Oberfläche setzt eine Überwindung der molekularen Kohäsionskräfte voraus. Die *Oberflächenspannung* ist definiert als

$$\gamma = \frac{K}{l}, \quad (2.148)$$

wobei  $K$  die Kraft darstellt, mit der ein Oberflächenstreifen der Breite  $l$  die Oberfläche in Längsrichtung zusammenzieht. Die Oberflächenspannung hat die Dimension Kraft/Länge und wird in  $\text{N m}^{-1}$  angegeben. So hat Wasser eine Oberflächenspannung (bei 298 K) von  $72,85 \text{ mN m}^{-1}$  ( $\equiv \text{dyn cm}^{-1}$  in „alter“ Einheit). Die Oberflächenspannung kann auch als  $\gamma = dA/ds$  definiert werden, wobei  $A$  die Oberflächenarbeit und  $s$  die Oberfläche darstellt; als Dimension folgt Energie/Fläche. Die so in der Oberfläche gespeicherte mechanische Energie bezeichnet man als *Oberflächenenergie*. Die Oberflächenspannung ist von der Temperatur abhängig, allerdings kann diese Abhängigkeit für die geringen Schwankungsbereiche in der Atmosphäre vernachlässigt werden (bei 273 K beträgt sie  $85,8 \text{ mN m}^{-1}$ ).



**Abb. 2.12** Schema eines Tropfens mit oberflächenaktiven Stoffen (● hydrophobe Charakteristik, ○ hydrophile Charakteristik)

Im Tropfen befindliche oder an den Tropfen gelangende Stoffe (Adsorption, s. Kap. 2.6.2.1) können sich an der Oberfläche anreichern, insbesondere, wenn sie zugleich hydrophile und hydrophobe Eigenschaften besitzen (Abb. 2.12) und einen *Oberflächenfilm* ausbilden. Diese *oberflächenaktiven Substanzen* verändern die Oberflächenspannung. Eine Beziehung zwischen der Änderung der Oberflächenspannung und der Zusammensetzung der Grenzfläche wurde von *Gibbs* aufgestellt (*Gibbs-Gleichung* der Oberflächenspannung):

$$d\gamma = -RT \cdot \Gamma_s \cdot d \ln c, \quad (2.149)$$

wobei  $c$  die molare Konzentration der oberflächenaktiven Substanz und  $\Gamma_s$  der Oberflächenüberschuss  $n_s(s)/s$  der Oberfläche  $s$  bedeuten; der Oberflächenüberschuss stellt eine Stoffmenge pro Flächeneinheit dar. Mit der Anreicherung oberflächenaktiver Stoffe an der Grenzfläche verringert sich die Oberflächenspannung.

Die Bedeutung derartiger Oberflächenfilme liegt klar auf der Hand, da alle mit der freien Enthalpie  $G$  des Tropfens verbundene Prozesse (Verdampfen, Stoffaustausch, Adsorption, Desorption, Oberflächenreaktionen) beeinflusst werden, wenn wir uns in Erinnerung rufen, dass die Änderung von  $G$  im allgemeinen mit einer Änderung von  $T$ ,  $p$ ,  $s$  oder  $n_i$  zustande

kommt:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma ds + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.152)$$

Im Konkreten ist es schwierig, den Einfluss von Substanzen (die bisher kaum messtechnisch unter atmosphärischen Bedingungen erfassbar sind) auf die Oberflächenspannung und den daraus folgenden Änderungen beispielsweise des *Henry*-Koeffizienten (s. Kap. 2.4.7.2) zu quantifizieren. Deshalb erfolgen derartige Diskussionen bisher ausschließlich qualitativ (z.B. Fuzzi u.a., 1992).

### 2.4.6.3 Lösungen

Wir wenden uns nun Lösungen zu, d.h. den in der Atmosphäre tatsächlich anzutreffenden Zuständen in der Tropfenphase. Eine *Lösung* ist ein Spezialfall einer *Mischung*, wobei ein Stoff (*Wasser*) gegenüber den anderen im Überschuss vorhanden ist. Konkret haben wir es in natürlichen Systemen immer mit wässrigen Lösungen zu tun, die darüber hinaus – außer während der Übergangszustände fest-flüssig und flüssig-gasförmig – immer verdünnt sind. Die bereits im Kap. 1.1.1 eingeführten Konzentrationsmaße gelten analog. Für die Atmosphäre sich ergebende wichtige Eigenschaften verdünnter Lösungen nichtflüchtiger Stoffe sind die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung.

#### *Dampfdruckerniedrigung (Raoult'sches Gesetz)*

*Raoult*<sup>97</sup> hat die Erkenntnis, dass der Dampfdruck von Lösungen immer kleiner ist als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, als ein allgemeines Gesetz formuliert. Nach dem *Raoult*'schen Gesetz ist das Verhältnis des Partialdampfdrucks  $p_i$  der Komponente  $i$  in einem idealen Gemisch zum Dampfdruck  $p_i^0$  der reinen Komponente (*beachte*: hier bezeichnet das Symbol  $^0$  den reinen Zustand) über einer ebenen Fläche gleich dem Molenbruch von  $i$ :

$$p_i = x_i p_i^0. \quad (2.151)$$

Im Allgemeinen sind die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Gemisches größer als zwischen den Molekülen der reinen Substanzen und es werden daher negative Abweichungen vom *Raoult*'schen Gesetz erwartet (die Partialdampfdrücke der Komponenten sind kleiner als in idealen Mischungen). In der Atmosphäre ist Wasser das Lösungsmittel und die gelösten Stoffe sind überwiegend nichtflüchtig. Der Dampfdruck  $p_w$  des Wassers ist kleiner als der des reinen Wassers  $p_w^0$  wobei der Dampfdruck  $p_L$  der Lösung  $p_L = p_w + p_i$  ist. Wird das *Raoult*'sche Gesetz in der Form (wegen  $x_w + x_i = 1$ )

$$p_L = p_w^0 + (p_i^0 - p_w^0)x_i. \quad (2.152)$$

geschrieben, so kann man für die *relative Dampfdruckerniedrigung* der Lösung (wobei  $p_i^0 \rightarrow 0$  angenommen wird, da die gelöste Substanz  $i$  wenig flüchtig sei)

$$\Delta p = p_w^0 - p_L = x_i p_w^0. \quad (2.153)$$

<sup>97</sup> François-Marie Raoult (1830–1901), Prof. für Chemie in Grenoble

finden, d.h. sie ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes  $i$ .

Nun kann die *Kelvin*-Gleichung (2.143), welche bisher nur für reines Wasser dargestellt wurde, unter Berücksichtigung des *Raoult*schen Gesetzes für einen Tropfen mit gelöster Substanz umgeformt werden. Die gesamte Dampfdruckänderung setzt sich nun aus der Dampfdruckerhöhung über gekrümmten Oberflächen und der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen zusammen:

$$\Delta p_{\text{netto}} = \Delta p_{\text{Kelvin}} + \Delta p_{\text{Raoult}} = 2\gamma/r - x_i p^\infty$$

wobei hier der Dampfdruck des reinen Wassers gleichgesetzt wurde mit dem bereits eingeführten Gleichgewichtsdampfdruck  $p^\infty$ . Aus Gl. (2.142b) folgt nach einigem Umformen<sup>98</sup>

$$\ln \frac{p}{p^\infty} = \ln \mathfrak{S}_{\text{Lösung}} = \frac{A}{r} - \frac{B}{r^3} \quad (2.154)$$

erhalten wird, wobei  $A = 2\gamma V_m/RT$  und  $B = 3n_i/4\pi$ . Kurven vom Typ der Gl. (2.154) werden als *Köhler*-Kurven bezeichnet. Der erste Term der auch als *Köhler*-Gleichung bezeichneten Gl. (2.154) als *Kelvin*-Term und der zweite *Raoult*-Term genannt. Aus Gl. (2.154) ergibt sich für  $\mathfrak{S} = p/p^\infty = 1$  ( $\ln p/p^\infty = 0$ ) ein Radius

$$\hat{r} = \sqrt{\frac{B}{A}} = \frac{3n_i}{8\pi\gamma} p^\infty.$$

Das Maximum der *Köhler*-Kurve ist durch die Bedingung  $d\ln \mathfrak{S}/dr = 0$  bestimmt, woraus sich

$$r_c = \sqrt{\frac{3B}{A}}$$

ergibt, woraus nun aus Gl. (2.154)

$$\ln \mathfrak{S} = \sqrt{\frac{4A^3}{27B}}$$

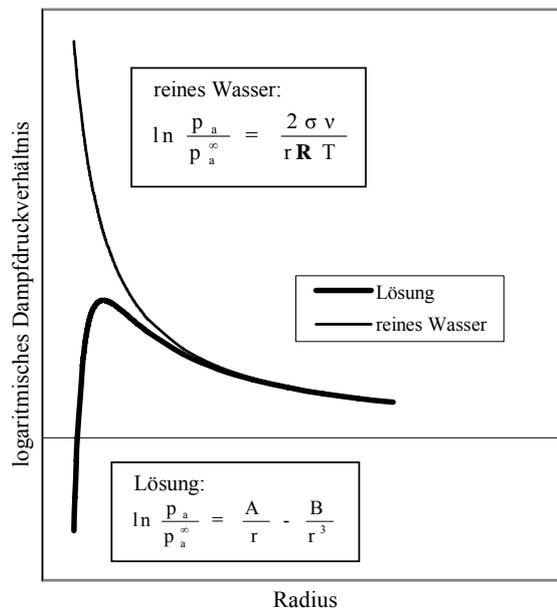
folgt. Unter Berücksichtigung der näherungsweise Darstellung der Exponentialfunktion als Reihe ( $e^x \approx 1 + x$ ) dominiert der Lösungseffekt bei einem Sättigungsverhältnis  $\mathfrak{S} = p/p^\infty \leq 1 + (4A^3/27B)^{1/2}$  und  $\mathfrak{S}$  nimmt mit kleiner werdendem  $r$  stark ab. Für  $\mathfrak{S} > 1 + (4A^3/27B)^{1/2}$  nähert sich die *Köhler*-Kurve dem Dampfdruckverhalten reinen Wassers (Abb. 2.13).

Betrachten wir die Kurve noch aus der Sicht der Partikelgröße (zur Erinnerung: jeder Punkt der Kurve stellt das Gleichgewichtssättigungsverhältnis von Wasser dar, d.h. die relative Feuchtigkeit, bei dem ein Tropfen mit einer gegebenen Menge gelösten Stoffes und einem gegebenen Radius existiert). Für  $r < r_c$  besteht ein stabiles Gleichgewicht. Bei konstantem  $\mathfrak{S}$  würde der Tropfen bei geringem Wachstum infolge Adsorption einiger Wassermoleküle

<sup>98</sup> Dabei muss beachtet werden, dass  $x_i = n_i/(n_i+n_w)$  – wenn eine binäre Lösung angenommen wird – und das Tropfenvolumen sich aus den partiellen Molvolumina ergibt und im weiteren bei verdünnten Lösungen das Volumen der gelösten Komponente  $i$  vernachlässigt werden kann,  $4\pi r^3/3 = n_i V_i + n_w V_w \approx n_w V_m$ . Wegen  $n_i \ll n_w$  folgt  $x_i \approx n_i/n_w \approx n_i 4\pi r^3/3V_m$ ; weiter wird  $V_m p^\infty = RT$  berücksichtigt.

schnell wieder (infolge des momentan höheren Gleichgewichtsdampfdruckes) teilweise verdampfen und zum Gleichgewicht zurückkehren.

Für  $r > r_c$  zeigt sich, dass für größere Tropfen das Sättigungsverhältnis geringer wird und damit Wassermoleküle beständig zum Tropfen wandern und dieser wachsen wird. Umgekehrt, schrumpft der Tropfen durch spontanen Masseverlust, wird er völlig verdampfen, wenn es reines Wasser ist, oder sich dem  $\mathcal{S}$  entsprechenden kleineren  $r$  auf dem abfallenden Teil der *Köhler*-Kurve (Abb. 2.13) zu bewegen, da sein Gleichgewichtsdampfdruck höher ist als der in der Umgebung.



**Abb. 2.13** Prinzipielle *Köhler*-Kurve (Dampfdruck über kleinen Tropfen)

### Gefrierpunktserniedrigung

Eine weitere Eigenschaft von Lösungen, die von großer Bedeutung für die Atmosphäre ist, stellt die Gefrierpunktserniedrigung dar. Sie hängt unmittelbar mit dem verringerten Dampfdruck von Lösungen zusammen. Aus der *Clausius-Clapeyronschen*-Gleichung sowie dem *Raoulschen* Gesetz folgt für die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  ( $\Delta_{sm}H$  Schmelzenthalpie)

$$\Delta T = \left( \frac{RT^2}{\Delta_{sm}H} \right) x_i. \tag{2.155}$$

und unter Berücksichtigung der Molalität<sup>99</sup>  $m$  (da in verdünnten Lösungen die Molarität proportional der Molalität ist):

$$\Delta T = K_k m_i. \tag{2.156}$$

$K_k$  wird als *kryoskopische Konstante* bezeichnet, die als empirisch angesehen und experimentell bestimmt wird; für Wasser beträgt sie  $1,86 \text{ K} \cdot \text{kg mol}^{-1}$ .

Ein in der Atmosphäre beobachteter Effekt ist die Existenz *unterkühlter Tropfen*, d.h. trotz

<sup>99</sup> Die Molalität einer Lösung ist definiert als Quotient aus Stoffmenge und Masse des Lösungsmittels und wird daher in  $\text{mol kg}^{-1}$  angegeben; im Unterschied zur Molarität ist sie nicht von der Temperatur abhängig.

einer gewissen Gefrierpunktserniedrigung existieren flüssige Tropfen weit unter dem Gefrierpunkt reinen Wassers (273 K) infolge kinetischer Hemmung der Kristallisation. Dieser Effekt kann in Analogie gesehen werden zur Hemmung der Tropfenbildung bei Abwesenheit von Kondensationskernen trotz Erreichen des Sättigungspunktes. Man hat gefunden, dass Wolkentropfen erst bei  $\leq 234$  K ( $-39^\circ\text{C}$ ) spontan gefrieren. Für ein Gefrieren ist das Vorhandensein von *Eiskernen* notwendig, welche die Funktion eines Kristallisationskernes übernehmen. Deren Struktur sollte der hexagonalen Wasserstruktur ähnlich sein. Dieser Effekt wird bei der Wetterbeeinflussung ausgenutzt, um durch in die unterkühlte Wolke eingebrachte Substanzen (z.B. AgI) eine Eisbildung und ein Größenwachstum (Kondensationswachstum) zu erzielen. Der Dampfdruck über Eispartikeln ist wesentlich geringer als über dem flüssigen Tropfen, wodurch weitere Wassermoleküle aus der Dampfphase kondensieren werden (*seeder-feeder*-Effekt). Größere Eiskerne können durch Koaleszenz flüssige Tropfen „einsammeln“ und schließlich sehr große Tropfen (Niederschlagselemente) bilden. Dadurch kann die Wolke zum Ausregen gebracht werden zur Beregnung landwirtschaftlicher Flächen oder beispielsweise eine Hagelbildung vermieden werden.

### Aktivitäten

In der bis hier dargestellten Form gelten die Gleichungen nur für sehr verdünnte (ideale) Lösungen bei denen die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen vernachlässigbar sind und die Moleküle und Ionen sich ungestört und regellos in der Lösung bewegen können. Treten Anziehungskräfte zwischen den Ionen auf, dann erscheint die Konzentration der Ionen nach außen hin kleiner als sie tatsächlich ist und die Konzentration der undissoziierten Molekülen größer. In der Atmosphäre tritt eine derartige Situation bei der heterogenen Nukleation (Tropfenbildung aus Kondensationskernen, s. Kap. 2.6.1.4), beim Verdampfen von Wolken-, Regen- und Nebeltropfen (s. Kap. 2.6.3) sowie bei Oberflächenreaktionen an feuchten Oberflächen von Aerosolpartikeln auf (s. Kap. 2.6.2). Das ist insbesondere auch wichtig für die Anwendung des *Henry*-Gesetzes (s. Kap. 2.4.7.2). Anstelle der Konzentration  $c_i$  wurde die *Aktivität*  $a_i$  der Komponente  $i$  eingeführt, um die Gleichungen für ideale Lösungen formal übernehmen zu können, wenn es sich um eine reale Mischphase handelt:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a; \quad (2.157)$$

Zugleich erhält man eine allgemeinere Form des *Raoult*schen Gesetzes:

$$a = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (2.158)$$

Damit ist die Aktivität eine messbare Größe. Das Verhältnis der Aktivität zum Molenbruch wird als Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  bezeichnet.

$$\gamma_i = a_i/x_i \quad \text{bzw.} \quad a_i = \gamma_i x_i \quad (2.159)$$

In Analogie können auch Aktivitätskoeffizienten für die Konzentration (Molarität) definiert werden. Weiter verallgemeinert kann man die *Fugazität*<sup>100</sup> und die Molalität mit einbeziehen

<sup>100</sup> Als Fugazität  $f$  wird der effektive Druck anstelle des Partialdruckes in einem realen Gas verstanden; in Analogie zur Aktivität gilt  $f = \phi \cdot p$  mit  $\phi$  als Fugazitätskoeffizient. Wie bereits bemerkt, kann in der Atmosphäre unter allen Bedingungen das Modell des idealen Gases verwendet werden.

und den dazugehörigen (verschiedenen) Standardzustand  $\mu = \mu^0$  stets mit der Bedingung  $RT \cdot \ln a_i = 0$  identifizieren. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn

- a)  $a_i = 1$ ,
- b)  $a_i = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ,
- c)  $a_i = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ ,
- d)  $a_i = 1 \text{ bar}$

ist. Die Aktivitätskoeffizienten drücken die Abweichungen der Aktivität vom Molenbruch bzw. von der Konzentration aufgrund der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen der Mischphase aus. Es gilt

$$\mu = \mu^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (2.160)$$

mit  $\gamma_i \rightarrow 1$ , wenn die Lösung zunehmend ideal wird ( $\mu^{id}$ ). Der Aktivitätskoeffizient ist eine Funktion der Zusammensetzung, Temperatur und Molalität der Lösung. Die Aktivitäten von Ionen weichen nun wesentlich mehr vom idealen Verhalten bereits bei geringen Konzentrationen ab als die von neutralen Stoffen. Die Aktivitätskoeffizienten hängen von der Konzentration aller Elektrolyte in der Lösung ab, dabei sind die Wertigkeiten der einzelnen Ionenarten von großem Einfluss. Die Bedeutung dieser Wechselwirkung wird sehr anschaulich bei folgendem Versuch. Wenn man die gesättigte Lösung eines einzigen, sehr wenig löslichen Salzes hat, entspricht das Produkt der Ionenkonzentrationen praktisch gleich dem Produkt der Aktivitäten. Setzt man nun dieser Lösung einen indifferenten Elektrolyten zu, der nicht mit den Ionen des schwerlöslichen Salzes reagiert, so vergrößert sich die Gesamtkonzentration der Lösung, wodurch die Aktivitätskoeffizienten kleiner werden. Da nun das Produkt der Aktivitäten gleich der Löslichkeitskonstanten  $L$  ist<sup>101</sup>, muss sich das Produkt der Ionenkonzentrationen vergrößern. Die Zugabe des indifferenten Elektrolyten verursacht somit eine Vergrößerung der Löslichkeit des Salzes. Es gilt ( $L'$  = Löslichkeitsprodukt)

$$\gamma_{X_1}^{v_1} \gamma_{X_2}^{v_2} = \frac{L}{L'} \quad \text{bzw.} \quad \gamma_+^{v_1} \gamma_-^{v_2} = \frac{L}{[X_1]^{v_1} [X_2]^{v_2}}, \quad (2.161)$$

wobei  $\gamma_+$  und  $\gamma_-$  eine übliche Schreibweise für die Aktivitätskoeffizienten der Kationen bzw. Anionen  $X_i$  und  $v$  die stöchiometrischen Koeffizienten darstellen. Es gibt keine experimentelle Möglichkeit, das Produkt  $\gamma_+^{v_1} \gamma_-^{v_2}$  in die einzelnen Beiträge aufzuteilen. Man hat den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  definiert ( $z$  Ladungszahl oder Wertigkeit der Ionen):

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\prod \gamma_i^{z_i}}, \quad (2.162)$$

wobei sich diese allgemeine Gleichung speziell für einen ein-ein-wertigen Elektrolyten vereinfacht zu

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}. \quad (2.163)$$

<sup>101</sup> Die Löslichkeitskonstante  $L$  ist als stöchiometrisches Produkt der Ionenaktivitäten konstant:  $L = a_{X_1}^{v_1} a_{X_2}^{v_2} = \text{const.}$  Nur wenn die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt werden können (beispielsweise bei schwerlöslichen Salzen) kann das sog. Löslichkeitsprodukt  $L' = [X_1]^{v_1} [X_2]^{v_2}$  verwendet werden.

Nur bei sehr kleinen Konzentrationen haben Ionen gleicher Wertigkeit annähernd gleiche Aktivitätskoeffizienten:

$$\gamma_+ \approx \gamma_- \approx \gamma_{\pm} \quad (2.164)$$

Für die Abweichungen zwischen idealem und realem Verhalten sind in erster Linie die *Coulomb*-Wechselwirkungen verantwortlich. *Debye* und *Hückel*<sup>102</sup> habe 1923 eine Theorie der starken Elektrolyte eingeführt, wonach die Abweichung vom idealen Fall nur durch das Vorhandensein einer *elektrischen Arbeit*  $A_{el}$  bei der Überführung der Ionen aus unendlich verdünnter Lösung auf die Konzentration  $c$  gegeben ist. Aus Gl. (2.160) folgt

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial g}{\partial n} \right)^{real} - \left( \frac{\partial g}{\partial n} \right)^{ideal} = \left( \frac{\partial A_{el}}{\partial n} \right)_{p, T, n_i} \quad (2.165)$$

Für die elektrische Arbeit  $A_{el}$  leiteten *Debye* und *Hückel* (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie) Ausdrücke ab, die schließlich zu verschiedenen Beziehungen zwischen dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  und der Ionenstärke  $I$  der Lösung führen. Für eine Lösung mit  $I \leq 0,01$  mol l<sup>-1</sup> gilt

$$\gamma_{\pm} = - P z_+ z_- \sqrt{I}, \quad (2.166)$$

wobei der dimensionslose Parameter  $P$  für Wasser als Lösungsmittel 0,509 bei 25°C beträgt. Für Ionenstärken bis 0,1 mol l<sup>-1</sup> gilt (s. Tab. 2.16 für Werte)

$$\gamma_{\pm} \approx \frac{0,5 z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.167)$$

**Tab. 2.16** Mittlere Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten in wässriger Lösung bei 298,15 K, nach D`Ans und Lax (1943); diese „alten“ Daten sind relativ konsistent mit neueren Angaben (kursiv)

Ionenstärke	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
KCl	0,966	0,927	0,902	0,818	0,771	0,655	0,611
KCl <sup>a</sup>	0,965	0,928	0,901	0,816	0,769	0,649	0,603
NaCl	0,966	0,930	0,906	0,779	0,736	0,689	0,664
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,737	0,646	0,543	-	0,379	0,221	0,186
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	0,830	0,639	0,544	0,340	0,262	0,154	0,130
HCl	0,966	0,929	0,904	0,730	0,796	0,757	0,809
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,887	0,778	0,714	0,536	0,453	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,891	0,791	0,729	0,565	0,488	0,288	-
NH <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	0,961	0,911	0,880	0,790	0,792	0,620	0,579
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,959	0,912	0,882	0,783	0,726	0,558	0,471

<sup>a</sup> nach J. Plambeck (2002) Universität Alberta (Kanada)

<sup>a</sup> bei 0°C

<sup>102</sup> Petrus Josephus Wilhelmus Debye (1884–1966), holländischer Chemiker und Physiker an den Universitäten, Zürich, Göttingen und Leipzig, Kaiser-Wilhelm Institut Berlin-Dahlem, Cornell-Universität, Ithaca (New York); Nobelpreis 1936. Walter Hückel (1895–1973), Bruder von Ernst Hückel, Prof. für organische bzw. pharmazeutische Chemie in Freiburg, Greifswald, Breslau bzw. Tübingen

Neben der Messung mittlerer binärer Aktivitätskoeffizienten (Tab. 2.16), die im Wesentlichen nur von der Molalität und Temperatur abhängen, können sie auch theoretisch berechnet werden, wofür oftmals die sog. *Pitzer-Methode* Verwendung findet (Pitzer und Mayorga, 1973; Hamer und Wu, 1972):

$$\ln \gamma_{\pm}^0(B) = z_+ z_- f^\gamma + m_{\pm} \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu_+ + \nu_-} B_{\pm}^{\gamma} + m_{\pm}^2 \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu_+ + \nu_-} C_{\pm}^{\gamma}, \quad (2.168)$$

wobei  $\gamma_{\pm}^0$  der mittlere binäre Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten bei der Referenztemperatur (25°C),  $m_{\pm}$  die Molalität und  $z_+$  bzw.  $z_-$  die absoluten Werte der Ladungen des Kations (+) bzw. Anions (-) sowie  $\nu_+$  und  $\nu_-$  die stöchiometrischen Koeffizienten der dissoziierten Ionen bedeuten. Der Parameter  $f$  ist eine Funktion der Ionenstärke  $I$ :

$$f^\gamma = -0,392 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] \quad (2.169)$$

Der Parameter  $B_{\pm}^{\gamma}$  wurde von Pitzer wie folgt parametrisiert, wobei  $\beta$  und  $C$  als empirische *Pitzer-Parameter*, abgeleitet aus Messungen, bezeichnet werden (Tab. 2.17).

$$B_{\pm}^{\gamma} = 2 \cdot \beta_{\pm}^{(1)} + \frac{2 \cdot \beta_{\pm}^{(2)}}{4 \cdot I} \left[ 1 - (1 + 2\sqrt{I} - 2 \cdot I) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \quad (2.170)$$

Die Ionenstärke  $I$  der Lösung (in mol kg<sup>-1</sup>) ist ein Maß der interionischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und wird nach

$$I = 0,5 \left[ \sum_{i=1}^{N_C} m_{2i-1} z_{2i-1}^2 + \sum_{i=1}^{N_A} m_{2i} z_{2i}^2 \right] \quad (2.171)$$

berechnet;  $N_C$  ist die Anzahl verschiedener Kationen,  $N_A$  die Anzahl verschiedener Anionen, wobei die ungeraden Zahlen ( $2i - 1$ ) sich auf die Kationen sowie die geraden ( $2i$ ) auf die Anionen beziehen. Die empirischen Parameter sind bis 6 Molal gültig. Die Aktivitätskoeffizienten können auch mit einem Polynom angenähert werden (Jacobson u.a., 1996). Derartige Gleichungen lassen sich in Computerprogrammen wesentlich einfacher und schneller behandeln und werden in atmosphärischen Modellen bereits angewandt.

$$\ln \gamma_{\pm}^0 = B_0 + B_1 m_{\pm}^{1/2} + B_2 m_{\pm} + B_3 m_{\pm}^{3/2} + \dots \quad (2.172)$$

**Tab. 2.17** Empirische *Pitzer-Parameter* für drei Elektrolyte, nach Pilinis und Seinfeld (1987)

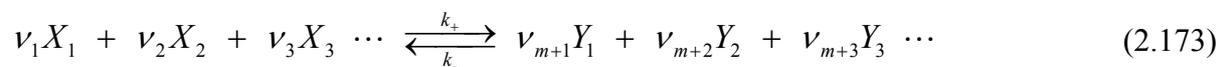
Elektrolyt	$\beta_{\pm}^{(1)}$	$\beta_{\pm}^{(2)}$	$C_{\pm}^{\gamma}$
HCl	0,17300	0,2945	0,0012
HNO <sub>3</sub>	0,1119	0,3206	0,0015
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0,0154	0,112	-0,000045

## 2.4.7 Gleichgewichte

Unter einem Phasengleichgewicht versteht man den Gleichgewichtszustand im Multiphasensystem. Alle nicht chemischen Vorgänge in einem Multiphasensystem lassen sich in Teilvorgänge zerlegen, in denen jeweils nur ein Stoff aus einer Phase in eine andere übergeht. Im Gleichgewicht muss jeder Stoff in allen Phasen das gleiche chemische Potenzial haben. Wenn sich die Zustandsvariablen (Druck, Temperatur, Molenbrüche) ändern, das Gleichgewicht aber beibehalten wird, so verändern sich die chemischen Potentiale. Es muss aber weiter gelten, dass deren Änderung in allen Phasen gleich ist ( $d\mu_i = d\mu_i'$ ).

