

## Aufgaben zur Klausur Umweltchemie I

Liebe Studenten,

anbei die Übungsfragen zur Klausur. Wer diese Fragen alle beantworten kann, hat nichts zu befürchten. Die Fragen, die direkt aus der Vorlesung heraus zu beantworten sind (Verständnisfragen) haben keine Lösungen in diesem Dokument ausgewiesen. Lösungen beschränken sich auf die Fragen, die Rechnungen etc. erfordern.

Ein paar der Fragen sind noch nicht zu beantworten, weil wir den Stoff noch nicht hatten.

Rot markiert sind Fragen, die in diesem Semester nicht behandelt wurden oder nur in den Vertiefungsteilen dargestellt sind (nicht prüfungsrelevant).

Mit freundlichen Grüßen,

Gregor Rehder

---

### Eventuell Benötigte Konstanten:

$$R = 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$P^\circ = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$$

$$\text{Mittleres Molgewicht atmosphärischer Gase (bis 80 km Höhe) } M_a = 0.029 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$h = \text{Planck constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

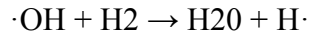
$$c = \text{the speed of light} = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

---

### Fragen:

- 1.) Nennen sie mindestens 3 Beispiele katastrophaler Umweltunfälle, die in der Vorlesung behandelt wurden, und erläutern sie jeweils kurz den Vorgang.
- 2.) Beschreiben sie die Einteilung der Atmosphäre mit der Höhe und den dazugehörigen Temperaturverlauf.
- 3.) Warum nimmt die Temperatur in der Thermosphäre in Richtung Erdoberfläche ab und in der Mesosphäre wieder zu. Welches sind die in der Thermosphäre ablaufenden Reaktionen?
- 4.) Berechnen sie die Sauerstoffkonzentration in der Stratopause, Höhe 50 km,  $T = -2^\circ\text{C}$
- 5.) In einer verschmutzten Stadtatmosphäre (Standarddruck,  $20^\circ\text{C}$ ) ist die Ozonkonzentration 50 ppbV. Drücken sie dies als Moleküle /  $\text{cm}^{-3}$  aus.
- 6.) Berechnen sie die maximale Wellenlänge eines Photons, das in der Lage ist, Sauerstoff zu dissoziieren. Die Bindungsenergie des Sauerstoffs beträgt 497 kJ/mol bei  $25^\circ\text{C}$ .
- 7.) Nennen sie die wichtigsten Reaktion, die für die Absorption kurzwelligen Sonnenlichts im UV Bereich (bis 315 nm) verantwortlich sind.

8.) Kinetik: Die Reaktion



folgt einer Kinetik des OH Verbrauchs der Form

$$r_{\text{OH}} = k [\text{H}_2] [\cdot\text{OH}] = k' [\text{OH}]$$

(Pseudo erster Ordnung mit als konstant angesehener  $\text{H}_2$ -Konzentration)

Für  $k'$  gelten die folgenden Arrheniusparameter

$$A = 8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 42 \text{ kJ/mol}$$

Die OH-Konzentration ist  $7 \times 10^5$  Moleküle /  $\text{cm}^3$

Kalkulieren sie die Reaktionsrate  $r_{\text{OH}}$  für diesen Prozess (in Moleküle /  $\text{cm}^3 \text{ s}$ )

9.) Die Vorlesung zeigte, dass die Bildung von Stickoxiden bei den Bedingungen in einem Verbrennungsmotor ( $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$ ) thermodynamisch beschrieben werden kann, die direkte Rückreaktion aber kinetisch so langsam verläuft, dass sie praktisch nicht stattfindet. Nennen sie andere Abbaureaktionen für NO, die eher von Bedeutung sind.

10.) Welches sind die Hauptabbaureaktionen des Hydroxylradikals in der Atmosphäre

11.) Wie unterscheidet sich der erste Reaktionsschritt beim Abbau von Alkanen und Alkenen durch das Hydroxylradikal hinsichtlich des Reaktionstyps?

12.) Skizzieren sie kurz das Höhenprofil von Ozon in der Atmosphäre in ppm. Warum kann diese Darstellung bei Überlegungen zur Ozondichte irreführend sein

13.) Erklären sie kurz die Prozesse, die bei der Ausbildung des antarktischen Ozonlochs eine Rolle spielen. Welche Rolle kommt den stratosphärischen Wolken zu?

