

F54 Gasaustausch
Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre
im Aeolotron–Labor
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bernd Jähne
Institut für Umweltphysik
Universität Heidelberg



Hier finden Sie das Labor:

Institut für Umweltphysik
Im Neuenheimer Feld 229
1. OG, Raum 165

Falls die Flurtür verschlossen ist, können Sie anrufen:

von extern 06221 54-6628 oder -6403
und von intern (z.B. im Fahrstuhl) 6628 oder 6403

Der Versuch beginnt, wenn nicht anders mit dem Betreuer vereinbart, um 14:00.

Stand 14. Juli 2017

Kurzbeschreibung

Anhand des Versuchs soll ein Einblick in die grundlegenden Mechanismen des Gasaustauschs zwischen Atmosphäre und Ozean ermöglicht werden. Dazu wird an einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal die Austauschgeschwindigkeit von Kohlenstoffdioxid zwischen Luft und Wasser durch Leitfähigkeits- und pH-Messungen gemessen. Der **pH-Wert wird mittels optischer Absorptionsspektroskopie und pH-Indikatoren** bestimmt. Mit dem Versuchen sind folgende Lernziele verknüpft:

1. Grundlegendes Verständnis der Austauschgeschwindigkeit von Gasen zwischen Luft und Wasser
 - der Einfluss von Wind, Wellen und Oberflächenfilmen
2. Einblicke in die **Karbonatchemie** im Ozean
 - der Einfluss des pH-Werts
 - Beeinflusst die Reaktivität von Kohlendioxid die Austauschgeschwindigkeit?
3. Erlernen von modernen (optischen) Messmethoden in der Umweltphysik
 - **Leitfähigkeitsmethode versus Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator**
 - Wellenmessung
4. ... und natürlich die computergestützte Versuchsdurchführung und Auswertung.

Sicherheitshinweise

Bevor Sie mit dem Versuch beginnen, sollten Sie sich mit der Laboratoriumsordnung der Universität Heidelberg auseinandersetzen. Die jeweils aktuellste Version der Laboratoriumsordnung können Sie hier herunterladen:

<http://www.uni-heidelberg.de/universitaet/beschaeftigte/service/sicherheit/laborsicherheit.html>
Die Laboratoriumsordnung liegt auch am Praktikumsplatz aus.

Sie werden im Rahmen des Versuchs mit folgenden konkreten Gefahrenquellen konfrontiert:

CO₂ in einer Druckgasflasche:

CO₂ ist als Gas farblos, weitgehend geruchlos und geschmacksneutral, so dass es mit menschlichen Sinnen nicht wahrnehmbar ist. CO₂ ist ungiftig, kann jedoch in höheren Konzentrationen ab etwa 3-5 Vol-% in der Atemluft die Gesundheit schädigen. Erste Warnzeichen sind Kopfschmerzen, Atemstörungen und Unwohlsein, bei höheren Konzentrationen können Krämpfe, Ohnmacht und Atemstillstand eintreten. Beobachten Sie diese Warnzeichen an sich oder Ihrem Praktikumspartner, schliessen Sie das Hauptventil der Gasflasche, verlassen Sie schnellstmöglich das Labor und informieren Sie dann den Betreuer, sowie weitere im Labor anwesenden Personen und öffnen Sie, wenn möglich, die Fenster. Konsultieren Sie einen Arzt.

Das CO₂ befindet sich in einer Druckgasflasche, die vor starker Erwärmung, Feuer und Korrosion zu schützen ist. Keinesfalls darf die Sicherungskette, die die Flasche gegen Umfallen sichert, entfernt oder beschädigt werden. Die Gasflasche darf ausschliesslich aufrecht stehend geöffnet werden. Bei der Entnahme verdampft das in der Gasflasche enthaltenen flüssige CO₂, dabei wird aus der Umgebung Wärme aufgenommen. Dies kann bei zu schneller Entnahme des Gases aus der Flasche dazu führen, dass die Flasche sowie das Ventil vereisen. Daher ist der Betrieb der Gasflasche ohne Druckminderer sowie den nachgeschalteten Massenflussregler untersagt. Ebenso ist untersagt, die Schlauchleitungen zwischen der Gasflasche und dem Oxygenator zu öffnen oder zu manipulieren. Vergewissern Sie sich, dass nach Beendigung des Versuches die Gasflasche geschlossen ist.

pH-Indikatoren, Säuren und Laugen:

Im Versuch werden Sie mit verdünnten Lösungen der pH-Indikator-Farbstoffe Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur arbeiten. Beide Lösungen sind nicht toxisch, nicht hautreizend sowie nicht augenschädigend. Dennoch sollten Sie die Exposition von Haut und Augen mit Hilfe der bereitliegenden Einmal-Handschuhe und Schutzbrillen vermeiden, sowie die Lösungen nicht verschlucken oder einatmen.

Die 1-molare Salzsäure (1 mol/l HCl) sowie die 1-molare Natronlauge (1 mol/l NaOH) mit denen Sie arbeiten werden, verursachen Heutreizungen, reizen bei Kontakt die Augen sowie die Atemwege und wirken korrosiv gegenüber Metallen. Verwenden Sie daher unbedingt die bereitliegenden Handschuhe und Schutzbrillen beim Umgang und vermeiden sie das Verspritzen oder Vertropfen der Säure oder Lauge. Vermeiden Sie auch das Vertauschen der bereitliegenden Dosier-Spritzen.

Bei Augen- oder Hautkontakt mit einer der verwendeten Substanzen, spülen Sie die betroffene Stelle sofort mit Wasser für einige Minuten und wenden Sie sich an Ihren Betreuer oder einen Arzt.

Halten Sie bei Nichtgebrauch alle Behälter verschlossen. Waschen Sie sich nach Benutzung der Substanzen die Hände, auch nach der Verwendung von Schutzhandschuhen.

Am Praktikumsplatz liegen die Sicherheitsdatenblätter aller verwendeten Substanzen aus.

Abschlussbemerkung

Bevor Sie mit dem Versuch beginnen dürfen, müssen Sie mit Ihrer Unterschrift bestätigen, dass Sie die Laboratoriumsordnung der Universität Heidelberg, sowie die oben stehenden konkreten Anweisungen für das Labor zur Kenntnis genommen und verstanden haben, sowie sich den Anweisungen entsprechend verhalten werden.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 5 |
| 2 Physikalische Grundlagen | 6 |
| 2.1 Gasaustausch zwischen Luft und Wasser | 6 |
| 2.1.1 Bedeutung der Grenzschicht | 6 |
| 2.1.2 Transferwiderstand und Analogie zum Ohmschen Widerstand | 6 |
| 2.1.3 Das FilmmodeLL | 8 |
| 2.1.4 Netto-Fluss und Transfersgeschwindigkeit | 8 |
| 2.1.5 Antreibende Konzentrationsunterschiede und Löslichkeit | 8 |
| 2.1.6 Transfersgeschwindigkeit und Transferwiderstand | 9 |
| 2.1.7 Transfersgeschwindigkeit und Richtung des Flusses im FilmmodeLL | 11 |
| 2.1.8 Wichtige Einflussgrößen für den Gasaustausch | 11 |
| 2.1.9 Einfluss der Wahl des Gasaustausch-Modells | 13 |
| 3 Chemische Grundlagen | 15 |
| 3.1 Übersicht der relevanten chemischen Stoffe und Bezeichnungen | 15 |
| 3.2 Schreibweise der Konzentrationen | 15 |
| 3.3 Massenwirkungsgesetz | 15 |
| 3.4 pK-Werte und pH-Wert | 16 |
| 3.5 Das Karbonatsystem | 17 |
| 3.6 VE-Wasser und das Meer-Modell-Wasser | 18 |
| 3.6.1 Ladungserhaltung | 18 |
| 4 Methoden zur Bestimmung der CO₂-Konzentration | 19 |
| 4.1 Leitfähigkeits-Methode | 19 |
| 4.2 pH-Indikator-Methode | 20 |
| 4.2.1 Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator | 21 |
| 5 Massenbilanzmethode zur Bestimmung der Transfersgeschwindigkeit | 23 |
| 5.1 Boxmodell für eine Evasionsmessung mit hoher Spülrate | 23 |
| 6 Versuchsaufbau | 25 |
| 6.1 Der kleine ringförmige Wind-Wellen-Kanal | 25 |
| 6.1.1 Wasserrinne | 26 |
| 6.1.2 Luftraum | 26 |
| 6.1.3 Wind-Generator | 26 |
| 6.1.4 Begasungseinheit | 27 |
| 6.1.5 Skimmer | 28 |
| 6.1.6 Wasserkreisläufe | 28 |
| 6.1.7 Effektive Wassersäule | 28 |
| 6.1.8 Injektionszugang | 29 |
| 6.1.9 Absorptionsspektrometer | 29 |
| 6.2 Wellenneigungs-Messung | 29 |
| 7 Fragenkatalog | 32 |
| 8 Versuchsdurchführung | 33 |
| 8.1 Versuchsablauf | 33 |
| 9 Versuchsauswertung | 38 |

1 Einleitung

Der Ozean spielt im globalen Kohlenstoffkreislauf eine wichtige Rolle, sowohl als Senke als auch als Quelle für atmosphärisches CO₂, sowie als größtes Reservoir. In Abbildung 1 aus dem IPCC-Bericht 2007 [12, S. 515] addieren sich die *natürlichen Flüsse* (-70 GtC/y + 70.6 GtC/y) und *anthropogenen Flüsse* (-22.2 GtC/y + 20 GtC/y) zu einer jährlichen Netto-Aufnahme des Ozeans von 1.6 GtC¹ mit Unsicherheiten von mehr als ±20%. Wenn man Klimaprognosen machen oder auch nur die Unsicherheiten verstehen will, ist es wichtig ein Verständnis des Gasaustauschs zwischen Ozean und Atmosphäre zu erlangen.

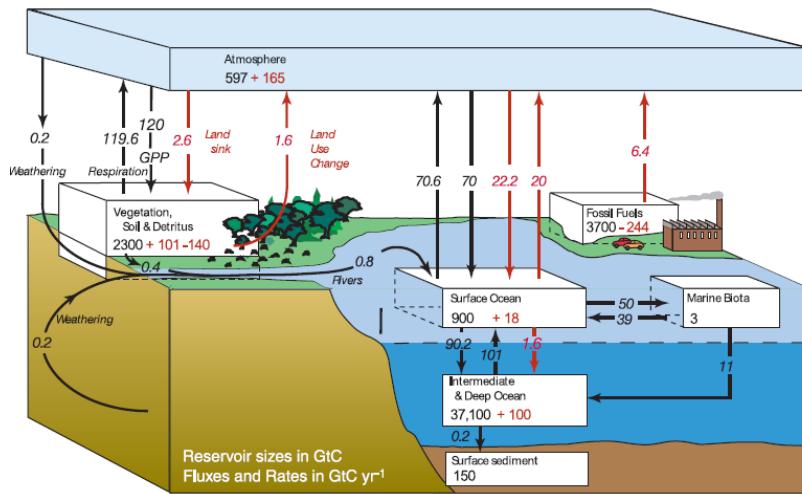


Abbildung 1: Der Kohlenstoffkreislauf in den 1990er Jahren. Quelle: IPCC (2007) [12, S. 515]

Der Gasaustausch, d.h. der Massenfluss eines Gases durch die Wasseroberfläche, wird zum einen bestimmt durch die Abweichung der Konzentrationen beidseitig der Grenzfläche vom Gleichgewichtszustand und zum anderen durch die Geschwindigkeit des Gasaustauschs. Die **Geschwindigkeit des Gasaustauschs**, auch **Transfergeschwindigkeit** genannt, hängt insbesondere von der Stärke der oberflächennahen Turbulenz ab, die wiederum – direkt oder indirekt – von Wind, Wellen, Oberflächenfilmen, Regen (und anderem) abhängt.

Den oben erwähnten Abschätzungen der globalen CO₂-Flüsse liegen empirische Formeln zugrunde mit denen man aus der Windgeschwindigkeit auf die Transfergeschwindigkeit schließt. Diese auf Windgeschwindigkeit basierenden Parametrisierungen sind ein pragmatischer Ansatz, weil Windmessungen von Bojen, Schiffen oder Satelliten global verfügbar sind. **Diese Parametrisierungen sind aber auch sehr ungenau.** Ein Hauptgrund dafür liegt in der Bedeutung des kleinen Wörtchens *oberflächennah*. Hiermit ist der erste Millimeter beidseitig der Wasseroberfläche gemeint, denn für den Austausch von Gas ist es entscheidend, wie dick die Schicht ist, durch die das Gas diffundieren muss, bis

¹GtC = Gigatonne Kohlenstoff

es durch Wirbel (Turbulenz) effektiver verteilt wird. Wind hat auf diese Grenzschicht zwar einen starken Einfluss, dieser Einfluss ist aber eher indirekt. In diesem Praktikumsversuch werden Sie unter Umständen die Erfahrung machen können, dass bei der gleichen Windgeschwindigkeit sehr verschiedene Transfergeschwindigkeiten gemessen werden, und zwar wenn sich der dämpfende Einfluss eines Oberflächenfilms auf die Zentimeter und Millimeter großen Wellen bemerkbar macht.

Um Gasaustausch besser erfassen zu können, ist es wichtig, die physikalischen Mechanismen genauer zu untersuchen und etwas über ihre Signifikanz für den Gasaustausch zu lernen. In unserer Arbeitsgruppe *Gasaustausch und Wellen* werden Laborexperimente (von Zeit zu Zeit auch Feldexperimente) zur Erforschung der Physik hinter den Austauschprozessen durchgeführt. Der kleine *ringförmige Wind-Wellenkanal*², an dem dieser Praktikumsversuch durchgeführt wird, wurde dazu Ende der 1970er bis Ende der 1980er Jahre eingesetzt. Es wurde beispielsweise der **starke Einfluss von Oberflächenfilmen** auf den Gasaustausch entdeckt und der Übergang von einer glatten zur rauen Wasseroberfläche (d.h. der *Umschlag des Schmidtzahl-Exponenten n*, siehe Abschnitt 2.1.9) untersucht [7].

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Gasaustausch zwischen Luft und Wasser

2.1.1 Bedeutung der Grenzschicht

Der **Transport von Gasen (aber auch Impuls und Wärme) in einem Fluid kann im Allgemeinen in einen diffusiven Anteil und einen turbulenten Anteil aufgeteilt** werden. In den meisten Fällen ist fernab von Grenzflächen der turbulente Transport durch große und kleine Wirbel sehr viel effektiver als der diffusive Transport durch die Molekülbewegungen. Durch die Grenzfläche zwischen zwei Fluiden mit stark unterschiedlichen Dichten (wie Luft und Wasser) können Wirbel jedoch nicht ohne Weiteres hindurchgreifen. Die maximale Größe der Wirbel ist dann durch den Abstand zur Oberfläche limitiert. Wenn die Wirbel nahe der Grenzfläche sehr klein werden, wird die Viskosität bedeutsam und **ganz in der Nähe der Grenzfläche ist dann der turbulente Transport nicht mehr effektiv** gegenüber dem diffusiven Transport. Diese Zonen reduzierter Turbulenz sind in Abbildung 2a) skizziert. Da der **diffusive Transport eher langsam** ist, besitzt die Grenzschicht, durch die das Gas diffundieren muss, den **größten Transferwiderstand**.