### 2.4.7.1 Gleichgewichtskonstante

Eine allgemeine chemische Reaktion oder ein Phasenübergang mit den Substanzen  $A, B, \dots$  kann nach der Gleichung (vgl. Gl. 2.100)



beschrieben werden. Das *Massenwirkungsgesetz* stellt die Beziehung für die *Gleichgewichtskonstante*  $K$  dar, wobei die Klammern [ ] die Konzentrationen der Substanzen (oder bei nicht-idealen Lösungen die Aktivitäten) bezeichnen:

$$K = \frac{[Y_1]^{\nu_{m+1}} [Y_2]^{\nu_{m+2}} [Y_3]^{\nu_{m+3}} \cdots}{[X_1]^{\nu_1} [X_2]^{\nu_2} [X_3]^{\nu_3} \cdots} \quad (2.174)$$

In Gl. (2.173) stellen  $k_+$  und  $k_-$  die Geschwindigkeitskonstanten der Teilprozesse dar (s. Kap. 2.5.2); es gilt ebenso

$$K = \frac{k_-}{k_+} \quad (2.175)$$

wegen der Gleichheit der Raten der Hin- und Rückreaktion (vgl. Kap. 2.5.1):

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_+ = k_+ [X_1]^{\nu_1} [X_2]^{\nu_2} \cdots = \left(\frac{dc}{dt}\right)_- = k_- [Y_1]^{\nu_{m+1}} [Y_2]^{\nu_{m+2}} \cdots \quad (2.176)$$

Auf der Basis einer Berechnung der geleisteten Arbeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes einmal von den Ausgangsstoffen  $X_i$  und zum anderen von den Endstoffen  $Y_i$  ausgehend hat *van't Hoff*<sup>103</sup> 1886 eine thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes durchgeführt und gleichzeitig eine wichtige Beziehung für die Gleichgewichtskonstante für Prozesse entweder bei konstantem Volumen oder konstantem Druck (jedoch stets bei konstanter Temperatur) abgeleitet:

$$(\Delta_R F^\ominus)_{V, T} = (\Delta_R G^\ominus)_{p, T} = -RT \cdot \ln K. \quad (2.177)$$

Aus der generellen Definition eines chemischen Gleichgewichtes ( $d\mu_i = d\mu_i'$ ) folgt bei Errei-

<sup>103</sup> Jacobus Hendricus van't Hoff (1852–1911), Prof. für physikal. Chemie an den Universitäten Amsterdam und Berlin, Nobelpreis 1901

chen des Gleichgewichts (beachte hierbei die Verwendung mengenbezogener Zustandsfunktionen, d.h. nicht molarer Größen)

$$(dg)_{p, T} = 0 \text{ und} \quad (2.178)$$

$$(df)_{V, T} = 0 \quad (2.179)$$

für isobar-isotherme bzw. isochor-isotherme Vorgänge. Daraus folgt die allgemeine Bedingung für ein chemisches Gleichgewicht:

$$(g)_{p, T} = (f)_{V, T} = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad \text{bzw. wegen } \sum dn_i = \nu_i \text{ auch } \Delta_R G = \sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (2.180)$$

Nun wird auch die thermodynamische Ableitung von Gl. (2.177) und die Definition der Gleichgewichtskonstanten  $K$  (Gl. 2.174) verständlich:

$$0 = \Delta_R G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \left( \nu_i \mu_i^\ominus + RT \ln c_i^{\nu_i} \right) = \Delta_R G^\ominus + RT \ln K. \quad (2.181)$$

Unter Anwendung von (wir gehen nun von der infinitesimalen Änderung  $d$  zur Differenz  $\Delta$  über)  $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus = -RT \cdot \ln K$  (umformen nach  $\ln K$  und Differenziation nach  $T$ ) und der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* (2.129) ergibt sich die *van 'T Hoff'sche* Reaktionsisobare als universelle Gleichung für die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten (vgl. mit der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung 2.141):

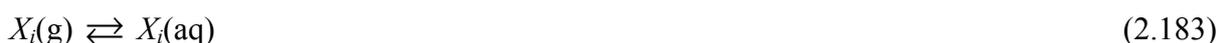
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2}. \quad (2.182a)$$

Eine zweckmäßige Gleichung zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit von  $K$  bei bekannten Standardgrößen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$K(T) = K_{298} \exp \left[ \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.182b)$$

#### 2.4.7.2 Phasengleichgewicht (*Henry-Gleichgewicht*)

Jede gasförmige Komponente bildet mit der in einer Flüssigkeit gelösten Komponente ein Gleichgewicht, d.h. das Verhältnis zwischen den Konzentrationen in der Flüssigphase und in der Gasphase ist konstant bei gegebener Temperatur, wie *Henry*<sup>104</sup> im Jahr 1803 fand. Für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht der Komponente  $X_i$



gilt für die sogenannte *Henry-Konstante*  $H$ :

$$H = [X_i]_{\text{aq}}/p_i. \quad (2.184)$$

<sup>104</sup> William Henry (1775–1836), Chemiker und Fabrikbesitzer in Manchester

Eine exakte Ableitung ergibt sich aus der Bedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale für die Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht ( $\mu^\ominus(\text{g}) + RT \ln p = \mu^\ominus(\text{aq}) + RT \ln a$ ), woraus

$$a = p \cdot \text{Konstante} = p \cdot H \quad (2.185)$$

folgt. Allerdings müssen einige Einschränkungen gemacht werden bei der Anwendung auf die Atmosphäre, da man das atmosphärische Multiphasensystem nicht insgesamt als sich im Gleichgewicht befindlich betrachten kann. Infolge dynamischer Prozesse (s. Kap. 2.3) werden sich Gleichgewichte im Allgemeinen nur auf kleiner raum-zeitlicher Skala – oder auf sehr großer Skala (dann allerdings weniger als thermodynamisches sondern vielmehr als dynamisches oder Fließgleichgewicht) – einstellen. Für die Gültigkeit des *Henry*-Gleichgewichtes im Tropfen-Gas-System (Wolke) gelten folgende Annahmen:

- Es sind die Konzentrationen in Nähe der Phasengrenze Gas-Tropfen anzuwenden (unter Annahme einer schnellen Durchmischung im Tropfen kann die *bulk*-Tropfenkonzentration verwendet werden);
- Gl. (2.184) gilt für die physikalisch gelöste Komponente (s. weiter unten für die Berücksichtigung der Protolysestufen);
- das *Henry*-Gleichgewicht muss strenggenommen für jeden einzelnen Tropfen und seine Umgebung angewendet werden – es gilt für das Gesamtflüssigwasser (LWC)<sup>105</sup> und die interstitielle Gasphase insgesamt nur in der Form Gl. (2.184), wenn alle Tropfen die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen;
- es darf keine Limitierung des Stoffübergangs auftreten (geschwindigkeitsbestimmender Transportprozess, Behinderung des Phasenübergangs z.B. durch oberflächenaktive Stoffe).

In älterer deutschsprachiger Literatur wird die aus Gl. (2.183) folgende Gleichgewichtskonstante  $\alpha$  ( $c(\text{aq}) = p \cdot \alpha$ ) auch als *Bunsenscher* Absorptionskoeffizient<sup>106</sup> bezeichnet. Er ist gleich dem Zahlenwert der Molzahl des Gases, die sich bei gegebener Temperatur unter dem Druck von 1 atm (101,325 kPa) in der Volumeneinheit lösen. Drückt man den Druck des Gases aufgrund der Zustandsgleichung durch seine Konzentration  $c(\text{g})$  in der Gasphase aus, erhält man als weitere Beziehung

$$c(\text{aq}) = \alpha RT \cdot c(\text{g}) = \beta \cdot c(\text{g}) = H \cdot p. \quad (2.186)$$

wobei  $\beta$  als *Ostwaldsche* Löslichkeit<sup>107</sup> bezeichnet wird. Letztere Größe ist folglich dimensionslos. Es ist also  $\alpha \equiv H$ ; Dimension  $\text{mol l}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ . Weiterhin folgt

$$\beta = H \cdot RT. \quad (2.187)$$

Eine weitere gebräuchliche Größe ist die Löslichkeit  $\mathbf{l}$ , welche die Masse (in Gramm) des Gases angibt, die von 100 g reinem Wasser aufgenommen werden, wenn der Gesamtdruck (d.h. Partialdruck des Gases plus Sättigungsdruck des Wassers) 1 atm (101,325 kPa) beträgt; es gilt annähernd:  $\mathbf{l} = H \cdot M / 10$ , wobei  $M$  Molmasse des gelösten Gases. Beispielsweise findet man folgende Werte für  $\text{SO}_2$  neben  $H$  ( $= 1,2$ ) bei 298 K (D'Ans und Lax, 1943):

<sup>105</sup> Gesammeltes *bulk*-Wolkenwasser; LWC *liquid water content* (Flüssigwassergehalt). Der LWC kann mittels optischer Sensoren zwar innerhalb kurzer Zeitperioden experimentell bestimmt werden, stellt aber immer das Integral über das Volumen aller Tropfen dar.

<sup>106</sup> Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899), Prof. für Chemie in Heidelberg

<sup>107</sup> Wilhelm Ostwald (1853–1932), Prof. für Chemie in Riga und Leipzig, Nobelpreis 1909

$$\beta = 32,79,$$

$$t = 8,98.$$

Das *Henry*-Gleichgewicht in den dargestellten Beziehungen gilt nur für Gase, die nicht mit dem Lösungsmittel (Wasser) reagieren; eine effektive *Henry*-Konstante wird im nächsten Kapitel eingeführt. Die Temperaturabhängigkeit von  $H$  folgt aus der *Van't-Hoffschen* Reaktionsisobare für die „Reaktion“ (2.183)

$$\Delta_s G^\ominus = -RT \cdot \ln H, \quad (2.188)$$

wobei  $\Delta_s G^\ominus$  die molare freie Lösungsenthalpie unter Gleichgewichtsbedingungen bedeutet. Mit  $\Delta_s G^\ominus = \Delta_s H^\ominus - T\Delta_s S^\ominus$  ( $H^\ominus$  Standardlösungsenthalpie,  $S^\ominus$  Standardlösungsentropie) folgt nach Differenziation nach  $T$

$$\frac{d \ln H}{dt} = \Delta_s H^\ominus / RT^2 \quad (2.189)$$

und nach anschließender Integration zwischen den Temperaturbereichen  $T_0$  und  $T$  (vgl. Gl. 2.182b)

$$H = H_0 \exp \left[ \frac{\Delta_s H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.190)$$

Bezogen auf Standardbedingungen wird  $\Delta_s H^\ominus$  auch als Standardlösungsenthalpie bezeichnet. Gl. (2.190) kann in dieser Form für alle Typen von Gleichgewichtskonstanten angewendet werden (vgl. auch Gl. 2.182). Diese Gleichung gilt allerdings nur in einem begrenzten Temperaturbereich (es wurde angenommen, dass  $\Delta_s S^\ominus$  temperaturunabhängig ist). Für einen größeren Temperaturbereich muss die Standardlösungsenthalpie nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz als Funktion der Temperatur ausgedrückt werden (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie) unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Molwärmern, die durch empirische Interpolationsformeln ausgedrückt werden ( $A_i$  und  $I$  Konstanten):

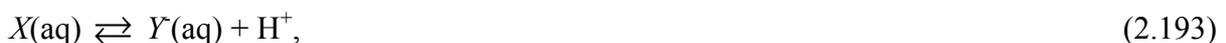
$$\ln H = - \frac{\Delta_s H^\ominus}{RT} - \frac{1}{R} \left( A_1 \ln T + \frac{A_2}{2} T + \frac{A_3}{6} T^2 + \dots \right) + I. \quad (2.191)$$

Häufig findet man Darstellungen unter Verwendung der Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  in folgender Form:

$$\ln H = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T. \quad (2.192)$$

### 2.4.7.3 Protolysegleichgewichte<sup>108</sup>

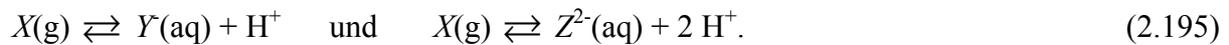
Dem in Gl. (2.183) dargestellten Phasengleichgewicht folgen häufig Protolysegleichgewichte (vgl. auch Kap. 4.2.1):



<sup>108</sup> Siehe Kap. 4.2.1 zur Diskussion des Begriffes „Protolyse“ oder „Dissoziation“.



so dass der Gesamtprozess der Phasen- und Protolysegleichgewichte zwischen  $X(\text{g})$ ,  $X(\text{aq})$ ,  $Y(\text{aq})$  und  $Z(\text{aq})$  ebenfalls als Gleichgewicht betrachtet werden kann<sup>109</sup>:



Bei sehr leicht löslichen Gasen (beispielsweise HCl, HNO<sub>3</sub>) ist die physikalisch gelöste Komponente  $X(\text{aq})$  nicht messbar ( $c_{\text{aq}} \rightarrow 0$ ), so dass grundsätzlich nur ein Gleichgewicht zwischen der gasförmigen molekularen Säure und der ersten Protolysestufe ( $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ ) angegeben wird (Tab. 2.18). Dieser Wert wird *effektive Henry-Konstante* im Unterschied zur *wahren Henry-Konstante* nach Gl.(2.184) genannt:

$$H_{\text{eff}} = ([X]_{\text{aq}} + [Y]_{\text{aq}} + [Z^{2-}]_{\text{aq}})/p_i = (c_{\text{ges}})_{\text{aq}}/p_i. \quad (2.196)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten der Protolysestufen

$$K_a = ([Y]_{\text{aq}}[\text{H}^+])/[X]_{\text{aq}} \quad \text{und} \quad K_b = ([Z^{2-}]_{\text{aq}}[\text{H}^+])/[Y]_{\text{aq}} \quad (2.197)$$

kann dann folgende einfache Beziehung für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht einstufiger, sehr leichtlöslicher Gase aufgestellt werden:

$$H_{\text{eff}} = H \cdot K_a [\text{H}^+]^{-1}. \quad (2.198)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  von Rkt. (2.197) wird auch als *Säurekonstante* bezeichnet (s. Kap. 4.2.1). Tab. 2.18 listet einige  $H$ -Werte entsprechend Gl. (2.184) auf. Dabei ist zu beachten, dass für sehr lösliche Gase ( $H \gg 1$ ), der  $H$ -Wert auf dem „zusammengefassten“ Gleichgewicht (Phasenübergang + Protolyse) nach Gl. (2.196) beruht. Für eine einstufige Protolyse-reaktion entsprechend Gl. (2.193) gilt auch (folgt aus den Gln. 2.196 und 2.198)

$$\lg ([Y]_{\text{aq}}/[X]_{\text{g}}) = \lg H_{\text{eff}} + \text{pH}. \quad (2.199)$$

Für nicht sehr gut lösliche Gase wie z.B. SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und HNO<sub>2</sub>, wird die Bildung der freien Azidität in der Wasserphase infolge des pH-abhängigen effektiven *Henry-Gesetzes* komplizierter. Das hat beispielsweise zur Folge, dass die Absorption von SO<sub>2</sub> in einer Wolke oder im fallenden Niederschlag *selbstbegrenzend* ist, da mit jedem gelösten SO<sub>2</sub>-Molekül zunächst  $[\text{H}^+]$  ansteigt (der pH kleiner wird), zugleich sich das Gleichgewicht (2.193) auf die linke Seite zum physikalisch gelösten SO<sub>2</sub>(aq) verschiebt und somit sich das gesamte Gleichgewicht nach Gl. (2.195) auf die Seite des SO<sub>2</sub> in der Gasphase verschiebt.

<sup>109</sup> Eine besondere Frage ist diejenige nach der notwendigen Zeit der Gleichgewichtseinstellung. Bei der Modellierung atmosphärischer Prozesse stellt man wegen der mathematischen Vereinfachung Prozesse gerne als Gleichgewicht dar, hat aber dabei einen Zeitfaktor (Integrationszeit) zu berücksichtigen. Die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung (Kinetik) muss also kleiner sein als die betrachtete Zeitperiode.

**Tab. 2.18** Henry-Konstanten für ausgewählte Komponenten (298 K)

Komponente	H (in mol l <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup> )	Autor
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∞	<sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (MSA)	∞ (4,7·10 <sup>15</sup> )	<sup>a</sup>
HCl	1,7·10 <sup>6</sup>	Marsh und McElroy (1985)
HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (3-Nitrophenol)	5·10 <sup>5</sup>	<sup>a</sup>
HNO <sub>3</sub>	1,5·10 <sup>5</sup>	Jacob (1986)
NO <sub>3</sub>	2,1·10 <sup>5</sup>	Jacob (1986)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,4·10 <sup>4</sup>	Lind und Kok (1986)
CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> (DMSO)	> 5·10 <sup>4</sup>	<sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	5,0·10 <sup>3</sup>	Graedel und Goldberg (1983)
RCHO	4,2·10 <sup>3</sup>	<sup>a</sup>
HCOOH	3,7·10 <sup>3</sup>	Jacob (1986)
HCHO	3,2·10 <sup>3</sup>	<sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (Phenol)	1,6·10 <sup>3</sup>	<sup>a</sup>
HOCl	6,6·10 <sup>2</sup>	<sup>a</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH	3,4·10 <sup>2</sup>	<sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> OOH	3·10 <sup>2</sup>	<sup>a</sup>
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2·10 <sup>3</sup>	Jacob (1986)
CH <sub>3</sub> OO <sup>•</sup>	2·10 <sup>3</sup>	Lelieveld und Crutzen (1991)
CH <sub>3</sub> OH	2,2·10 <sup>2</sup>	<sup>a</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2·10 <sup>2</sup>	<sup>a</sup>
NH <sub>3</sub>	5,8·10 <sup>1</sup>	Chameides (1984)
HNO <sub>2</sub>	4,9·10 <sup>1</sup>	Chameides (1984)
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (Azeton)	3·10 <sup>1</sup>	<sup>a</sup>
OH <sup>•</sup>	2,5·10 <sup>1</sup>	Jacob (1986)
CH <sub>3</sub> CHO	1,4·10 <sup>1</sup>	<sup>a</sup>
HCN	7,5·10 <sup>0</sup>	<sup>a</sup>
SO <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>0</sup>	Chameides (1984)
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> (DMS)	~ 5·10 <sup>-1</sup>	<sup>a</sup>
Cl <sup>•</sup>	2·10 <sup>-1</sup>	<sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol)	1,8·10 <sup>-1</sup>	<sup>a</sup>
H <sub>2</sub> S	1·10 <sup>-1</sup>	<sup>a</sup>
Cl <sub>2</sub>	~ 9·10 <sup>-2</sup>	<sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	3,1·10 <sup>-2</sup>	Chameides (1984)
CS <sub>2</sub>	5,5·10 <sup>-2</sup>	<sup>a</sup>
COS	~ 2·10 <sup>-2</sup>	<sup>a</sup>
O <sub>3</sub>	1,3·10 <sup>-2</sup>	Chameides (1984)
NO <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>-2</sup>	Chameides (1984)
N <sub>2</sub> O	2,4·10 <sup>-2</sup>	<sup>a</sup>
NO	1,9·10 <sup>-3</sup>	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> siehe bei Sander (2002) nach Originalzitatzen (bei mehreren Angaben wurde die Auswahl durch den Autor vorgenommen)

Eine weitere Kompliziertheit beim Lösen von Gasen hängt mit dem in der Realität veränderlichen Partialdruck des Gases, also der *Reservoirverteilung* zwischen der Gas- und Wasserphase (*beachte*: ein Volumenelement Luft besteht aus  $x_1$  Gas- und  $x_2$  Wasservolumenelementen) zusammen. Die Gesamtmenge des Gases  $p_{\text{ges}}$  in der Luft wird zwischen der Gasphase und der wässrigen Phase verteilt:

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{g}} + p_{\text{aq}}, \quad (2.200)$$

wobei  $p_{\text{g}} = n_{\text{g}}RT/V_{\text{g}}$  und  $p_{\text{aq}} = n_{\text{aq}}RT/V_{\text{g}} = p_{\text{g}}H_{\text{eff}}RTV_{\text{aq}}/V_{\text{g}}$  wegen  $n_{\text{aq}} = p_{\text{g}}V_{\text{aq}}H_{\text{eff}}$ . Die Reservoirverteilung  $q$  (Molmasse in Wasserphase zu Molmasse in Gasphase) ist gegeben durch

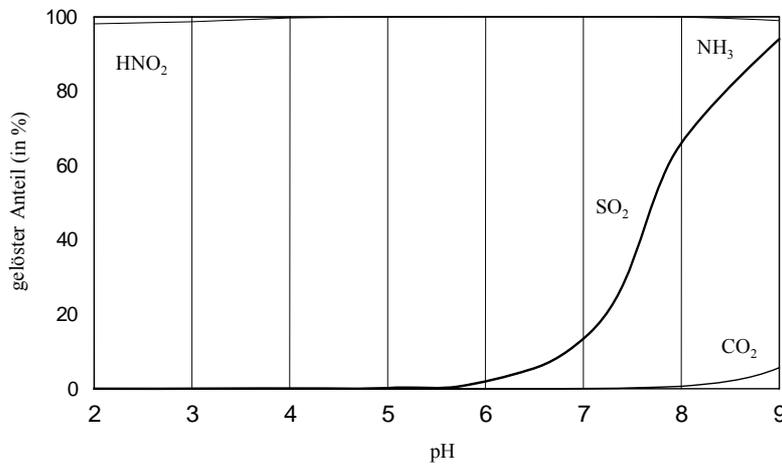
$$q = \frac{n_{aq}}{n_g} = \frac{V_{aq}}{V_g} H_{eff} RT \approx LWC H_{eff} RT. \tag{2.201}$$

Für das Volumenverhältnis zwischen den Phasen gilt  $V = V_{aq}/V_g \approx V_{aq}/\text{Luftvolumen} = \text{LWC}$  (Flüssigwassergehalt), wobei Luftvolumen  $= V_{aq} + V_g \approx V_g$ . Nun ergibt sich für den Gesamtpartialdruck der gasförmigen Komponente

$$p_{ges} = p_g(1 + LWC H_{eff} RT) = p_g(1 + q) \tag{2.202}$$

In Fällen, wenn nicht  $q \ll 1$  gilt (d.h.  $p_g < p_{ges} \equiv p$ ), muss in allen bisherigen Gleichungen der Partialdruck  $p$  um den Faktor  $1/(1 + q)$  korrigiert werden.

In Abb. 2.14 ist die Reservoirverteilung einiger Gase zwischen Tropfen- und Gasphase berechnet. Man sieht, dass im pH-Bereich 4 bis 7 nur  $q$ -SO<sub>2</sub> eine signifikante Abhängigkeit vom pH zeigt; andere Gase sind entweder ausschließlich in der Gas- oder Flüssigphase in diesem pH-Bereich.