14.) Skizzieren sie die grundlegende Gleichungen beim katalytischen Ozonabbau. Welche radikalischen Katalysatoren für den Ozonabbau kennen Sie?

15.) Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen sind nicht ozonerstörend. Dennoch bergen sie umweltchemische Risiken, welche?

16.) Welche Rolle kommt dem Dimethylsulfid bei der Aerosolbildung zu. Wo entsteht es?

17.) Nennen sie Unterschied zwischen den Smogtypen in modernen Großstädten (LA-Typ) und der Form zu Beginn des Jahrhunderts in Ballungszentren (London Typ). Wie unterscheiden sie sich chemisch?

18.) Beschreiben sie die Reaktionsfolge beim Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Hydroxylradikale. Welche bedeutende Rolle kommt den Stickoxiden zu?

19.) Welche Rolle kommt beim photochemischen Smog der Sonneneinstrahlung zu? Warum relaxieren die Konzentrationen über Nacht wieder?

20.) Nennen sie möglichst viele Komponenten photochemischen Smogs

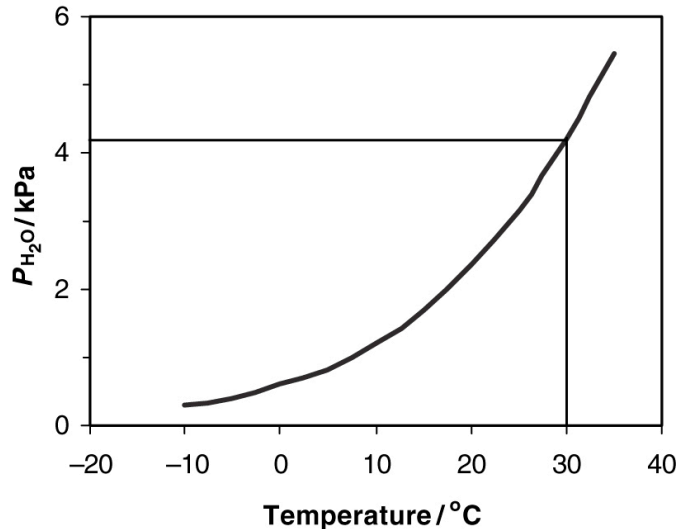
21.) Wie muss die industrielle Struktur einer Stadt sein, die sowohl klassischen sauren, schwefelhaltigen Smog wie auch photochemischen Smog zeigt.

22.) Der mit Abstand weitverbreitetste KW ist das Methan. Obwohl global von entscheidender Bedeutung für den Verbrauch von Hydroxylradikalen, ist der  $\text{CH}_4$ -Abbau in Ballungsgebieten von geringer Bedeutung. Warum?

23.) Durch verstärkte Zugabe von Sauerstoff kann man den Ausstoß von KW aus Fahrzeugen mindern. Welchen Preis muss man hierfür zahlen? Aber siehe Zusatzmaterial Troposphäre ab Folie 47.

24.) Nenne sie einige wichtige Komponenten der Umweltverschmutzung in Ballungszentren

- 25.) Nenne sie möglichst viele der Umweltfaktoren, aufgrund derer die Luftbelastung in Mexiko City besonders hoch ist
- 26.) Welche besondere Schwierigkeit für die Schadstoffbelastung in geschlossenen Räumen ergibt sich durch eine moderne, energiesparende Bauweise?
- 27.) In einer Huette, die mit einem offenen Feuer beheizt wird, ist die PAK-Konzentration (polyaromatische KW Konzentration) außen  $0.6 \text{ ng m}^{-3}$ , die mittlere Emissionsrate  $3.5 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , und der Luftaustausch  $2 \text{ h}^{-1}$  (was bedeutet, dass das Luftvolumen 2 x in der Stunde komplett ausgetauscht wird). Wie gross ist die PAK-Konzentration im Innenraum? Gehen sie davon aus, dass es nur den Luftaustausch gibt und keine Abbaureaktionen.
- 28.) Warum ist die Wirkungsweise der Atmosphäre auf die einkommende und ausgehende Strahlung stark unterschiedlich. Skizzieren sie qualitativ die Energiedichte der eingehenden und ausgehenden Strahlung
- 29.) Eine äquatoriale Luftmasse hat eine Temperatur von  $32^\circ\text{C}$  und eine relative Luftfeuchte von 83 %. Ohne Vermischung wird sie in Hohe Breiten mit einer Temperatur von  $0^\circ$  verfrachtet, wo sie eine relative Luftfeuchte von 100% aufweist. Wieviel Wasser war am Anfang und Ende des Prozesses in  $1 \text{ m}^3$  Luft enthalten. Entnehmen sie den Sättigungsdampfdruck der untenstehenden Graphik