2.1.2 Transferwiderstand und Analogie zum Ohmschen Widerstand

Eine einfache Veranschaulichung der relativen Bedeutung der Transportregime (und ihrer jeweiligen Transferwiderstände) für die Konzentrationsprofile folgt aus der Analogie zur Reihenschaltung von Widerständen, siehe Abbildung 2b), von der im Folgenden Gebrauch gemacht wird. Es gilt bekanntlich $I = U/R$, wobei

²auch liebevoll *Windmühle* genannt

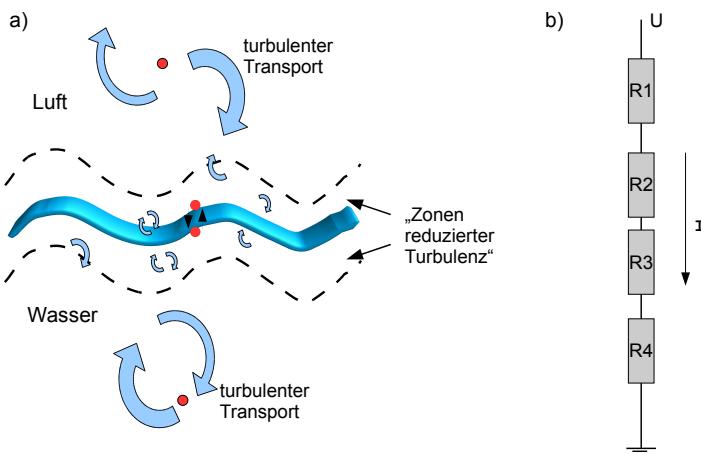


Abbildung 2: a) Aufteilung der Luft-Wasser Grenzfläche in verschiedene Zonen. Fernab der Wasseroberfläche dominiert der turbulente Transport. Nahe der Oberfläche existieren Grenzschichten mit reduzierter Turbulenz, in denen molekulare Diffusion gegenüber turbulentem Transport überwiegt. b) Analogie zu einer Reihenschaltung von Widerständen, siehe Text.

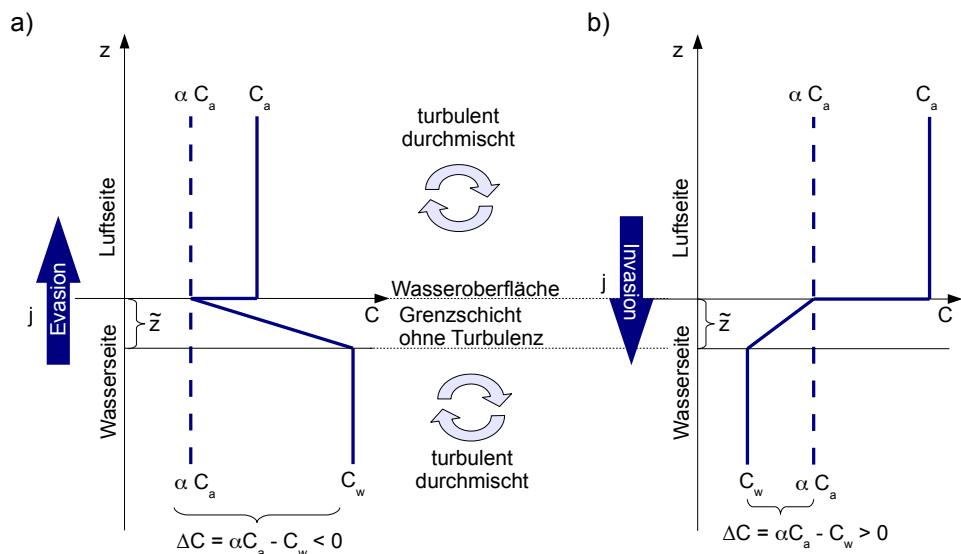


Abbildung 3: Konzentrationsverlauf im *Filmmodell* für Evasion (a)) und Invasion (b)). Die **Löslichkeit** ist in beiden Fällen $\alpha = 0,5$.

die Spannung U der Konzentrationsdifferenz Δc und der Strom I dem Netto-Fluss j des Gases durch die Oberfläche entspricht. Wenn einer der Widerstände klein ist, fällt über ihn nur ein Bruchteil der Spannung ab. Genau so verhält es sich auch mit dem Abfall der Konzentration über eine Zone mit kleinem Transferwiderstand. Wenn die Widerstände R_2 und R_3 (in den Zonen der reduzierten Turbulenz) sehr viel größer sind als die Widerstände R_1 und R_4 (siehe Abbildung 2b)), dann können Letztere für die Bestimmung des Gesamtwiderstands vernachlässigt werden.

2.1.3 Das Filmmodell

In der Praxis zeigt sich, dass der Transferwiderstand durch die luftseitige Grenzschicht für schlecht lösliche Gase (z.B. CO_2) gegenüber dem Widerstand der wasserseitigen Grenzschicht ebenfalls vernachlässigt werden kann. Man spricht in diesem Fall von *wasserseitig kontrolliertem Gasaustausch*, bzw. einem *wasserseitig kontrolliertem Tracer*.

Dass die Transferwiderstände im Luftraum, sowie in der luftseitigen Grenzschicht und im Wasserkörper gegenüber dem Transferwiderstand in der wasserseitigen Grenzschicht vernachlässigt werden, ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass außer in der wasserseitigen Grenzschicht die Konzentrationen in den Bereichen jeweils konstante Werte annehmen. Wenn in der wasserseitigen Grenzschicht ausschließlich (tiefenunabhängige) molekulare Diffusion stattfindet, hängt die Konzentration im stationären Fall linear von der Tiefe z ab. Diese denkbar *einfachste Beschreibung des Gasaustauschs entspricht dem Filmmodell* welches in Abbildung 3 skizziert ist. Obwohl die Darstellung der Wasseroberfläche als eine flache, feste Grenzfläche und die Anwesenheit von einer einheitlichen dünnen Schicht physikalisch unrealistisch sind, ist dieses Modell ein guter (weil einfacher) Startpunkt für die weitere Diskussion.

2.1.4 Netto-Fluss und Transfergeschwindigkeit

Der Netto-Fluss j eines Gases durch die wasserseitige Schicht ist gegeben durch das Produkt des antreibenden Konzentrationsabfalls $\alpha c_a - c_w$ (s. Abschnitt 2.1.5) und der Transfergeschwindigkeit k (s. Abschnitt 2.1.6)

$$j = k\Delta c = k \cdot (\alpha c_a - c_w). \quad (1)$$

Es wird vereinfachend davon ausgegangen, dass es keine Gradienten der Konzentration in horizontaler Richtung gibt. Der Netto-Fluss hat folglich nur eine von Null verschiedene konstante z-Komponente.

2.1.5 Antreibende Konzentrationsunterschiede und Löslichkeit

In Gleichung (1) ist der antreibende Konzentrationsabfall über die Grenzschicht $\Delta c = \alpha c_a - c_w$ und nicht etwa $c_a - c_w$, da Gase im Wasser eine gewisse Löslichkeit besitzen. Die *Löslichkeit α eines Gases im Wasser ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen*

$$\alpha \equiv \frac{c_w}{c_a} \quad \text{im Gleichgewicht.} \quad (2)$$

Direkt an der Wasseroberfläche ist die wasserseitige Konzentration (quasi immer, d.h. instantan) im thermodynamischen Gleichgewicht mit der luftseitigen Konzentration, so dass der Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze einen Sprung um den Faktor α macht, siehe Abbildung 3. Die Löslichkeit ist temperaturabhängig. Für CO₂ ist α für verschiedene Temperaturen in Abbildung 4 aufgelistet. Da verschiedene Einheiten für die Konzentrationen gebräuchlich sind, gibt es in dieser Tabelle zwei Spalten für α . Es folgt ein Rechenbeispiel:

Für $T = 20^\circ\text{C}$ wird in Spalte 7 die Löslichkeit mit $\alpha_1 = 0.0391 \text{ mol/Liter}$ und in Spalte 8 mit $\alpha_2 = 0.94 \text{ Liter/Liter}$ angegeben. Wird angenommen, die wasserseitige Konzentration sei $c_w = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Liter}$, dann folgt für die luftseitige Gleichgewichtskonzentration $c_a = c_w/\alpha_1 = 0.0256 = 25600 \text{ ppm}$. Man kann auch den Wert aus Spalte 8 verwenden und erhält $c_a = c_w/\alpha_2 = 1.06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Liter}$. Dies kann durch $\frac{p}{RT} \approx \frac{1}{24} \text{ mol/Liter}$ geteilt werden, um wieder den **Partialdruck** $c_a = 1.06 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 0.0254 = 25400 \text{ ppm}$ zu erhalten, wobei hier der Druck $p = 1013 \text{ mbar}$, die ideale Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/(K mol)}$ und die Temperatur $T = 293 \text{ K}$ eingesetzt wurden.

Die Umrechnung der Löslichkeit in andere Einheiten wird beispielsweise von Sander [11] erläutert.

2.1.6 Transfersgeschwindigkeit und Transferwiderstand

Die Transfersgeschwindigkeit k (mit Einheit Länge pro Zeit) charakterisiert die Geschwindigkeit des Gasaustauschs und spiegelt die fluidynamischen Bedingungen an der Wasseroberfläche wieder. Die **Transfersgeschwindigkeit** ist äquivalent zur Leitfähigkeit eines elektrischen Leiters. Formal lässt sie sich mit der **effektiven Diffusionskonstante ($\mathcal{D} + K(z)$)** verknüpfen, wobei \mathcal{D} die molekulare Diffusionskonstante und $K(z)$ die tiefenabhängige turbulente Diffusionskonstante ist (siehe Gradientenansatz zur turbulenten Diffusion z.B. in Roedel [10, Kapitel 6.4.3, Gleichung (6.156)]). Setzt man die **effektive Diffusionskonstante in das erste Fick'sche Gesetz** ein, d.h.

$$j = -(\mathcal{D} + K(z)) \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (3)$$

dann folgt mit Gleichung (1) für den Transferwiderstand

$$\frac{1}{k} = - \int \frac{1}{\mathcal{D} + K(z)} dz, \quad (4)$$

beziehungsweise für die Transfersgeschwindigkeit

$$k = \frac{1}{-\int \frac{1}{\mathcal{D} + K(z)} dz}. \quad (5)$$

Als integrale Größe ist k relativ einfach messbar, während $K(z)$ experimentell nur schwer zugänglich ist. Durch Integration über verschiedene Höhenbereiche $[z_a \dots z_b]$ kann man den Transferwiderstand bei bekanntem $K(z)$ auch für verschiedene Zonen getrennt berechnen.

| T | λ_{CO_2} ($c = 1 \text{ mol/L}$) | λ_{CO_2} ($p=1 \text{ atm}$) | α_{CO_2} | |
|------|--|--|---------------------------------------|-------------------------|
| (°C) | $10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{\text{K}} (\%)$ | $10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{\text{K}} (\%)$ | (mol/L) (cm^3/cm^3) | |
| 0 | 127.4 | 3.98 | 7.97 | 35.50 1.99 0.07758 1.74 |
| 1 | 132.5 | 3.87 | 7.74 | 36.20 1.91 0.07458 1.68 |
| 2 | 137.7 | 3.76 | 7.51 | 36.88 1.83 0.07174 1.62 |
| 3 | 142.9 | 3.65 | 7.30 | 37.55 1.75 0.06905 1.56 |
| 4 | 148.1 | 3.55 | 7.10 | 38.20 1.68 0.06650 1.51 |
| 5 | 153.4 | 3.45 | 6.91 | 38.83 1.61 0.06408 1.46 |
| 6 | 158.7 | 3.36 | 6.72 | 39.45 1.54 0.06178 1.41 |
| 7 | 164.1 | 3.27 | 6.54 | 40.05 1.48 0.05959 1.37 |
| 8 | 169.4 | 3.18 | 6.37 | 40.64 1.42 0.05751 1.33 |
| 9 | 174.8 | 3.10 | 6.20 | 41.21 1.36 0.05554 1.29 |
| 10 | 180.3 | 3.02 | 6.04 | 41.76 1.31 0.05366 1.25 |
| 11 | 185.7 | 2.94 | 5.89 | 42.30 1.26 0.05187 1.21 |
| 12 | 191.2 | 2.87 | 5.74 | 42.83 1.21 0.05017 1.17 |
| 13 | 196.7 | 2.80 | 5.59 | 43.34 1.16 0.04855 1.14 |
| 14 | 202.2 | 2.73 | 5.45 | 43.84 1.12 0.04700 1.11 |
| 15 | 207.7 | 2.66 | 5.32 | 44.32 1.07 0.04553 1.08 |
| 16 | 213.3 | 2.59 | 5.18 | 44.79 1.03 0.04412 1.05 |
| 17 | 218.8 | 2.53 | 5.05 | 45.25 0.99 0.04278 1.02 |
| 18 | 224.3 | 2.46 | 4.93 | 45.69 0.95 0.04149 0.99 |
| 19 | 229.8 | 2.40 | 4.81 | 46.12 0.92 0.04027 0.96 |
| 20 | 235.4 | 2.34 | 4.69 | 46.54 0.88 0.03910 0.94 |
| 21 | 240.9 | 2.29 | 4.57 | 46.94 0.85 0.03798 0.92 |
| 22 | 246.4 | 2.23 | 4.46 | 47.33 0.81 0.03691 0.89 |
| 23 | 251.9 | 2.17 | 4.35 | 47.71 0.78 0.03589 0.87 |
| 24 | 257.3 | 2.12 | 4.24 | 48.08 0.75 0.03491 0.85 |
| 25 | 262.8 | 2.07 | 4.14 | 48.43 0.72 0.03397 0.83 |
| 26 | 268.2 | 2.02 | 4.03 | 48.77 0.68 0.03307 0.81 |
| 27 | 273.6 | 1.97 | 3.93 | 49.10 0.66 0.03221 0.79 |
| 28 | 279.0 | 1.92 | 3.83 | 49.42 0.63 0.03138 0.77 |
| 29 | 284.3 | 1.87 | 3.73 | 49.72 0.60 0.03059 0.76 |
| 30 | 289.6 | 1.82 | 3.63 | 50.01 0.57 0.02983 0.74 |
| 31 | 294.8 | 1.77 | 3.54 | 50.29 0.54 0.02910 0.73 |
| 32 | 300.0 | 1.72 | 3.45 | 50.56 0.52 0.02840 0.71 |
| 33 | 305.2 | 1.68 | 3.35 | 50.81 0.49 0.02773 0.70 |
| 34 | 310.2 | 1.63 | 3.26 | 51.06 0.46 0.02708 0.68 |
| 35 | 315.3 | 1.59 | 3.17 | 51.29 0.44 0.02646 0.67 |
| 36 | 320.2 | 1.54 | 3.08 | 51.51 0.41 0.02587 0.66 |
| 37 | 325.1 | 1.50 | 2.99 | 51.71 0.39 0.02529 0.64 |
| 38 | 330.0 | 1.45 | 2.90 | 51.91 0.36 0.02474 0.63 |
| 39 | 334.7 | 1.41 | 2.82 | 52.09 0.33 0.02421 0.62 |
| 40 | 339.4 | 1.36 | 2.73 | 52.25 0.31 0.02370 0.61 |
| 41 | 344.0 | 1.32 | 2.64 | 52.41 0.28 0.02321 0.60 |
| 42 | 348.5 | 1.28 | 2.55 | 52.55 0.26 0.02274 0.59 |
| 43 | 352.9 | 1.23 | 2.47 | 52.68 0.23 0.02229 0.58 |
| 44 | 357.2 | 1.19 | 2.38 | 52.80 0.21 0.02185 0.57 |
| 45 | 361.4 | 1.15 | 2.30 | 52.90 0.18 0.02142 0.56 |
| 46 | 365.5 | 1.10 | 2.21 | 52.99 0.15 0.02102 0.55 |
| 47 | 369.5 | 1.06 | 2.12 | 53.07 0.13 0.02063 0.54 |
| 48 | 373.4 | 1.02 | 2.03 | 53.13 0.10 0.02025 0.53 |
| 49 | 377.1 | 0.97 | 1.95 | 53.18 0.07 0.01988 0.53 |
| 50 | 380.7 | 0.93 | 1.86 | 53.21 0.05 0.01953 0.52 |

Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeiten und Löslichkeiten. Quelle: Jähne [6]. Die Spalte für α , die mit der Einheit mol/Liter gekennzeichnet ist, gibt die wasserseitige CO₂ Gleichgewichtskonzentration an, die sich bei 100% CO₂ Atmosphäre einstellen würde. Die mit cm³/cm³ gekennzeichnete Spalte gibt den Wert der dimensionslosen Löslichkeit an und entspricht der Größe aus Gleichung 2, wenn sowohl c_w als auch c_a in Einheiten von mol/Liter verwendet werden, siehe auch das Rechenbeispiel in Abschnitt 2.1.5

2.1.7 Transfergeschwindigkeit und Richtung des Flusses im FilmmodeLL

Im oben eingeführten FilmmodeLL ist die Intensität der Turbulenz eine stufenartige Funktion. Innerhalb der Grenzschicht wird $K(z) = 0$ und außerhalb der Grenzschicht wird $K(z) = \infty$ angenommen. Im Integral von $z = -\infty$ bis $z = +\infty$ aus Gleichung (4) bleibt dann nur noch der Beitrag aus der wasserseitigen Grenzschicht zwischen $-\tilde{z} < z \leq 0$ bestehen

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & + \int_{-\infty}^{-\tilde{z}} \frac{1}{D + \infty} dz \\ & + \int_{-\tilde{z}}^0 \frac{1}{D} dz \\ & + \int_0^{\infty} \frac{1}{D + \infty} dz. \end{aligned} \quad (6)$$

Die resultierende Transfergeschwindigkeit ist folglich invers proportional zur Dicke \tilde{z} der Grenzschicht

$$k = \frac{D}{\tilde{z}}. \quad (7)$$

Bei gegebenem Konzentrationsunterschied zwischen Luft und Wasser folgt ein erhöhter Fluss, wenn die Grenzschicht dünner wird. Dieses Ergebnis erhält man natürlich auch, wenn man in $j = -D \frac{\partial c}{\partial z}$ den Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht durch $\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\alpha c_a - c_w}{-\tilde{z}}$ ausdrückt und dies in Gleichung (1) einsetzt. Mit Gleichung (6) wurde der allgemeinere Weg illustriert, der auch mit beliebigem Tiefenprofil $K(z)$ funktioniert.

Das Vorzeichen von j , d.h. die Richtung des Netto-Flusses, richtet sich nach dem Konzentrationsgradienten. In Abbildung 3 sind dazu zwei Fälle eingezeichnet. Im Fall **a**) ist die Konzentration c_w im Wasser größer als die Gleichgewichtskonzentration αc_a . Der Netto-Fluss ist also in Richtung vom Wasser zur Luft, was *Evasion* genannt wird. Im Fall **b**) ist die Situation genau umgekehrt, also $c_w < \alpha c_a$. Gas gelangt dann von der Luft ins Wasser. Dies nennt man *Invasion*.

2.1.8 Wichtige Einflussgrößen für den Gasaustausch

Der Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre wird durch eine Reihe von Faktoren direkt oder indirekt beeinflusst. Abbildung 5 zeigt eine schematische Übersicht verschiedener Einflußgrößen. Wellen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Transfergeschwindigkeit, da kleinskaliges Wellenbrechen (microscale wave breaking) wesentlich zur oberflächennahen Turbulenz beitragen kann. Auch die Blasenwolken durch das Brechen größerer Wellen (whitecaps) können einen signifikanten Effekt haben. Einerseits findet Gasaustausch dann direkt an der Blasenoberfläche statt, andererseits erzeugen die Blasenwolken Turbulenz durch ihren Auftrieb. Sowohl Blasen als auch kleinskalige Wellen werden stark durch Oberflächenfilme beeinflusst, da diese die hydrodynamischen Randbedingungen entscheidend beeinflussen können. Das Wellenfeld hängt primär vom Wind ab. Dabei ist nicht nur die Windgeschwindigkeit, sondern auch die Dauer und Überstreichlänge (Fetch) des Windes sowie die Windrichtung

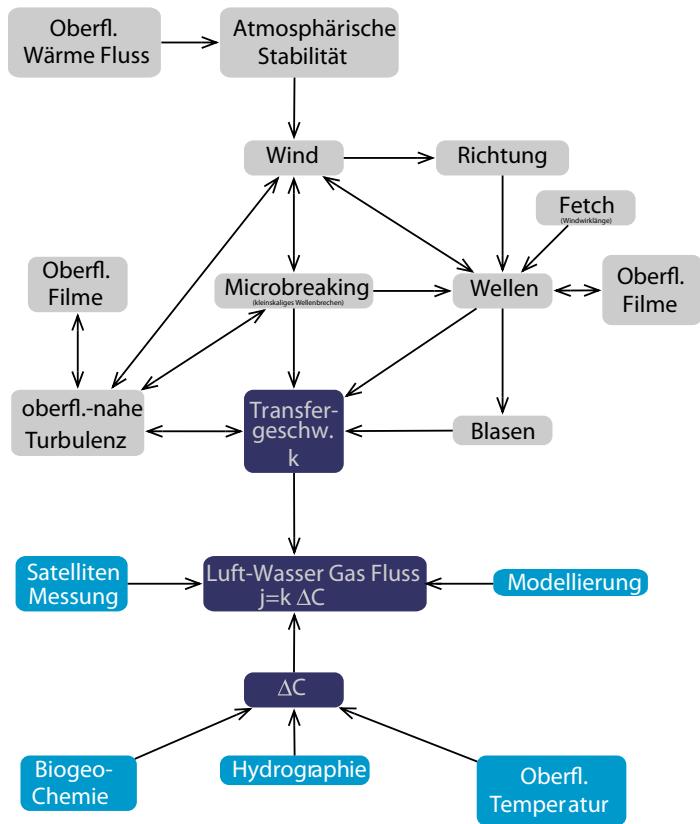


Abbildung 5: Faktoren, die den Gasaustausch beeinflussen. Quelle: McGillis
<http://solas-int.org/resources/downloads/airseaflux.pdf>
 ins Deutsche übertragen.

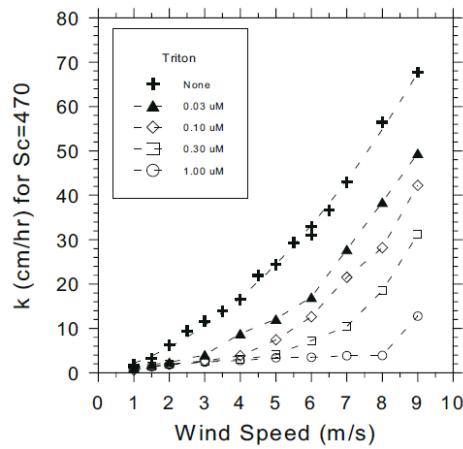


Abbildung 6: Beispiel für den Einfluss von Oberflächenfilmen auf den Gasaustausch. Quelle: Frew et al. [4]

wichtig. In Abbildung 6 sind gemessene Transfergeschwindigkeiten als Funktion der Windgeschwindigkeit dargestellt. Selbst mono-molekulare³ Oberflächenfilme haben einen entscheidenden Einfluss auf das Wellenfeld und damit indirekt auf den Gasaustausch. An den unterschiedlichen Kurven, die bei Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (Triton X-100) gemessen wurden, ist deutlich zu erkennen, dass die Windgeschwindigkeit nicht der alles entscheidende Parameter für die Transfergeschwindigkeit ist.

Es ist experimentell schwierig, Oberflächenfilme zu vermeiden. Selbst gereinigtes Wasser enthält einige oberflächenaktive Substanzen, die sich mit der Zeit als Film an der Oberfläche ansammeln. Die Oberflächenfilme in dem Praktikumsversuch können von Zeit zu Zeit mit einem Skimmer (siehe Abschnitt 6.1.5) abgesaugt werden. Durch den Einsatz des Skimmers wird jedoch zusätzliche Turbulenz erzeugt und die Wasserhöhe im Kanal nimmt ab. Daher ist es nicht angebracht, den Skimmer kontinuierlich einzusetzen. Stattdessen kann die Oberflächenreinheit in den Zeiten zwischen den Skim-Vorgängen durch Beobachtung des Wellenfelds kontrolliert werden. Hierzu kann der zeitliche Verlauf der Energiedichte des Wellenfelds (mean squared slope mss) mittels eines optischen Verfahrens gemessen werden, siehe Abschnitt 6.2.

2.1.9 Einfluss der Wahl des Gasaustausch-Modells

Die bisherige Diskussion beschränkte sich auf die Beschreibung des einfachsten Modells für den Gasaustausch, d.h. des Filmmodells. Es existieren noch andere alternative Modelle, siehe z.B. Degreif [2, Kapitel 2.5, S. 30ff] oder Jähne [6, Kapitel 2.3, S. 34ff]. Die Messung der Transfergeschwindigkeit von CO_2 in diesem Versuch ist nicht unbedingt⁴ abhängig von unseren Modellvorstellungen für die Transportprozesse. Die Modelle haben jedoch Einfluß auf die Form der *Schmidtzahl-Skalierung*, die angewandt wird, um von der Transfergeschwin-

³d.h. eine einzige Schicht von Molekülen

⁴d.h. zum mindesten solange die Massenbilanz in Kapitel 5 korrekt bleibt

digkeit eines Tracers A auf die Transfergeschwindigkeit eines anderen Tracers B (mit verschiedener Diffusionskonstante) umzurechnen. Für das Film-Modell folgt eine Schmidtzahl-Skalierung gemäß

$$\frac{k_A}{k_B} = \left(\frac{Sc_A}{Sc_B} \right)^{-1} \quad \text{Film-Modell}, \quad (8)$$

wobei die Schmidtzahl definiert ist als das Verhältnis der Diffusionskonstante des Impulses (d.h. der kinematischen Viskosität ν) zur Diffusionskonstante des Tracers D , also $Sc = \frac{\nu}{D}$. Bei der Schmidtzahlskalierung kürzt sich die Viskosität heraus, so dass im Endeffekt in Gleichung (8) das Verhältnis der Diffusionskonstanten beider Tracer steht. Für das sogenannte *Oberflächenerneuerungs-Modell*, bei dem von sporadischen Erneuerungen des Wassers an der Oberfläche ausgegangen wird, folgt die Schmidtzahl-Skalierung

$$\frac{k_A}{k_B} = \left(\frac{Sc_A}{Sc_B} \right)^{-0.5} \quad \text{Oberflächenerneuerungs-Modell}. \quad (9)$$

Aus dem Vergleich der Skalierungen sieht man, dass der Schmidtzahl-Exponent für beide Modelle verschieden ist. Dementsprechend ändern sich auch die Voraussagen, die man aus der Messung eines Tracers für einen anderen Tracer gewinnen kann. Experimentell und theoretisch hat sich gezeigt, dass das Film- und das Oberflächenerneuerungsmodell die Grenzen darstellen, zwischen denen die wirklichen Verhältnisse liegen müssen [6]. Die Abhängigkeit des effektiven Schmidtzahl-Exponenten von weiteren messbaren Größen wie z.B. dem Impulseintrag vom Wind in die Wellen, der Energie- und Impulsverteilung im Wellenfeld, der turbulenten Dissipation kinetischer Energie, der Anzahl und Größe der Verteilung von Luftblasen im Wasser, ... ist Gegenstand aktueller Forschung. Zusammenfassend: Auf die direkte Messung der Transfergeschwindigkeit von CO₂ in unserem Versuch hat unsere Modellvorstellung vom Gasaustausch keinen Einfluss, zumindest solange die Massenbilanz stimmt. Aus praktischen Gründen⁵ werden allerdings häufig Ersatz-Tracer verwendet und die geeignete Wahl eines Modells ist dann wichtig für die Schmidtzahl-Skalierung. Es existiert bislang kein Modell, welches den Gasaustausch für alle natürlichen Bedingungen einheitlich und angemessen beschreibt. Dies ist auch nicht unbedingt zu erwarten, da die Anzahl der Einflussgrößen groß ist. Durch Laborexperimente kann man gezielt untersuchen, unter welchen Bedingungen einzelne Modelle das beobachtete Verhalten widerspiegeln.

⁵z.B.: einfacher/genauer/schneller zu messen, weniger natürliche Hintergrundkonzentration, keine chemischen Reaktionen, ...

3 Chemische Grundlagen

3.1 Übersicht der relevanten chemischen Stoffe und Bezeichnungen

| Symbol | Name | auch bekannt als |
|-------------------------|------------------|------------------|
| CO_2 | Kohlendioxid | |
| H_2O | Wasser | |
| H_2CO_3 | Kohlensäure | |
| HCO_3^- | Hydrogencarbonat | Bicarbonat |
| H_3O^+ | Oxonium-Ion | |
| CO_3^{2-} | Carbonat-Ion | |
| OH^- | Hydroxid-Ion | |
| NaOH | Natriumhydroxid | Natronlauge |
| HCl | Salzsäure | |

Tabelle 1: Chemische Symbole und Namen

3.2 Schreibweise der Konzentrationen

Wenn es um Konzentrationen verschiedener Stoffe geht, werden diese wie in der Chemie üblich durch eckige Klammern gekennzeichnet. Zum Beispiel bezeichnet $[\text{CO}_2]$ die Konzentration von CO_2 . Um die Gleichungen übersichtlich zu halten, wird jedoch im Rahmen der physikalischen Modellierung des Austauschprozesses in Abschnitt 5.1 die Konzentration von CO_2 in Luft mit c_a und in Wasser mit c_w bezeichnet.

3.3 Massenwirkungsgesetz

Die Beziehung zwischen den Konzentrationen der Produkte (Endstoffe) und Edukte (Ausgangsstoffe) einer chemischen Reaktion wird Massenwirkungsgesetz (MWG) genannt. Das **Massenwirkungsgesetz** lautet:

Das Produkt aus den Konzentrationen der Endstoffe, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe im chemischen Gleichgewicht ist eine Konstante [1, Seite 287 ff.]^a.

^aDas Lexikon [1] ist auch in der Windkanalbibliothek mit der Nummer 035 zu finden.