**Abb. 2.14** Reservoirverteilung einiger Gase in Abhängigkeit vom pH-Wert

## 2.5 Reaktionskinetik

Bei der Beschreibung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Luft kommen wir nun zu den chemischen Umwandlungen. Wir haben die (mechanischen) atmosphärischen Kräfte (Kap. 2.3) beschrieben, welche uns insbesondere Transportphänomene erklären und dabei den Begriff *Dynamik* als Lehre von den Ursachen der Bewegung eingeführt. Anschließend wurden die mit Zustandsänderungen verbundenen energetischen Zustandsgrößen (Kap. 2.4) behandelt, welche vor allem für das Verständnis der Phasenumwandlungen und Gleichgewichte in der Luft wichtig sind. Für chemische Umwandlungen ist die Thermodynamik sehr wichtig, gibt sie uns doch die Richtung an, in die eine gegebene Reaktion abläuft und beschreibt sie die Lage des Gleichgewichtes. Die Thermodynamik ist damit auch eine Methode zur Beschreibung des (Reaktions-)Mechanismus, ohne dabei jedoch Informationen über den konkreten Weg zu geben. Die (chemische) Reaktionskinetik befasst sich nun mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die *Reaktionsgeschwindigkeit* wird dabei in Analogie zur Geschwindigkeit von Körpern definiert als Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit einen chemischen Prozess durchlaufen. Das ist exakt der Term

$$\frac{dN}{dt}$$

Wegen  $n = N/N_a$  ( $N_a$  Avogadro-Zahl) kann die Geschwindigkeit auch in der Form mol/Zeit ausgedrückt werden

$$\frac{dn}{dt}$$

und schließlich wegen  $c = N \cdot M/V$  ( $M$  Molmasse) auch als Konzentration/Zeit:

$$\frac{dc}{dt}$$

Die in den beiden ersten Formen definierte Reaktionsgeschwindigkeit wird auch als (Reaktions-)Rate bezeichnet. In Kap. 2.6 wird gezeigt, dass eine Rate mit einem (Stoff-)Fluss identisch ist. In der dritten Form handelt es sich um eine (volumenbezogene) Flussdichte – in dieser Form jedoch die häufigste Darstellung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Die chemische Kinetik ist nicht identisch mit der in der Mechanik definierten Kinetik, eher der Kinematik zuzuordnen. Selten spricht man von chemischer (Reaktions-)Dynamik. Das Ziel der Reaktionskinetik ist die Beschreibung der Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen mittels eines Geschwindigkeitsgesetzes und das Verständnis des *Mechanismus* des chemischen Prozesses über das Studium von Reaktionsraten.

### 2.5.1 Kinetische Grundgleichungen

Die Kinetik eines chemischen Prozesses kann nur quantitativ beschrieben werden, wenn der *Reaktionsmechanismus*, also der Weg, wie aus den Anfangsstoffen die Endstoffe gebildet werden, bekannt ist. Das ist ein wesentlicher Unterschied zur Thermodynamik, bei der nur der Anfangs- und Endzustand bekannt sein muss, es aber für die energetische Bilanz keine Rolle spielt, welche Wege und Zwischenschritte eingeschlagen werden. Um den Reaktionsmechanismus zu erkunden, muss zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit (der zeitliche Umsatz der Stoffe  $X_i$ ) in Abhängigkeit von deren Konzentration (bzw. Partialdrücken) und der Temperatur experimentell gemessen werden.

Alle bisherigen Versuche, unmittelbar in der Atmosphäre kinetische Gesetzmäßigkeiten durch Messungen zu erfassen, sind fehlgeschlagen. Die raum-zeitliche Variabilität der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist zu groß – und teilweise infolge von turbulenten Transportprozessen nur stochastisch bestimmbar – als dass dieses komplexe System hinreichend messbar (und damit bestimmbar) ist. Aus Konzentrationsverteilungen lassen sich hingegen wertvolle Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus gewinnen.

So ist der Luftchemiker zum Studium der Reaktionskinetik auf Laboruntersuchungen angewiesen, in denen allerdings auch unter großem Aufwand atmosphärische Bedingungen nur näherungsweise simuliert werden können. Diese seit Anfang der 1950er Jahre durchgeführten laborkinetischen Untersuchungen zu Gasphasenprozessen, Flüssigphasenreaktionen und neuerdings auch Multiphasenprozessen sind eine *Grundlage*, um luftchemische Prozesse überhaupt beschreiben zu können (weiterführende Literatur zu Laboruntersuchungen: Finlayson-Pitts und Pitts, 2000).

Ein noch so komplexer Reaktionsmechanismus besteht immer aus einer Anzahl von *Elementarreaktionen*, d.h. den unmittelbaren elektronischen Wechselwirkungsprozessen zwischen Atomen und/oder Molekülen. Diese Elementarreaktion kann nicht in noch einfachere Reaktionen aufgegliedert werden. Für das Verständnis des Gesamtprozesses ( $A \rightarrow B$ ) ist es aber oftmals sinnvoll, nur die *Bruttoreaktion* (*overall reaction*) und deren zusammengesetzte

Kinetik darzustellen ( $A \rightarrow B$ )<sup>110</sup> auch wenn er vielleicht über eine Abfolge von Elementarreaktionen  $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow B$  verläuft. Erschwert wird die Beschreibung der Kinetik vor allem, wenn Parallelreaktion ( $A \rightarrow X$  neben  $A \rightarrow C$ ,  $E \rightarrow Y$  neben  $E \rightarrow F$ ) ablaufen. Viele luftchemische Prozesse sind komplexe, zusammengesetzte Reaktionsmechanismen.

Ist in die Elementarreaktion auf der Ausgangsseite (Edukte) nur eine Spezies einbezogen, spricht man von einer *unimolekularen* Reaktion. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration einer chemischen Substanz (*Reaktion erster Ordnung*). Derartige Reaktionen sind radioaktive Zerfälle, selten vorkommende thermische (zumeist autokatalytische) Zerfälle (beispielsweise die PAN-Zerlegung; s. Kap. 4.1.6) und die für die Atmosphäre so bedeutenden *Photolysereaktionen* (s. Kap. 4.1.5).

Am häufigsten treten *bimolekulare* Reaktionen ( $A+B$ ), die entweder als einfache thermische Reaktion ( $\text{NO}+\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2+\text{O}_2$ ) oder als in der Atmosphäre häufig vorkommende *Radikalreaktion* ( $\text{NO}+\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$ ) abläuft (*Reaktion zweiter Ordnung*).

Aber auch *trimolekulare* Reaktionen sind nicht selten ( $\text{O}+\text{O}_2+\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3+\text{N}_2$ ), da der primäre Stoßkomplex  $A \cdots B$  oft energetisch instabil ist und seine überschüssige Energie auf einen *Stoßpartner* abgibt (*Reaktion dritter Ordnung*). Als Stoßpartner kommen die Hauptbestandteile der Luft ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) in Frage, aber manchmal auch Nebenbestandteile wie  $\text{H}_2\text{O}$  (z.B.  $\text{HO}_2+\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ ), die dann mit Sicherheit eine spezifische Rolle im *Übergangskomplex* spielen (beispielsweise als Ladungsüberträger, Wasserstoffbrückenbildner oder aus anderen sterischen Gründen).

Die Anzahl der Stoffe, von deren Konzentration die Geschwindigkeit des Umsatzes abhängt, bestimmt die *Reaktionsordnung*. Eine gerade beschriebene Reaktion dritter Ordnung kann noch als Elementarreaktion aufgefasst werden. Reaktionen höherer Ordnung spiegeln grundsätzlich die Kinetik komplexer Reaktionen wieder.

Für eine allgemeine Reaktion



gilt für die Änderung der Konzentrationen mit der Zeit

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k[A][B] = R. \quad (2.204)$$

Die Differenzialquotienten stellen eine *Reaktionsrate*  $R$  im Sinne eines Stoffflusses (Dimension: Masse/Volumen·Zeit) dar. Die Konstante  $k$  wird als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet. Gl. (2.204) beschreibt eine bimolekulare Elementarreaktion (Reaktion zweiter Ordnung). Um diese Differenzialgleichung *analytisch* zu lösen, substituieren wir die zeitabhängigen Konzentrationen durch die Ausdrücke  $([A]_0 - x)$  und  $([B]_0 - x)$ , wobei der Index „0“ die Anfangskonzentration des betreffenden Stoffes und  $x$  die Konzentration eines der Produkte bedeutet (dabei wird angenommen, dass sich weder  $C$  noch  $D$  an anderen Reaktionsmechanismen beteiligen), d.h.

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt, \quad (2.205)$$

woraus als Lösung (durch Partialbruchzerlegung)

<sup>110</sup> Insbesondere zur Vereinfachung von mathematischen Modellen werden sog. *kondensierte* Mechanismen erstellt, die lediglich stöchiometrisch eine Edukt-Produkt-Beziehung aufzeigen und mit einer Geschwindigkeitskonstante charakterisiert, welche den langsamsten Teilschritt bestimmt.

$$k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)} \quad (2.206)$$

bzw. für den einfacheren Fall, dass  $A = B$  ( $2 A \rightarrow$  Reaktionsprodukte)

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{t [A]_0 ([A]_0 - x)} \quad (2.207)$$

folgt.

Häufig kann man in der Atmosphäre eine Situation finden, in der die Konzentration eines der Reaktanten sich (zumindest im betrachteten Zeitintervall) nicht ändert (beispielsweise  $[B] = \text{konstant}$ ) oder dessen zeitliche Änderung numerisch vernachlässigbar ist. Dann kann Gl. (2.204) auf eine Reaktion erster Ordnung zurückgeführt werden, man spricht von *pseudo-erster Ordnung*:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k'[A]. \quad (2.208)$$

Das ist immer der Fall, wenn  $[B]$  im großen Überschuss zu  $[A]$  vorliegt (beispielsweise  $B = \text{O}_2$ ), d.h. die relative Konzentrationsänderung  $\Delta[B]/[B]$  vernachlässigbar klein ist. Der Stoff  $B$  kann sich auch in einem *stationären Zustand* befinden. Eine stationäre Konzentration ( $d[B]/dt = 0$ ) besagt, dass im zeitlichen Mittel die Bildung von  $B$  gleich dem Abbau von  $B$  ist. Damit ist zugleich festgestellt, dass  $B$  an einem umfangreicheren Reaktionsmechanismus beteiligt ist als Gl. (2.203) darstellt. Wenn der Stoff  $B$  sehr reaktiv ist (beispielsweise das OH-Radikal), so kann seine Konzentration als *quasi-stationär* beschrieben werden. Dabei stellt sich die Stationarität dadurch ein, dass sich die Konzentration von  $B$  sofort an variable Quellen und Senken anpasst, dadurch aber auch selbst variabel ist (beispielsweise einen Tagesgang aufweist).

Ebenso kann man trimolekulare Reaktionen, bei denen ein nicht- oder wenig reaktiver Stoßpartner beteiligt ist, einfach auf Reaktionen *pseudo-zweiter Ordnung* zurückführen mit  $k' = k[M]$  und evtl. sogar auf eine Reaktion *pseudo-erster Ordnung*. Die Lösung der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung ist einfach:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{[A]_0}^{[A]} d \ln[A] = k \int_0^t dt. \quad (2.209)$$

Daraus folgt für die Zeitabhängigkeit der Konzentration des Stoffes A

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt). \quad (2.210)$$

Aus Gl. (2.210) kann eine einfache Beziehung für die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$ , d.h. die Zeit, nach der die Anfangskonzentration auf 50% abgesunken ist ( $[A] = 0,5[A]_0$ ) abgeleitet werden:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2. \quad (2.211)$$

Eine viel wichtigere Bedeutung für die Atmosphäre hat jedoch die *Verweilzeit*, die bei einem Prozess erster Ordnung  $\tau$  (s. Kap. 2.5.6 und 3.5) nach

$$\tau = \frac{1}{k}$$

definiert ist.

## 2.5.2 Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Empirisch wurde gefunden, dass allgemein eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und der reziproken Temperatur besteht, die *Arrhenius*<sup>111</sup> in die empirische Gleichung ( $E_A$  Aktivierungsenergie)

$$k = k_m \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.212)$$

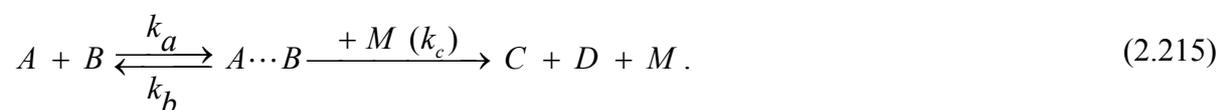
überführte, nachdem er die große Ähnlichkeit mit der *van't Hoff*schen Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (Gl. 2.182a) bemerkte:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (2.213)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k_m$  kann als maximale Reaktionsgeschwindigkeit interpretiert werden und wird auch als *Arrhenius*-Konstante bezeichnet. Die Interpretation von  $k_m$  erfolgt sowohl nach der *Stoßtheorie* als auch nach der *Theorie des Übergangszustandes*. In Wirklichkeit ist  $k_m$  auch von der Temperatur abhängig und kann mit dem Ausdruck

$$k_m = BT^n \quad (2.214)$$

charakterisiert werden ( $n$  ist häufig  $\frac{1}{2}$ ). Eine Ausnahme von Gl. (2.212) stellen insbesondere trimolekulare Reaktionen dar, bei denen  $k$  mit zunehmender Temperatur abnimmt. Das wird sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass der primäre Übergangskomplex  $A \cdots B$  anstelle mit  $M$  zu reagieren auch wieder thermisch in  $A + B$  zerfallen kann. Die Reaktion wird beschrieben nach



In der *Stoßtheorie* kann  $k_m$  nach der kinetischen Theorie der Gase berechnet werden. Die Rate  $R = k_m[A][B]$  ist gleich (da die Konzentration als Teilchendichte angegeben werden soll)

$$k_m[A][B] = k_m n_A n_B = \frac{2z}{V \cdot t}, \quad (2.216)$$

<sup>111</sup> Svante August Arrhenius (1859–1927), Prof. für Physik in Stockholm, Nobelpreis 1903

wobei  $z$  die Anzahl der Zusammenstöße zwischen  $A$  und  $B$  im Volumen  $V$  und der Zeit  $t$  bedeutet. Der Faktor 2 trägt dem Umstand Rechnung, dass bei jedem Stoß zwei Moleküle „verschwinden“. Mit

$$z = (r_A + r_B)^2 n_A n_B V \cdot t \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (2.217)$$

ergibt sich ( $M$  bedeutet die Molmasse von  $A$  bzw.  $B$ ):

$$k_m = 2(r_A + r_B)^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}. \quad (2.218)$$

Hiermit wird die funktionale Abhängigkeit  $k_m = f(T^{1/2})$  klar. Nun führen nicht alle Zusammenstöße zu einer erfolgreichen Reaktion, da der Übergangszustand (auch *aktivierter Komplex* genannt) sich in einem Gleichgewicht mit  $K^* = [A \cdots B]/[A][B]$  befindet und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Diesem Umstand wird durch Einführung eines *Wahrscheinlichkeitsfaktors* oder *sterischen Faktors*  $\gamma^{112}$  in die Arrhenius-Beziehung Rechnung getragen:

$$k = \gamma \cdot k_m \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.219)$$

Unter Anwendung der allgemeingültigen Beziehung nach Gl. (2.174) und (2.177) und der Gleichgewichtsbetrachtung der Bildung des aktivierten Komplexes kann

$$\frac{k_a}{k_b} = K^* = \frac{[A \cdots B]}{[A][B]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (2.220)$$

geschrieben werden, wobei sich die thermodynamischen Funktionen auf die Bildung des Übergangszustands beziehen. Da die Rate der Produktbildung gleich der Zerfallsgeschwindigkeit von  $A \cdots B$ , aber auch dem Umsatz von  $A$  entspricht, kann

$$R = k_c [A \cdots B] = k_c K^* [A] \cdot [B] = k [A] \cdot [B] = [A \cdots B] \cdot \tau^{-1} \quad (2.221)$$

geschrieben werden, wobei  $\tau$  hierbei die Verweildauer des Übergangskomplexes bedeutet. Nach der kinetischen Theorie der Gase kann dafür der Quotient aus mittlerer Translationsgeschwindigkeit von  $A \cdots B$  und der Strecke, die der Übergangskomplex bis zum Zerfall zurücklegt, angenommen werden ( $\tau^{-1} = kT/h$ , wobei  $h$  das *Plancksches Wirkungsquantum* ist); und somit

$$k = k_c \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad \text{bzw.} \quad k = K^* \frac{kT}{h} \quad (2.222)$$

<sup>112</sup> Nicht zu verwechseln mit dem *accommodation*-Koeffizienten, obwohl eine gewisse inhaltliche Parallelität besteht.

erhalten werden (*beachte*:  $k$  im Produkt  $kT$  ist grundsätzlich die *Boltzmann*-Konstante und nicht mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  zu verwechseln).

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist eine wichtige Größe<sup>113</sup>, die experimentell aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  bestimmt werden muss. Im Allgemeinen werden dann in der Literatur Geschwindigkeitskonstanten für eine Referenztemperatur (beispielsweise 25°C) angegeben und man muss bei aktuellen Berechnungen die Gleichung

$$\ln \frac{k(t)}{k_{298}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{oder} \quad k(t) = k_{298} \exp \left( \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (2.223)$$

anwenden.

Wir haben bisher die Dimension von  $k$  in 1/Zeit (beispielsweise  $s^{-1}$ ) angegeben. In der Luftchemie ist auch eine Angabe in  $\% \cdot h^{-1}$  gebräuchlich, welche (in Analogie zur Verweilzeit) eine *anschauliche* Größe ist. Die Umrechnung von  $k$  ( $s^{-1}$ ) in  $r$  ( $\% \cdot h^{-1}$ ) ist einfach nach folgender Gleichung:

$$r = 100 \left[ 1 - \exp(-k \cdot 3600) \right] \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{-\ln \left( 1 - \frac{r}{100} \right)}{3600}. \quad (2.224)$$

Beispielsweise entspricht eine Reaktion mit  $k = 10^{-5} s^{-1}$  einem spezifischen Umsatz von  $r = 3,5 \% \cdot h^{-1}$  und einer Verweilzeit von etwa 1 Tag (genauer: 27,7 h). Diese Angaben betreffen die *spezifische* Reaktionsgeschwindigkeit. Die *absolute* Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsrate oder Stofffluss)  $R = dc/dt = k \cdot c$  (zumeist auch als *Umsatz* bezeichnet) wird oftmals in  $ppb \cdot h^{-1}$  angegeben und darf nicht mit den spezifischen Parametern  $k$  und  $r$  verwechselt werden. Die spezifische Geschwindigkeit erhält man dann aus  $R/c = k$  in  $h^{-1}$ . Zur Umrechnung der verschiedenen Konzentrationsangaben dient

$$\frac{N_i}{V} = \frac{n_i}{V} N_a = \frac{c_i}{M_i} N_a = x_i \frac{p}{RT} N_a, \quad (2.225)$$

mit  $N_i$  = Teilchenanzahl (Moleküle  $\cdot cm^{-3}$  bzw nur in  $cm^{-3}$ ),  $n_i$  = Molzahl (in mol),  $c_i$  = Massenkonzentration (Masse/Volumen, z.B.  $\mu m \cdot m^{-3}$ ),  $x_i$  = (volumenbezogenen) Mischungsverhältnis (z.B.  $10^{-9}$  für 1 ppb) und  $N_a$  = *Avagadro*-Zahl (Moleküle/mol) der Substanz  $i$  mit der Molmasse  $M_i$  im Volumen  $V$ . Dabei muss berücksichtigt werden, dass  $n \cdot M = m$  und  $c \cdot V = m$ ; vgl. auch Gl. (1.2).

Für die Molekülzahl  $c_M$  pro Volumen ( $N_i/V$ ) folgt somit

$$c_M = x_i \frac{p}{RT} N \approx 2,46 \cdot 10^{10} \text{ Moleküle } cm^{-3} \quad \text{für 1 ppb bei 1 atm und 298 K.}$$

### 2.5.3 Radikale

Ursprünglich hielt man Radikale für die eigentlichen „Elemente“ der organischen Chemie<sup>114</sup>. Zwar findet sich in der älteren Literatur der Begriff *Radikal* noch für solche Atomgruppierungen

<sup>113</sup> Sie stellt die Differenz zwischen der inneren Energie des Übergangszustandes  $[A \dots B]$  und des Ausgangszustandes  $[A] + [B]$  dar.

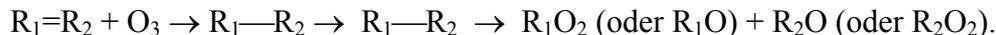
<sup>114</sup> Die Radikaltheorie wurde von v. *Liebig* und *Wöhler* 1832 begründet.

gen wie Methyl (CH<sub>3</sub>-), Phenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), Hydroxy (HO-), Carboxy (-OC) u.a., die heute vorwiegend *Reste* (allgemeine Abkürzung R) genannt werden und denen systematisch die Namensendung ...*yl* gemeinsam ist, doch hat sich inzwischen der Bedeutungsinhalt von „Radikalen“ – insbesondere im deutschsprachigen Raum – auf „echte“, d.h. sogenannte *freie Radikale* eingeschränkt. Eine Vielzahl von organischen *Resten* treten auch als freie Radikale in der Luft auf, beispielsweise das Methyl-Radikal (CH<sub>3</sub>)<sup>•</sup>, welches durch H-Abstraktion aus Methan entsteht:

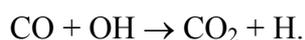


Wir wollen aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Kennzeichnung mit <sup>•</sup> im weiteren verzichten außer wenn eine Verwechslung mit bekannten Ionen oder Molekülen möglich ist. In dieser Oxidationsreaktion des Methans fungiert das OH-Radikal als Reaktant. Die große luftchemische Bedeutung des OH-Radikals (zur Entstehung s. Kap. 4.1.1) wurde erst in den 1970er Jahren von *Heicklen* erkannt. Es reagiert nahezu mit allen Spurenstoffen und wird deshalb auch etwas poetisch als „Waschmittel“ (*detergent*) der Atmosphäre bezeichnet.

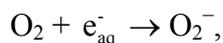
Als Radikale bezeichnet man heute Atome, Moleküle oder Ionen mit einem ungepaarten Elektron. Im Falle von mehreren ungepaarten Elektronen spricht man von *Biradikalen*, *Triradikalen* usw. Ein in der Atmosphäre wichtiges Biradikal ist das *Criegee*-Radikal, welches bei der Ozonolyse von Alkenen durch Zerfall des primär gebildeten Ozonids entsteht (s. Kap. 4.1.7.2):



Das wichtigste radikalische Atom ist neben Sauerstoff (O) der atomare Wasserstoff (H), welcher bei der Oxidation von CO entsteht:

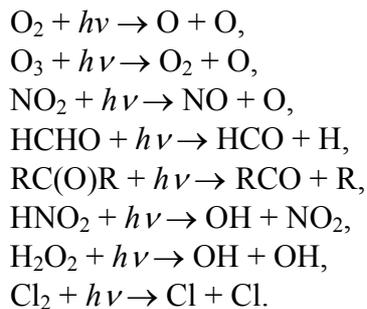


Als Beispiel für weniger reaktive molekulare Biradikale sollen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) genannt werden. Das bekannteste molekulare Radikal mit zwei ungepaarten Elektronen (Biradikal) ist Sauerstoff (O<sub>2</sub>) im Triplett-Zustand. Radikale existieren auch als geladene Teilchen. Diese Radikal-Ionen werden meistens durch Einelektronenübertragung gebildet, beispielsweise die anionische Form des Hydroperoxo-Radikals (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>):

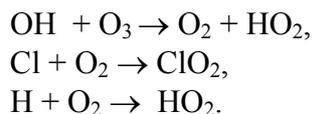


welches auch *Hyperoxid*-Anion genannt wird. Radikale haben aber in der Regel eine kurze Lebensdauer in der Größenordnung von einer Sekunde<sup>115</sup> (s. Abb. 2.22), wie OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, H. Radikale entstehen aus Molekülen und Ionen durch Elektronentransfer, Photolyse, Radikalreaktionen und thermisch bei hohen Temperaturen (Verbrennung, Gewitter). In der Luftchemie spielen sie eine Schlüsselrolle, da nur wenige thermische Molekül-Molekül-Reaktionen Bedeutung haben. Zumeist werden Radikale in der Luft durch *Photolyse* von wenigen Vorläufersubstanzen gebildet (s. nächstes Kap.):

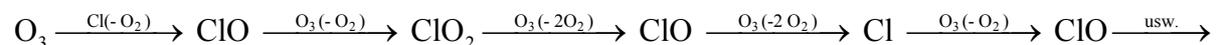
<sup>115</sup> Das ist eine hohe Verweilzeit im Vergleich zur Existenz von Radikalen in industrie- und laborchemischen Syntheseprozessen (< 10<sup>-3</sup> s), da dort mit um Größenordnungen höheren Konzentrationen an Edukten gearbeitet wird. Es gilt  $\tau(\text{OH}) = (k[\text{A}])^{-1}$ , s. Gl. (2.247).



Weitere Radikale entstehen in *Folgereaktionen*, beispielsweise:



Freie Radikale initiieren *Kettenreaktionen*, wobei die Radikale, welche die Reaktion fort-pflanzen, dann als *Kettenträger* bezeichnet werden. Die *Startreaktion* ist zumeist die Bildung des Kettenträgers, beispielsweise die  $\text{Cl}_2$ -Photolyse. Die dann folgende *Reaktionskette* besteht aus einer Folge von Elementarreaktionen, in denen immer wieder freie Radikale regeneriert werden und die Kette somit fortgepflanzt wird. Dabei können sich freie Radikale miteinander vereinigen, wobei infolge der hohen inneren Energie des Radikal-Radikal-Systems ein dritter Stoßpartner zugegen sein muss, um die überschüssige Energie aufzunehmen. Diese *Abbruchreaktion* führt zum Kettenabbruch. Als Beispiel sei ein (möglicher) Ozon-Abbau in der Stratosphäre genannt:




---

Bruttoreaktion:  $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ .

Unter dem Bruchstrich stellt die *Bruttoreaktion* – als Ergebnis der Radikalkettenfolge – den sog. katalytischen Ozonabbau dar. Eine Terminierung erfolgt beispielsweise durch



und begrenzt die Anzahl zerstörter  $\text{O}_3$ -Moleküle durch ein Cl-Atom (s.a. Kap. 5).

In der Natur sind Radikale allgegenwärtig. Sie spielen eine wichtige Rolle in der Evolution und im Lebenszyklus von biologischen Systemen. Infolge des *oxidativen Stress* und der sich daraus ergebenden genetischen Schädigungen wird das Altern<sup>116</sup> und schließlich Sterben von Pflanzen, Tieren und Menschen erklärt (Halliwell und Gutteridge, 1985; Möller, 1989).