- 30.) Im Rahmen einer globalen Erwärmung wird davon ausgegangen, dass die Ausbreitung des Seeises an den Polen zurückgeht. Einige Modelle zeigen aber, dass es möglich ist, dass die Eisdicke auf den Polen zunimmt. Könnten sie anhand des Zusammenhangs von Wasserdampfdruck und Temperatur hierzu (siehe Aufgabe 29) hierzu eine Begründung liefern?
- 31.) Auch im Anschluss an eine globale T-Erhöhung müssen sich solare Eingangsstrahlung und ausgehende Strahlung die Waage halten, d.h. die aus dem Weltraum beobachtete Abstrahlungstemperatur der Erde würde sich kaum ändern. Was ändert sich?
- 32.) Nennen sie die 4 wichtigsten Treibhausgase. Welche sind in den letzten 100 Jahren angestiegen und welches sind die Ursachen.
- 33) Erklären sie den Unterschied zwischen „instantaneous radiative Forcing“ und Global Warming Potential. Welche Größe ist besser geeignet, um über die nachhaltige Beeinflussung des Klimas durch Emissionen eine Aussage zu treffen?

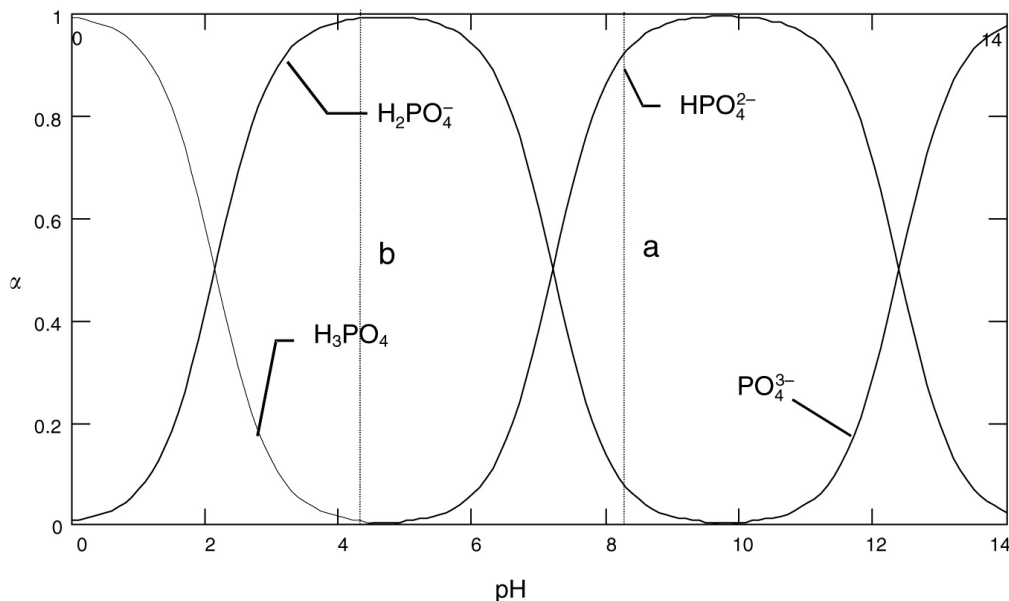
- 34) Welche besondere Rolle kommt dem Ozean im Kohlenstoffkreislauf zu? Welche 2 Mechanismen existieren zur Aufnahme der gestiegenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen?
- 35.) Die Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt  $2258 \text{ J/g}$ . Kehren sie zurück zur Lösung von Aufgabe 29. Der Kubikmeter Luft hat bei dem Prozess etwa  $22.4 \text{ g}$  Wasser verloren durch Kondensation. Hierbei wurde durch Kondensation die entsprechende Wärmemenge frei. Berechnen sie diese Wärmemenge. Wieviel Gramm Salzwasser müsste ich um  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  abkühlen (Temperaturunterschied zwischen den Tropen und hohen Breiten), um die gleiche Wärmemenge transportiert zu haben (Spezifische Wärme von Meerwasser,  $3.9 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
- 36.) Erklären sie das unterschiedliche Verhalten von Meerwasser und Süßwasser bei der Abkühlung bis zum Gefrierpunkt. Welches sind die wichtigsten ökologischen Folgen? Welches sind die entscheidenden Parameter, die für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich sind?
- 37.) Unten finden sie das Verteilungsdiagramm der Phosphatspezies im reinem Wasser als Funktion des pH. Ermitteln sie graphisch die pK-Werte. Die pK-Werte für Seewasser sind