Ein Beispiel: Die Reaktion



führt im Gleichgewicht zu einem konstanten Verhältnis der Konzentrationen welches durch

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} \quad (11)$$

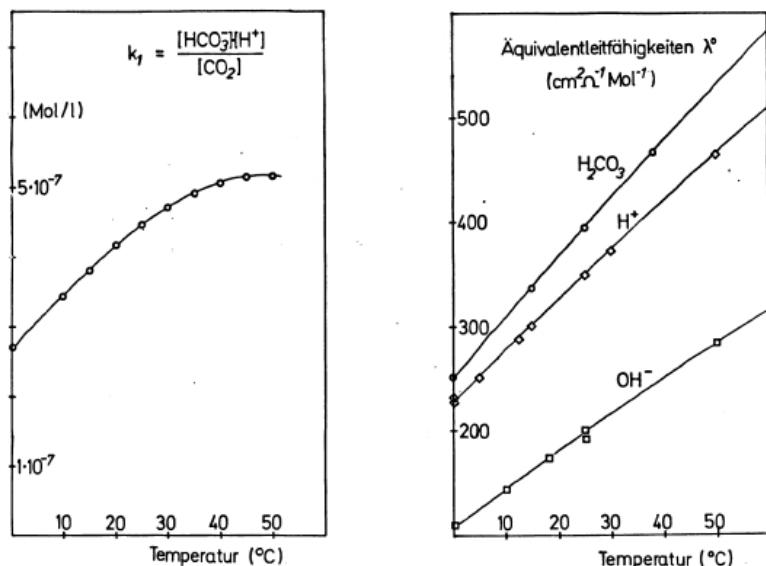


Abbildung 7: links: Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante K_1 nach für die Reaktion in Gleichung (17). rechts: Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten. Quelle: Jähne [6, 1980]

beschrieben wird, wobei hier K eine stöchiometrische (also: mengenbezogene) Dissoziationskonstante ist. Die Dissoziationskonstante ist für jede chemische Reaktion eine charakteristische Konstante, die nicht von den Mengen und Mischungsverhältnissen abhängt, sich aber mit der Temperatur und dem Druck ändert [1]. Ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit einer der in diesem Versuch wichtigen Reaktion ist in Abbildung 7 gezeigt.

3.4 pK-Werte und pH-Wert

Die Gleichgewichtszustände chemischer Reaktionen werden mittels des Massenwirkungsgesetzes durch Produkte und Quotienten von Konzentrationen beschrieben (siehe Abschnitt 3.3). Zudem umfassen die Konzentrationen viele Größenordnungen. Daher ist es häufig sehr nützlich, die logarithmierte Form des Massenwirkungsgesetzes zu betrachten. Die Produkte und Quotienten werden in dieser Darstellung zu Summen und Differenzen. Der **negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante K** im obigen Beispiel (Gleichung (11)) wird **pK-Wert** genannt

$$\begin{aligned}
 \text{pK} &\equiv -\log_{10} K \\
 &= -\log_{10} \left(\frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} \right) \\
 &= -\log_{10} ([\text{C}]) - \log_{10} ([\text{D}]) + \log_{10} ([\text{A}]) + \log_{10} ([\text{B}])
 \end{aligned} \tag{12}$$

Dies ist in Analogie zum pH-Wert, der den negativen dekadischen Logarithmus von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bezeichnet.

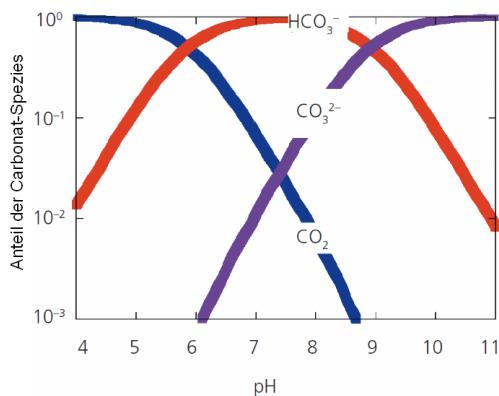


Abbildung 8: Der prozentuale Anteil der verschiedenen anorganischen Kohlenstoffspezies CO_2 , CO_3^{2-} und HCO_3^- , dargestellt als Funktion des pH-Werts. Anders als diese Darstellung suggerieren mag, ist der pH-Wert im Ozean eher die Konsequenz und nicht die Ursache für die relativen Anteile. Quelle: [9]

Der natürliche pH-Wert: Wasser kann mit sich selbst reagieren und Ionen bilden (Autoprotolyse)



Für die Konzentrationen der Ionen in reinem Wasser gilt

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{konstant} = K_w \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2.$$
 (14)

Der pK_w -Wert ist demnach gleich $-\log_{10}(10^{-14}) = 14$. Der natürliche pH-Wert liegt dann vor, wenn das Wasser insgesamt ladungsneutral ist, d.h. wenn $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Der ladungsneutrale Fall lässt sich auch schreiben als $\text{pK} = \text{pH} - \log_{10} [\text{OH}^-] = 2 \cdot \text{pH}$. Im neutralen Fall folgt also $\text{pH}=7$, dies ist der natürliche pH-Wert. Bei einer Lösung mit $\text{pH} < 7$ spricht man von einer sauren Lösung, bei $\text{pH} > 7$ ist die Lösung basisch⁶.

3.5 Das Karbonatsystem

Im Ozean existiert Kohlenstoff hauptsächlich in drei verschiedenen anorganischen Formen⁷. Erstens als physikalisch im Wasser gelöstes Gas $\text{CO}_2(aq)$. Zweitens als Hydrogencarbonat HCO_3^- . Und drittens als Carbonat-Ion CO_3^{2-} .

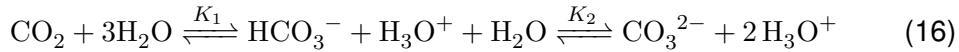
Eine vierte Form, nämlich die ladungsneutrale Kohlensäure H_2CO_3 , existiert nur in sehr geringer Konzentration $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(aq)]} \lesssim 0.3\%$. Hier, wie im Folgenden, wird daher die Summe der Konzentrationen der ladungsneutralen und chemisch nicht trennbaren Formen $\text{CO}_2(aq)$ und H_2CO_3 mit $[\text{CO}_2]$ abgekürzt, d.h.

$$[\text{CO}_2] \equiv [\text{CO}_2(aq)] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$
 (15)

⁶Englisch: alkaline

⁷Die Beschreibung des Karbonatsystems lehnt sich weitestgehend an das Buch *CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* von Zeebe und Wolf-Gladrow [14] an, welches auch in der Windkanalbibliothek mit der Nummer 063 zu finden ist.

Das Karbonatsystem im Wasser kann durch das Gleichgewicht



beschrieben werden. Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 werden auch erste und zweite Dissoziationskonstante von Kohlensäure genannt.

Die Dissoziationskonstanten sind [6, S. 68]

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}. \quad (18)$$

Die zweite Reaktion (18) hat eine um 3 Größenordnungen geringere Dissoziationskonstante und kann für praktische Zwecke in reinem Wasser in erster Näherung vernachlässigt werden, da der pH-Wert kleiner gleich 7 ist. Dies ist auch in Abbildung 8 verdeutlicht. In dieser Abbildung kann man ablesen, dass der Anteil von Kohlenstoff in Form von CO_3^{2-} für saures Wasser mit $\text{pH} < 7$ geringer als 1% ist. Für alkalisches Wasser mit $\text{pH} > 8$ ist der Anteil in Form von physikalisch gelöstem CO_2 wiederum geringer als 1%. Der Anteil von Hydrogencarbonat (HCO_3^-) wäre nur für sehr saures oder sehr alkalisches Wasser vernachlässigbar.

3.6 VE-Wasser und das Meer-Modell-Wasser

Aus praktischen Gründen werden Gasaustausch-Experimente häufig mit entionisiertem (vollentsalztem) Wasser durchgeführt. Dieses sogenannte *VE-Wasser* hat unter anderem den Vorteil geringerer Kalk-Ablagerungen im Windkanal. Des Weiteren ist die Leitfähigkeitsmethode zur Messung der CO_2 -Konzentration in Wasser (siehe Abschnitt 4.1) nur mit anfänglich entionisiertem Wasser durchführbar. Bei Verwendung von *VE-Wasser* führt die Begasung mit CO_2 zu relativ niedrigen pH-Werten, d.h. das Wasser ist immer säuerlich. Der Ozean ist hingegen leicht alkalisch ($\text{pH} = 8.2 \pm 0.3$ [9]) und reich an Ionen. Man kann sich natürlich fragen, ob die Alkalinität und Anwesenheit zusätzlicher Ionen einen wesentlichen Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit von CO_2 hat. Wenn sich CO_2 in Meerwasser löst, ändert sich $[\text{CO}_2]$ nur geringfügig, da das System durch CO_3^{2-} -Ionen gepuffert ist. Der Einfluss kann im Praktikumsversuch durch *VE-Wasser* unter Zugabe von Natronlauge (NaOH) (ca. 10^{-4} mol/l) modelliert werden. Diese Lösung wird im Folgenden *Meer-Modell-Wasser* oder *Meerwasser-Modell* genannt. Natürlich ist die Zusammensetzung unseres Meer-Modell-Wassers gänzlich verschieden von echtem Meerwasser, aber immerhin ändern sich die Ladungsbilanzen (siehe unten) in realistischer Weise.

3.6.1 Ladungserhaltung

Neben den Massenwirkungsgesetzen spielen die Ladungsbilanzen eine entscheidende Rolle. Die Ladungsbilanzen sind für reines *VE-Wasser* und für das *Meer-Modell-Wasser* verschieden.

VE-Wasser: Da insgesamt die Ladung erhalten bleiben muss und im VE-Wasser außer H_3O^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} (näherungsweise) keine Ionen vorhanden sind, lautet die Ladungsbilanz

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (19)$$

Im sauren Fall, mit $\text{pH} < 7$, vereinfacht sich bei vernachlässigbaren Konzentration von OH^- und CO_3^{2-} zu

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] \quad \text{für } \text{pH} < 7 \quad (20)$$

Mit dieser Näherung folgt aus Gleichung (17), dass die CO_2 -Konzentration in diesem Fall direkt proportional zum Quadrat der H_3O^+ -Konzentration ist,

$$[\text{CO}_2] \propto [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (21)$$

Meerwasser-Modell: In einer etwa 10^{-4} molaren NaOH-Lösung verändert sich die Ladungsbilanz,

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (22)$$

Über einen weiten pH-Wert-Bereich kann die Konzentration $[\text{Na}^+]$ als konstant betrachtet werden [14, S. 29]. In der anfänglich alkalischen Lösung wird der Überschuss an OH^- -Ionen (aus der NaOH-Zugabe) während der Begasung durch die Zugabe von CO_2 in HCO_3^- -Ionen umgesetzt [14, S. 96]. Die Begasung entspricht einer Titration der NaOH-Lösung mit der schwachen Säure CO_2 . Der pH-Wert sinkt daher bei der Begasung und im *neutralen* Bereich gilt dann die stark vereinfachte Ladungsbilanz

$$[\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] \quad \text{für } 6 \lesssim \text{pH} \lesssim 8, \quad (23)$$

da $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_2] > [\text{CO}_3^{2-}]$ (siehe Abbildung 8) und $[\text{Na}^+] \approx 10^{-4}$ molar $\gg [\text{H}_3\text{O}^+]$. Setzt man (23) in (17) ein, dann folgt

$$[\text{CO}_2] = \frac{1}{K_1} [\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{im Meerwasser-Modell}, \quad (24)$$

d.h. im Meerwasser-Modell ist die Kohlendioxidkonzentration direkt proportional⁸ zu $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

4 Methoden zur Bestimmung der CO_2 -Konzentration

4.1 Leitfähigkeits-Methode

Für CO_2 -Gasaustauschexperimente mit entionisiertem Wasser kann die Leitfähigkeits-Methode verwendet werden. Es wird angenommen, dass das entionisierte Wasser nur noch eine vernachlässigbare Restleitfähigkeit hat.

⁸und nicht wie im VE-Wasser proportional zum Quadrat von $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Die CO_2 -Konzentration kann⁹ mit Gleichung 21 durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, welche proportional zu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ist, bestimmt werden zu

$$\Lambda \propto [\text{CO}_2]^{1/2}. \quad (25)$$

In entionisiertem Wasser und für relativ hohe CO_2 Konzentrationen sind die Mengen von Hydrogencarbonat-Ionen (HCO_3^-) und Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) gegenüber dem physikalisch gelösten CO_2 vernachlässigbar und müssen folglich bei der Bestimmung der Transfersgeschwindigkeit nicht weiter beachtet werden.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit von CO_2 ist temperaturabhängig, siehe Abbildung 4 und 7 (rechts).

Gleichung (25) gilt nicht im Meerwassermodell (mit Natronlauge, siehe Abschnitt 3.6), da die Konzentrationen anderer Ionen (hier: $[\text{Na}^+]$) groß ist und wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen können. Die Leitfähigkeitsmethode kann daher bei Verunreinigung durch Säuren oder Laugen nicht ohne Weiteres angewandt werden [6, S. 73 ff.] und wird daher im zweiten Versuchsteil nicht eingesetzt. Eine alternative Methode bietet der Einsatz von pH-Indikatoren. Dies wird im folgendem Abschnitt erläutert.

4.2 pH-Indikator-Methode

Den pH-Wert des Wassers kann man mittels pH-Indikator-Farbstoffen sicht- und messbar machen. Da sich mit der CO_2 -Konzentration der pH-Wert ändert, siehe Abschnitt 3.5, können pH-Indikatoren zur Messung der CO_2 -Konzentration verwendet werden.

Indikator-Farbstoffe haben die Eigenschaft, leicht H^+ -Ionen aufzunehmen oder abzugeben zu können und dabei ihre Farbe zu ändern. Das Indikator-Molekül wird mit HI bezeichnet. Nach Abgabe eines Protons H^+ liegt das Indikator-Molekül als negatives Ion I^- vor. Das Gleichgewicht einer stark verdünnten Indikator-Lösung



wird beschrieben durch den pK-Wert des Indikators

$$\text{pK}_I = -\log_{10} \frac{[\text{I}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HI}]}, \quad (27)$$

beziehungsweise

$$K_I = \frac{[\text{I}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HI}]} \quad (28)$$

Zur Veranschaulichung der Ausnutzung der Farbstoffeigenschaft wird beispielsweise angenommen, dass das HI-Molekül blau erscheint und das I^- -Molekül gelb. Die effektive Farbe der Indikatorlösung ist abhängig von dem Verhältnis der Anzahl der blauen und der gelben Moleküle, also von $[\text{HI}]/[\text{I}^-]$. Man spricht

⁹im sauren Fall, d.h. bei $\text{pH} \lesssim 5.5$

vom *Umschlagpunkt des Indikators*, wenn dieses Verhältnis gerade gleich Eins ist, d.h. beide Spezies haben die gleiche Konzentration

$$[\text{HI}] = [\text{I}^-] \quad \text{am Umschlagpunkt}, \quad (29)$$

und die Lösung wäre in unserem Beispiel grünlich¹⁰. Setzt man Gleichung (29) in (27) ein

$$\text{pK}_\text{I} = -\log_{10} \frac{[\text{I}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HI}]} = \text{pH} \quad \text{am Umschlagpunkt}, \quad (30)$$

dann sieht man, dass am Umschlagpunkt der pK_I -Wert gleich dem pH-Wert ist. Wenn der pH-Wert kleiner als der pK_I -Wert ist (d.h. mehr H^+ -Ionen), dann muss das Verhältnis $[\text{HI}]/[\text{I}^-]$ nach Gleichung (28) kleiner werden, d.h. die blauen HI-Moleküle überwiegen. Wenn der pH-Wert größer als der pK_I -Wert ist, dann tritt der umgekehrte Fall ein und die Lösung wird durch den I^- -Überschuss gelblich. Dieses Farbbeispiel war willkürlich gewählt. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Absorptionsspektren des HI-Moleküls und des I^- -Moleküls in definierter Weise. Mittels Absorptionsspektroskopie (Abschnitt 4.2.1) lässt sich das Verhältnis $[\text{HI}]/[\text{I}^-]$ und somit der pH-Wert bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und CO_2 -Konzentration ist abhängig von der Zusammensetzung des Wassers. Zudem sollte der Indikator so gewählt sein, dass der pK -Wert dem vorherrschenden pH-Wert entspricht, um die Änderung $[\text{HI}]/[\text{I}^-]$ empfindlich messen zu können. Dies erklärt, wieso in den verschiedenen Versuchsteilen verschiedene Farbstoffe zum Einsatz kommen. Im Folgenden werden wieder zwei Fälle unterschieden, erstens das *VE-Wasser* und zweitens das *Meer-Wasser-Modell*.