## 2.5.4 Photochemie

Die auf die Erde eintreffende Sonnenstrahlung erwärmt nicht nur die Atmosphäre und Erdoberfläche sondern löst auch photochemische Prozesse aus. Nachdem zunächst Grundlagen der photochemischen Anregung behandelt werden, wird danach auf den eigentlichen photochemischen Prozess, die Photolyse eingegangen. Photochemische Anregung, die Absorption

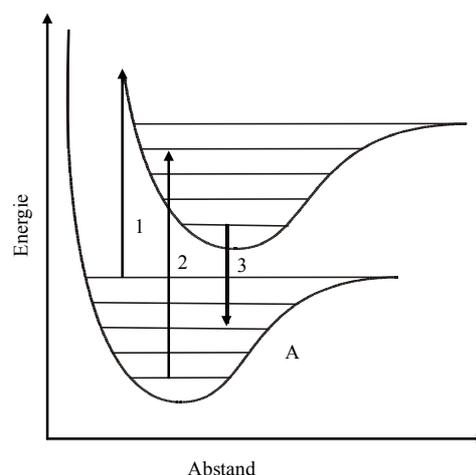
---

<sup>116</sup> Über die Ursachen des Alterns gibt es verschiedene Hypothesen. Offensichtlich hängt damit aber nicht die genetisch festgelegte Zahl der Zellteilungen (die lediglich das maximal mögliche Alter festlegt), da man fand, dass mit zunehmendem Alter immer mehr entartete Zellen gebildet werden.

von Photonen, ist zunächst ein physikalischer Vorgang. Wie bereits mehrfach erwähnt, sind in atmosphärischen Prozessen physikalische und chemische Vorgänge untrennbar miteinander verbunden. Im Kap. 2.2 wurden bereits der atmosphärische Strahlungstransfer und die Strahlungsgesetze behandelt.

#### 2.5.4.1 Elektronische Struktur von Atomen und Molekülen

Zum Verständnis des photochemischen Prozesses ist es notwendig, einige Grundlagen der Absorption von Licht durch Atome und Moleküle zu skizzieren. Während bei Atomen ausschließlich durch Elektronenübergänge bedingte Energieänderungen möglich sind, verteilen Moleküle ihre innere Energie außerdem auf die Rotation und Schwingung<sup>117</sup>. Übergänge zwischen den Zuständen sind infolge der quantenhaften Sprünge durch allgemeine und spezielle Auswahlregeln beschrieben. Nur Moleküle zeigen ein Schwingungsspektrum, wobei grundsätzlich im IR-Bereich absorbiert (und emittiert) wird. Noch kleinere Anregungen sind für Rotationen erforderlich. Infolge von gleichzeitigen Rotations- und Schwingungsübergängen, verbunden auch mit Elektronenübergängen, können bei Molekülen sehr komplizierte Spektren entstehen (*Rotationsschwingungsspektren*). Der energetische Zustand wird in sog. Potenzialkurven dargestellt (Abb. 2.15).



**Abb. 2.15** Schema zur elektronischen Anregung eines zweiatomigen Moleküls, auch als Potenzialkurve eines AB-Moleküls bezeichnet (anharmonischer Oszillator; harmonische Oszillatoren zeigen eine Parabelkurve). A: Grundzustand, B: erster elektronisch angeregter Zustand; (1) direkte Dissoziation aus einem angeregten Grundzustand, (2) Anregung aus dem Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand, (3) Strahlungsübergang in den Grundzustand

Die Wellenfunktionen (*Orbitale*) von Atomen und Molekülen kennzeichnen die Energieniveaus, welche durch die raum-zeitliche Struktur der Elektronenwolke gekennzeichnet sind. Deren Beschreibung erfolgt durch Quantenzahlen. Die *Hauptquantenzahl*  $n$  ( $= 1, 2, 3, \dots$ ) bestimmt die Energie (Schale) des Elektrons. Die *magnetische Quantenzahl*  $m_l$  ( $= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ) ergibt sich aus dem magnetischen Moment des sich um den Kern bewegenden Elektrons. Zusammen mit der *Drehimpulsquantenzahl* (*Nebenquantenzahl*)  $l$  ( $= 0, 1, 2, \dots, n-1$ ) gibt sie den Drehimpuls des Elektrons an. Schließlich gibt es noch eine vierte Quantenzahl, die *Spinquantenzahl*  $s$  als Folge der Rotation des Elektrons um seine eigene Achse (*Spin*). Sie

<sup>117</sup> ...und außerdem Translation, die allerdings keinen spektralen Term zeigt (sie wird praktisch kontinuierlich aufgenommen und in Translationsenergie umgesetzt).

hat nur einen Wert:  $s = \frac{1}{2}$ . Die Quantenzahl des *Spindrehimpulses* (Analogon zur magnetischen Quantenzahl  $m_l$ )  $m_s$  hat die Werte  $s, s-1, s-2, \dots, -s$  (also  $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{2}{3}, \dots, -\frac{1}{2}$ ).

Die Hauptquantenzahl  $n$  gibt die jeweilige Schale, die häufig mit den Buchstaben K, L, M, N,... (äquivalent zu  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) bezeichnet wird, an. Die Nebenquantenzahl  $l$  kennzeichnet die verschiedenen Orbitaltypen (s, p, d, f, ... für  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). So ergeben sich 1s-, 2p- usw. -Elektronen. Das wichtige *Pauli-Prinzip*<sup>118</sup> besagt, dass ein beliebiges Orbital nie mehr als zwei Elektronen enthalten darf und wenn zwei Elektronen das gleiche Orbital besetzen, müssen sie gepaarten Spin besitzen (Symbol  $\uparrow\downarrow$ ). Bevor Elektronen jedoch eines der Orbitale doppelt besetzen, werden zuerst unterschiedliche Orbitale in einer Unterschale besetzt.

Der *Grundzustand* ist der Zustand mit der niedrigsten Energie. Er ist die Konfiguration mit der größtmöglichen Anzahl ungepaarter Spins (*Hundsche Regel*<sup>119</sup>). Parallele ( $\uparrow\uparrow$ ) und antiparallele, d.h. gepaarte ( $\uparrow\downarrow$ ) Spins unterscheiden sich durch ihren Gesamtspin. Bei gepaarten Spins kompensieren sich die beiden einzelnen Spindrehimpulse, so dass der resultierende Gesamtspin Null ist. Diese Anordnung wird als *Singulett* bezeichnet. Die Drehimpulse zweier paralleler Spins addieren sich zu einem von Null verschiedenen Gesamtspin, der *Triplet* genannt wird. Allgemein ist für Zustände der gleichen Konfiguration stets der Tripletzustand energetisch tiefer als der Singulettzustand. Die Ursache ist die *Coulomb-Abstoßung*<sup>120</sup>, welche zwischen den Elektronen mit Spinkorrelation verringert wird (analog wie bei der *Hundschen Regel*).

Der Spin eines Elektrons ist mit seinem magnetischen Moment verbunden, da das Elektron einen Spindrehimpuls besitzt und bewegte Ladungen Magnetfelder erzeugen (*Spin-Bahn-Kopplung*). Er wird durch den *Gesamtdrehimpuls* des Elektrons berücksichtigt und durch die Quantenzahl  $j$  (nimmt die zwei Werte  $l + \frac{1}{2}$  oder  $l - \frac{1}{2}$  ein, d.h. die vektorielle Summe  $l + s$ ) charakterisiert.

Bei Vorhandensein mehrerer Elektronen ergeben sich Gesamtquantenzahlen. Die *Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl*  $L$  ergibt sich aus den Einzelzahlen  $l$  nach

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

zu ganzen Zahlen (0, 1, 2, 3, ...) und wird mit Großbuchstaben gekennzeichnet; S, P, D, F,... Ebenso folgt für die *Gesamtspinquantenzahl*  $S$  des Gesamtzustandes (Atom und/oder Molekül mit mehreren Elektronen) bei zwei Elektronen  $S = 1, 0$ . Bei drei Elektronen ergeben sich – da für jedes Elektron  $s = \frac{1}{2}$  gilt – die möglichen Gesamtzustände (die in einzelnen Spektraltermen sichtbar werden) zu  $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Als *Multiplizität*  $M$  eines Terms bezeichnet man den Wert  $2S + 1$ , d.h. die Anzahl der möglichen Energiezustände bzgl. des Gesamtspinimpulses. Für eine geschlossene Schale ist  $S = 0$  und folglich  $M = 1$  (*Singulettzustand*). Für ein einzelnes Elektron gilt  $S = s = \frac{1}{2}$  und folglich  $M = 2$  (*Dublettzustand*). Bei zwei ungepaarten Elektronen ist  $S = 1$  und folglich  $M = 3$  (*Tripletzustand*). Zur Termcharakterisierung benötigen wir noch die *Gesamtdrehimpulsquantenzahl*  $J$ , die sich in Analogie zu  $j$  ergibt ( $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ ). Nunmehr kann als Termsymbol für ein Atom beispielsweise

$${}^2P_{\frac{3}{2}}$$

<sup>118</sup> Wolfgang Ernst Pauli (1900–1958), geb. in Wien als Sohn von Wolfgang Joseph Pauli (1869–1955, zunächst Arzt und später Prof. für Kolloidchemie in Wien), Schüler von Sommerfeld, Prof. für Physik an der ETH Zürich, Nobelpreis 1945

<sup>119</sup> Friedrich Hund (1896–1997), Prof. für theoret. Physik an den Universitäten Rostock, Leipzig, Jena, Frankfurt und Göttingen

<sup>120</sup> Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), französischer Physiker, lebte in Paris

geschrieben werden, wobei der obere linke Index die Multiplizität, der Großbuchstabe den Gesamtdrehimpuls  $L$  und der untere rechte Index den Gesamtdrehimpuls  $J$  ( $= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ ) angeben.

Für Moleküle wird analog verfahren, wobei anstelle der lateinischen Buchstaben (S, P, D, F) griechische Symbole  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$  verwendet werden. Anstelle des unteren rechten Index (Gesamtdrehimpuls) wird bei homoatomaren zweiatomigen Molekülen ( $H_2, O_2, N_2$ ) die *Parität* genannt, die entweder gerade (g) oder ungerade (u) ist. Die Parität gibt das Verhalten bei Inversion (Punktspiegelung) an: wird dabei das Vorzeichen des Orbitals beibehalten, spricht man von gerader Parität. Die *Gesamtparität* setzt sich nach einer einfachen Regel aus den Einzelparitäten zusammen und kann auch nur g oder u sein ( $g \cdot g = g, g \cdot u = u, u \cdot u = g$ ). So ergibt sich für  $H_2^+$  das Symbol  $^2\Sigma_g$ , für  $O_2$  im Grundzustand das Symbol  $^3\Sigma_g$ . Das *Molekültermsymbol* wird vollständig, wenn als ein oberer rechter Index ein Symbol für das Verhalten der Gesamtwellenfunktion bei einer Spiegelung in einer Ebene, die die Kerne enthält, angegeben wird (- für Änderung, + für Beibehaltung). Für  $O_2$  im Grundzustand folgt  $^3\Sigma_g^-$ . Insofern ist  $O_2$  eine Ausnahme, da die zweiatomigen Moleküle in der Regel sich im Singulett-Grundzustand befinden.

Bei zweiatomigen Molekülen wird eine Schwingungsquantenzahl  $v$  definiert ( $= 0, 1, 2, 3, \dots$ ), welche die Anzahl der Schwingungsniveaus wiedergibt. Die allgemeine Auswahlregel für Schwingungsübergänge besagt, dass sich das Dipolmoment während der Schwingung ändern muss (elektromagnetische Strahlung kann nur mit einem oszillierenden Dipol wechselwirken). Deshalb weisen zweiatomige homoatomare Moleküle keine Schwingungsübergänge auf, d.h. sie absorbieren und emittieren keine elektromagnetische Strahlung – sie sind *Infrarot-inaktiv*. Tab. 2.20 fasst die möglichen Übergänge für zweiatomige Moleküle mit leichtem Kern auf der Basis der Auswahlregeln (Tab. 2.19) zusammen.

**Tab. 2.19** Auswahlregeln elektronischer Übergänge

Änderung der Quantenzahl	verbotene Übergänge
$\Delta L = 0, \pm 1$	$u \leftrightarrow s, u \leftrightarrow u, s \leftrightarrow s$
$\Delta S = 0$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$
$\Delta J = \pm 1$	Singulett $\rightarrow$ Triplett
$\Delta v = \pm 1$	gleiche Nebenquantenzahl

**Tab. 2.20** Erlaubte elektronische Übergänge für zweiatomige Moleküle mit leichtem Kern

homomolekulare Moleküle	heteromolekulare Moleküle
$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$
$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$	$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+, \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$	$\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$
$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-, \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$	$\Pi \leftrightarrow \Sigma^-$
$\Pi_g \leftrightarrow \Pi_u$	$\Pi \leftrightarrow \Delta$
$\Pi_g \leftrightarrow \Delta_u, \Pi_u \leftrightarrow \Delta_g$	$\Delta \leftrightarrow \Delta$
$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$	



Der elektronisch angeregte Zustand  $AB^*$  kann seine Energie auf verschiedenen Wegen wieder abgeben. Ein Strahlungsübergang in den Grundzustand (oder einen weniger angeregten Zustand) unter Abgabe von Licht erfolgt durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Bei der *Fluoreszenz* klingt die spontan emittierte Strahlung sofort ab, sobald die anregende Strahlung wegfällt. Das angeregte Molekül erfährt Zusammenstöße mit seiner Umgebung (mit  $N_2$  und  $O_2$  in der Luft oder  $H_2O$  im Tropfen) und fällt in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes mit strahlungslosen Übergängen (die überschüssige Energie wird an die Stoßpartner abgegeben). Der elektronische Übergang (Nr. 3 in der Abb. 2.15) erfolgt vertikal in Übereinstimmung mit dem *Franck-Condon-Prinzip*. Das resultierende *Fluoreszenzspektrum* besitzt eine Schwingungsstruktur, die charakteristisch für den Grundzustand ist. Die Fluoreszenzwellenlänge ist etwas größer als die der Absorption. Dieses Prinzip wird in der Luftanalytik ausgenutzt (s. Kap. 6.6.2).

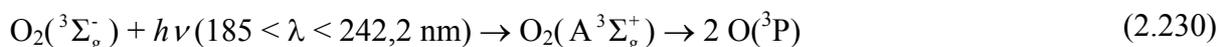
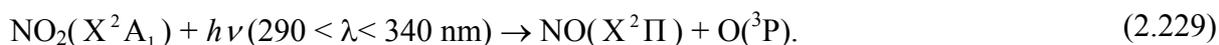
Bei der *Phosphoreszenz*, wobei das Molekül noch längere Zeit nach der Absorption Strahlung emittieren kann, erfolgt zunächst auch eine Deaktivierung durch Zusammenstöße. Dann erfolgt aber zunächst ein Singulett-Triplett-Übergang im angeregten Zustand genau am Punkt, an dem sich die beiden Potenzialkurven schneiden (sie besitzen gleiche Kernanordnung). Dieser Zwischenschritt, bei dem die Elektronenspins entkoppelt werden ( $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$ ), wird *intersystem crossing* (Interkombination) genannt. Eine derartige Spin-Bahn-Kopplung wird möglich, sobald ein Atom einigermaßen schwer ist (z.B. Schwefel). Aus dem Triplettzustand erfolgt dann ein vertikaler Übergang in den Singulett-Grundzustand unter Abgabe von Licht (*Phosphoreszenzspektrum*)<sup>122</sup>. Auch das Prinzip der Phosphoreszenz wird als *Chemilumineszenz* in der Luftanalytik genutzt, wobei die Anregung nicht durch Lichtabsorption sondern durch eine chemische Reaktion erfolgt

Es ist auch ein strahlungsloser Übergang vom angeregten Zustand mit Stoßpartnern (in mehreren Schritten) möglich; zunächst zum jeweiligen Schwingungsgrundzustand ( $v' = 0$ ) des angeregten Moleküls, dann in einem strahlungslosen Übergang zu einem höheren Schwingungszustand des Grundzustandes (*intersystem crossing*) und wieder zum Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ). Die Kollisionsdesaktivierung (*quenching*) spielt in der Atmosphäre eine große Rolle (Abb. 2.16 und 2.17). Dabei ist neben dem schrittweisen strahlungslosen Übergang von höheren zu niedrigeren Schwingungszuständen auch ein Übergang vom angeregten in den Grundzustand (Abb. 2.17) möglich, der als *internal conversion* (innere Umwandlung) bezeichnet wird. Da Sauerstoff dabei als Stoßpartner (neben  $N_2$ ) eine bedeutende Rolle spielt und  $O_2$  sich im Grundzustand im (ungewöhnlichen) Triplettzustand befindet, kann  $O_2$  dabei in den reaktiven Singulettzustand übergehen, beispielsweise in der Stoßreaktion mit angeregtem  $SO_2$ :

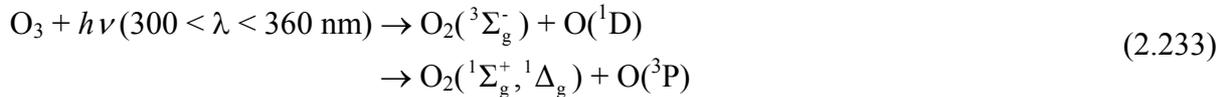
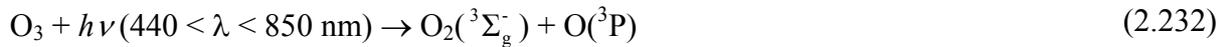
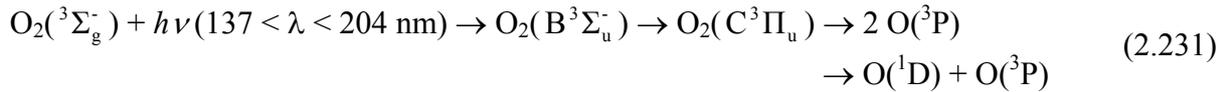


Der Singulett-Sauerstoff geht durch Stoßdeaktivierung (*quenching*) wieder in den Triplett-Grundzustand über. Er spielt in der Atmosphäre keine luftchemische Rolle, wird aber in der Biosphäre mit zu den Ursachen des oxidativen Stresses gerechnet.

Ein weiteres mögliches Schicksal des angeregten Zustandes ist schließlich die *Dissoziation*, der eigentliche photochemische Umwandlungsprozess von  $AB^*$  in  $A + B$ , beispielsweise



<sup>122</sup> Übergänge mit verschiedenen Multiplizitäten (Singulett  $\leftrightarrow$  Triplett) sind normalerweise nicht erlaubt, besitzen aber eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit.



Diese Photolysen sind zugleich die wichtigsten photochemischen Umwandlungen in der Atmosphäre. Rkt. (2.230) und (2.231) laufen wegen der notwendigen kurzwelligeren Strahlung nur in der Stratosphäre ab (s. Kap. 5.1). Die Absorption von Strahlung durch Ozon erfolgt in der sog. *Chappuis*-Bande (440-850 nm), der *Huggins*-Bande (300-360 nm) und der *Hartley*-Bande (200-310 nm). Die stärkste Absorption erfolgt in der *Hartley*-Bande bei 250 nm (Absorptionquerschnitt  $10^{-17} \text{ cm}^2$ ). Ein weiteres Maximum besteht in der *Chappuis*-Bande bei 600 nm (Absorptionquerschnitt  $8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ).

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der relativen Effektivität des photophysikalischen und auch photochemischen Prozesses ist die *Quantenausbeute*  $\Phi$

$$\Phi = \frac{\text{Zahl der angeregten(bzw. photolysierten) Moleküle}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}}.$$

$\Phi$  kann maximal 1 betragen und ist abhängig von der Wellenlänge. In Mehrschrittprozessen kann die Quantenausbeute in die einzelnen Prozesse aufgliedert werden, wobei

$$\sum \Phi_i = 1$$

gilt und als Gesamt- oder Bruttoquantenausbeute bezeichnet wird. Sie ist – neben dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  – eine wichtige Größe zur Charakterisierung der photochemischen Aktivität der Stoffe und wird experimentell bestimmt.

### 2.5.4.3 Kinetik der Photolyse

Die Rate des photochemischen Prozesses (Photolyseerate)



kann als Reaktion erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -j_A[A], \quad (2.236)$$

wobei  $j$  als *spezifische Photolyseerate* oder *Photolysefrequenz* in Analogie zur Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bezeichnet wird (Dimension:  $\text{s}^{-1}$ ). Die Verweilzeit von A bzgl. des photolytischen Prozesses ist  $\tau = j^{-1}$ . In Analogie zu Gl. (2.37) ergibt sich  $j$  durch Integration des Pro-

duktes aus dem spektralen aktinischen Fluss  $I$ , dem spektralen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und der spektralen Quantenausbeute  $\Phi$  über den gesamten Wellenlängenbereich in Abhängigkeit von der Temperatur (*spektral* bedeutet hier den Bezug auf die Wellenlänge):

$$j(\lambda, T) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I(\lambda) \sigma(\lambda, T) \Phi(\lambda, T) d\lambda. \quad (2.237)$$

Beim aktinischen Fluss  $I$  muss berücksichtigt werden, dass Photonen aus allen Richtungen auf das Molekül treffen können, es sich also um einen *sphärischen* Fluss handelt:

$$I(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} R(\lambda, \Theta, j) d\Omega. \quad (2.238)$$

mit  $d\Omega$  als infinitesimaler Raumwinkel ( $d\Omega = \sin\Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi$ ),  $\varphi$  Azimut oder ebener Winkel,  $\Theta$  Solarzenitwinkel (Abb. 2.7).

Gl. (2.237) kann in einer gebräuchlicheren Form als Summe dargestellt werden (dabei sind die mittleren Parameter in Wellenlängenintervallen  $\Delta\lambda$  von einigen nm tabelliert, s. z.B. Finlayson-Pitts und Pitts, 2000)

$$j = \sum_{\lambda=290nm}^{\lambda_i} \bar{I}(\lambda) \bar{\sigma}(\lambda) \bar{\Phi}(\lambda). \quad (2.239)$$

Eine andere Form der Parametrisierung nach Hough (1985) beschreibt die Photolyserate nach

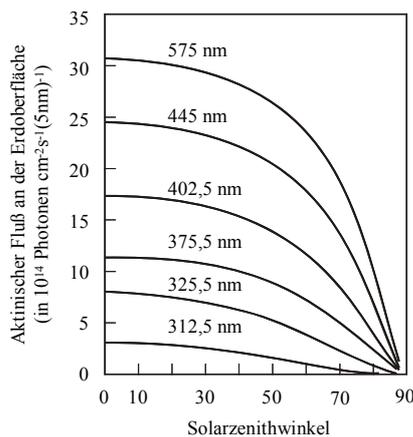
$$j = a_i \exp(b_i \cdot \sec \Theta), \quad (2.240)$$

wobei  $a_i$  und  $b_i$  stoffspezifische Konstanten sind (vgl. Tab. 4.1). Es ist offensichtlich, dass sich in Gl. (2.240) das *Lambertsche* Gesetz widerspiegelt und eine Analogie zur *Arrhenius-Gleichung* hergestellt wird;  $j_0$  stellt die maximale Photolyserate,  $a$  einen empirischen Koeffizienten dar.

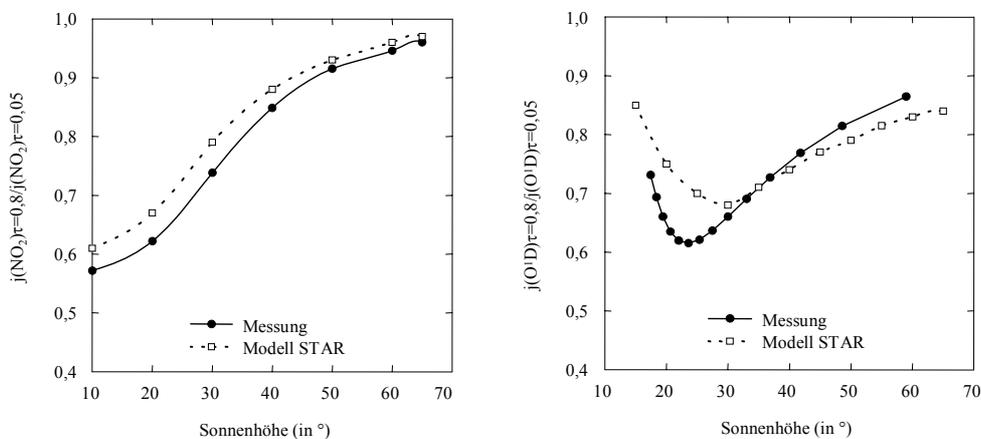
Die Abb. 2.18 bis 2.21 illustrieren das photochemische Verhalten in der Atmosphäre etwas detaillierter. Der solare Energiefluss nimmt vom UV zum sichtbaren Bereich hin zu (Abb. 2.18, vgl. auch Abb. 2.4), geht im UV- Bereich mit zunehmenden Solarzenithwinkel (nahe zum Sonnenuntergang oder nach Sonnenaufgang) schneller gegen Null als bei höheren Wellenlängen wegen der verstärkten Streuung des blauen Lichtes bei langem Atmosphärendurchgang. Abb. 2.19 zeigt den Einfluss der Erhöhung der *optischen Dicke*<sup>123</sup> in Abhängigkeit vom Sonnenstand (Dieser Winkel ist  $90^\circ$  - Zenithwinkel). Bei geringer Sonnenhöhe verlaufen die

<sup>123</sup> Optische Dicke ist ein Maß für die *Trübung*, und besagt wie viel oder wie wenig vom Sonnenlicht die Atmosphäre durchqueren kann (s. Gl. 7.9 in Kap. 7.1.3.2); sie ist als Integral über das Vertikalprofil des Extinktionskoeffizienten definiert. Eine optische Dicke = 1 bedeutet, dass nur  $1/e$  ( $e=2,71828\dots$ ) Teile der Sonnenstrahlung, die am Oberrand der Atmosphäre einfällt, den Boden erreicht. Die optische Dicke des Aerosols ist ein wichtiger Parameter bei der Strahlungsübertragung in der Atmosphäre und deshalb notwendiger Eingangsparameter zur Modellierung z.B. der Globalstrahlung, der UV-Strahlung und von Satellitenmessungen. Gemessen wird diese Größe jedoch nur an wenigen Orten in Deutschland, wobei das Netz ständig erweitert wird. Da die optische Dicke im wesentlichen von dem Aerosol in der Mischungsschicht bestimmt wird, kann sie mit guter Näherung aus dem Extinktionskoeffizienten am Boden (Sichtweite) und der Höhe der Mischungsschicht bestimmt werden.