$$K_{a1} = 2.4 \times 10^{-2} \quad \text{p}K_{a1} = 1.62$$

$$K_{a2} = 8.8 \times 10^{-7} \quad \text{p}K_{a2} = 6.06$$

$$K_{a3} = 1.4 \times 10^{-9} \quad \text{p}K_{a3} = 8.85$$

Zeichnen sie das entsprechende Diagramm für Seewasser in die Graphik ein



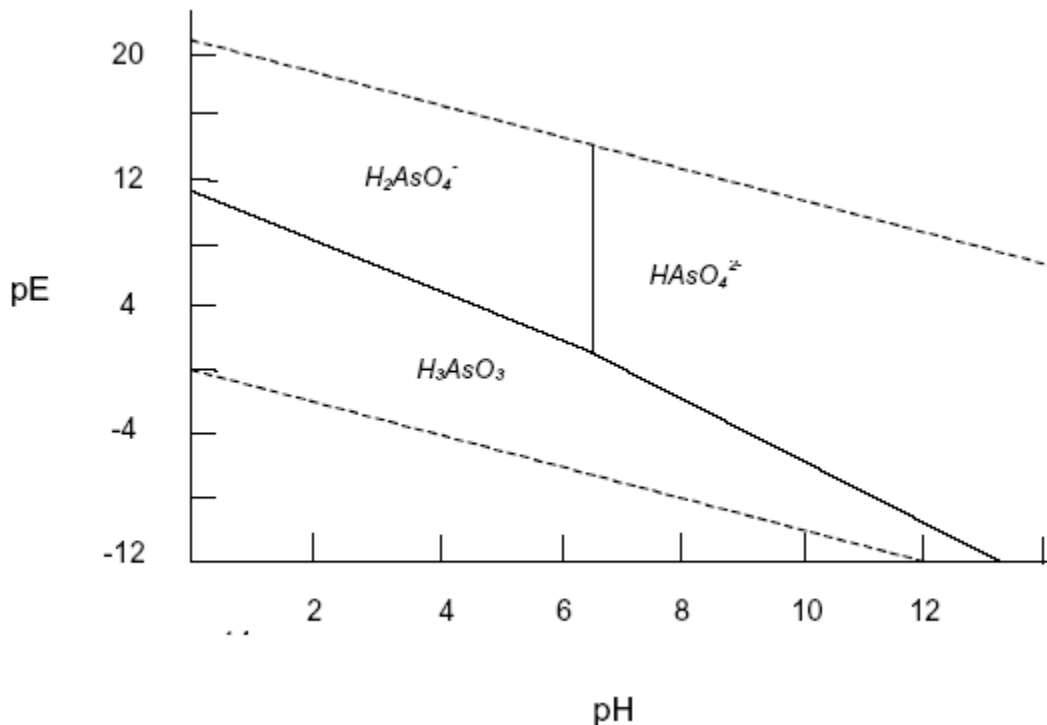
38.) Erläutern sie, welche beiden Reaktionen die Grenzen fuer den pH/pE-Bereich im wässrigen Milieu festlegen. Zeichnen sie diese Linien in ein pE/pE-Diagramm ein.

39: Unten sehen die das pE/pH-Diagramm für einige Arsenspezies. Die  $\Delta G^\circ$ -Werte der beteiligten Spezies sind

$\Delta G_r^\circ$  Werte /  $\text{kJ mol}^{-1}$

$H_3AsO_4$	-769.3
$H_2AsO_4$	-748.8
$H_3AsO_3$	-640.0
$H_2AsO_3$	-587.7
$H_2O$	-237.2

Bestimmen sie die Gleichung für die  $H_2AsO_4^- / H_3AsO_3$  Grenze unter Standardbedingungen (25°C). Grenzkriterium für gelöste Spezies sei eine Konzentration von  $10^{-4}$  mol / L (hier nicht relevant).