1. VE-Wasser:

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und CO_2 -Konzentration für entionisiertes Wasser wurde schon im Abschnitt zur Leitfähigkeitsmethode 4.1 behandelt. In entionisiertem Wasser gilt die einfache Ladungserhaltung $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (Gleichung (20)). Aus dem Gleichgewicht (16) und (28) folgt dann

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{K}_1} = \frac{\text{K}_\text{I}^2}{\text{K}_1} \left(\frac{[\text{HI}]}{[\text{I}^-]} \right)^2. \quad (31)$$

2. Meerwasser-Modell:

Die Ladungserhaltung im Meerwasser-Modell $[\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ (Gl. (23)) führt zu $[\text{CO}_2] \propto [\text{H}_3\text{O}^+]$ (Gl. (24)). Mit dem Indikator-Gleichgewicht in Gleichung (28) folgt dann

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{K}_\text{I}}{\text{K}_1} \cdot [\text{Na}^+] \cdot \frac{[\text{HI}]}{[\text{I}^-]}, \quad (32)$$

wobei $[\text{Na}^+]$ als konstant angenommen werden kann.

4.2.1 Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator

Im vorangegangen Abschnitt wurde qualitativ besprochen, wie sich die Farbe einer Indikatorfarbstoff-Lösung durch den pH-Wert ändern kann. Die Farbänderung kommt dadurch zustande, dass das Indikatormolekül HI und das deprotonierte Indikatormolekül I^- unterschiedliche Absorptionseigenschaften haben

¹⁰blau&gelb=grün

und sich durch den pH-Wert das Mischungsverhältnis ändert. Um die folgenden Gleichungen übersichtlich zu halten kürzen wird die Konzentrationen mit $[HI] \equiv c_1$ und $[I^-] \equiv c_2$ ab. Da die Gesamtmenge des Indikators konstant ist, kann c_1 nur zunehmen, wenn c_2 abnimmt. Mit anderen Worten

$$c_1(t) + c_2(t) = c = \text{konstant}, \quad (33)$$

also $c_2(t) = c - c_1(t)$ und umgekehrt.

Für den Fall einer sehr sauren Lösung ($\text{pH} \ll \text{pK}_\text{I}$), die praktisch nur HI-Moleküle enthält, sei $\alpha_1 = \epsilon_1(\lambda) \cdot c_1$ der Absorptionskoeffizient von HI, wobei ϵ der stoffspezifische molare natürliche¹¹ Extinktionskoeffizient ist. Nach einer festen Absorptionsstrecke x in der Lösung wird das eingestrahlte Spektrum $I_0(\lambda)$ nach dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeschwächt

$$\begin{aligned} I(\lambda)_{\text{sauer}} &= I_0(\lambda) \exp(-\alpha_1(\lambda) x) \\ &= I_0(\lambda) \exp(-\epsilon_1(\lambda) c_1 x) \\ &= I_0(\lambda) \exp(-\epsilon_1(\lambda) c x), \end{aligned} \quad (34)$$

wobei im letzten Schritt Gleichung (33) benutzt und dabei $c_2 = 0$ eingesetzt wurde.

Als zweiter Extremfall wird eine sehr alkalische Lösung ($\text{pH} \gg \text{pK}_\text{I}$) betrachtet, in der praktisch nur I^- -Moleküle zur Absorption mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_2 = \epsilon_2(\lambda) \cdot c_2$ beitragen. Das Spektrum wird am Ende der Absorptionsstrecke in diesem Fall zu

$$\begin{aligned} I(\lambda)_{\text{alkalisch}} &= I_0(\lambda) \exp(-\alpha_2(\lambda) x) \\ &= I_0(\lambda) \exp(-\epsilon_2(\lambda) c_2 x) \\ &= I_0(\lambda) \exp(-\epsilon_2(\lambda) c x), \end{aligned} \quad (35)$$

diesmal mit Gleichung (33) im Falle von $c_1 = 0$.

Im Verlauf eines Experiments wird sich das Mischungsverhältnis zeitlich ändern. Das Spektrum ist somit ebenfalls zeitabhängig,

$$\begin{aligned} I(\lambda, t) &= I_0(\lambda) \exp[-\epsilon_1(\lambda) c_1(t) x] \cdot \exp[-\epsilon_2(\lambda) c_2(t) x] \\ &= I_0(\lambda) \exp[-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2) x]. \end{aligned} \quad (36)$$

Wenn zu bestimmten Zeitpunkten $I(\lambda)_{\text{alkalisch}}$ und $I(\lambda)_{\text{sauer}}$ gemessen wird, kann für jeden Zeitpunkt des Experiments und für (fast)¹² jede Wellenlänge λ folgendes Verhältnis berechnet werden

$$\frac{\ln(I_{\text{sauer}}) - \ln(I_{\text{alkalisch}})}{-\ln(I(t)) + \ln(I_{\text{sauer}})} = \frac{c}{c_2}. \quad (37)$$

Mit Gleichung (33) folgt dann das gesuchte Verhältnis aus

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = \frac{c}{c_2} - 1. \quad (38)$$

¹¹Der Unterschied zwischen natürlichem (n) und dekadischem (d) Extinktionskoeffizienten wäre nur ein Faktor $\epsilon_n = \ln(10) \epsilon_d$.

¹²Machen Sie sich klar, in welchen Fällen Gleichung (37) nicht funktionieren kann.

In Verbindung mit den Gleichungen (31) für VE-Wasser oder (32) für das Meerwasser-Modell kann daher das zeitliche Verhalten der CO_2 -Konzentration im Wasser bestimmt werden, ohne dass $I_0(\lambda)$, ϵ_1 , ϵ_2 , c oder der pH-Wert explizit bestimmt werden müssen.

In diesem Versuch wird ein digitales Spektrometer verwendet. Diese haben im Allgemeinen einen von Null verschiedenen Offset. Daher muss ein Spektrum I_{dunkel} bei Dunkelheit aufgenommen werden und von allen anderen Spektren subtrahiert werden. Die Gleichungen (34) bis (37) gelten nur für $I = I_0 \cdot \exp(\dots)$ und nicht für $I = I_0 \cdot \exp(\dots) + I_{\text{dunkel}}$. **Sie sind also nach Abzug des Dunkelspektrums I_{dunkel} zu verstehen.**

Streng genommen ist die CO_2 -Konzentration durch das Vorangehende nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Der Faktor ist gegeben durch die Dissoziationskonstanten und daher temperaturabhängig (siehe z.B. Abbildung 7). Daher ist es schwierig die Faktoren in den Gleichungen (31) und (32) genau anzugeben, um absolute Konzentrationen zu bestimmen. Dies ist jedoch **nicht weiter störend, solange die Temperatur während eines Experiments nur geringfügig schwankt und der Faktor somit keine zeitabhängige Größe ist**. Im folgenden Abschnitt 5 wird gezeigt, dass zur Bestimmung der Transfersgeschwindigkeit nur das zeitliche Verhalten der CO_2 -Konzentration – nicht aber deren Absolutwert – bekannt sein muss.

5 Massenbilanzmethode zur Bestimmung der Transfersgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Transfersgeschwindigkeit kann eine Massenbilanz aufgestellt werden. In der Massenbilanz für diesen Versuch werden die Massenflüsse von CO_2 zwischen dem Luftraum und dem Wasserkörper im Kanal, sowie der Massenfluss aufgrund der Frischluftspülung des Kanals berücksichtigt. Die Flüsse werden im folgenden **Boxmodell** modelliert. Daraus folgt eine einfache Beziehung zwischen der zeitlichen Änderung der Konzentration im Wasser und der Transfersgeschwindigkeit.

5.1 Boxmodell für eine Evasionsmessung mit hoher Spülrate

Der Wind-Wellen-Kanal kann schematisch als ein System bestehend aus zwei Boxen betrachtet werden, siehe Abbildung 9. Die erste Box entspricht dem Wasserkörper mit Volumen V_w und Konzentration c_w . Die zweite Box ist der Luftraum mit Volumen V_a und Konzentration c_a . Beide Boxen stehen über die Wasseroberfläche A in Kontakt. Innerhalb der Boxen werden die Konzentrationen als räumlich konstant angenommen. Dass heißt, im Inneren der Boxen wird von einer guten Durchmischung durch Turbulenzen in Luft bzw. Wasser ausgegangen. Die Konzentration des im Wasser gelösten Gases kann sich nur durch Gasaustausch durch die Wasseroberfläche ändern¹³. Um die Massenbilanz so einfach wie möglich zu halten, wird im Folgenden ein Spezialfall betrachtet. Die

¹³Hier geht zum Beispiel die Annahme ein, dass die chemischen Reaktionen keinen signifikanten Einfluss auf die Konzentration des physikalisch gelösten CO_2 haben.

gekoppelten Differentialgleichung für die zeitliche änderung der Konzentrationen im allgemeinen Fall werden beispielsweise in Jähne [6, Seite 59 ff.] behandelt.

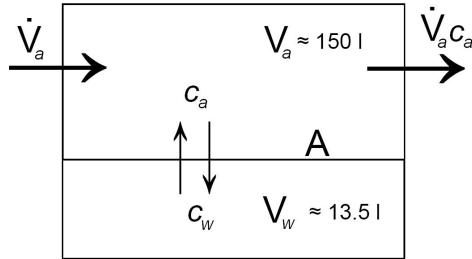


Abbildung 9: Boxmodell des Gasaustauschs.

Hier wird ein sogenanntes *Evasionsexperiment* betrachtet. Das bedeutet, dass vor Beginn des Experiments der Wasserkörper mit CO₂ begast wird und der Luftraum möglichst frei von CO₂ ist. Der Netto-Gasfluss wird also während des Experiments vom Wasser in die Luft stattfinden, dies nennt man *Evasion*¹⁴. Der Luftraum wird während des gesamten Experiments mit CO₂-freier Luft gespült. Wenn die Spülrate \dot{V}_a genügend groß ist, kann die zeitliche Konzentrationszunahme in der Luft vernachlässigt werden. Da mit CO₂-freier Luft gespült wird, bleibt die Luftkonzentration zudem immer genügend klein, um annehmen zu können, daß sie weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt ist, d.h. es gilt

$$c_w \gg \alpha \cdot c_a, \quad (39)$$

wobei α die Löslichkeit von CO₂ in Wasser bezeichnet (siehe Abschnitt 2.1.5). Die gekoppelten Differentialgleichungen reduzieren sich unter den oben genannten Annahmen auf eine einfache Differentialgleichung für die Konzentration im Wasser. Der Massenfluss durch die Wasseroberfläche ist

$$V_w \cdot \dot{c}_w = k \cdot A \cdot (\alpha \cdot c_a - c_w), \quad (40)$$

wobei k die Transfersgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.1.6) ist. Mit Gleichung (39) vereinfacht sich dies weiter zu

$$\dot{c}_w = -k \cdot \frac{A}{V_w} \cdot c_w = -\frac{k}{h_{\text{eff}}} c_w, \quad (41)$$

mit der Lösung

$$c_w(t) = c_w(0) \cdot \exp\left(-\frac{k}{h_{\text{eff}}} t\right). \quad (42)$$

Die effektive Wasserhöhe $h_{\text{eff}} = \frac{V_w}{A}$ kann im Allgemeinen von der Füllhöhe in der Wasserrinne des Kanals verschieden sein, wenn zum Beispiel das Wasservolumen in den Rohrleitungen am Gasaustausch beteiligt ist und gegenüber dem Volumen in der Rinne nicht vernachlässigbar ist. Solange h_{eff} nicht von der Zeit abhängt, lässt sich die Transfersgeschwindigkeit k durch die Steigung

¹⁴Den umgekehrte Fall eines Netto-Flusses von der Luft ins Wasser nennt man *Invasion*.

der Geraden im Diagramm $\ln(c)$ gegen t bestimmen. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Konzentration c nur in relativen Einheiten gemessen werden muss.

6 Versuchsaufbau

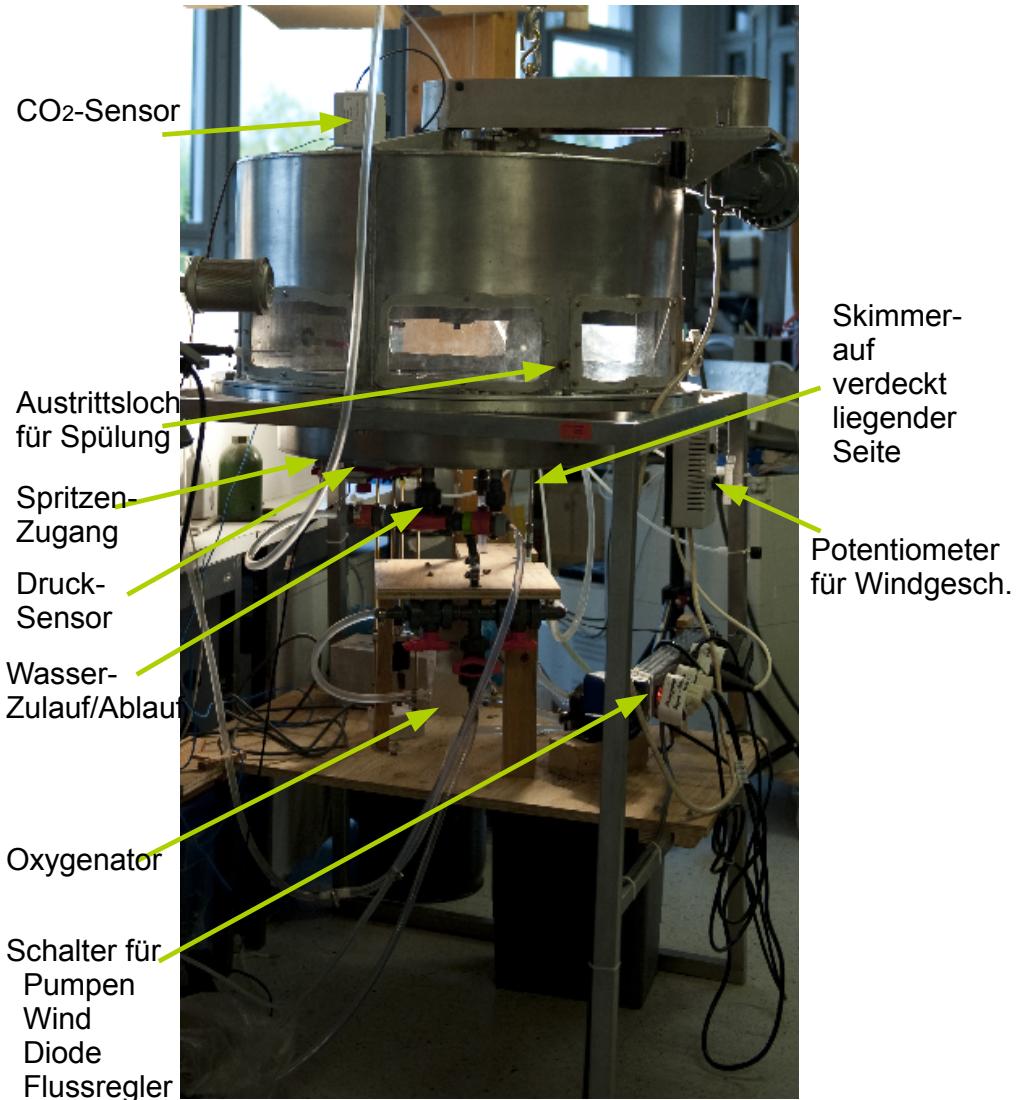


Abbildung 10: Anordnung einiger Bestandteile des Versuchsaufbaus.