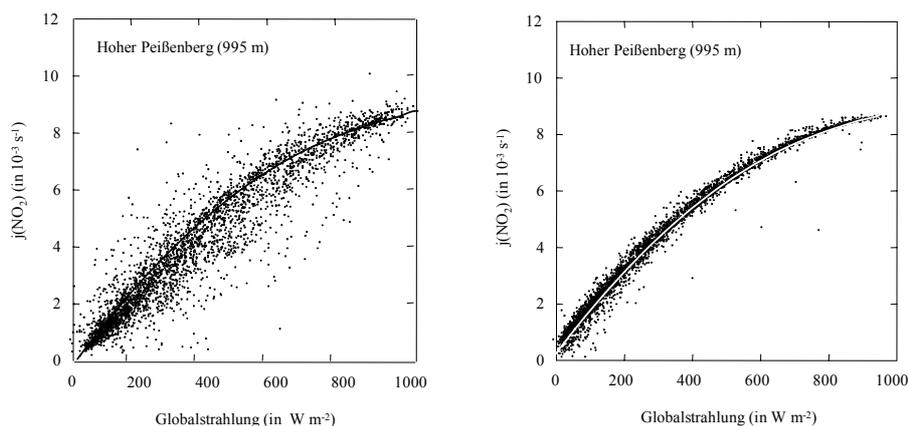
Photolyse von  $O_3$  und insbesondere  $NO_2$  wesentlich langsamer. Um Photolyseraten zu bestimmen, müssen die spezifischen  $j$ -Werte gemessen werden. Messungen haben gezeigt, dass diese in einer recht guten Korrelation zur Globalstrahlung stehen (Abb. 2.20), so dass eine (einfache) Messung der Globalstrahlung auch Aussagen über  $j$ -Werte erlaubt. Abb. 2.21 zeigt schliesslich den Tagesgang der spezifischen Photolyseraten von  $O_3$  (zu  $O^1D$ ) und  $NO_2$  an einem klaren und einem mehr bewölkten Tag (vgl. auch Abb. 4.4 in Kap. 4.1). Man sieht, dass durchziehende Wolken zu einer erheblichen Schwächung der  $j$ -Werte führen, aber auch zu einer kurzzeitigen Erhöhung infolge Mehrfachreflexionen an den Wolkenrändern. Die dadurch erhöhte  $O_3$ -Photolyse führt tatsächlich zu einer erhöhten OH-Produktion (s. Abb. 4.4).



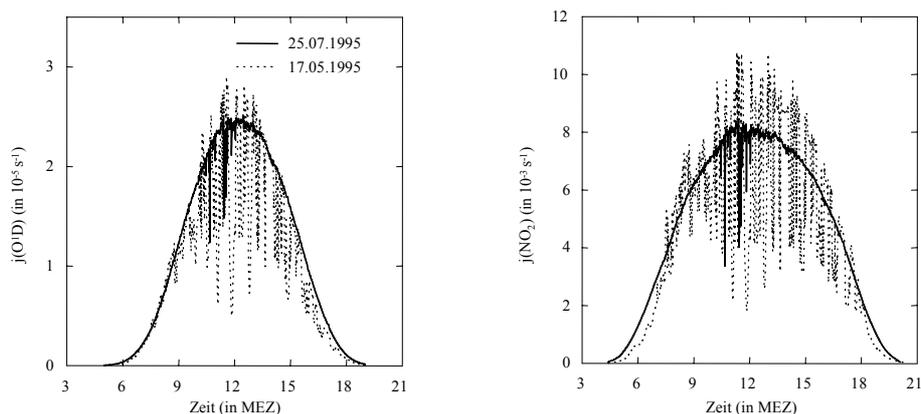
**Abb. 2.18** Berechneter aktinischer Strahlungsfluss an der Erdoberfläche als Funktion des Solarzenitwinkels (nach Finlyson-Pitts und Pitts, 1986)



**Abb. 2.19** Abnahme der Photolysefrequenzen von  $NO_2$  (links) und Ozon (rechts) in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe aufgrund einer Erhöhung der aerosoloptischen Dicke. Die durchgezogene Linie bezieht sich dabei jeweils auf Messungen, die gestrichelte auf Modellrechnungen nach dem STAR-Modell für eine Gesamtozonsäule von 300 DU. Nach Reuder (1999)



**Abb. 2.20** Zusammenhang zwischen Stundenmittelwerten von  $j\text{-NO}_2$  und Globalstrahlung an der Station Hoher Peißenberg. In der Grafik links sind die Photolysedaten auf der Basis der Mitteleuropäischen Zeit MEZ gemittelt, die Globalstrahlung ergibt sich aus der Stundensumme auf der Basis der wahren Ortszeit WOZ. Für die rechte Grafik wurden auch die Stundenmittel der Photolyse für Zeitintervalle nach WOZ gemittelt. Nach Reuder (1999)



**Abb. 2.21** Tagesgänge von  $j\text{-O}(\text{}^1\text{D})$ - und  $j\text{-NO}_2$  für zwei ausgewählte Tage im Sommer 1995, gemessen an der Station Flughafen München. Der 25.07. repräsentiert dabei einen weitgehend wolkenfreien Strahlungstag mit einigen einzelnen Cu-Wolken gegen Mittag. Am 17.05. schwankt der Gesamtbedeckungsgrad tagsüber zwischen 4 und 7 Achteln. Die Bewölkung besteht überwiegend aus Cu con, die zeitweise von mittelhohen Wolkenfeldern (As/Ac) überlagert sind. Nach Reuder (1999)

## 2.5.5 Katalytische Reaktionen

Häufig werden luftchemische Prozesse an der Phasengrenze oder in der Flüssigphase, aber auch in der Gasphase (beispielsweise stratosphärischer Ozonabbau), als *katalytisch* charakterisiert, wobei nicht immer klar ist, welche Definition für den *Katalysator* angewendet wird. Der Begriff Katalyse wurde erstmals von *Berzelius*<sup>124</sup> 1835 geprägt. Die ursprüngliche Definition nach *Ostwald* (1902), wonach ein Katalysator eine chemische Spezies ist, welche die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen, hat vielfältige Veränderungen seit dieser Zeit erlebt. Von der IUPAC (1981) wird empfohlen, einen *Kataly-*

<sup>124</sup> Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779–1848), Prof. für Chemie in Stockholm

*sator* als eine Substanz zu bezeichnen, welche die Geschwindigkeit der Reaktion erhöht, ohne deren freie Reaktionsenthalpie zu verändern. Dieser Prozess wird als *Katalyse* bezeichnet und die Reaktion, in welcher der Katalysator einbezogen ist, als *katalytische Reaktion*. Es können also mit einem Katalysator keine Reaktionen ausgelöst werden, die thermodynamisch unmöglich sind; lediglich die Aktivierungsenergie des Prozesses wird herabgesetzt. Oftmals besteht der erste Schritt in einem (schnellen) Elektronentransfer und in der Bildung von Radikalen. Häufig findet man säurekatalysierte Reaktionen.

Es wird keine Aussage mehr über das „Schicksal“ des Katalysators getroffen. Entscheidend ist eine Beschleunigung des Umsatzes  $A \rightarrow B$  infolge Verringerung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion. Als eine Folge ändert sich der Mechanismus (d.h. die Abfolge der Elementarreaktionen) der stöchiometrischen Reaktion. Ein bekanntes Beispiel ist der Ozonabbau in der Stratosphäre nach  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ , der durch Katalysatoren wie Halogenverbindungen u.a. stark beschleunigt wird.

Die *homogene* Katalyse ist dadurch charakterisiert, dass Reaktanten und Katalysator in einer Phase im gleichen Aggregatzustand vorliegen (gasförmig oder gelöst). Der Begriff „photochemische Katalyse“ ist gemäß der oben getroffenen Definition nicht korrekt, da hier als „Katalysator“ Licht, also Photonen und nicht chemische Spezies zu einer Beschleunigung des Umsatzes führen. Als ein Beispiel soll die Autooxidation von Sulfit genannt werden:



Diese Reaktion läuft bei Abwesenheit anderer Oxidantien (z.B. OH, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, s. Kap. 4.3.3) und Katalysatoren (z.B. Übergangsmetallionen) sehr langsam ab. Strahlung ( $\lambda < 285 \text{ nm}$ ) erhöht die Geschwindigkeit der S(IV)-Oxidation um ein Mehrfaches (Hoffmann, 1990). Allerdings spielt diese Photolyse in der Atmosphäre keine Rolle (auch wegen der geringen Lichtintensität bei der dafür erforderlichen Wellenlänge) im Vergleich zu den anderen S(IV)-Oxidationsprozessen.

Eine *heterogene* Katalyse, bei der Reaktanten und Katalysator nicht im gleichen Aggregatzustand vorliegen, ist in der Atmosphäre nicht nur an der Phasengrenze Gas-Tropfen, sondern auch innerhalb von Hydrometeoren an der Phasengrenze flüssig-fest von großer Bedeutung. Ungelöste Mineralien und kolloidale Substanzen bieten Oberflächen, an denen vielfältige Reaktionen ablaufen können. Während viele dieser Prozesse für Gewässer gut untersucht wurden (Stumm, 1990), sind sie für Hydrometeore weitgehend hypothetisch (lediglich übertragen von der *bulk*-Wasserchemie), aber sicherlich auch von atmosphärischer Bedeutung. Die Oberfläche atmosphärischer Aerosolpartikel hingegen ist wichtig für zahlreiche Reaktionen atmosphärischer Gasmoleküle (beispielweise O<sub>3</sub>-Abbau, NO<sub>2</sub>-Umwandlung in HNO<sub>2</sub>), die entweder nicht in der Gasphase oder dort nur sehr langsam ablaufen. Entscheidend für die Katalyse ist dabei als erster Schritt die Chemisorption als katalytische Aktivierung. Als *Autokatalyse* bezeichnet man einen Prozess, bei dem im Verlaufe der Reaktion erst die als Katalysator wirkende Substanz gebildet wird.

## 2.5.6 Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 1)

Die Verweilzeit eines atmosphärischen Spurenstoffes bezeichnet seine mittlere Andauer von seiner Emission in die Atmosphäre bis zu seinem Entfernen, welches sowohl durch chemische Umwandlung als auch durch Ablagerung (Deposition) an der Erdoberfläche erfolgen kann (s. Kap. 3.5). „Entfernen“ bedeutet dabei nicht, dass von dieser Substanz nach Erreichen der Verweilzeit nichts mehr in der Atmosphäre ist; die Konzentration ist lediglich auf einen bestimmten Betrag gesunken (s. weiter unten). Wird nicht die globale Atmosphäre betrachtet, sondern ein Ausschnitt (Box), so wird die Verweilzeit in dieser Box auch durch den (richtungsgebundenen) Transport bestimmt. Mathematisch kann sie als arithmetischer Mittelwert

der individuellen Verweilzeit aller Teilchen<sup>125</sup> des Spurenstoffes definiert werden:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t \, dN. \quad (2.242)$$

Sinngemäß kann sie auch für Aerosolpartikel und Hydrometeore angewandt werden. Wenn ein Prozess erster Ordnung ( $dN/dt = kN$ ) für die Kinetik des Entfernens aus der Atmosphäre angenommen werden kann (was sehr häufig der Fall ist), folgt, da  $dN = -kN_0 \exp(-kt) dt$  und  $N \sim c$ ,

$$\tau = k \int_0^{\infty} t \cdot \exp(-kt) \, dt \quad (2.243)$$

woraus sich der einfache Zusammenhang<sup>126</sup>

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (2.244)$$

ergibt.

Wird die Konzentrationsabnahme der Substanz  $A$  insgesamt entsprechend Rkt. (2.203) nach einem Prozess pseudo-erster Ordnung bestimmt, so gilt (vgl. a. Gl. 1.4)

$$\tau = \frac{[A]}{d[A]/dt} = \frac{[A]}{k[A]} = \frac{1}{k} \equiv \frac{M}{F}. \quad (2.245)$$

Der Stofffluss  $F$  (Dimension: Masse /Zeit) stellt also die volumenbezogene Abbaurate (Senke)  $R = d[A]/dt$  dar.  $M$  kennzeichnet die Masse der Substanz  $A$  im Reservoir (Volumen). Für Reaktionen höherer Ordnung muss die Konzentration des Reaktionspartners berücksichtigt werden (vgl. Kap. 3.5) und es folgt:

$$\tau = \frac{1}{k[B]} \quad \text{bzw.} \quad \tau = \frac{1}{k[B][C]}, \quad (2.246)$$

d.h.  $\tau$  wird eine von der Konzentration der Reaktionspartner abhängige Variable und verliert ihre Anschaulichkeit (s.w.u.). Viele Reaktionen in der Atmosphäre verlaufen mit dem OH-Radikal:



<sup>125</sup> Zur Erinnerung: mit dem Oberbegriff Teilchen werden in diesem Buch Moleküle und Radikale (Gase), Partikel (atmosphärisches Aerosol) als auch Tropfen, Eiskerne, Schneekristalle u.a. (Hydrometeore) umfasst.

<sup>126</sup> Die Lösung des Integrals lautet  $\int x \exp(ax) dx = \frac{\exp(ax)}{a^2} (ax - 1)$

woraus  $\tau = k \frac{\exp(-kt)}{k^2} (-kt - 1) \Big|_0^{\infty} = \frac{k}{k^2} = \frac{1}{k}$  folgt.

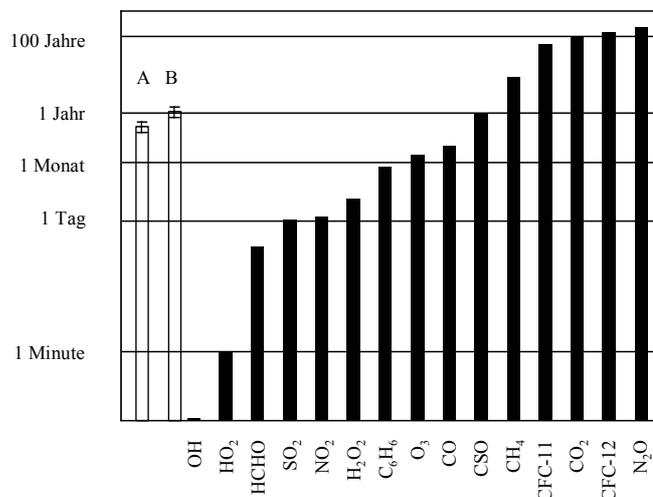
wobei eine quasi-stationäre OH-Konzentration angenommen werden kann (zumindest für Zeitschritte der numerischen Integration) und somit

$$\tau_{\text{OH}}(A) = \frac{1}{k[\text{OH}]} \quad (2.247)$$

erhalten wird. Die Verweilzeit  $\tau_{\text{OH}}$  charakterisiert dabei die Reaktivität der abzubauenen Stoffe ( $A$ ). Für flüchtige organische Verbindungen (VOC) stellt diese Verweilzeit die (spezifische) charakteristische Zeit der Ozonbildung dar bzw.  $1/\tau$  die spezifische Ozonbildungsrate (s. Kap. 4.1.4 und 7.3.4.8).

Im Gegensatz zur *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten*  $k^{127}$ , ist die Verweilzeit eine *anschauliche* Größe, die angibt, dass nach Ablauf der Zeit  $\tau$  die Anfangskonzentration auf  $1/e$ , d.h. etwa 37% gesunken ist (gilt nur für Entfernungsprozesse erster Ordnung). So kann für Methan nach der einzigen vorkommenden Abbaureaktion  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Gl. 2.226) mit  $k = 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und einer globalen mittleren OH-Konzentration von  $0,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  eine Verweilzeit  $\tau(\text{CH}_4) \approx 8$  Jahre errechnet werden.

Die Verweilzeit ist nicht konstant in der Atmosphäre, sondern hängt vom Ort und der Zeit ab infolge der variablen Reaktionsbedingungen und der sich verändernden Ablagerungsbedingungen. Beispielsweise beträgt die Verweilzeit von Ozon in der oberen Tropopause 2 bis 3 Monate, hingegen in der Bodenschicht nur einige Tage. Die Verweilzeit ist eine wichtige Größe zum Beschreiben der Menge eines Spurenstoffes in der Atmosphäre im Sinne eines Reservoirs (Abb. 2.22, s. a. Tab. 4.1 und 4.4).



**Abb. 2.22** Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe; A interhemisphärische Mischungszeit, B STE-Zeit (Stratosphären-Troposphären-Austausch)

<sup>127</sup> Dimension bei erster Ordnung  $1/\text{Zeit}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), zweiter Ordnung  $1/\text{Zeit} \cdot \text{Konzentration}$  ( $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) und dritter Ordnung  $1/\text{Zeit} \cdot \text{Konzentration} \cdot \text{Konzentration}$  ( $\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ). Eine in der Luftchemie beliebte Dimension für die Konzentration ist Anzahl/Volumen ( $\text{cm}^{-3}$ ).

## 2.6 Aggregatzustände und Phasenübergänge

### 2.6.1 Eigenschaften fester Partikel (atmosphärisches Aerosol)

Im In Kap. 2.4 wurden die für luftchemische Prozesse bedeutenden Eigenschaften von Gasen und Tropfen im Wesentlichen aus thermodynamischer Sicht behandelt. Es wurde bereits festgestellt, dass Tropfen in der Atmosphäre nur entstehen, wenn Wasserdampf an Wolkenkondensationskernen (CCN) kondensieren kann. Dabei handelt es sich um feste Partikel<sup>128</sup>, die eine besondere Affinität zum Wassermolekül besitzen oder im Verlaufe ihrer Genese entwickeln. CCN treten nur im Größenbereich  $< 0,5 \mu\text{m}$  auf. Wahrscheinlich entstammt nur ein geringer Anteil an diesem Größenbereich aus primären Quellen<sup>129</sup>, so dass die Partikelbildung aus gasförmigen Vorläufern (Kap. 2.6.1.2) eine wichtige Rolle – letztlich für den Wasserhaushalt und das Klima – spielt. Jedoch wird – bezogen auf die Masse – der weitaus größte Anteil des atmosphärischen Aerosols aus primären Quellen gebildet: Bodestaub, Seesalz, Vulkanismus, Verbrennung u.a. (s. Kap. 1.2.2). Häufig wird eine sprachlich nicht korrekte Gleichsetzung zwischen Aerosol und Partikel gemacht<sup>130</sup>. Ein Aerosol ist ein Kollektiv von Partikeln in einem Gas (*hier*: Luft).

Die Aerosolchemie hat sich parallel zur Kolloidchemie (von *Graham*<sup>131</sup> 1861 eingeführt) in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickelt. Ein *Kolloid* ist eine Dispersion sehr kleiner Teilchen einer Substanz in einer anderen Substanz. Ein kolloides System wird auch als *dispersed System* bezeichnet; man unterscheidet in ihnen die *disperse* (oder dispergierte) Phase vom Dispersionsmittel. Je nach beteiligter Phase bezeichnet man Kolloide mit anderen Namen. Ein *Sol* ist eine Dispersion einer festen in einer flüssigen oder festen Phase. Ist das Dispersionsmittel Wasser, nennt man das System *Hydrosol*<sup>132</sup> (z.B. feinste Rußpartikeln im Wolkentropfen). Als *Aerosol* wird prinzipiell die Dispersion einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes in einem Gas verstanden. Unter *atmosphärischem Aerosol* wollen wir aber ausschließlich die Dispersion von festen, überwiegend nicht-wässrigen Partikeln in der Luft verstehen. Damit – was nicht von allen Wissenschaftlern so gesehen wird – schließen wir *Hydrometeore*<sup>133</sup> als Bestandteil des atmosphärischen Aerosols aus. Diese Trennung ist sinnvoll aufgrund einiger sehr unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften in der Atmosphäre (z.B. Lebensdauer, Verteilung, Oberflächencharakteristik) und ihrer Bedeutung für physikalisch-chemische Prozesse (z.B. chemische Reaktionen, Strahlungswechselwirkungen).

---

<sup>128</sup> Die oder das Partikel, pl. Partikeln, zumeist aber Partikel, lat: particula (f).

<sup>129</sup> Vgl. jedoch die Bemerkungen zu Seesalz- und Bodestaubemissionen im Kap. 1.2.2.1 und 1.2.2.2.

<sup>130</sup> Man soll daher nie von Aerosolquellen, sondern stets von Partikelquellen sprechen. Somit ist das Wort „Aerosolgehalt“ auch falsch. Richtig heißt es, dass im Aerosol ein bestimmter Partikelgehalt gefunden wird. Die „Dispersion Partikel-Luft“, also das Aerosol, hat jedoch wichtige kollektive Eigenschaften. Analog ist eine Wolke eine Dispersion von Tropfen in Luft; ein Spezialfall davon stellt Niederschlag dar. Wolken und Niederschläge bestehen aus (festen und/oder flüssigen) Hydrometeoren. Aerosolpartikel und Wolkenpartikel sind damit analoge Begriffe.

<sup>131</sup> Thomas Graham (1855–1869), Prof. für Chemie an den Universitäten in London und Glasgow

<sup>132</sup> Damit schließt sich die manchmal benutzte Bezeichnung Hydrosol für Wolken aus, da eine Wolke eine Dispersion von flüssigen Tropfen (oder festen Eiskristallen) in Luft ist.

<sup>133</sup> Unter Hydrometeor werden alle durch Kondensation und Sublimation von Wasserdampf in der Atmosphäre entstehenden Teilchen (Wolken-, Nebel-, Regentropfen, Eiskristalle, Hagel, usw.) bezeichnet. Zu den Hydrometeoren rechnet man auch Ausfallsprodukte des Wasserdampfes am Boden, wie den Tau und verschiedene Frostablagerungen.

Die ersten Beobachtungen und Messungen fein verteilter Partikel in der Luft wurden von bedeutenden Wissenschaftlern wie beispielsweise *John Tyndall*<sup>134</sup> (1870) und *John Aitken* (1880)<sup>135</sup> gemacht. Der Begriff Aerosol wurde erstmals vom deutschen Meteorologen *Schmaus* (1920) als Äquivalent zum Hydrosol eingeführt; zuvor hatte man das System *aero-kolloidal* bezeichnet.

In den folgenden Unterkapiteln wenden wir uns den mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften, d.h. insbesondere der Partikelbildung und dem -wachstum zu. Obwohl die klassische Aerosolphysik die Partikel als chemisch inert behandelt, wollen wir alle physikalischen Grundlagen stets unter dem Gesichtspunkt einer aerosolchemischen Anwendung sehen. Die für die Atmosphäre bedeutendsten aerosolchemischen Aspekte sind einmal die Bildung selbst aus *gas-to-particle conversion* (auch im Sinne einer Senke gasförmiger Vorläufersubstanzen) und heterogen-chemische Prozesse (gas-fest-Wechselwirkungen), die aus der modernen Sicht der Multiphasenchemie zu vielen neuen Erkenntnissen geführt haben (beispielsweise dem stratosphärischen Ozonabbau). Noch einmal genannt werden sollen die auch für luftchemische Prozesse so wichtigen aerosolphysikalischen Aspekte der Partikelwechselwirkungen mit der Strahlung und dem Wasserdampf.

Dieses Kapitel endet mit der Überführung des Wolkenkondensationskerns (CCN) in den Tropfen (heterogene Nukleation). Die meisten Partikel sind aber wasserhaltig. Der Übergang von der festen zur wässrigen Phase ist „fließend“. Weitere Prozesse in Verbindung mit dem atmosphärischen Aerosol (beispielsweise wolkenzyklische Modifikation, Adsorption, Oberflächenchemie, trockene Deposition, Sedimentation) werden an anderen Stellen in diesem Buch behandelt. Dem interessierten Leser sei außerdem folgende Literatur empfohlen: Spurny (2000), Harrison und van Grieken (1998), Kouimtzis und Samara (1995), Winkler (2000) sowie Seinfeld (2000).

### 2.6.1.1 Größenverteilungen

Die Vielzahl der Partikelquellen, die dynamischen Prozesse (Koagulation, Impaktion, Sedimentation), chemische Reaktionen und wolkenzyklische Prozesse begrenzen einmal die Lebensdauer der Partikel und machen zum anderen jedes Partikel zu einem Individuum in Form, Größe und chemischer Zusammensetzung. Dennoch (oder gerade wegen typischer Prozesse) kann das Aerosol in charakteristische Klassen bezüglich seiner Partikelgrößen und deren stofflicher Zusammensetzungen (beide Parameter stehen in einem Zusammenhang) unterteilt werden. Für das Verständnis der physikalisch-chemischen Prozesse ist es daher notwendig, zwischen den Eigenschaften des Einzelpartikels (an dem Prozesse auf molekularer Ebene ablaufen) und den *kolligativen* Eigenschaften<sup>136</sup> des Aerosols (in dem auf größerer raumzeitlicher Skala Prozesse wie Transport, Wolkenbildung, Strahlungsantrieb u.a. ablaufen) zu unterscheiden.

Ein fundamentaler Parameter eines Partikels ist sein Radius bzw. Durchmesser (Tab. 2.21). Selten haben Partikel geometrisch regelmäßige Formen mit gleichen geometrischen Eigenschaften (z.B. Kugel); deren Durchmesser *wird geometrischer Äquivalent-Durchmesser* genannt. Durch mikroskopische Verfahren sichtbar gemachte Partikel werden durch einen *statistischen Durchmesser* gekennzeichnet (parallel oder senkrecht zur Beobachtungsrichtung Tangentenabstände). Optische Messgeräte, welche das ausgehende Streulicht als Maß für die Partikelgröße verwenden, führen zum *Streulicht-Äquivalentdurchmesser*. Elektrische Mobili-

<sup>134</sup> John Tyndall (1820–1893), Prof. für Physik in London

<sup>135</sup> John Aitken (1839-1919) Schottischer Physiker und Meteorologe; Unabhängig hatte der frz. Gelehrte P. J. Coulier bereits 1875 dieselben Experimente zur Rolle luftgetragener Partikel bei der Wasserkondensation durchgeführt.