- 40.) Erläutern sie anhand der relevanten Gleichungen, warum die Bildung von Kalkschalen zu einer Erhöhung der Konzentration an aquatisiertem  $CO_2$  führt.
- 41.) Skizzieren sie kurz die globale langfristige  $CO_2$  – Temperaturpufferung über den Verwitterungsmechanismus
- 42.) Wieso sind die Konzentrationen an Gesamt- $CO_2$  im Tiefenwasser des Pazifiks höher als im Atlantik, die Konzentration der freien Karbonationen  $CO_3^{2-}$  aber geringer?
- 43.) Im Allgemeinen ist in den hohen Breiten der Ozean eher eine Senke für  $CO_2$ , in niedrigeren Breiten eine Quelle. Was ist der Grund dafür?
- 44.) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoff im Wasser des Titicacasees in den Anden (3810m) Die Henrykonstante bei der herrschenden Temperatur von  $5^\circ C$  ist  $K_H = 1.9 \times 10^{-8}$  mol/L Pa. Der Wasserdampfdruck bei  $5^\circ C$  ist etwa 870 Pa
- 45.) Erklären sie kurz, wie die spontane Entgasung des Lake Nyos vor sich ging. Ist so eine Situation für ein Gas denkbar, das nur über die Atmosphäre in einen See oder den Ozean eingetragen wird?

- 46.) Nennen sie einige wichtige funktionell Gruppen an Huminstoffen
- 47.) Beschreiben sie mögliche Wechselwirkungstypen von Huminstoffen mit organischen Molekülen und Metallen.
- 48.) Welche Größe kann als Maß verwendet werden, um zu beurteilen, ob ein Metallkation in wässriger Lösung sauer reagiert?
- 49: Nennen sie je 2 Beispiele für Metallkationen mit ausgeprägter Neigung zur Bildung von ionischen bzw. kovalenten Bindungen. Welche Rolle kommt der Elektronenkonfiguration hierbei zu?
- 50.) Nennen sie externe Bedingungen, die auf die Stabilität der Komplexbildung mit Metallen Einfluss haben.
- 51.) Welche Bedeutung hat das Verhältnis von gelöstem zu partikulärem Material für die Ausbreitung von Metallen mit einer hohen Affinität zu organischen Liganden?
- 52.) Was ist das Redfield-Verhältnis?
- 53.) Erklären sie kurz, warum die geologische Struktur der Ostsee an sich die Ausbreitung von Zonen mit Sub- und anoxischem Bodenwasser fördert? Welcher Umstand verstärkt diese Tendenz noch?
- 54.) Wie funktioniert die Freisetzung von Phosphat aus Sedimenten bei Sauerstoffknappheit. Was passiert im Vergleich dazu mit der Stickstoffsенke?
- 55.) Wieso ist in der zentralen Ostsee im Vergleich zum idealen Redfield-Verhältnis ein Phosphatüberschuss, obwohl die punktuellen Quellen und Flusseinträge eher einen Stickstoffüberschuss ausweisen. In welchem Verhältnis steht hierzu das Auftreten von Blaualgenblüten im Sommer?

## Lösungen

4.)

$$P_h = P^0 e^{-\bar{M}_k g h / RT}$$

$$P_h = 101\,325 \text{ Pa} \times e^{-0.029 \text{ kg/mol} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} \times 50000 \text{ m} / (8.315 \text{ J/K mol} \times 271 \text{ K})}$$

(Anmerkungen zu den Einheiten: heben sich im Exponenten auf. Beachte:  $J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ )

$$P_h = 101\,325 \text{ Pa} \times 0.001812$$

$$= 184 \text{ Pa}$$

Gesamtgasmenge in  $1 \text{ m}^3$   $pV = nRT$  und damit  $n/V = P/RT = 0,0817 \text{ mol/m}^3$

Sauerstoff-Molenbruch = 0.2095

Sauerstoffdichte = Gesamtdichte  $\times$  Molenbruch =  $0.0171 \text{ mol/m}^3$

---

5.)