6.1 Der kleine ringförmige Wind-Wellen-Kanal

Der Versuch wird in einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal mit einem Durchmesser von einem Meter durchgeführt. Der Kanal besteht aus einer Edelstahl-

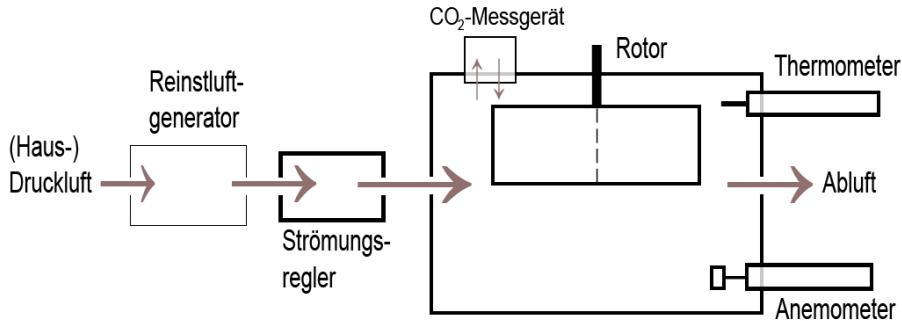


Abbildung 11: Luftraum des Wind-Wellen-Kanals.

rinne, in die Wasser eingelassen wird und einem abgeschlossenen Luftvolumen.

6.1.1 Wasserrinne

Ein Bild der Wasserrinne ist auf dem Titelblatt dieser Anleitung zu sehen. Die Wasserrinne ist ringförmig mit einem äußeren Radius von 30 cm und einer Breite von 10 cm. Die Rinne ist ca. 10 cm tief und sollte bis ca. 8 cm mit Wasser gefüllt werden. Das Wasservolumen in der Rinne entspricht dann ca. 12.6 Liter. Für die Versuche wird vollentsalztes (VE-)Wasser aus der Hausleitung verwendet, welches zusätzlich mit einem Ionentauscher aufbereitet wird und idealerweise über eine Restleitfähigkeit von unter $0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ verfügt. Die Füllhöhe der Wasserrinne wird während des Versuchs mittels eines Drucksensors aus dem hydrostatischen Druck bestimmt.

6.1.2 Luftraum

Das Volumen des Luftraums ist ca. 150 l. Über einen Schlauchzugang mit Strömungsregler wird der Luftraum mit einem bekannten Volumenstrom (ca. 10 L/min) mit CO₂-freier Luft aus dem Reinstluftgenerator ($[\text{CO}_2] < 50 \text{ ppm}$) gespült, siehe Abbildung 11. Für den Druckausgleich kann die Luft über ein kleines Loch wieder entweichen. Durch andauerndes Spülen steht der Luftraum des Kanals relativ zur Umgebung in leichtem Überdruck, was das Einströmen von mit CO₂ oder Staub verunreinigter Umgebungsluft verhindert. CO₂-Konzentration und die Temperatur im Luftraum des Kanals werden mittels kommerzieller Sonden gemessen.

6.1.3 Wind-Generator

Als Windgenerator dienen vier motorbetriebene Rotorblätter (Wind-Paddel), die im Luftraum horizontal kreisen. Die Windgeschwindigkeit kann über die Leistung des Motors reguliert werden. Die Windgeschwindigkeit ist kaum abhängig vom Abstand zur Wasseroberfläche und wird daher in einer (relativ beliebig gewählten) Referenzhöhe mit einem Flügelrad-Anemometer gemessen.

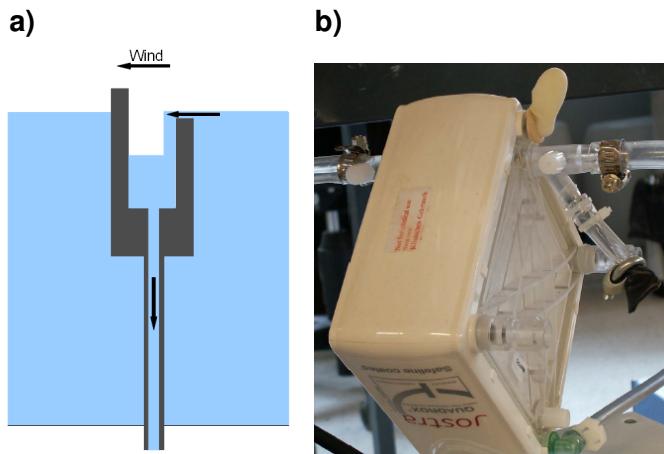


Abbildung 12: a) Mit dem *Skimmer* können Oberflächenfilme von der Wasseroberfläche abgesaugt werden. b) Der *Oxygenator* dient zur Begasung des Wassers.

6.1.4 Begasungseinheit

Da Evasionsmessungen durchgeführt werden sollen, wird zu Beginn eines jeden Experiments eine ziemlich hohe Konzentration von CO₂ ins Wasser gegeben. Dies geschieht mit einem *Oxygenator*, der an einer CO₂-Gasflasche geschlossen ist. Ein Oxygenator ist eine künstliche Lunge und kommt als solche normalerweise in der Medizin zum Einsatz. Im Inneren gibt es eine Membran mit sehr großer Oberfläche (ca. 1.8 m²), die in unserem Fall Gas von Wasser (in der Medizin: Blut) getrennt. Auf der Gas-Seite der Membran wird in unserem Fall 100% CO₂ mit einem leichten Überdruck angelegt. Wasser wird mit Pumpe P1 auf der anderen Seite der Membran entlang gepumpt und nimmt CO₂ auf, welches kaum Widerstand durch die Membran erfährt. Mit Hilfe eines Flußreglers wird der Volumenstrom \dot{V} auf typischerweise 45 Milliliter pro Minute eingestellt. Dieser Volumenfluss ist auf 1 bar Druck und 21° C Temperatur bezogen¹⁵. Volumenstrom und der Zeitdauer der Begasung können (und sollten) Sie die Anzahl der Mol bestimmen, mit der Sie das Wasser begasen. **Der Flussregler ist nur während der Begasung mit Spannung zu versorgen, da das Gerät ohne Gasvordruck Schaden nehmen kann.**

Da der eigentliche Einsatzzweck des Oxygenators in der Medizin liegt, wurde dessen Membran vom Hersteller mit speziellen Substanzen beschichtet, die dessen Leistungsfähigkeit für menschliches Blut optimieren. Diese Substanzen sind leider oberflächenaktiv, was den Oxygenator zur Hauptquelle für Oberflächenfilme (siehe nächster Abschnitt) macht. **Daher sollten nach der Begasung während der Messung die Hähne, die den Oxygenatorkreislauf mit dem Kanal verbinden, geschlossen werden.**

¹⁵Dies gilt, wenn das Gerät im Modus Massenflußreglung betrieben wird (so sollte es eingestellt sein), siehe Analyt MTC Bedienungsanleitung für Massenflußregler Serie 358, Seite 15. Falls das Gerät auf Volumenflußreglung eingestellt ist, muss der Gasvordruck berücksichtigt werden.

6.1.5 Skimmer

Oberflächenfilme (bestehend aus oberflächenaktiven Substanzen, auch Surfactants genannt) haben einen starken Einfluß auf das Wellenfeld und somit indirekt auf den Gasaustausch. Um die Oberfläche frei von Filmen machen zu können, wird ein *Skimmer* eingesetzt. Ein Skimmer ist eine Absaugvorrichtung, mit der gezielt die Wasseroberfläche abgesaugt werden kann, siehe Abbildung 12 a). Um die Oberfläche zu *skimmen*, wird der Skimmer so weit nach oben verschoben, daß das Wasser nur von der wind-zugewandten Seite in die kleine Rinne fließen kann. Dazu löst man vorsichtig die Klemmhalterung unterhalb des Kanals und schiebt den Skimmer nach oben. Dann dreht man die Klemmhalterung wieder vorsichtig zu, um die Dichtung und das Gewinde nicht zu beschädigen. Fassen Sie den Skimmer nicht am Metallrohr an, weil sonst Fett von Ihrer Haut beim nächsten Skimmen ins Wasser gelangen kann. Die Pumpe P3 wird eingeschaltet und das Ventil (im Schlauch zwischen Pumpe und Abfluss) geöffnet. Nach dem Einsatz sollte der Skimmers wieder auf den Kanalboden versenkt werden und **das Ventil zwischen Pumpe P3 und dem Abfluss muss wieder geschlossen werden**, da der Kanal sonst über diesen Weg allmählich ausläuft.

6.1.6 Wasserkreisläufe

Der Wasserkreislauf teilt sich auf in die Kanalrinne und ein angeschlossenes Rohr- und Schlauchsystem, siehe Abbildung 13. Zur Begasung des Wassers dient ein Kreislauf, in dem mit der Pumpe P1 Wasser durch den Oxygenator gepumpt wird, siehe Abschnitt 6.1.4. In einem weiteren Kreislauf, betrieben mit Pumpe P2, wird das Wasser sowohl durch den Spektrometeraufbau, als auch an der Leitfähigkeitssonde vorbei gepumpt. Zur Reinigung der Wasseroberfläche ist ein Skimmer vorgesehen, der mit Pumpe P3 betrieben wird, siehe Abschnitt 6.1.5.

6.1.7 Effektive Wassersäule

Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, nimmt das Wasser in den Schlauchleitungen der Spektrometerstrecke am Gasaustausch teil. Daher ist die effektive Wassersäule gegenüber der gemessenen Wassersäule um einen Offset erhöht:

$$h_{\text{eff}} = \frac{\text{Volumen in den Schlauchleitungen}}{\text{Fläche der Rinne}} + \text{gemessene Wassersäule.} \quad (43)$$

Das Verhältnis des Volumens in den Schlauchleitungen zur Fläche der Rinne ist [5]

$$\frac{\text{Volumen in den Schlauchleitungen}}{\text{Fläche der Rinne}} = 6.89 \pm 0.04 \text{ mm,} \quad (44)$$

wobei nur Pumpe P2 betrieben wurde, d.h. wie unter Bedingungen während des Evasionsexperiments.

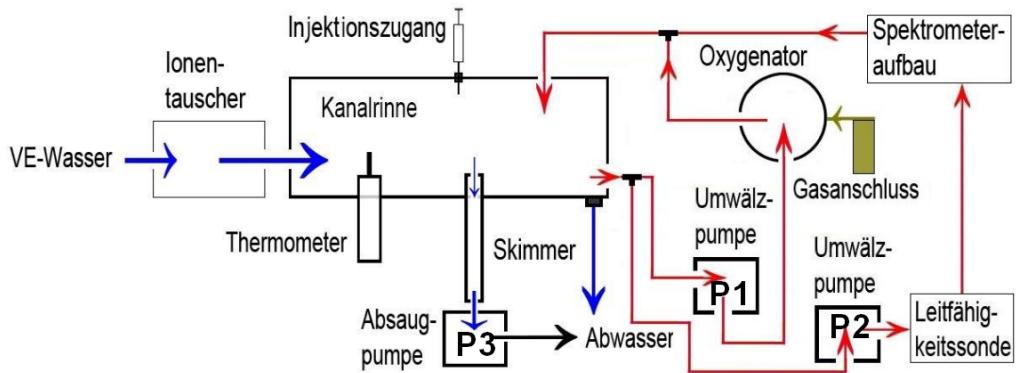


Abbildung 13: Wasserkreisläufe (blau = Kanal, rot = Bypass).

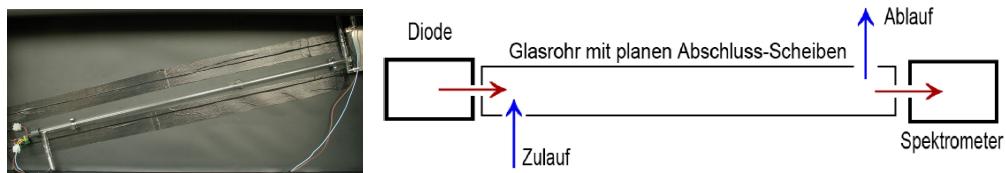


Abbildung 14: Das Absorptionsspektrometer.

6.1.8 Injektionszugang

Die Zugabe der Indikatorfarbstoffe sowie der Natronlauge erfolgt mit Injektionspritzen. Fragen Sie bitte den Betreuer, wo und wie die Lösungen eingespritzt werden können.

6.1.9 Absorptionsspektrometer

Das Absorptionsspektrometer befindet sich in dem schwarz-weißen Kasten auf dem Praktikums-Arbeitsplatz und besteht aus einer konstantstrom-betriebenen LED, einer 80 cm langen Glasröhre mit optischem Zugang von beiden Seiten und einem handelsüblichen Spektrometer¹⁶, siehe Abbildung 14. Die Glasröhre ist leicht schräg gestellt, damit keine Luftblasen in der Röhre verbleiben, falls die Spektrometer-Pumpe einmal Luft zieht. Sollten Sie dennoch dieses Problem haben (schauen Sie in den Kasten, insbesondere wenn es im Spektrum unerwarteterweise dunkel wird), wenden Sie sich an den Betreuer.