<sup>136</sup> Eigenschaften, die nur mit der Gesamtanzahl der Teilchen im Zusammenhang stehen (dazu gehören z.B. die Gefrier- und Siedepunktserhöhung in Lösungen).

tätsverfahren ermitteln den *Beweglichkeitsdurchmesser*, der vor allem für kleine Partikel (< 200 nm) sinnvoll ist, der durch das molekulare Regime mit  $Kn \gg 1$  beschrieben wird (vgl. Kap. 2.3.5 und 2.6.3.1); er ist unabhängig von der Dichte und Masse. Elektrisch aufgeladene Teilchen werden einem elektrischen Feld ausgesetzt und die Beweglichkeit wird beobachtet. Der Quotient aus Driftgeschwindigkeit und Reibungskraft (vgl. Gl. 2.41) wird Beweglichkeit  $b$  genannt und steht in Beziehung zum Durchmesser  $D$ :

$$b = \frac{D}{kT} \sim \frac{1}{D^2}.$$

Schliesslich wird der sehr wichtige *aerodynamische Durchmesser* definiert, der Partikel gleichen aerodynamischen Verhaltens charakterisiert und deshalb auch als Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmesser (auch *Stokes-Durchmesser*) bezeichnet wird. Es gilt Gl. (2.98) und somit (ohne Berücksichtigung der *Cunningham-Korrektur*)

$$D_{aero} = \sqrt{\frac{18\eta v_s}{g\Delta\rho}}$$

für Partikel bis 50 µm in Luft. Für Partikel  $\leq 1$  µm muss die *Cunningham-Korrektur* eingeführt werden. Die Korrektur  $Cu = 1/\alpha Kn$  ändert sich stark mit der Partikelgröße:

D (µm)	0,01	0,1	0,5	1	5	10
$Cu$	22,3	2,9	1,33	1,16	1,03	1,01

**Tab. 2.21** Größenbereiche und Bezeichnungen des atmosphärischen Aerosols

Durchmesserbereich (in µm)	deutsche Bezeichnung nach Junge (1963)	englische Bezeichnung nach Whitby und Sverdrup (1973)	sonstige Bezeichnung
< 0,01	ultrafeine Partikeln	ultrafine mode	Cluster, Embryo
0,01-0,1	Aitkenkerne	nucleation mode	-
0,1-1	große Partikeln	accumulation mode	Feinstaub
>1	Riesenpartikeln	coarse mode	Staub
>5	-	-	Sedimentationsstaub

Alle Impaktoren und Abscheider basieren auf dem aerodynamischen Durchmesser (z.B. PM10-, 2,5- und 1-Geräte). Der aerodynamische Durchmesser des Teilchens bezieht sich auf eine Kugel gleichen Volumens wie des tatsächlichen unregelmäßig geformten Teilchens; er ist von der Dichte abhängig. Die Äquivalentdurchmesser atmosphärischer Partikel erstrecken sich von 1 nm bis in den Bereich von 1 mm. Ultrafeine Partikel - oder auch *Cluster* genannt - sind Molekülagglomerationen, die den Größenbereich eines Moleküls um etwa eine Größenordnung übertreffen und am Anfang des atmosphärischen Aerosols stehen ( $\leq 10$  nm). *Aitkenkerne* (Nukleationsmode) entstehen durch Wachstum ultrafeiner Partikel einschließlich Gas-Partikel-Wechselwirkung und Partikel-Partikel-Wechselwirkung – sie haben vor allem die Funktion von Wolkenkondensationskernen (s.a. Abb. 2.23). Primäre Aerosolpartikel wie Bodenstaub, Seesalz und auch anthropogene Partikel werden bereits im sub-µm-Bereich gefunden (können also auch für CCN relevant sein) und erstrecken sich bis zu sehr großen Partikeln von  $> 100$  µm. Bei etwa 5 µm besteht eine wichtige Grenze im Größenbereich, da kleinere Partikel ausschließlich durch trockene Deposition (s. Kap. 3.1) und größere Partikel zusätzlich durch Sedimentation als Folge der Gravitation aus der Atmosphäre entfernt werden. Obgleich die Verweildauer von Sedimentationsstaub sehr begrenzt ist, können unter



$$n^*(r) = \frac{dN(r)}{d \log r} \text{ (in cm}^{-3}\text{)}. \tag{2.250b}$$

Häufig wird auch – wenn nur die Form der Verteilung von Interesse ist bei vergleichenden Betrachtungen – eine normalisierte Verteilung genutzt:

$$\frac{1}{N_0} \frac{dN(r)}{d \log r}. \tag{2.250c}$$

Von der Anzahldichteverteilung können Größenverteilungen bezogen auf Partikeloberfläche, -volumen und -masse abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \text{Oberfläche:} \quad & dA/d(\log r) = 4\pi r^2 dN(r)/d(\log r), \\ \text{Volumen:} \quad & dV/d(\log r) = (4\pi/3)r^3 dN(r)/d(\log r), \\ \text{Masse:} \quad & dm/d(\log r) = (4\pi/3)r^3 \rho(r) dN(r)/d(\log r). \end{aligned} \tag{2.251}$$

Auf der Grundlage der von Whitby vorgeschlagenen drei Moden (*nukleation, accumulation, coarse*) hat Davies (1994) eine dreifach überlagerte log-normale Verteilung vorgeschlagen:

$$\frac{dN}{d \log r} = \sum_{i=1}^{i=3} \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_i} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{\log \left( \frac{r}{R_i} \right)^2}{\log \sigma_i} \right]. \tag{2.252}$$

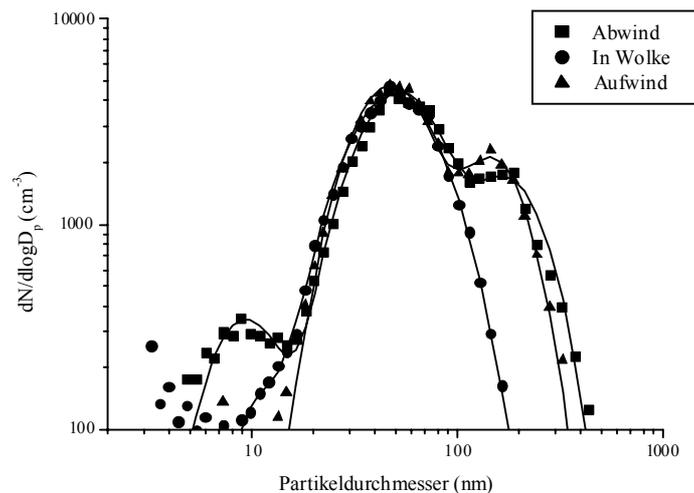
Dabei ist  $\log(\sigma_i)$  die Standardabweichung von  $\log(r)$  und  $R_i$  der Median des Radius  $r$  (Tab. 2.22) sowie  $N_i$  die Gesamtanzahl aller Partikel des  $i$ -ten Mode. Eine typische trimodale Verteilung eines Hintergrundaerosols zeigt Abb. 2.24.

**Tab. 2.22** Parameter der Größenverteilung verschiedener Aerosoltypen, Spalte  $i$  kennzeichnet die drei Moden I, II und III (vgl. Gl. 2.252), nach Jaenicke (1993)

Parameter	$i$	Reinluft <sup>a</sup>	kont. Reinl.	Maritim <sup>b</sup>	Ländlich	Stadt
$n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	I	129	3200	133	6650	99300
	II	60	2900	67	147	1110
	III	64	3000	3	1990	36400
$R_i$ (nm)	I	3,6	10	3,9	7,4	6,5
	II	127	58	133	27	7,1
	III	259	900	290	42	24,8
$\log(\sigma_i)$	I	0,645	0,161	0,657	0,225	0,666
	II	0,253	0,217	0,210	0,557	0,337
	III	0,425	0,385	0,396	0,266	0,657

<sup>a</sup> Troposphäre oberhalb der Mischschicht

<sup>b</sup> Typisches Seesalzaerosol bei 5-8 ms<sup>-1</sup> Windgeschwindigkeit; da die Partikelproduktion stark vom Wind abhängt, ist Mode III stark variabel



**Abb. 2.24** Trimodale Verteilung des Hintergrundaerosols am Brocken (Harz), Oktober 1995, nach Wiedensohler u.a. (1997)

Die Anzahldichten im Mode I können bei intensiver photochemischer Aktivität, u.a. *gas-to-particle conversion* kurzfristig um eine Größenordnung ansteigen. Infolge von Koagulation lagern sich diese Teilchen jedoch schnell an andere an. Hydrophobe Teilchen wachsen ausgeprägt mit ansteigender Feuchte.

Aerosolpartikel bestehen selten aus einer reinen Substanz (beispielsweise NaCl oder  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ). Sie stellen im Allgemeinen Mischungen dar. Man unterscheidet zwischen innerer (*internal*) und äußerer (*external*) Mischung eines Aerosols, wobei auch alle Übergänge vorkommen. Als *äußere Mischung* wird bezeichnet, wenn das Aerosol zwar verschiedene Substanzen enthält, jedes individuelle Partikel aber aus einer reinen Substanz besteht. Eine *innere Mischung* hingegen liegt vor, wenn die verschiedenen Substanzen in allen Partikeln gleichverteilt vorkommen. Beide Zustände sind Idealvorstellungen und werden selten in der Natur aufgefunden. Äußere Mischungen werden vor allem durch verschiedene Quellen (Bodestaub, Industrieruß, Seesalz) in einer Luftmasse erzeugt. Innere Mischungen entstehen durch dynamische Prozesse in der Luftmasse wie Koagulation, Gas-Partikel-Wechselwirkung, Wolkenprozesse.

### 2.6.1.2 Partikelbildung (homogene Nukleation; *gas-to-particle* Umwandlung)

Eine Bildung von Wassertropfen aus Wasserdampf ist nach der *Kelvin*-Gleichung (Gl. 2.143) unter atmosphärischen Bedingungen nicht möglich. Einige Produkte von Gasphasenreaktionen, wie  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure),  $\text{CH}_3\text{HSO}_3$  (Methansulfonsäure) und viele oxygenierte organische Verbindungen besitzen einen sehr niedrigen Dampfdruck und teilweise eine hohe Affinität zum Wasser. Derartige Moleküle können sowohl miteinander (Einkomponenten-Nukleation) als auch untereinander (Mehrkomponenten-Nukleation) durch Zusammenstoß eine metastabile Phase bilden. Dieser spontane Prozess wird *homogene Nukleation* genannt.

Die klassische Theorie der homogenen Nukleation (s. z.B. Seinfeld, 1986; Pruppacher und Klett, 1997; Seinfeld und Pandis, 1998; Kulmala u.a., 2000) beschreibt die Partikelbildung über die Bildung kleiner Cluster (*Embryos*), die einen kritischen Radius erreichen müssen (dann auch *Germ* genannt), bevor sie stabil werden. Die Gasmoleküle „reagieren“ mit sich selbst (z.B.  $\text{SO}_3 + \text{SO}_3$ ), mit Wassermolekülen (z.B.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) sowie anderen Molekülen (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ ) und bilden *Cluster*, bestehend aus ca. 20-100 Molekülen und einem Radius von ca. 1 nm.



In der Regel wird es sich bei der Clusterbildung um ein System X-H<sub>2</sub>O (z.B. X = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bzw. um ein Mehrkomponentengemisch handeln. Entscheidend für die Bildung der Cluster ist dabei die Änderung der freien Enthalpie des Systems:

$$\Delta G_n = G_{\text{Embryo}} - G_{\text{Dampf}}. \quad (2.254)$$

Die freie Bildungsenthalpie der Cluster ist zunächst positiv, da die Abnahme der Entropie  $S$  (zur Erinnerung:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) bei der „geordneten“ Clusterbildung aus dem Gasgemisch größer ist als die Abnahme der Enthalpie  $H$ . Das Wachstum der Cluster ist daher anfangs reversibel. Die Gleichgewichtskonzentration  $N_i$  der Cluster ist nach

$$N_i = N_{\text{ges}} \exp(-\Delta G_n / kT) \quad (2.255)$$

gegeben ( $N_{\text{ges}}$  Gesamtanzahl  $N$  an molekularen Spezies im übersättigten Dampf); wegen  $c_i = N_i/V$  kann diese Gleichung auch im Term „Konzentration“ ausgedrückt werden. Der Radius  $r^*$  der *kritischen* Cluster kann aus der *Kelvin*-Gleichung (Gl. 2.143) abgeleitet werden:

$$r^* = \frac{2\gamma V}{kT \ln \mathfrak{S}} \quad (2.256)$$

(beachte:  $V_m/V = \mathbf{R}/\mathbf{k}$ ,  $V_m$  Molvolumen). Es lässt sich leicht die *Nukleationsrate*  $R^*$ , welche die Anzahl  $N^*$  der gebildeten *kritischen* Cluster pro Volumen (= Cluster-Konzentration  $c^*$ ) und Zeit darstellt, ableiten:

$$R^* = w \frac{s^*}{V} N^* = c^* w s^*, \quad (2.257)$$

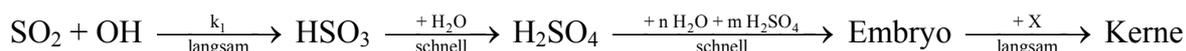
wobei  $w$  die Anzahl der Gasmoleküle bedeutet, welche pro Zeiteinheit eine willkürlich orientierte Einheitsfläche (Fluss = Anzahl/Fläche·Zeit) passieren (hier wurde die mittlere Geschwindigkeit verwendet; vgl. Gl. 2.73)

$$w = \frac{c \bar{v}}{4} = c \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad (2.258)$$

$\bar{v}$  mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle nach *Maxwell-Boltzmann*,  $c$  Konzentration der clusterbildenden Gasmoleküle,  $m$  Masse des Moleküls,  $s^*$  ist die Oberfläche des kritischen Clusters,  $s^* = 4\pi(r^*)^2$ .

Nach Erreichen einer gewissen Größe wird  $\Delta G_n$  negativ und die Partikel wachsen spontan weiter, unter anderem durch Vereinigung kleiner Partikel zu größeren (zur Erinnerung: das chemische Potenzial einer auf kleine Tröpfchen verteilten Masse ist größer). Sie werden jedoch nicht stabil, es sei denn sie befinden sich in einer übersättigten Atmosphäre. Ihr weiteres Schicksal wird daher entweder eine Rücküberführung in die Dampfphase oder ein Stabilisieren infolge von Kollision mit anderen Partikeln sein.

Eines der wichtigsten Beispiele ist die Clusterbildung im System SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, die Schwefelsäure-Embryos (Größe etwa 1 nm) nach dem Schema



bildet. In Wirklichkeit wird jedoch eine zusätzliche Anlagerung von weiteren Substanzen, insbesondere  $\text{NH}_3$ , aber auch  $\text{HNO}_3$  stattfinden. Auch dürften die gebildeten Cluster keineswegs als ideale Mischungen aufgefasst werden.

Ein spezieller Fall der Partikelbildung ohne Beteiligung von Wasser ist die Bildung von Ammoniumnitrat nach



die Indizes g und s bezeichnen die gasförmige bzw. die feste Phase. Sind genügende Mengen an beiden Gasen vorhanden, so werden die Gleichgewichtspartialdrücke durch eine Gleichgewichtskonstante bestimmt:

$$p_{\text{HNO}_3} p_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^p. \quad (2.260)$$

$K^p$  ist eine Funktion der Temperatur und – da im Allgemeinen doch Wassermoleküle adsorbiert werden – der relativen Feuchtigkeit. Dieses Gas-Partikel-Gleichgewicht ist von erheblicher Bedeutung für die trockene Deposition (s. Kap. 3.1) von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ , welche für diese Gase sehr schnell, für die Partikelphase jedoch sehr langsam verläuft. Ähnlich verläuft das Gleichgewicht  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ . Allerdings ist dieses Gleichgewicht infolge des zum  $\text{HNO}_3$  vergleichsweise geringen Vorkommens von  $\text{HCl}$  ( $\text{HCl}$  wird in der maritimen Atmosphäre aus Seesalz gebildet – dort kommt jedoch sehr wenig  $\text{NH}_3$  im Vergleich zur kontinentalen Atmosphäre vor) ohne große Bedeutung. Die feine Partikelmasse in der Atmosphäre besteht überwiegend aus  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  (also ausnahmslos aus den gasförmigen Vorläufern  $\text{NH}_3$ , reduzierte S-Verbindungen und  $\text{NO}$  gebildet) und  $\text{H}_2\text{O}$ .

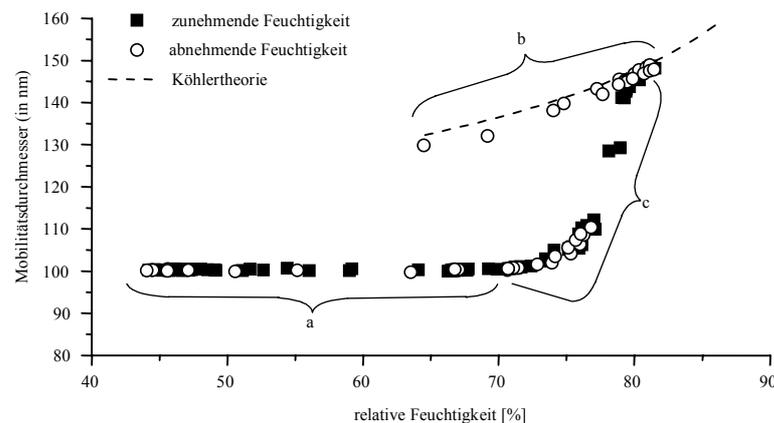
### 2.6.1.3 Hygroskopizität (Bildung von Wolkenkondensationskernen)

Die Kondensation von Wasserdampf an Partikeln erfolgt erst, wenn das kritische Sättigungsverhältnis  $\mathfrak{S}_c$  (s. Kap. 2.4.6.1 bzgl. der *Köhler*-Gleichung) überschritten wird. Die Affinität der Partikeloberfläche zu Wassermolekülen (*Hygroskopizität*) ermöglicht jedoch den Stoffübergang von Wasserdampf an die Partikelphase auch bei Bedingungen, in denen die Atmosphäre nicht mit Wasser gesättigt ist. Diese Partikel werden als *Wolkenkondensationskerne* (CCN) bezeichnet.

**Tab. 2.23** *Deliquescenz*-Punkt (RH in %) für reine Salze

Substanz	Fließpunkt
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	40
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	62
$\text{NaCl}$	76
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80
$\text{NaNO}_3$	80
$\text{KHSO}_4$	86

Dabei ist nicht die innere chemische Zusammensetzung ausschlaggebend, sondern ausschließlich die Eigenschaft der Oberfläche. So können auch organische, biogene und Rußpartikel CCN sein, wenn deren Oberfläche vorher durch Gase (z.B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) hygroskopisch gemacht wurde. Die Bildung einer Sulfatschicht durch Oberflächenoxidation von adsorbiertem  $\text{SO}_2$  dürfte dabei von besonderer Bedeutung sein. Jede kristalline, wasserlösliche Oberfläche wird bei einer bestimmten relativen Feuchtigkeit ( $RH$ ) „zerfließen“ (*Deliqueszenz*-Punkt). Der Partikel wächst dabei stark an (Abb. 2.25). Als *Deliqueszenz*-Punkt folgt aus Abb. 2.25 für Ammoniumsulfat 79%, wobei bei etwa 74% (Bereich „c“) ein starkes Partikelwachstum beginnt. Bereich „a“ kennzeichnet das trockene Partikel. Infolge eines Hysterese-Verhaltens „verzögert“ sich die Verkleinerung des Partikels bei abnehmender  $RH$  (Bereich „b“), es existiert in einem metastabilen Zustand entsprechend der *Köhler*-Theorie.



**Abb. 2.25** Experimentell bestimmte Abhängigkeit des Partikelwachstums von der relativen Feuchte  $RH$  (Humidogramm) für ein synthetisches  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit  $r_a = 50$  nm bei  $20^\circ\text{C}$ ; zur Erklärung s. Text (nach Weingartner u.a., 2002)

Für reine Salze ist dieser Punkt gut bestimmt, s. Tab. 2.23. Da die  $RH$  über dem *Deliqueszenz*-Punkt ansteigt, nehmen die Partikel kontinuierlich Wasser auf, um der folgenden Gleichgewichtsbeziehung zu genügen (vgl. Gl. 2.144):

$$RH = \frac{p_{w,s}}{p_w^\infty(T)} = a_w, \quad (2.261)$$

wobei  $p_{w,s}$  den Partialdruck des Wassers über dem Partikel und  $a_w$  die Aktivität des Wassers in der Salzlösung darstellen. Partikel, die den *Deliqueszenz*-Punkt erreicht haben, werden als *aktivierte* CCN bezeichnet. Nur aktivierte CCN können – in Abhängigkeit von der Wasserdampfübersättigung – Wolkentropfen bilden (s. n. Kap.).

#### 2.6.1.4 Tropfenbildung (heterogene Nukleation)

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Übersättigung von mehreren 100% erforderlich wäre, um über den Weg der homogenen Nukleation Wassertropfen zu bilden. Typische Übersättigungen betragen allenfalls 10%, meistens jedoch weniger als 1%. Diese geringe Übersättigung an Wasserdampf reicht aus, um, beispielsweise als Folge einer adiabatischen Abkühlung, innerhalb kurzer Zeit (Sekunden) Wolkentropfen durch Kondensation an aktivierten CCN zu bilden. Dieser Prozess wird *heterogene Nukleation* genannt. Die Anzahl der Wolkentropfen ist viel geringer als die Anzahl der CCN, da die Menge an kondensierbarer Wasserphase weder ausreicht, um alle CCN zu aktivieren noch alle aktivierten CCN in Wol-

kontropfen zu überführen. Die Partikel, welche tatsächlich zur Tropfenbildung führen, werden deshalb auch lediglich *Kondensationskerne* (CN) genannt.

Effektivster Prozess der Abkühlung ist der Aufstieg eines Luftpaketes (z.B. durch intensive Erwärmung der Erdoberfläche oder Anheben der Luftmasse vor Bergen). Die Kondensation ist verbunden mit dem Freiwerden latenter Wärme, wodurch der Abkühlungsprozess (und damit die Kondensation) begrenzt werden. Weiterhin wird der Kondensationsprozess begrenzt durch das *Entrainment* trockener Luft in die Wolke aus der Umgebung.

Die heterogene Nukleation im Sinne eines Aerosol auswaschens (*nucleation scavenging*) wurde bereits von Junge (1963) durch folgende einfache Gleichung beschrieben:

$$c_{aq} = \varepsilon \frac{c_p}{LWC} \quad (2.262)$$

Hierbei bedeuten  $c_{aq}$  die Konzentration der im Wolkenwasser gelösten Aerosolpartikel,  $\varepsilon$  den „ausgewaschenen“ Anteil der in der Gasphase vorhandenen Partikelkonzentration  $c_p$  und LWC den Flüssigwassergehalt (Volumen Wasser/Volumen Luft)<sup>138</sup>. Unter den meisten troposphärischen Bedingungen wurde von Mészáros (1981)  $\varepsilon = 0,9-1,0$  bestimmt, d.h. die gesamte Partikelmasse wird praktisch in die Wolkenwasserphase überführt. Das ist nicht im Widerspruch zu der weiter oben getroffenen Aussage, dass nur eine geringe Anzahl der Aerosolpartikeln tatsächlich Tropfen bilden, da hier zwischen Anzahl- und Massenkonzentration unterschieden werden muss (die Partikel  $< 0,1 \mu\text{m}$  tragen zu weniger als 10% zur Aerosolmasse, aber zu  $> 90\%$  zur Anzahl bei).

## 2.6.2 Eigenschaften von Oberflächen

In der Atmosphäre existieren ständig Aerosolpartikel und gelegentlich Hydrometeore in fester und flüssiger Form. Für die atmosphärischen Multiphasenprozesse ist die Oberfläche dieser Teilchen entscheidend. Die Oberfläche ist die Grenzfläche für den Stoffaustausch zwischen Teilchen und umgebender Gasphase. Die Oberfläche ist auch Ort (heterogener) chemischer Reaktionen, von denen insbesondere in der Stratosphäre für das Budget der Ozonschicht äußerst wichtige Prozesse ablaufen. Die wichtigsten Kriterien sind das Oberfläche/Volumen-Verhältnis (s. a. Kap. 2.1.3.4) sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche. Wir behandeln hier zunächst Adsorption und Desorption. Oberflächenaktiven Stoffen ist ein eigenes Unterkapitel gewidmet, da die Forschungsergebnisse der letzten 10 Jahre zeigten, dass atmosphärische Teilchen, insbesondere Wolkentropfen, immer mit organischen oberflächenaktiven Stoffen versetzt sind.

### 2.6.2.1 Adsorption

Als ein Maß für die Adsorption an Oberflächen verwendet man häufig den *Bedeckungsgrad*

$$\theta = \frac{\text{Anzahl besetzter Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl vorhandener Adsorptionsstellen}}.$$

Einfacher ist es oft, den Bedeckungsgrad durch das Volumen des Adsorbats auszudrücken,  $\theta = V/V_m$ , wobei  $V_m$  dem Volumen des Adsorbats einer molekularen Monolage entspricht. Als *Adsorbat* bezeichnet man den an der Oberfläche des *Adsorbens* angereicherten Stoff. Die

<sup>138</sup> Nach dieser Definition ist LWC dimensionslos und stellt ein Volumenmischungsverhältnis (ppb) dar. Eine weitere gebräuchliche Definition kennzeichnet LWC als Masse Wolkenwasser pro Luftvolumen ( $\text{g m}^{-3}$ ).