$$PV = nRT.$$

Gesamtgasmenge in  $1 \text{ m}^3$

$$101\,325 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = n \times 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}$$

$$n = 41.59 \text{ mol}$$

$$\text{Ozondichte} : 50 \times 10^{-9} \times 41.59 \text{ mol/m}^3 = 2.08 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3 = 2.08 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$$

$$\text{Mit } N_{Av} = 6.022 \times 10^{23} \text{ Moleküle mol}^{-1}$$

=>

$$\text{Ozondichte} = 2.08 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ Moleküle mol}^{-1}$$
$$= 1.25 \times 10^{12} \text{ Moleküle/cm}^3$$

---

6.)

$$497 \text{ kJ/mol} \Rightarrow 497.000 / 6.022 \times 10^{23} = 8.253 \times 10^{-19} \text{ J Bindungsenergie pro Molekül}$$

$$\lambda_{\max} = (h c) / E$$

$$\lambda_{\max} = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) \div 8.253 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Rightarrow \lambda_{\max} = 2.41 \times 10^{-7} \text{ m} = 241 \text{ nm}$$

---

8.) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\text{Arrhenius Gleichung } k' = A e^{-E_a/RT} \quad (k [\text{H}_2] = k')$$

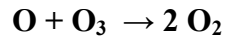
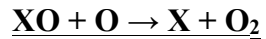
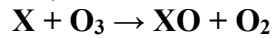
$$\text{Es folgt: } k' = 8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} e^{-(42\,000 \text{ J/mol} \div (8.315 \text{ J/molK} \times 298 \text{ K}))}$$

$$= 3475 \text{ s}^{-1}$$

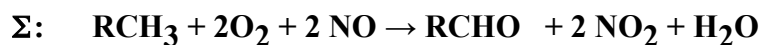
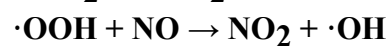
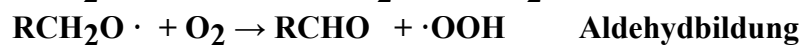
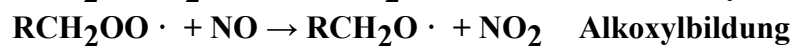
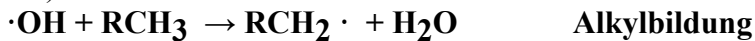
$$r_{\text{OH}} = 3475 \text{ s}^{-1} \times 7 \times 10^5 \text{ Moleküle cm}^{-3}$$

$$= 2.43 \times 10^9 \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

14.)

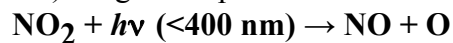


18.)

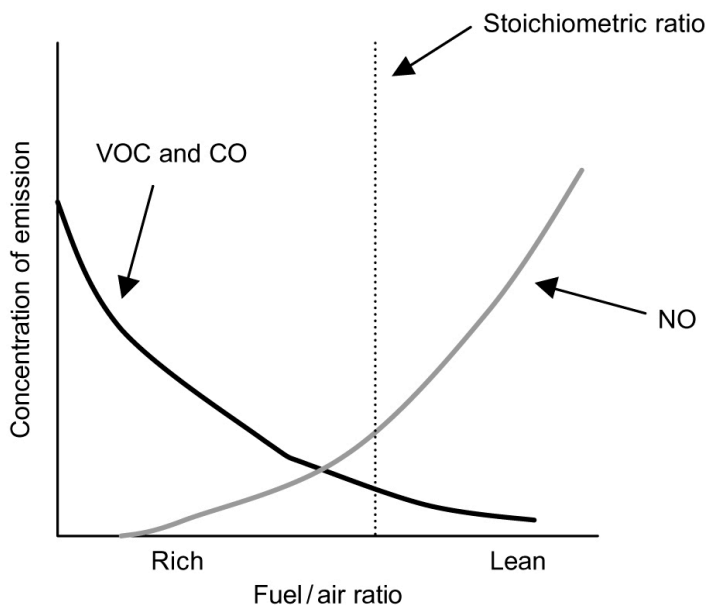


Stickoxide leiten die Produktion von Hydroxylradikalen ein. Wegen der Genese von Hydroxylradikalen bei der photochemischen Dissoziation von  $\text{NO}_2$  können mehr Radikale entstehen als verbraucht werden.