6.2 Wellenneigungs-Messung

Das Wellenfeld im Windkanal wird durch eine sogenannte *Laser Slope Gauge* (LSG) statistisch erfasst. Die LSG besteht aus einem Laser, der senkrecht auf die Wasseroberfläche gerichtet ist, sowie aus einer Anordnung von Linse, Mattscheibe und Kamera unterhalb des Kanals, siehe Abbildung 15. An der Wasseroberfläche wird der Laserstrahl gemäß dem Snell'schen Brechungsgesetz

¹⁶Ocean Optics USB2000

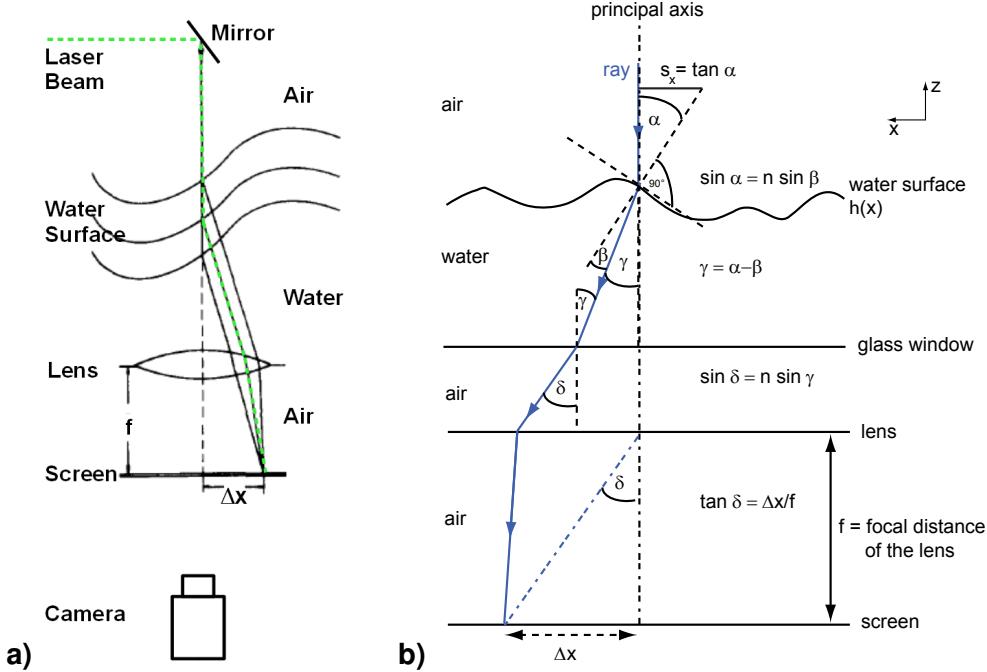


Abbildung 15: a) Aufbau der Laser Slope Gauge (LSG) zur Vermessung der Wellenneigung (Skizze modifiziert nach Dutzi [3]). b) Strahlenweg und Prinzip der LSG. Die Oberflächenneigung $s_x = \tan \alpha = \frac{\partial h}{\partial x}$ ist durch die Brennweite der Linse f und den Brechungsnindex n von Wasser eindeutig mit der Strahlablenkung Δx auf dem Schirm verknüpft.

abgelenkt. Der Ablenkungswinkel ist also eine Funktion der Wellenneigung an einem Punkt. Durch ein Fenster im Kanalboden gelangt der abgelenkte Strahl wieder in die Luft und wird dort mit einer Linse auf eine Mattscheibe abgebildet. Die Anordnung von Linse und Mattscheibe ist *telezentrisch*, d.h. die Mattscheibe befindet sich genau in der Brennebene der Linse. Dadurch gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Strahlwinkel vor der Linse und der Position auf der Mattscheibe. Die Position auf der Mattscheibe wird durch eine Kamera aufgenommen. Insgesamt lässt sich dann aus der Pixelposition $[x, y]^T$ des Laserpunktes im Bild der Kamera die Wellenneigung $[s_x, s_y]^T = [\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}]^T h$ berechnen, wobei h die Oberflächenauslenkung am Durchstoßpunkt des Lasers bezeichnet. Durch die telezentrische Anordnung von Mattscheibe und Linse ist der Zusammenhang unabhängig von der Wellenhöhe, siehe Abbildung 15a. Die Umrechnung von Strahlablenkung (in Einheiten von Pixeln) in Wellenneigung (Einheit Prozent) wird mittels einer Kalibrierkurve durchgeführt, die von Weber [13] aufgenommen wurde.

Einer der einfachsten Parameter zu Charakterisierung des kleinskaligen Wellenfeldes ist die *mittlere quadratische Neigung* (englisch: *mean squared slope*), kurz *mss*. Die mittlere quadratische Neigung ist die Summe der Varianzen der beiden Neigungskomponenten. Die Varianzen werden in unserem Fall durch

zeitliche Mittelung berechnet, d.h.

$$mss = \overline{(s_x - \bar{s}_x)^2} + \overline{(s_y - \bar{s}_y)^2}. \quad (45)$$

Man kann zeigen, dass die Energiedichte der kleinskaligen Wellen (Kapillarwellen) direkt proportional zur mittleren quadratischen Neigung ist [8, S. 37–39]. Die Energie im Wellenfeld kann, bei gegebener Windgeschwindigkeit, noch sehr stark durch Oberflächenfilme beeinflusst werden. Eine zeitliche Abnahme von mss bei konstanter Windgeschwindigkeit ist daher ein Indiz für die Ansammlung von oberflächenaktiven Substanzen auf der Wasseroberfläche zu einem Film.

7 Fragenkatalog

- Was ist die Transfertgeschwindigkeit? 
- Wie gelangen Spurengase von der Luft ins Wasser, oder umgekehrt? Welche Rolle spielen dabei Turbulenz und Diffusion? 
- Wie dick ist die Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre unter normalen Bedingungen? 
- Welche Faktoren beeinflussen die oberflächennahe Turbulenz? 
- Was ändert sich für den Gasaustausch, falls ein monomolekularer Oberflächenfilm auf dem Wasser vorhanden ist? 
- Was versteht man unter einem Boxmodell und welche Annahmen werden in diesem Versuch für die Massenbilanz gemacht? 
- Wie erhält man die Transfertgeschwindigkeit aus Messung der relativen Änderung der wasserseitigen Tracerkonzentration? 
- Inwiefern kann man die luftseitige Tracerkonzentration vernachlässigen? 
- Von welchen Parametern hängt die Löslichkeit eines Tracers (stark) ab? 
- Wie wichtig ist es, daß folgende Größen während einer Gasaustauschmessung konstant sind?
 1. Temperatur
 2. Wasserhöhe in der Rinne
 3. Filmbedeckung/Wellenrauigkeit
 4. Luftdruck
 5. Lichtverhältnisse
 6. pH-Wert
- Was ist die Autoprotolyse von Wasser? Was ist das Massenwirkungsgesetz? 
- Was geschieht mit CO_2 in Wasser? Beschreiben Sie Abb. 8 in Worten. 
- Welches Wasser wird im Versuch verwendet? Wie unterscheidet es sich von normalem Brauchwasser? Erklären Sie die immer noch vorhandene Restleitfähigkeit des Versuchswassers. 
- Wie ist die prinzipielle Funktionsweise der Absorptions-Spektroskopie? 
- Was ist ein pH-Indikator? Kennen Sie einen? Erläutern Sie den Begriff „Umschlagpunkt“. 
- Wieso werden für die beiden Versuchsteile verschiedene Indikatoren verwendet? 

8 Versuchsdurchführung

Der Versuch wird in zwei Teilen durchgeführt. Beide Male wird die Gasaus tauschrate k (in [cm/h]) von CO₂ bestimmt. Der erste Teil wird mit reinem Wasser durchgeführt, im zweiten Teil wird mit dem im Abschnitt 3.6 beschriebenen Meerwasser-Modell gearbeitet. Die Versuchsabläufe finden sich in der folgenden Tabelle.

Der Versuch kann erst dann gestartet werden, wenn Sie über die allgemeinen Sicherheitsbestimmungen für das Labor informiert wurden. Dazu erfolgt eine Einweisung durch den Betreuer.

Lassen Sie sich zeigen, welche Wasserhähne in welcher Reihenfolge zu öffnen sind, um Wasser in den Kanal zu füllen und wieder abzulassen. Vorsicht, es besteht die Gefahr, dass Sie andere Experimente im Labor (zer-)stören, wenn Sie die Wasserhähne und Absperrhähne falsch bedienen.

Der Betreuer wird Ihnen alle Messgeräte zeigen und die Datenaquisition für den PC besprechen. Dabei wird Ihnen auch der Umgang mit der Software *Heurisko* gezeigt. Die Aufnahme der Absorptionsspektren, der Windgeschwindigkeit, der Lufttemperatur, der Wassertemperatur, der Füllhöhe, der CO₂-Luft-Konzentrationen, der Wellenneigung, des Begasungsdrucks und der Leitfähigkeit erfolgt mithilfe des Heurisko-Skripts¹⁷. Die Messgeräte werden ca. alle 8 s ausgelesen. Bei Fragen zur Datenaufnahme wird Ihnen der Betreuer gerne weiter helfen.

Der Computer nimmt Ihnen die Arbeit der Datenprotokollierung ab. Die Datenpunkte erhalten eine laufende Nummer (Zeilennummern im Spektrometerbild bzw. erste Spalte im Ausgabefenster und in der tabellarischen Ausgabedatei). Ihr Meßprotokoll muss unbedingt die Zeiträume erfassen, in denen Sie Arbeitsschritte am Experiment durchführen oder Besonderheiten beobachten. Es wird empfohlen dazu die entsprechenden Zeilennummern zu notieren.

8.1 Versuchsablauf

Der Ablauf beider Versuchsteile ist fast identisch, achten Sie bitte auf die Unterschiede in der folgenden Tabelle.

| | Versuchsteil 1 mit VE-Wasser | Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser |
|---|--|-------------------------------------|
| 1 | Es wird kontrolliert, dass der Ablauf des Skimmers geschlossen ist, und dass der Skimmer in die Kanalrinne versenkt ist. | |

¹⁷Windmühle_Messung.ws

| | Versuchsteil 1 mit VE-Wasser | Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser |
|---|------------------------------|---|
| 2 | | Frisches Wasser vom Ionentauscher wird bis zu einer Füllhöhe von 8 cm (2. Strich von oben) eingelassen. Lassen Sie sich vom Betreuer zeigen, welche Ventile dazu in welcher Reihenfolge zu öffnen oder zu schließen sind. Um eventuelle Wasserreste und Verunreinigungen in den Rohrleitungen (Kreislauf 1 und 2) von vorhergehenden Versuchen zu entfernen, sollten die Pumpen P1 und P2 der Kreisläufe betrieben werden. Dies darf aber nur bei einem Wasserstand von mehr als etwa 4 cm geschehen, da sonst Luft in die Kreisläufe gesaugt wird. Bevor Sie die Begasungspumpe P1 anschalten, sollten Sie sich vergewissern, dass die beiden orangen Hähne im Begasungskreislauf geöffnet sind. Bei angeschalteter Pumpe P2 kann mit der Anzeige des Leitfähigkeitsmessgerätes geprüft werden, ob die Leitfähigkeit weniger als $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt. Wenn dies nicht der Fall ist, wird das Wasser abgelassen und erneut eingelassen. Dies ist häufig nötig, wenn sich noch zu viele Verunreinigungen vom vorherigen Versuch im Schlauchsystem befinden. ACHTUNG: Es ist wichtig alle Pumpen vor dem Ablassen des Wassers abzuschalten, damit keine Luft in den Spektrometerkreislauf gezogen wird. |
| 3 | | Die Diode des Spektrometers wird über den Kippschalter an der Steckerleiste eingeschaltet. |
| 4 | | Prüfen Sie, dass sich keine Luftbläschen in der Küvette des Spektrometers oder an der Leitfähigkeitssonde befinden. Durch wechselseitiges Ein- und Ausschalten der Pumpen P1 und P2 lassen sich die Luftbläschen zumeist aus den Kreisläufen entfernen. Tipp: wenn nur Pumpe P2 läuft dreht sich die Strömungsrichtung im Spektrometerkreislauf um. Die Leitfähigkeitssonde kann man vorsichtig anheben und leicht wenden, um eventuelle Bläschen absaugen zu lassen. Wenden Sie sich an den Betreuer, falls sich die Luft nicht aus dem System entfernen lässt. Während der weiteren Messungen sollte Pumpe P2 durchgehend eingeschaltet bleiben. Pumpe P1 sollte hingegen nur während der Begasung und zum spülen Schläuche betrieben werden. |
| 5 | | Am PC wird Heurisko (Version 6.5.0) geöffnet und der Workspace „Windmühle_Messung.ws“ geladen und mit der Tastenkombination STRG+R gestartet. Vom Programm werden dann alle Sonden einmalig nacheinander ausgelesen und die Werte im Ausgabefenster angezeigt. |
| 6 | | Die eigentliche Messung kann nun gestartet werden, indem Sie das Dialogfeld 'start measurement' anklicken. ACHTUNG: Klicken Sie niemals aus Versehen auf 'stop measurement', da sonst die Messung sofort beendet wird und nicht weiter fortgesetzt werden kann. Sobald die Datenaufnahme gestartet ist, reagieren die Fenster nur noch langsam, da das Programm mit der Aufnahme und Vorverarbeitung der Daten beschäftigt ist. Agieren Sie nicht zu hektisch mit den Fenstern, sonst riskieren Sie einen Programmabsturz |
| 7 | | Es werden mindestens 10 Lampenspektren mit konstanter Intensität ohne Farbstoff aufgenommen. |

| | Versuchsteil 1 mit VE-Wasser | Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser |
|-------|---|---|
| 8 | | Für das Meerwassermodell wird mit einer Spritze 2.5 ml 1-molares Natriumhydroxid (NaOH) hinzugegeben. |
| 9 | Indikatorzugabe: 10 ml Bromkresolgrün -Lösung 2 ml Bromkresolpurpur -Lösung wird mittels einer Spritze zugegeben. Danach ist zu warten, bis das Wasser gut durchmischt ist. Dies kann man am Echtzeit–Plot der Spektrometeraufnahme „ispec“ erkennen. Zur schnelleren Durchmischung kann der Wind eingeschaltet werden (<= 6 m/s). Es werden Anfangs- und Endzeitpunkt der Zugabe, sowie der Zeitpunkt guter Durchmischung notiert. Nach ausreichender Durchmischung wird der Wind abgeschaltet und gewartet, bis keine Wellen mehr vorhanden sind und die Wasseroberfläche glatt ist. | |
| 10 a) | Beginnen Sie nun mit der Begasung . Vergewissern Sie sich, dass beide orangen Hähne im Begasungskreislauf geöffnet sind. Schalten Sie Pumpe P1 ein. Schalten Sie den Flussregler Analyt-MTC an der Steckdosenleiste ein. Dann drehen Sie den schwarzen Haupthahn der Gasflasche auf (ca. 1 Umdrehung ist ausreichend). Danach drehen Sie den kleinen silbernen Hahn am Druckminderer der Gasflasche auf (auch ca. 1 Umdrehung). Ab diesem Zeitpunkt strömt Gas über den Flussregler in den Oxygenator. Dieser Anfangszeitpunkt ist zu notieren. Der Massenfluss wird von dem Flussregler auf 45 ml/min geregelt. Überprüfen und notieren Sie den Massenfluss. Der Druck im Schlauch vor dem Flussregler sollte auf 1 bis 1.5 bar Überdruck eingestellt sein. Diesen Wert können Sie an der rechten Druckanzeige des Druckminderers der Gasflasche ablesen. Sollte dieser Druck nicht im richtigen Bereich sein, wenden Sie sich bitte an Ihren Betreuer. | |
| 10 b) | Die Leitfähigkeit wird anfangs schnell und dann etwas langsam steigen. Bei einer Leitfähigkeit von ca. $9 \mu\text{S}/\text{cm}$ wird die Begasung beendet . | Die Leitfähigkeit wird zunächst schnell fallen und dann in etwa konstant bleiben. Das Zeitintervall vom Start der Begasung bis zum Ende des schnellen Abfalls der Leitfähigkeit wird notiert. Es wird dann das Doppelte dieses Zeitintervalls weiter begast. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Begasung beendet . |