Adsorptionsgeschwindigkeit kann man mit  $d\theta/dt$  ausdrücken und auch messen (beispielsweise über die zeitliche Volumenänderung). Wird die Substanz an der Oberfläche nur durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen<sup>139</sup> gebunden, spricht man von *Physisorption*, hingegen von *Chemisorption*, wenn es eine chemische Wechselwirkung (Bindung) mit einer Wechselwirkungsenergie  $\geq 10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (bzw.  $41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gibt. Wichtig für die Unterscheidung ist jedoch die elektronische Struktur des Systems  $X_{\text{ads}}$ -Adsorbens. Häufig werden monomolekulare Schichten ausgebildet (beispielsweise die Adsorption von  $\text{SO}_2$  an einem Rußpartikel). Ein *Adsorptionsgleichgewicht* stellt sich ein gemäß der allgemeinen Bedingung  $f(n, p, T) = 0$ . Man spricht von *Adsorptionsisobare* bei konstantem Druck bzw. von *Adsorptionsisotherme* bei konstanter Temperatur. Die thermodynamische Behandlung des Adsorptionsgleichgewichts ist schwieriger als die der bisher besprochenen Gleichgewichte, da das chemische Standardpotenzial  $\mu^\ominus$  nicht nur vom Druck und der Temperatur sondern auch von der Besetzung der Oberfläche abhängt. Die einfachste Adsorptionsisotherme nach *Freundlich*<sup>140</sup> und *Langmuir*<sup>141</sup> basiert auf dem dynamischen Gleichgewicht



mit  $K = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$  und der Annahme, dass die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrads proportional zum Partialdruck von  $X$  und der Anzahl  $N(1 - \theta)$  freier Bindungsstellen ist:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} p_X N(1 - \theta), \quad (2.263a)$$

sowie dass die Desorption proportional zur Zahl der adsorbierten Moleküle  $N \cdot \theta$  ist

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{des}} = k_{\text{des}} N \cdot \theta. \quad (2.263b)$$

Im Gleichgewicht ( $d\theta/dt = 0$ ) wird

$$\theta = \frac{K p_X}{1 + K p_X} \quad (2.264)$$

erhalten, d.h., mit  $K p \gg 1$  geht  $\theta \rightarrow 1$ . Wegen  $\theta = m/m_{\text{max}}$  ( $m$  ist die Molalität des Adsorbats) und mit  $\beta = 1/K = [X]_{\text{g}}/[X]_{\text{ads}}$  im Sinne eines *Adsorptionskoeffizienten* (vgl. die Analogie zum *Henry-Koeffizienten*!) wird schließlich erhalten.

$$\frac{p_X}{m} = \frac{\beta}{m_{\text{max}}} + \frac{p_X}{m_{\text{max}}} \quad (2.265)$$

<sup>139</sup> Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), Prof. für Physik an der Universität Amsterdam, Nobelpreis 1910

<sup>140</sup> Herbert Max Finley Freundlich (1880–1941), Prof. für physikal. Chemie und Elektrochemie in London und Minneapolis

<sup>141</sup> Irving Langmuir (1881–1957), Physikochemiker bei General Electric Co., Schenectady (USA), Nobelpreis 1932

Eine weitere Adsorptionsisotherme nach *Brunauer, Emmet* und *Teller*, bekannt als *BET-Isotherme* geht davon aus, dass die anfängliche monomolekulare Schicht als Substrat für weitere (physikalische) Adsorption dienen kann, es sich also ein Multischichtadsorbat herausbildet:

$$\frac{V_{ads}}{V_{mon}} = \frac{z E}{(1 - z)[1 + z(E - 1)]} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{(p^0 - p)V_{ads}} = \frac{1}{E V_{mon}} + \frac{E - 1}{E V_{mon}} \frac{p}{p^0}, \quad (2.266)$$

wobei  $V_{ads}$  das Volumen des adsorbierten Stoffes und  $V_{mon}$  das Volumen der monomolekularen Schicht bedeuten,  $E$  eine Konstante bezeichnet und  $z = p/p^0$  mit  $p^0$  als Gleichgewichtsdampfdruck der reinen flüssigen Phase des adsorbierten Gases ist.

Der Charakter dieser Isotherme besteht darin, dass es keine Sättigung (Begrenzung für die Menge adsorbierten Materials) gibt.

Enthält das Adsorbens Poren und bildet sich (was bei gleichzeitiger Wasserdampfadsorption eintritt) ein flüssiger Film, so erfolgt die Adsorption in den Poren bereits bei kleineren Drücken (*Kapillarkondensation*) entsprechend der *Kelvin-Gleichung*.

Auf weitere – in der Luftchemie nicht gebräuchliche – Isothermen soll hier nicht eingegangen werden. Eine im Tropfen mögliche Adsorption gelöster Stoffe an Oberflächen ungelöster, beispielsweise kolloidaler Substanzen stellt ein mögliches analytisches Problem – nach Probenahme von Wolken- oder Regenwasser – dar, spielt aber für luftchemische Umsetzungen wohl keine Rolle. Die Adsorption *grenzflächenaktiver Stoffe* hingegen ist von hoher Bedeutung und wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

Der Adsorptionsprozess ist von außerordentlicher Bedeutung zur Beschreibung katalytischer Oberflächenreaktionen und der Kinetik des Stoffaustausches zwischen den Phasen.

### 2.6.2.2 Oberflächenaktive Substanzen

An der Oberfläche von Flüssigkeiten (Tropfen) können sich bestimmte Substanzen anreichern, wobei diese im Allgemeinen aus der Gasphase stammen (s. Abb. 2.12), aber auch aus der partikulären Phase des Wolkenkondensationskerns gebildet werden können. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine Adsorption, jedoch an der Oberfläche einer Lösung. Als oberflächenaktive Stoffe in der Atmosphäre werden insbesondere (längerkettige) organische Carboonylverbindungen (Fettsäuren, Alkohole, Ketone) auftreten. Nach Gl. (2.267) reduziert sich die Oberflächenspannung. Eine unmittelbare Folge ist eine erhöhte Stabilität des Tropfens, d.h. Kondensation und Verdampfen verzögern sich. Umgekehrt können Stoffe auch die Oberflächenspannung erhöhen, wenn sie sich in der Grenzschicht anreichern, man spricht dann von *negativer Adsorption*:

$$\frac{n(q)}{q} = \Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}, \quad (2.267)$$

wobei  $q$  die Fläche der Grenzschicht und  $n(q)$  die Molzahl des oberflächenaktiven Stoffes in der Grenzschicht bedeuten.  $\Gamma$  entspricht einem Bedeckungsgrad der Adsorption. Für dessen Berechnung muss die Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\gamma$  von der Konzentration des gelösten Stoffes bekannt sein. Eine empirische Beziehung wurde 1908 von *Szyszkowski*<sup>142</sup> für Fettsäuren abgeleitet:

<sup>142</sup> B. von Szyszkowski (1908) Z. Phys. Chem. 64, 385

$$\gamma_0 - \gamma = a \lg(1 + b c), \quad (2.268)$$

wobei  $a$  und  $b$  empirische Konstanten sind. Die Konstante  $a$  ist von Stoff zu Stoff wenig verschieden, wohingegen  $b$  für jeden Stoff eine charakteristische Konstante ist, die sog. „spezifische Kapillaraktivität“; sie können aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung ermittelt werden. Nach Differentiation und Einsetzen in Gl. (2.267) ergibt sich

$$\Gamma = \frac{0,4343}{RT} \frac{a b c}{1 + b c} \quad (2.269)$$

in der Form einer *Langmuirschen* Adsorptionsisotherme. Eine Sättigung der Oberfläche (maximaler Wert von  $\Gamma$ ) wird bei

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \frac{0,4343 \cdot a}{RT}$$

erreicht, man erhält dann einen *Oberflächenfilm*. Die Sättigungskonzentration ist entscheidend von der Kettenlänge abhängig; je länger sie ist, desto kleiner ist die für die Sättigung erforderliche Konzentration  $c$ . Lösliche Stoffe müssen jedoch in derart hohen Konzentrationen (beispielsweise für Capronsäure bei  $0,043 \text{ mol l}^{-1}$ ) vorhanden sein, um eine Oberflächensättigung zu erreichen, wie sie niemals unter atmosphärischen Bedingungen auftreten. Deshalb werden Oberflächenfilme nur von nahezu unlöslichen Verbindungen gebildet, die eine hydrophile Gruppe enthalten. Derartige Substanzen sind beispielsweise in der Natur in sogenannten huminartigen Stoffen (auch verallgemeinert makromolekulare Substanzen genannt), enthalten.

Der Oberflächenfilm auf einem Tropfen kann als (ideales) *zweidimensionales Gas* beschrieben werden<sup>143</sup> und es wird analog zur allgemeinen Gasgleichung

$$\pi q = RT. \quad (2.270)$$

geschrieben, wobei  $\pi$  den Oberflächendruck und  $q$  die auf  $N$  oberflächenaktive Moleküle entfallende Fläche bedeuten.

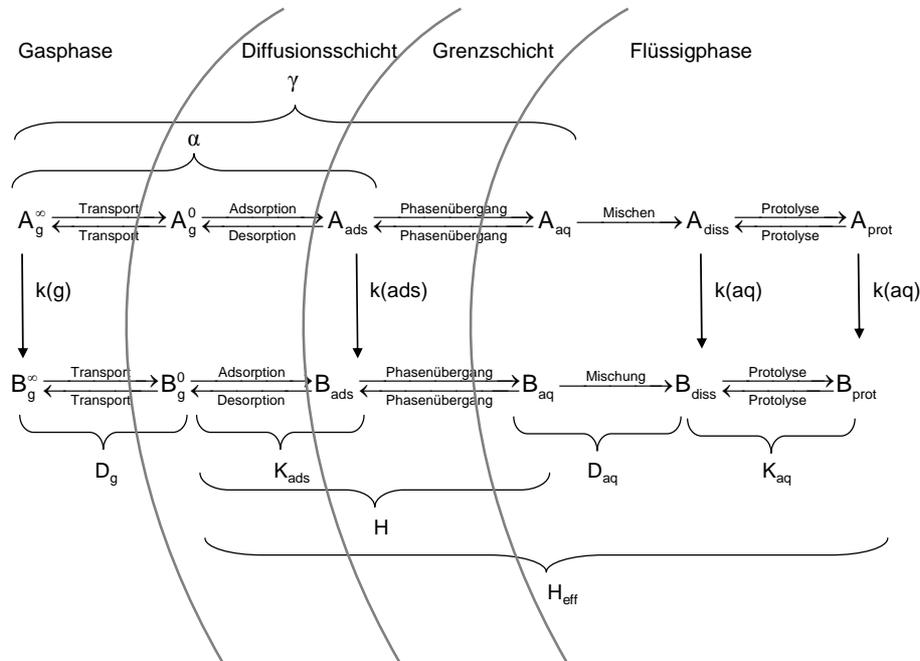
Für den Gas-Tropfen-Austausch (s. Kap. 2.6.3.1) bedeutet eine Herausbildung von Oberflächenfilmen eine völlige Änderung der (wässrigen) Tropfeneigenschaften und folglich der Parameter *Henry-Konstante* und *accommodation-Koeffizient*. Die Absorption wasserlöslicher anorganischer Stoffe kann unterbunden werden, wohingegen die Adsorption organischer Substanzen bevorzugt wird. Es sind bisher keine experimentellen Untersuchungen in Wolken oder Nebel bekannt, die ein derartiges Verhalten beschreiben. Aus Nebeluntersuchungen in der italienischen Po-Ebene hat man erhebliche Abweichungen vom *Henry-Gesetz* gefunden und dafür unter Anderem oberflächenaktive Stoffe verantwortlich gemacht (Fuzzi u.a., 1992).

### 2.6.3 Multiphasenprozesse

Der Begriff *heterogen* bezieht sich in der Atmosphäre strenggenommen nur auf Prozesse, die an der Oberfläche von (festen oder flüssigen) Partikeln ablaufen. Handelt es sich um einen Wolkentropfen, so können direkt an der Oberfläche chemische Reaktionen ablaufen, die aber bisher kaum untersucht wurden. Wird das adsorbierte Molekül schließlich absorbiert, also gelöst und im Tropfen verteilt, spricht man von *Flüssigphasenchemie*, die selbst eine *homo-*

<sup>143</sup> Sie werden auch als *zweidimensionale Flüssigkeiten* bezeichnet, wenn schwerlösliche Stoffe kondensierte Oberflächenfilme bilden.

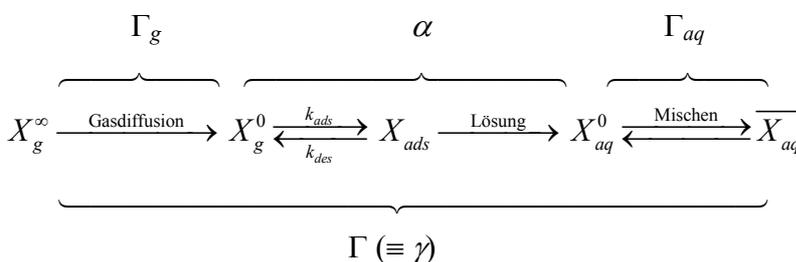
gene Chemie ist. Zum Verständnis eines jeden Teilprozesses ist jedoch eine Betrachtung des gesamten Prozesses notwendig, bestehend aus dem Antransport an die Phasengrenze (einschließlich möglicher Gasphasenreaktionen), dem Phasenübergang und der Lösung mit nachfolgender chemischer Reaktion (Protolyse, radikalische und thermische sowie photolytische Reaktionen). Abb. 2.26 zeigt schematisch diesen Multiphasenprozess.



**Abb. 2.26** Schema der Transport- und Umwandlungsprozesse an der Phasengrenze Gas-Partikel.  $\gamma$  uptake-Koeffizient,  $\alpha$  accommodation-Koeffizient,  $D_g$  Diffusionskoeffizient in der Luft (Gasphase),  $k$  Geschwindigkeitskonstante (in der Gasphase),  $k_{het}$  Geschwindigkeitskonstante der (heterogenen) Oberflächenreaktion,  $k_{aq}$  Geschwindigkeitskonstante in der (wässrigen) Tropfenphase,  $K_{ads}$  Gleichgewichtskonstante der Adsorption,  $K_{aq}$  Protolysekonstante,  $H$  (wahre) Henry-Konstante,  $H_{eff}$  effektive Henry-Konstante

### 2.6.3.1 Stoffübergang zwischen Gasphase und Teilchenoberfläche

Gelangt an Gasmolekül an eine Grenzfläche, kann es adsorbiert werden, einer chemischen (Oberflächen-)Reaktion unterliegen (s.n. Kap.) oder – wenn es sich um einen Tropfen handelt – gelöst werden (s. Kap. 2.6.3.3.). Das Molekül kann von der Grenzfläche auch wieder in die Gasphase desorbiert werden. Schließlich können in der Flüssigphase Protolysegleichgewichte auftreten und chemische (Flüssigphasen-)Reaktionen (s. Kap. 4.3) ablaufen. Abb. 2.26 zeigt schematisch diese Prozesse. Bei der mathematischen Behandlung müssen die Teilprozesse unterschieden werden in Gasdiffusion (Transport aus unendlicher Entfernung an die Grenzfläche), Durchtritt durch die Grenzfläche (Adsorption) und Lösung (Absorption):



Dabei sind sog. Widerstände (vgl. Widerstandsmodell der trockenen Deposition in Kap. 3.1.2) zu überwinden, wobei die reziproken Widerstände als Wahrscheinlichkeiten mit einem Wertebereich 0...1 betrachtet werden und Transportparameter darstellen:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{aq}}. \quad (2.271)$$

Der dimensionslose Parameter  $\gamma$  (oder  $\Gamma$ ) wird als Aufnahmekoeffizient (*uptake coefficient*) bezeichnet und beschreibt den Netto-Gesamtprozess einschließlich aller physikalischen und chemischen Teilschritte:

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl der Gasmoleküle, entfernt durch die kondensierte Phase pro Zeiteinheit (Absorption)}}{\text{Anzahl der Gasmoleküle, welche mit der Grenzfläche zusammenstoßen}}.$$

Der *accommodation*-Koeffizient<sup>144</sup>  $\alpha$  wird als ein Massen-Transportparameter gekennzeichnet und folgendermaßen definiert:

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der Gasmoleküle, welche in die kondensierte Phase pro Zeiteinheit übergehen (Adsorption)}}{\text{Anzahl der Gasmoleküle, welche mit der Grenzfläche zusammenstoßen}}.$$

Er wird durch Messung der Gasmoleküle, welche aus der Gasphase in die kondensierte Phase übergehen, bestimmt.

Für sehr kleine Teilchen ( $r_a < 10$  nm) gilt das sog. *molekulare Regime* ( $Kn \gg 1$ ), d.h. Partikel und Luftmoleküle werden im Sinne der kinetischen Theorie der Gase beschrieben. Die Gasdiffusion wird im Allgemeinen durch den gaskinetischen Fluss nach *Boltzman* beschrieben

$$F_g = \frac{1}{4} \bar{v} [X]_g,$$

wobei dieser Ausdruck identisch ist mit Gl. (2.258) und die gaskinetische Kollisionsrate (Anzahl Zusammenstöße pro Fläche und Zeit) mit einer Fläche darstellt (*Kollisionsfluss*),  $[X]_g$  ist die Teilchendichte in der Gasphase (Moleküle/Volumen) und  $\bar{v}$  die mittlere molekulare Geschwindigkeit ( $(8RT/\pi M)^{1/2}$  bedeuten (Gl. 2.73)). Somit gilt für die Anzahl  $z_N$  der Moleküle, die in der Zeit  $t$  auf die Fläche  $q$  (identisch mit dem Fluss  $F$ ) aus einem dreidimensionalen Raum durch Zufallsbewegung treffen,

$$z_N = \frac{1}{4} \bar{v} [X]_g = \frac{1}{q} \frac{dN_g}{dt} \equiv \frac{F_g}{\alpha}. \quad (2.272)$$

Der *accommodation*-Koeffizient  $\alpha$  gibt nun den Bruchteil der Gesamtzahl gaskinetischer Zusammenstöße an, die tatsächlich zur Adsorption führen.

Der *Gastransportkoeffizient*  $\Gamma_g$  hingegen berücksichtigt, daß die Stoßrate  $z_N$  nicht immer entsprechend dem kinetischen *Boltzmann*-Gasfluss ( $n_g \bar{v} / 4$ ) gegeben ist (für Details siehe z.B. Kolb u.a. 1995). Der *Flüssigphasentransportkoeffizient*  $\Gamma_{aq}$  wiederum berücksichtigt eine

<sup>144</sup> Exakter: *mass accommodation coefficient*. Wird auch weniger zutreffend als *sticking*-Koeffizient bezeichnet (und früher manchmal mit dem Symbol  $\gamma$  versehen oder mit dem *uptake*-Koeffizienten verwechselt). In dieser Arbeit wird grundsätzlich die Bezeichnung *accommodation*-Koeffizient benutzt.

Begrenzung des Massenflusses infolge langsamer Diffusion in den Tropfen im Vergleich zur Dissoziation, Protolyse oder chemischen Reaktion.

Der Fluss  $F_+$  in die kondensierte Phase (*Adsorptionsfluss*) und aus der Partikelphase (*Desorptionsfluss*)  $F_-$  kann durch

$$F_+ = \frac{1-\bar{v}}{4} \alpha_+ c_\infty \quad \text{bzw.} \quad F_- = \frac{1-\bar{v}}{4} \alpha_- c_0. \quad (2.273)$$

beschrieben werden, wobei sich der Netto-Fluss zu

$$F = F_+ - F_- = \frac{1-\bar{v}}{4} (\alpha_+ c_\infty - \alpha_- c_0). \quad (2.274)$$

ergibt. Mit der Annahme  $\alpha_+ = \alpha_- = \alpha$  folgt die sog. *Hertz-Langmuir-Marcelin-Knudsen-Gleichung*

$$F = \frac{1-\bar{v}}{4} \alpha (c_\infty - c_0). \quad (2.275)$$

Im Gleichgewicht, d.h.  $F = 0$ , ergibt sich  $\frac{\alpha_+}{\alpha_-} = \frac{c_\infty}{c_0}$  im Sinne einer Gleichgewichtskonstante.

Für den gesamten (kinetisch bestimmten) Massenfluss  $F_K$  an die kugelförmige Oberfläche<sup>145</sup> ergibt sich ( $F_K = s \cdot F$ ),

$$F_K = \alpha \pi r_a^2 \bar{v} (c_\infty - c_0). \quad (2.276)$$

Nun können wir zwanglos die phänomenologische Bedeutung von  $\alpha$  durch die Beziehung

$$\alpha \equiv \frac{\text{Bruttofluss } (F_+)}{\text{Kollisionsfluss } (F_g)} \geq \frac{\text{Nettofluss } (F)}{\text{Kollisionsfluss } (F_g)}$$

darstellen. Diese Definition basiert auf keinerlei Annahmen über die Eigenschaften der Oberfläche und den ablaufenden Mechanismus.

Die nichtstationäre Diffusion eines Gasmoleküls entlang der Weges  $x$  durch die Fläche  $q$  an ein kugelförmiges Teilchen mit dem Radius  $r_a$  wird durch

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{1}{q} \frac{dn}{dt} \right). \quad (2.277)$$

beschrieben, wobei  $c(x,t)$  die zeitabhängige Konzentration (mol/Volumen) und  $F(x) = (dn/dt)A^{-1}$  der molare Fluss (mol/Zeit·Fläche) an der radialen Position  $x$  darstellen. Der molare Fluss wird durch das *Ficksche Gesetz* (Gl. 2.79) beschrieben, so daß aus Kombination der Gln. (2.79) und (2.277) folgt:

<sup>145</sup> Als Nettofluss in Gl. (276) wegen der Konzentrationsdifferenz beschrieben.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2.278)$$

Unter stationären Bedingungen  $(\partial c / \partial t) = 0$  ergibt sich  $\frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dc}{dx} = 0$  und Integration führt unter den Randbedingungen ( $x = r_a$  stellt das Erreichen der Partikeloberfläche dar)

$$c(x, 0) = c_\infty$$

$$c(\infty, t) = c_\infty$$

$$c(r_a, t) = c_0$$

zu einer einfachen Lösung:

$$c(x) = c_\infty - \frac{r_a}{x} (c_\infty - c_0) \quad \text{bzw.} \quad \frac{c(x) - c_\infty}{c_\infty - c_0} = \frac{r_a}{x}. \quad (2.279)$$

Der auf die Partikeloberfläche (als Kugel mit der Oberfläche  $s = 4\pi \cdot r_a^2$  angenommen) bezogene gesamte Fluss  $F_S$  ergibt sich aus der Grundgleichung (2.79) zu

$$F_S = 4\pi r_a^2 D_g \frac{dc}{dx}(x = r_a) \quad (2.280)$$

und wegen  $dc/dx = - (r_a/x^2)(c_\infty - c_0)$ , was aus Differentiation von Gl. (2.279) folgt, sowie mit der Bedingung  $x = r_a$  zu

$$F_S = 4\pi r_a D_g (c_\infty - c_0), \quad (2.281)$$

wobei dieser Fluss die Dimension Masse/Zeit aufweist und somit die Bedeutung einer *Rate* hat (vgl. Kap. 2.5.1).  $c_\infty$  ist die Konzentration von  $X$  in „unendlicher“ Entfernung ( $x = \infty$  bzw.  $x \gg r_a$ ) vom Partikel und  $c_0$  die an der Partikeloberfläche ( $x = r_a$ ). Diese Gleichung gilt für das sog. *Kontinuumsregime*, d.h. die mittlere freie Weglänge  $l$  der sorbierenden Moleküle ist klein gegenüber dem Radius  $r_a$  des Teilchens ( $Kn \ll 1$ ), was praktisch für  $r_a > 0,2 \mu\text{m}$  gilt. Das gilt nahezu für alle Wolken- und Nebeltropfen. Das molekulare Regime ist vor allem wichtig für den Prozess der *gas-to-particle*-Umwandlung und das anschließende Kondensationswachstum sehr kleiner Teilchen (vgl. Kap. 2.6.1.2).

Aus den Gln. (2.275) und (2.281) ergibt sich für das Verhältnis der Flüsse zwischen kinetischem Regime und Kontinuumsregime unter Berücksichtigung des Ausdrucks für  $D_g$  für Luftmoleküle

$$\frac{F_K}{F_S} = \alpha \frac{\bar{v}}{4D_g} r_a = \alpha \frac{3 r_a}{4 \lambda} = \alpha \frac{3}{4Kn}. \quad (2.282)$$

Für das (insbesondere bezüglich des Partikelwachstums) wichtige *Übergangsregime*, wenn  $Kn \approx 1$ , d.h. die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist in der Größenordnung der Partikelgröße (Partikel von 10 nm bis 0,2  $\mu\text{m}$ ) wurde von Fuchs (1964) eine Randbedingung eingeführt, wonach im Abstand  $x = r_a + \Delta$  der Kontinuumsfluss gleich dem kinetischen Fluss ist (wie bei Gl. 276 auf die kugelförmige Fläche bezogen):

$$\pi r_a^2 \bar{v} [c(r_a + \Delta) - c^0] = 4\pi (r_a + \Delta)^2 D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=r_a+\Delta}. \quad (2.283)$$

Die Lösung der stationären Transportgleichung (2.278) mit den Randbedingungen  $c(\infty, t) = c^\infty$  und Gl. (2.283) ergibt in Analogie zu Gl. (2.279)

$$c(x) = c_\infty - \frac{r_a}{x} (c_\infty - c_0) \cdot \omega, \quad (2.284)$$

wobei der Korrekturfaktor  $\omega$  durch

$$\omega = \frac{\left(1 + \frac{\Delta}{r_a}\right) \bar{v} r_a}{\bar{v} r_a + 4D_g \left(1 + \frac{\Delta}{r_a}\right)}, \quad (2.285)$$

gegeben ist. Unter Verwendung der Definitionen für die *Knudsen-Zahl*  $Kn = l/r_a$  (Gl. (2.89)) und die mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle  $l = 3D_g/\bar{v}$  (Gl. 2.80) erhält man für den Stofffluss  $F_{\bar{v}}$  im Übergangsregime

$$F_{\bar{v}} = 0,75 F_S \frac{1 + Kn \cdot \Delta/l}{0,75 + Kn + (\Delta/l) Kn^2}, \quad (2.286)$$

wobei  $F_S$  dem Stofffluss unter Kontinuumsbedingungen (Gl. 2.280) entspricht. Fuchs (1964) hat keine Angaben zum Wert der Länge  $\Delta$  gemacht. Davis (1983) schlägt  $\Delta = l$  oder  $\Delta = 2D_g/\bar{v}$  vor. Neben verschiedenen weiteren vorgeschlagenen Näherungen ist die bekannteste und am häufigsten benutzte die von Fuchs und Sutugin (1971):

$$F_{\bar{v}} = F_S \frac{1 + Kn}{1 + 1,71Kn + 1,33Kn^2}. \quad (2.287)$$

Gl. (2.287) geht für  $Kn \rightarrow 0$  in die Gleichung des Kontinuums über ( $F_{\bar{v}}/F_S = 1$ ) und für  $Kn \rightarrow \infty$  ergibt sich für  $F_K/F_{\bar{v}}$  der in Gl. (2.275) dargestellte Ausdruck (ohne Berücksichtigung des *accommodation*-Koeffizienten  $\alpha$ ).