19.) Wegen der photochemischen Dissoziation von  $\text{NO}_2$



23.) Erhöhte Produktion von Stickoxid





27.)

Innenkonzentration ist gegeben durch

$$C_i = C_o + R_i/k_e$$

Mit  $C_i$  und  $C_o$  als Konzentrationen im Innen- und Außenbereich,  $R_i$  als Produktion der PAHs pro Volumen und Zeit, und  $k_e$  als Austauschrate.

$$C_i = 0.6 \text{ ng m}^{-3} + 3.5 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1} \cdot 2 \text{ h}^{-1} = 2.35 \text{ ng m}^{-3}$$

---

29.)

Sättigungsdampfdruck bei 32°C etwa 4.6 kPa

$$P_{\text{H}_2\text{Oreal}} = H_R / 100 \times P_{\text{VH}_2\text{O}} = 83/100 \times 4.6 \text{ kPa} = 3.818 \text{ kPa}$$

Mit  $H_R$  relative Luftfeuchte und  $P_{\text{VH}_2\text{O}}$  Sättigungsdampfdruck

$$PV = nRT$$

$$3818 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = n \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 305 \text{ K}$$

$$\Rightarrow n = 1.5057 \text{ Mol Wasser}$$

Mit einem Molgewicht ( $M_w$ ) von 18.02 g/mol folgt

$$\text{Ausgangswassermasse} = n \times M_w = 27.1 \text{ g Wasser / m}^3$$

Bei =°C, 100 % Luftfeuchtigkeit und  $P_{\text{VH}_2\text{O}}$  bei =°C von etwa 0.6 kPa (aus Graphik) folgt analog

$$n = 0.264 \text{ mol/m}^3 \text{ und Endwassergehalt } 4.71 \text{ g Wasser / m}^3$$

Die Luftmasse hat also 80 % des Wassers verloren

---

31.) Die mittlere Höhe, aus der die IR-Strahlung emittiert wird, wird größer, was in der Troposphäre bedeutet, kälter. Siehe Vorlesung5, Folie 17

---

35.)

$$22.4 \text{ g} \times 2258 \text{ J/g} = 50579 \text{ J Wärmeabgabe}$$

$$3.9 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1} \times 25\text{K} \times X_{\text{gr}} = 50579 \text{ J}$$

$$\Rightarrow X = 519 \text{ gr.}$$

Die Kondensation aus einem Kubikmeter Luft resultiert also in einem Wärmetransport, der dem langsameren Seewassertransport von etwa 0.5 L Wasser entspricht. Dieses Beispiel zeigt die unterschiedlichen Funktionsweisen des Wärmetransports über die Atmosphäre und die Ozeanzirkulation.

---

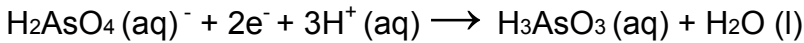
38.)

**Siehe Vorlesung 6, Folien 35 und 36**

---

39.)

Betrachtete Reaktion:



$$\Delta G^\circ = (-640.0 + -237.2) - (-748.8 + 0 + 0) = -128.4 \text{ kJ}$$

$$pE^0 = \Delta G^\circ / 2,303 RT n = 128400 / 11413 = 11.3$$

$$pE = pE^0 + \frac{1}{2} \times \log ([\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})] [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{H}^+]^3)$$

Grenze der gelösten Spezies bei Konzentrationsgleichheit =>

$$pE = pE^0 - 3/2 \log 1/[\text{H}^+] = 11.3 - 1.5 \text{ pH}$$

---

43.) Die Abkühlung /Erwärmung beim Transport von hohen in niedrige Breiten und umgekehrt in Verbindung mit der T-Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit

---

44.)

a.) Berechnung des Luftdrucks in der Höhe wie dargestellt in Aufgabe 4.)

$$P_{3810} = 101\,325 \text{ e}^{-(0.029 \times 9.81 \times 3810) - (8.315 \times 278)} \Rightarrow$$

$$P_{3810} = 63\,394 \text{ Pa}$$

$$P_{3810}(\text{trocken}) = 62524 \text{ Pa}$$

b.) Der Sauerstoffpartialdruck ergibt sich zu  $62524 \times 0.2095 = 13100 \text{ Pa}$

c.)  $c_{(\text{O}_2)} = K_{\text{H}} \times P_{\text{O}_2}$

$$= 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$