| | Versuchsteil 1 mit VE-Wasser | Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser |
|----|---|---|
| | Schließen Sie den silbernen Hahn am Druckminderer. Schließen Sie auch den Gasflaschen-Haupthahn. Warten Sie, bis der Fluss am Analyt-MTC auf einen Wert von ca. 0 ml/min (oder etwas darunter) abgefallen ist. Notieren Sie diesen Zeitpunkt. Schalten Sie die Stromversorgung des Flussreglers Analyt-MTC ab. Schalten Sie die Pumpe P1 im Begasungskreislauf ab. Schließen Sie die beiden orangen Hähne im Begasungskreislauf, um zu verhindern, dass Wasser durch den Oxygenator strömen kann und dort oberflächenaktive Substanzen löst, die sich dann an der Wasseroberfläche sammeln würden. | |
| 11 | <p>Der Wind wird eingeschaltet und auf die gewünschte Windgeschwindigkeit eingestellt. Die Easionsmessung beginnt:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf im Spektrum und der Leitfähigkeit, um zu entscheiden, wie lange Sie messen müssen. Die Leitfähigkeit sinkt stetig. Wenn der Leitfähigkeits-Wert auf etwa ein Viertel des Ausgangswertes gefallen ist, dann kann die Easionsmessung beendet werden. 2. Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf des <i>mss</i> und die Wellen auf der Wasseroberfläche. Im Allgemeinen bildet sich während des Versuchs allmählich ein Oberflächenfilm. Dadurch verringert sich der Energie- und Impulseintrag vom Wind in das Wellenfeld, die Stärke von oberflächennahe Turbulenzen verringert sich und in Folge verringert sich auch die Transfersgeschwindigkeit. Um die Transfersgeschwindigkeit bei möglichst sauberer Wasseroberfläche zu messen, kann der Skimmer eingesetzt werden. Dies sollte zumindest einmal erfolgen, meist direkt zu Beginn der Messung, damit Sie den Unterschied zwischen sauberen Bedingungen und Bedingungen mit Oberflächenfilm beobachten können, und mit sauberen Bedingungen starten. 3. Notieren Sie die Zeitpunkte, wann Sie ins Experiment eingreifen, insbesondere die Zeitintervalle für jeden Skim-Vorgang. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf im Spektrum, um zu entscheiden, wie lange Sie messen müssen. |

| | Versuchsteil 1 mit VE-Wasser | Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser |
|----|------------------------------|---|
| 12 | | Um ein Referenzspektrum im Sauren zu ermitteln, werden mittels der kleinen Spritze 4 bis 5 ml 1-molare Salzsäure (HCl) in den Kanal eingebracht. Warten Sie, bis sich das Spektrum nicht mehr ändert (lassen Sie sich spätestens jetzt zeigen, wie man Spaltenprofile des Spektrenbildes betrachten kann). Durch erneute Zugabe einer kleinen Menge von HCl können Sie überprüfen, ob sich das Spektrum bei fallendem pH-Wert noch weiter ändert. Wenn dies der Fall ist, ist die Lösung noch nicht sauer genug. Sie können weiter HCl hinzugeben, die Gesamtmenge sollte aber 15 ml 1-molare Lösung nicht überschreiten. Notieren Sie jeweils Menge und Zeitpunkt aller Zugaben. Notieren Sie den Zeitbereich, der sich für die Mittelwertsbildung (ca. 20 Messungen) des sauren Referenzspektrums eignet. |
| 13 | | Danach wird mittels einer Spritze 1-molares Natriumhydroxid (NaOH) zugegeben, um ein entsprechendes alkalisches Referenzspektrum zu bestimmen. Die initial zugegebene Menge sollte mindestens der Gesamtmenge Ihrer HCl-Zugabe entsprechen. Geben Sie erneut schrittweise kleine Mengen der NaOH-Lösung zu, bis sich das Spektrum nicht mehr ändert um zu testen, ob der Indikator ein geeignetes Referenzspektrum liefert (siehe voriger Punkt). Beachten Sie, dass der pH-Wert des Wassers (je nach verbleibender CO ₂ -Konzentration zum Ende des Experiments) auch schon vor der HCl Zugabe kleiner als der pK _I -Wert des Indikators sein kann. Notieren Sie den Zeitbereich, der sich für die Mittelwertsbildung (ca. 20 Messungen) des alkalischen Referenzspektrums eignet. |
| 14 | | Die Diode wird für mindestens 10 Messungen ausgeschaltet. In dieser Zeit werden Dunkelspektren aufgenommen. |
| 15 | | Danach kann die Messung in Heurisko beendet werden, indem sie das Dialogfeld 'stop measurement' anklicken. Das schließt alle Heurisko-Fenster. Die Messdaten werden im Ordner „D:\Messungen“ automatisch gespeichert. Notieren Sie sich den Dateinamen Ihrer Messung, der aus Datum und Uhrzeit zu Messbeginn generiert wurde. |
| 16 | | Schalten Sie Wind und Diode ab. |
| 17 | | Schalten Sie die Pumpe des Spektrometerkreislaufes ab. Lassen Sie das Wasser über den Ablauf der Wasserrinne ab und spülen Sie den Kanal einmal. Beim Spülen sollten Sie die Pumpen erst dann anschalten, wenn die Kanalrinne mindestens zu 4 cm gefüllt ist, da sonst Luft in den Spektrometerkreislauf gelangen kann. Denken Sie daran, die beiden orangen Hähne im Begasungskreislauf zu öffnen, bevor Sie die Begasungspumpe P1 anschalten. Schalten Sie beide Pumpen ab, bevor Sie das Wasser ablassen. |

Ende.

9 Versuchsauswertung

Hinweis: einen Teil der Auswertung können Sie nur am Praktikums-PC machen, da Sie die Software Heurisko dafür benötigen! Es empfiehlt sich, die Auswertung gleich im Anschluss an den Versuch zu beginnen.

- Vor der Auswertung sollten Sie Ihre Messdaten einmal sichern.
- Die Auswertung der beiden Versuchsteile erfolgt am PC. (Achten Sie bei dem Einlesen der Messdaten auf die korrekte Interpretation des Dezimaltrennzeichens.)
- Alle zeitlichen Verläufe (Wind, Temperatur, luftseitige CO₂-Konzentration,...) sollten geplottet werden.

Tipp: Sie können hier Spalte mit den Zeitangaben (in der Datei in Sekunden, rechnen Sie dies in Stunden um) nutzen, dies erleichtert die Berechnung der Transferschwindigkeiten aus den zeitlichen Verläufen von Leitfähigkeit und Konzentrationsverhältnissen der Indikatorkomponenten. Zum Übersetzen der Messnummern (die Sie bei der Durchführung des Versuches notiert haben) in Zeitangaben können Sie die entsprechende Zeile in der Messdatendatei suchen.

- Kennzeichnen Sie in den zeitlichen Verläufen die Zeitpunkte oder Zeiträume in denen die Begasung stattfand, das eigentliche Experiment lief, die Referenzspektren aufgenommen wurden oder geskimmt wurde (etc.).
- Schätzen Sie aus Dauer, Druck¹⁸ und Flussrate der Begasung die wasserseitige CO₂-Anfangskonzentration c_0 zu Beginn des Evasionsexperiments ab.
- Beantworten Sie die Frage „Zu welchen Zeiten im Evasionsexperiment ist die Annahme $c_a \ll c_w/\alpha$ für das einfache Boxmodell erfüllt?“.
 - Um die Frage zu beantworten, nehmen Sie z.B. für VE-Wasser an, dass $\Lambda^2 \propto c_w$, bzw. im Meerwasser-Modell, dass $\frac{[H^+]}{[I^-]} \propto c_w$. Überlegen Sie, wie Sie mit der oben abgeschätzten Anfangskonzentration c_0 daraus die wasserseitige Absolutkonzentration c_w für jeden Zeitpunkt der beiden Evasionsexperimente berechnen können. Plotten Sie dann c_w/α gegen die Zeit in ein gemeinsames Diagramm mit der luftseitig gemessenen Absolutkonzentration c_a (in gleichen Einheiten, versteht sich). Wenn Sie die y-Achse logarithmisch wählen, können Sie aus dem Abstand der Kurven direkt eine Aussage zu obiger Frage für jeden Zeitpunkt treffen.
- Für das VE-Wasser soll aus dem Verlauf der Leitfähigkeit die Transferschwindigkeit k (in [cm/h]) bestimmt werden. Die Zeitbereiche über die

¹⁸Für den Druck ist 1013.15 mbar anzusetzen, wenn der Flussregler auf Massenfluß-Modus eingestellt ist. Falls der Flussregler auf Volumenfluß eingestellt ist, muss mit dem gemessenen Begasungsdruck gerechnet werden.

gefittet wird, sollten dokumentiert sein. Wenn die Kurve der Leitfähigkeitsmessung Knicke aufweist, kann gegebenenfalls über mehrere kürzere Zeitabschnitte gefittet werden. Bestimmen Sie für die entsprechenden Zeitbereiche auch Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasserhöhe, der Mittleren Quadratischen Neigung mss , der Windgeschwindigkeit und aller anderen Größen, die Sie für wichtig zur Interpretation der Daten erachten. Die Unsicherheit im Fitergebnis können Sie z.B. durch Variation der gefitteten Zeitbereiche abschätzen, etwa durch Einschränken des für den Fit verwendeten Zeitintervalls um einige Prozent oder Aufteilen des Zeitintervalls in zwei etwa gleichlange Teilintervalle. Beachten Sie bei der Berechnung der Transfersgeschwindigkeit k , dass die gemessene Wasserhöhe in den Messdaten lediglich den Wasserstand in der Kanalrinne angibt, der noch um das in den Schläuchen befindliche Wasservolumen korrigiert werden muss, siehe Abschnitt 6.1.7.

- Die Vorauswertung des Spektren-Bildes der pH-Indikatormethode erfolgt mit dem Heurisko-Skript Windmühle_Auswertung_Studenten.ws. Die Zeitbereiche für die Mittelung der Referenzspektren (Dunkelspektrum, Lampenspektrum, Säurespektrum, Basespektrum) müssen am Anfang des Skriptes gemäß Ihren Messungen angegeben werden. Die Vorgehensweise ist schrittweise im Auswertesskript erläutert. Wenden Sie sich bei Unklarheiten an Ihren Betreuer. Das Skript berechnet nach Ihren Vorgaben anhand der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode¹⁹ das Verhältnis $\frac{[H^+]}{[I^-]}$ für alle gemessenen Spektren und für alle gemessenen Wellenlängen. Verschaffen Sie sich anhand der Komentare im Heurisko-Skript einen Eindruck von der Qualität der Daten und wählen Sie einen oder mehrere geeignete Wellenlängenbereiche aus, über die $\frac{[H^+]}{[I^-]}$ gemittelt wird. Bei jeder Skript-Ausführung erhalten Sie die Ergebnisse in Form von mehreren Texttabellen, die Sie mit dem Programm Ihrer Wahl wie bei der Leitfähigkeitsmethode weiter auswerten können. Plotten Sie die sauren und basischen Referenzspektren, sowie das Lampen- und das Dunkelspektrum.
- Bestimmen Sie aus dem Verlauf von $\frac{[H^+]}{[I^-]}$ die Transfersgeschwindigkeit für verschiedene Zeitabschnitte des Evasionsexperiments, analog zum oben geschilderten Vorgehen bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmethode. Beachten Sie die unterschiedlichen Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und der CO_2 -Konzentration für die beiden Versuchsteile. Dokumentieren Sie die für die Fits gewählten Zeitbereiche und Wellenlängen-Bins.
- Die Messungenauigkeiten oder zeitliche Schwankungen aller relevanten Daten und deren Einfluss auf die Genauigkeit der ermittelten Transfersgeschwindigkeiten soll bestimmt werden.
- Interpretieren Sie Ihre Daten und gegebenenfalls Abweichungen in den Transfersgeschwindigkeiten.
- Die ermittelten Transfersgeschwindigkeiten können Sie z.B. mit denen in

¹⁹Natürlich unter Berücksichtigung des von Null verschiedenen Dunkelspektrums.

[6] (Abb 4.1), die auch am kleinen ringförmigen Wind-Wellen-Kanal gemessen wurden, vergleichen. Beachten Sie jedoch bei der Interpretation der Daten, dass Sie einen anderen Wind-Geschwindigkeits-Sensor verwenden, der an anderer Position im Wind-Wellen-Kanal montiert ist.

- Bereiten Sie die Diagramme (z.B. Referenzspektren, Zeitserien, ...) so auf, dass man leicht einen Überblick den Versuch erlangen kann und z.B. die Wahl der Zeitabschnitt für die Fits oder die Wahl des Wellenlängenbereichs für die Mittelung von $\frac{[H]}{[I^-]}$ einfach nachvollziehbar sind.

Literatur

- [1] S. Bartels, R. Karcher, and S. Nagel, editors. *Lexikon der Chemie, 2. Teil, Gest bis Pere*. Spektrum Akademischer Verlag, 2007.
- [2] K. Degreif. *Untersuchungen zum Gasaustausch - Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens*. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 2006.
- [3] A. Dutzi. Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Gasaustausch. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1985.
- [4] N. M. Frew, E. J. Bock, W. R. McGillis, A. V. Karachintsev, T. Hara, T. Münsnerer, and B. Jähne. Variation of air–water gas transfer with wind stress and surface viscoelasticity. In B. Jähne and E. C. Monahan, editors, *Air-water Gas Transfer, Selected Papers from the Third International Symposium on Air-Water Gas Transfer*, Hanau, 1995.
- [5] J. Heusser and F. Feuerstein. Auswertung des Versuchs F54, durchgeführt am 28.11.2011, 2011.
- [6] B. Jähne. *Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten*. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1980. URL <http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/16796>.
- [7] B. Jähne, K. O. Münnich, and U. Siegenthaler. Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, 31: 321–329, 1979.
- [8] O. M. Phillips. *The Dynamics of the Upper Ocean*. Cambridge University Press, 2 edition, 1977. Windkanal-Bibliothek-Nr.: WK 117.
- [9] J. Raven, K. Caldeira, H. Elderfield, O. Hoegh-Guldberg, P. S. Liss, U. Riebesell, S. J., C. Turley, and A. J. Watson. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide - policy document 12/05, 2005.
- [10] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre*. Springer-Verlag, 3rd edition, 2000. <http://books.google.com/books?id=SD7p-IYBJQcC>.

- [11] R. Sander. Compilation of henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3), 1999. <http://www.rolf-sander.net/henry/>.
- [12] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor, and H. Miller, editors. *IPPC-Report on Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. URL <http://www.ipcc.ch/>.
- [13] R. Weber. Setup of a laser slope gauge for the measurement of wave slope distributions at the small circular wind wave facility. Bachelor thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 2010. http://hci.iwr.uni-heidelberg.de/publications/dip/2010/Weber_Bachelorarbeit2010.pdf.
- [14] R. E. Zeebe and D. A. Wolf-Gladrow. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier, 2001.