### 2.6.3.2 Kinetik eines Oberflächenprozesses

Die Reaktionsgeschwindigkeit (Stoffumsatz) von Reaktionen zwischen Gasmolekülen, die sich in der Grenzschicht abspielen, ist von der Größe der Oberfläche abhängig. Häufig verläuft die Reaktion nach einer anderen Ordnung als die entsprechende homogene Reaktion. Für luftchemische Prozesse ist dabei (infolge der Begrenztheit der spezifischen Oberfläche) nur eine erhebliche Beschleunigung einer Reaktion von Bedeutung, zumeist als Folge von katalytischen Einflüssen an der Oberfläche. Unter den Annahmen einer *Langmuir*-Adsorptionsisotherme sowie einer momentanen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ist die Zerfallsgeschwindigkeit der an der Oberfläche adsorbierten Substanz  $X$  seiner Oberflächenkonzentration proportional und es ergibt sich unter Verwendung von Gl. (2.264)

$$R'_{het} = - \frac{d[X]_0}{dt} = k''_{het} [X]_0 = k'_{het} \frac{K \cdot p_X}{1 + K \cdot p_X} . \quad (2.288)$$

Bei kleinen Partialdrücken ist die Oberfläche wenig besetzt und wegen  $K p_X \ll 1$  folgt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$R'_{het} = k'_{het} K p_X = k'_{het} K [X]_g RT \quad (2.289)$$

Die auf die Gasphase (d.h. Luftvolumen) bezogene heterogene Reaktionsrate kann generell durch das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung dargestellt werden:

$$R_{het} = - \frac{d[X]_g}{dt} = k_{het} [X]_g . \quad (2.290)$$

Viele in der Gasphase vorkommende bimolekulare Zerfallsreaktionen können an Oberflächen nach einer durch Gl. (2.290) beschriebenen Kinetik verlaufen, da der aktivierte Komplex  $[X_{ads} \cdots M]^*$  direkt zerfallen kann. Es läßt sich einfach zeigen, daß in die luftvolumenbezogene *heterogene Geschwindigkeitskonstante*  $k_{het}$  die Oberfläche  $s$  des Teilchens (oder der Gesamtoberfläche  $S = \Sigma s$  der sich im Volumenelement  $V$  befindlichen Teilchen bei einer makroskopischen Betrachtung) und eine Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma$  eingehen, welche die erfolgreiche Adsorption kennzeichnet. Im stationären Fall (die Oberflächenkonzentration  $c_0$  wird Null) ist der Fluss  $F$  aus der Gasphase an die Oberfläche gleich dem chemischen Umsatz an der Oberfläche  $R'_{het} / s$ , so daß für die heterogene Reaktionsrate folgt:

$$R_{het} = - \frac{d[X]_g}{dt} = \frac{1 - S}{4 V} \gamma [X]_g . \quad (2.291)$$

Die heterogene Geschwindigkeitskonstante  $k_{het}$  entspricht dann einer *uptake*-Konstanten  $k_{up}$ :

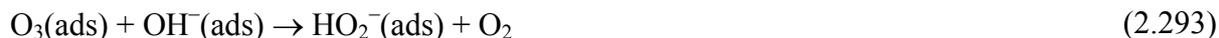
$$k_{het} \equiv k_{up} = \frac{1 - S}{4 V} \gamma . \quad (2.292)$$

Der Koeffizient  $\gamma$  wurde früher auch als Kollisionsreaktionswahrscheinlichkeit (*collision reaction probability*) bezeichnet, stellt aber der Bedeutung nach den *uptake*-Koeffizienten dar.

Oberflächenreaktionen an festen Partikeln haben eine große Bedeutung beim katalytischen Ozonabbau in der Stratosphäre, wobei hier an Eispartikeln zahlreiche Radikalreaktionen ablaufen sowie Salpeter- und Schwefelsäurepartikel gebildet werden. Aber auch in der Troposphäre werden viele Oberflächenreaktionen an Partikeln, insbesondere Reaktionen an Seesalzpartikeln, für bedeutungsvoll gehalten. Allerdings wurden diese Reaktionen bisher ausschließlich unter Laborbedingungen untersucht. Es ist dabei häufig nicht klar, ob die Reaktionen an der festen Oberfläche oder an flüssigen Oberflächen (d.h. das feste Partikel bildet einen Flüssigkeitsfilm) ablaufen.

Einen experimentellen Hinweis auf Multiphasenprozesse, also weder „reine“, d.h. ausschließliche Gasphasen- oder Flüssigphasenchemie, erhält man immer dann, wenn die Kinetik einer chemischen Reaktion deutlich verschieden (i.a. schneller) ist als es aus der Gas- oder Flüssigphase bekannt ist. Im Labor kann man solche Reaktionen in einem Zweiphasenreaktor bezüglich der Abnahme des Eduktes und/oder der Zunahme des Produktes untersuchen. Oftmals kamen Hinweise auf Oberflächenreaktionen auch bei gemessenen „Querempfindlichkei-

ten“ (z.B. Staffelbach u.a., 1995) bei *in-situ*-Analysegeräten und Probenahme-Anlagen für Spurengase (z.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung in feuchten Glasrohren, wahrscheinlich aus O<sub>3</sub>):



Bekannt sind auch die Reaktionen von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und ClONO<sub>2</sub> an feuchten Oberflächen (Kolb u.a., 1995):



Die in Reaktion (2.295) gebildete Salpetersäure HNO<sub>3</sub>(ads) wird augenblicklich im Tropfen gelöst ( $\rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ) so dass es schwierig ist, diese Reaktion von einer Lösung des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und nachfolgender Bildung von Salpetersäure zu unterscheiden. Für derartige Reaktionen ist es sinnvoll, das Konzept der *Reaktionswahrscheinlichkeit*  $\gamma$  (vgl. Gl. 2.271) für den Gesamtprozess des Phasenübergangs einschließlich chemischer Umwandlung zu verwenden. So wurde  $\gamma = 0,1$  für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt (Dentener, 1993). Für NO<sub>3</sub> wurden sehr unterschiedliche  $\gamma$ -Werte gemessen (0,001...1). Da die Reaktion des NO<sub>3</sub> an feuchten Oberflächen (und in Lösung) extrem schnell als Elektronentransfer zum NO<sub>3</sub><sup>-</sup> erfolgt, ist  $\gamma = 1$  sehr wahrscheinlich und der Transport aus der Gasphase an die Phasengrenze wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Dentener, 1993).

Eine (pseudo-)Beschleunigung des Gastransfers erfolgt auch, wenn der (physikalischen) Absorption eine nachgelagerte chemische Reaktion in der Flüssigphase folgt. So wird z.B. der Phasenübergang von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Anwesenheit von genügend SO<sub>2</sub> (> 1 ppb) ausschließlich durch die Flüssigphasenreaktion S(IV) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt (Möller und Mauersberger, 1992). Ebenso wird die Aufnahme von Ozon in den Tropfen trotz dessen sehr geringer Löslichkeit durch schnelle Flüssigphasenreaktionen erhöht (Acker u.a., 1995), s.a. Kap. 4.4.1.

Sievering u.a. (1991) haben erstmals auf die hohe Bedeutung der alkalischen Oberfläche von Seesalz-Aerosol für die Sorption von SO<sub>2</sub> (welches durch Oxidation von DMS gebildet wird) und dessen Oxidation zu Sulfat hingewiesen. Sie haben eine Gesamtaufnahme von 20 ng SO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> im Aerosol in 150 m Höhe über der Meeresoberfläche gemessen (stark abhängig vom Tropfenradius). Die Oxidation mit O<sub>3</sub> bei pH > 7 wurde 100 Mal schneller eingeschätzt als die durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bisher bekanntestes Beispiel für eine Reaktion an der Phasengrenze Gas-Tropfen und von außerordentlich großer Bedeutung für die troposphärische Chemie ist die heterogene Bildung von HNO<sub>2</sub> aus NO<sub>2</sub> (s. Kap. 4.1.6).

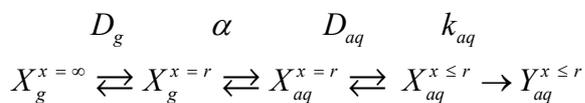
### 2.6.3.3 Stoffübergang Gas-Tropfen mit Flüssigphasenreaktion

Sowohl der festen als auch der flüssigen Partikelphase ist der Antransport des Moleküls aus der Gasphase an die Phasengrenze und die Ausbildung einer definierten Oberflächenkonzentration, z.B. eines adsorbierten Zustandes, gemeinsam. Die Oberflächenspezies kann desorbieren oder chemisch umgewandelt werden. Sie kann aber auch absorbieren und in den Tropfen übergehen (d.h. gelöst werden), dort diffundieren und auch chemisch umgesetzt werden (homogene Flüssigphasenchemie). In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits einige dieser Teilschritte behandelt wie der Austausch von Gasmolekülen mit Partikeln bei der heterogenen Nukleation (Kap. 2.6.1.5), das Aerosolpartikelwachstum durch Kondensation (Kap. 2.6.1.3) und die Adsorption (Kap. 2.6.2.1) sowie Oberflächenreaktionen (Kap. 2.6.2.3). Werden schnelle Transportprozesse vorausgesetzt, so kann das System durch die Geschwindigkeit

der chemischen Prozesse bestimmt werden. Oftmals ist aber gerade ein Transportprozess langsam (*mass transport limitation*, s. vorangegangenes Kap.). Im Einzelnen muss in Abhängigkeit von der Tropfen- bzw. Partikelgröße, seiner Eigenbewegung (ist es ein schwebender, umströmter oder fallender Partikel) und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des auszutauschenden Stoffes (Löslichkeit, Reaktivität) untersucht werden, welcher Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Folgende Teilschritte sind zu berücksichtigen:

- Diffusion des Stoffes aus der Gasphase an die Grenzschicht Gas-Tropfen/Partikel,
- Adsorption
- Durchtritt durch die Grenzschicht (Absorption),
- mögliche Protolyse in der Flüssigphase,
- Diffusion der gelösten Spezies in den Tropfen (Vermischen),
- mögliche chemische Reaktion im Tropfen.

Transport, Übergang und Flüssigphasenreaktion seien durch das Reaktionsschema



beschrieben,  $D$  Diffusionskoeffizient,  $k$  Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Indizes  $g$  und  $aq$  bezeichnen die Gas- bzw. Flüssigphase und  $Y$  Produkte einer irreversiblen Flüssigphasenreaktion (beispielsweise Sulfat aus Sulfit). Eine Gleichgewichtsbetrachtung unter Verwendung des *Henry-Gesetzes*

$$[X]_{aq}^{x=r}(t) = H p_X^{x=\infty}(t) \quad (2.297)$$

setzt folgende Annahmen voraus:

- Die Zeit zum Einstellen der stationären Konzentrationsprofile der Komponente  $X$  um den Tropfen ist kurz.
- Die Gasphasendiffusion der Komponente  $X$  ist schnell, so daß die Konzentration von  $X$  in Tropfennähe konstant ist, d.h. es kann  $p_X^{x=\infty}(t) = p_X^{x=r}(t)$  gesetzt werden, wobei  $p_X^{x=r}$  die Oberflächenkonzentration von  $X$  (als Partialdruck) bezeichnet.
- Der Durchtritt durch die Gas-Tropfen-Grenzschicht ist schnell, so daß das lokale *Henry-Gleichgewicht* erfüllt ist:  $[X]_{aq}^{x=r}(t) = H p_X^{x=r}(t)$ .
- Die Zeit bis zum Erreichen eines stationären Konzentrationsprofils im Tropfeninneren ist kurz.
- Die Zeit der Protolyse ist kurz.
- Die Diffusion im Tropfen ist hinreichend schnell, so daß die Konzentration im Tropfen  $[X]_{aq}$  annähernd konstant ist.

Nachfolgend werden nur einfache Fälle kurz charakterisiert. Für weitergehende Informationen sei der Leser auf Seinfeld und Pandis (1998) verwiesen. Viele Grundlagen wurden bereits von Schwartz und Freiberg (1981), Schwartz (1986) und Seinfeld (1986) erarbeitet; dem interessierten Leser sei empfohlen auch dort nachzulesen.

Unter Berücksichtigung des *Henry-Gesetzes* kann die (Gasphasen-)Oberflächenkonzentration  $c_0$  durch die Flüssigphasenkonzentration  $c_{aq}$  ausgedrückt werden und wir

schreiben für  $c_\infty$  nun die (bulk-)Gasphasenkonzentration  $c_g$  und Gl. (2.275) kann nun in der Form:

$$F = \frac{1}{4} \bar{v} \alpha \left( c_\infty - \frac{c_{aq}}{H \cdot RT} \right) \quad (2.298)$$

geschrieben werden, wobei  $F$  den Fluss durch die Oberfläche darstellt. Unter Gleichgewichtsbedingungen kann die Beziehung

$$\frac{\alpha_+}{\alpha_-} = H \cdot RT \quad (2.299)$$

abgeleitet werden, wobei  $\alpha_+$  den *accommodations*-Koeffizienten der Absorption und  $\alpha_-$  den der Desorption darstellen. Für die Flussrate<sup>146</sup> in den Tropfen muss nun<sup>147</sup> das Tropfenvolumen berücksichtigt werden (Division durch Kugelvolumen) und nach Ersetzen der molaren Konzentration durch den Partialdruck ( $p = c RT$ ) sowie von  $p_0$  (Partialdruck in unmittelbarer Tropfennähe) durch die Flüssigphasenkonzentration  $c_{aq}$  nach der *Henry*-Gleichung wird

$$R_{aq}^{gd} = \frac{3}{r_a^2} \frac{D_g}{RT} \left( p_g - \frac{c_{aq}}{H_{eff}} \right), \quad (2.300)$$

erhalten, wobei  $p_g$  ( $\equiv p_\infty$ ) der Partialdruck der betreffenden Komponente in der Gasphase in weiter Entfernung vom Tropfen (*bulk*-Konzentration) sowie  $c_{aq}$  die Flüssigphasenkonzentration und  $H_{eff}$  die effektive *Henry*-Konstante bedeuten; der Index *gd* soll bedeuten, daß es sich um den Stofffluss der Gasdifffusion handelt. Man sieht, daß der Stofftransfer empfindlich vom Radius  $r_a$  der Tropfen abhängt und kleine Tropfen eine höhere Gasaufnahme unter sonst gleichen Bedingungen ermöglichen.  $R_{aq}$  in Gl. (300) stellt die Flussrate in einen einzelnen Tropfen dar, er stellt im weiter oben definierten Sinne eine volumenbezogene Rate oder Volumenflussdichte dar (Dimension: Masse/Flüssigvolumen·Zeit), z.B. in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Auf den in einem Luftvolumenelement enthaltenen Flüssigwassergehalt (LWC) bezogen muss die Einzeltropfenrate über alle Tropfen gemittelt werden:

$$\overline{R_{aq}^{gd}} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty N(r) R_{aq}^{gd}(r) r^3 dr; \quad (2.301)$$

Tropfengrößenverteilungen wurden im Kap. 2.1.3.4 dargestellt.  $\overline{R_{aq}^{gd}}$  stellt den gesamten Stofffluss in die Flüssigphase in einem Luftvolumenelement dar, d.h. Umsatz pro Flüssigvolumen im Luftvolumen (Dimension: Masse/Flüssigvolumen·Zeit). Im Fall einer monodispersen Wolke ergibt sich  $\overline{R_{aq}^{gd}} = R_{aq}^{gd}$ . Der Stofffluss in die Flüssigphase kann nun auch direkt auf das Luftvolumenelement bezogen werden:

$$\left\langle \overline{R_{aq}^{gd}} \right\rangle = RT \cdot \text{LWC} \cdot \overline{F_{aq}^{gd}}; \quad (2.302)$$

<sup>146</sup> Beachte, daß  $F = R \cdot s$ .

<sup>147</sup> Für Wolken- und Nebeltropfen kommt im Allgemeinen die Anwendung des Kontinuumsregimes nach Gl. (2.287) in Frage. Für kleine Tropfen mit  $r < 0,2 \mu\text{m}$  muss eine Korrektur nach  $F_V = \mathfrak{S} Kn F_S$  erfolgen.

$\langle R_{aq}^{gd} \rangle$  stellt nun die Rate (Fluss in die Flüssigphase) bezogen auf das Luftvolumen dar (Dimension: Partialdruck/Zeit, z.B. in ppb s<sup>-1</sup>) und kann somit unmittelbar mit Gasphasenraten (Stoffumsätzen) verglichen werden. Es ist üblich, einen *Stoffübergangskoeffizienten*  $k_g$  in Analogie zur spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit zu definieren (*beachte*, daß  $R$  hierbei wie in den Gln. (2.300) bis (2.302) die Bedeutung  $dc/dt$  hat):

$$R_{aq}^{gd} = k_g^{gd} (c^\infty - c^0). \quad (2.303)$$

Es folgt somit

$$R_{aq}^{gd} = \frac{k_g^{gd}}{RT} \left( p_g - \frac{c_{aq}}{H_{eff}} \right) \quad (2.304)$$

und

$$k_g^{gd} = \frac{3}{r_a^2} D_g. \quad (2.305)$$

Als charakteristische Zeit der Gasphasendiffusion zum Tropfen kann wegen  $\tau = 1/k_g$

$$\tau^{gd} = \frac{r_a^2}{3D_g} \quad (2.306)$$

definiert werden. Für einen 10 µm-Tropfen ergibt sich eine Größenordnung von 10<sup>-6</sup> s. Für atmosphärische Multiphasenprozesse, bei denen die charakteristischen Reaktionszeiten wesentlich größer sind, kann deshalb die Transportzeit außer Acht bleiben, d.h. sie bestimmt nicht die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses..

Der *interfacial*-Übergang (Durchgang durch die Grenzfläche) läßt sich analog zu Gl. (2.273) als Kollisionsfluss (Anzahl der nach der kinetischen Gastheorie auf die Tropfenoberfläche auftreffenden Moleküle) beschreiben (vgl. Gl. 2.272):

$$R_{aq}^{in} = \frac{s}{V} z_N = \alpha \frac{3\bar{v}}{4r_a} [X]_g = \alpha \frac{3}{4r_a RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} p_g = \frac{3\alpha}{4r_a \sqrt{2\pi MRT}} p_g. \quad (2.307)$$

Als *interfacial*-Stoffübergangskoeffizient sei nun  $k_g^{in} = 3\alpha\bar{v}/4r_a = \tau_{in}^{-1}$  definiert. Nun läßt sich die Gesamtstoffflussrate aus der *bulk*-Gasphase in den Tropfen auch durch die allgemeine Gleichung

$$R_{aq} = k_g (c^0 - c^\infty). \quad (2.308)$$

definieren; hierbei erfolgte ein Vorzeichenwechsel<sup>148</sup>. Wegen

<sup>148</sup> Mit Sicht aus der Gasphase erfolgt eine Abnahme der Konzentration (d.h. negativer Stofffluss  $F = -dn/dt$ ) im Unterschied zur Flüssigphase, welche Materie enthält (positiver Stofffluss). Quellen und Senken sind also relativ und hängen vom Standpunkt des Betrachters ab.

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_g^{gd}} + \frac{1}{k_g^{in}} \quad (2.309)$$

folgt für den Stoffübergangskoeffizienten, der nun zwei Teilschritte, den Antransport an die Oberfläche und den Grenzflächendurchtritt enthält

$$\frac{1}{k_g} = \frac{r_a^2}{3D_g} + \frac{4r_a}{3\bar{v}\alpha} \quad \text{bzw.} \quad k_g = \left( \frac{r_a^2}{3D_g} + \frac{4r_a}{3\bar{v}\alpha} \right)^{-1}. \quad (2.310)$$

In dieser Form wurde  $k_g$  bereits von Schwartz (1986) angegeben. Der erste Term in Gl. (2.310) kennzeichnet den Widerstand der Diffusion, der zweite den des *interfacial*-Übergang (Grenzflächendurchtritt). Ein ähnliches Konzept verfolgt das Widerstandsmodell der trockenen Deposition (vgl. Gl. 3.5) – man kann die Konzentrationsdifferenzen ( $p_\infty - p_0$ ) und ( $p_0 - c_{aq}/H_{eff}$ ) als „Teilspannungen“ des Gasphasendifusionsprozesses bzw. des Phasenübergangs (*interfacial*-Transport) in den Tropfen deuten. Weiter zu betrachtende Teilschritte sind die nachfolgende Protolyse (welche sehr schnell abläuft), die Diffusion im Tropfen (bis zum Ausgleich einer stationären Konzentration) und die Flüssigphasenreaktion. Letztere wird entsprechend den kinetischen Grundgleichungen nach

$$R_{aq} = \frac{d[X]_{aq}}{dt} = -k_{aq} [X]_{aq} [Y]_{aq}. \quad (2.311)$$

formuliert, falls es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt. Wird die Komponente  $X$  ausschließlich aus der Gasphase durch Diffusion und Grenzflächendurchtritt bereitgestellt (der reaktionspartner  $Y$  kann beispielsweise das OH-Radikal sein), so gilt im stationären Zustand eine Gleichheit der Stoffflüsse (bzw. Raten)

$$F_{aq} = \frac{k_g}{RT} \left( \frac{[X]_{aq}}{H_{eff}} - p_g^X \right) = R_{aq} = k_{aq} [X]_{aq} [Y]_{aq}, \quad (2.312)$$

woraus sich

$$\frac{p_g^A}{[X]_{aq}} = \frac{1}{H_{eff}} - \frac{k_{aq}}{k_g} [Y]_{aq} RT, \quad (2.313)$$

in der Form eines um die Flüssigphasenreaktion modifizierten *Henry*-Gesetzes ergibt.

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die Flüsse in unterschiedlichen Dimensionen verwendet werden und im Einzelnen auf die Umrechnung geachtet werden muss: der molare Fluss ( $dn/dt$ ) in mol/Zeit, der Teilchenfluss ( $dN/dt$ ) in  $\text{Zeit}^{-1}$ , der Volumen- oder Konzentrationsfluss ( $dc/dt$ ) in mol/Volumen·Zeit und der Oberflächenfluss ( $dn/dt$ )· $s^{-1}$  mit mol/Fläche·Zeit. Ein Fluss (vgl. Kap. 3.2.1) wird auch als *Rate* oder *Geschwindigkeit* (beispielsweise des Transportes oder der Umwandlung) bezeichnet; als *spezifische Rate* wird oftmals die Änderung der Konzentration (oder Anzahl) pro Zeit und Volumen bzw. Fläche genannt.

Die Massenbilanz der gelösten Gasspezies  $X$  in der Wolke kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\frac{d[X]_g}{dt} = -RT \cdot LWC \cdot R_{aq} + \left( \frac{d[X]_g}{dt} \right), \quad (2.314)$$

$$\frac{d[X]_{aq}}{dt} = R_{aq} + \left( \frac{d[X]_{aq}}{dt} \right). \quad (2.315)$$

Ein mittlerer *Auswaschkoeffizient*  $\lambda$  der gasförmigen Substanz  $X$  kann nach

$$\lambda_X = RT \cdot LWC \int_0^{t_c} \frac{R_{aq}^X(t)}{[X]_g(t)} dt \quad (2.316)$$

mit  $t_c$  als Lebenszeit der Wolke berechnet werden. Für die Einstellung der Gleichgewichte und die Kinetik der chemischen Reaktion in der Flüssigphase ist die charakteristische Zeit der Diffusion im Tropfen von Wichtigkeit (der langsamste Teilschritt bestimmt die Kinetik des Gesamtprozesses).

**Tab. 2.24** Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung, nach D'Ans und Lax (1992)

diffundierendes Spezies	$D_{aq}$ (in $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	T (in °C)	$c_{aq}$ (in $\text{mol l}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	1,33	25	0,01
$\text{Na}^+$ ( $\text{NaCl}$ )	1,30	25	0,05
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	1,06	25	0,01
$\text{Cl}^-$ ( $\text{NaCl}$ )	1,46	25	0,05
$\text{Cl}^-$ ( $\text{KCl}$ )	1,96	25	0,1
$\text{Cl}^-$ ( $\text{CaCl}_2$ )	1,89	25	0,01
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{CaCl}_2$ )	0,78	25	0,01
$\text{Br}^-$ ( $\text{NaBr}$ )	1,94	25	0,05
$\text{CO}_2$	1,60	20	-
$\text{H}_2$	3,81	21	-
$\text{SO}_2$	1,8-2,0 <sup>a</sup> , 1,62	20	-
$\text{O}_2$	2,1-2,4 <sup>a</sup> , 2,33	21	-
$\text{H}_2\text{S}$	1,4 <sup>a</sup> , 1,36	25	-
$\text{Cl}_2$	1,4-1,7 <sup>a</sup> , 1,22	20	-
$\text{N}_2\text{O}$	2,5 <sup>a</sup> , 2,11	20	-
$\text{NH}_3$	1,46	20	-
$\text{NO}_2$	1,23	20	-
$\text{N}_2$	2,34	25	-

<sup>a</sup> nach Schwartz (1986)

Nach Schwartz (1986) gilt für die charakteristische Zeit der Diffusion im Tropfen in Analogie zu Gl. (2.310)

$$\tau_{aq}^d = \frac{r_a^2}{\pi^2 D_{aq}}. \quad (2.317)$$

wobei  $D_{aq}$  der Diffusionskoeffizient der Spezies in der Flüssigphase ist (s. Tab. 2.24). Ein repräsentativer Wert für  $D_{aq}$  von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  ergibt eine charakteristische Zeit von 0,005 s. Damit dürfte die Diffusion schnell genug sein, um eine homogene Reaktionsmischung für die meisten Gase und Ionen zu gewährleisten. Selbst wenn die schnellsten bekannten Radikalreaktionen ( $k_{aq} \geq 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) betrachtet werden, so ist die charakteristische Zeit der Flüs-

sigphasenreaktion  $\tau_{aq} = (k_{aq}c_{aq})^{-1}$  größer als 0,2 s, wobei eine Radikalflüssigphasenkonzentration von etwa  $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$  angenommen wird. Umgekehrt jedoch kann die charakteristische Zeit für das Radikal (z.B. OH) bei einer Reaktion mit einer gelösten Substanz im  $\mu\text{mol}$ -Bereich kleiner sein (in diesem Beispiel (0,0001 s) als die Diffusionszeit. Für reaktive Spezies (insbesondere Radikale) ergibt sich dann eine Begrenzung des Stoffübergangs aus der Gasphase (z.B. OH *scavenging*). Allerdings muss bei Radikalen zusätzlich berücksichtigt werden, daß sie auch in der Flüssigphase chemisch gebildet werden (s. Kap. 4.3.2). Dadurch ergibt sich eine andere Brutto-Kinetik ( $\tau_{aq} = (k_{-}X_{aq} - k_{+}Y_{aq})^{-1}$ ), die im Allgemeinen wieder die Diffusion als schnelleren Prozess zur Grundlage hat.