

13574: AN I - Analytische Chemie und Umweltchemie (Grundlagen) LAC-CH07

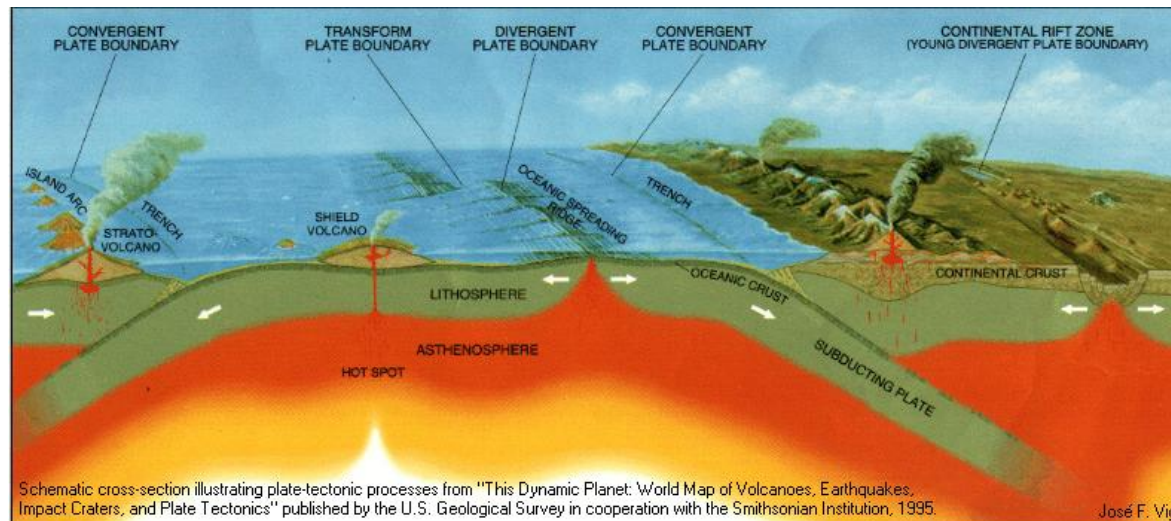
Mo 9:00-11:00 Uhr, AESTr. SR 203;

Mi 7:30 – 9:00 Uhr, HS Dr. L. Weg

(Vorlesung: Grundlagen der Umweltchemie, 13058)

Dozent(en): Gregor Rehder, Ralf Zimmermann, Thorsten Streibel

Chemie Lehramt 6-8 FS, Sonstige ????



Wer steht vor Ihnen?

Gregor Rehder

Institut für Ostseeforschung

Seestraße 15

18119 Warnemünde

Email: gregor.rehder@io-warnemuende.de

WEB: www.io-warnemuende.de/gregor-rehder.html

Dort auch Skripte unter Link zu Vorlesungen

Tel 0381 – 5197 – 336

- Vita
- Professur für Meereschemie seit Juli 2006
- Schwerpunkte: Spurengaschemie (Tracer-Ozeanographie bis kondensierte Phasen)
 Marine Biogeochemie
- Vorlesungen: Ökologische Chemie (LA) – Einführung in die Umweltchemie (SS)
 Modul Analytische Chemie I – Umweltchemie und Umweltanalytik (WS)
 Modul Analytische Chemie IV- Meereschemie (SS)

Was sollte hinter Ihnen liegen?

- Grundlagen der Anorganischen Chemie
- Physikochemie – Kinetik und Thermodynamik

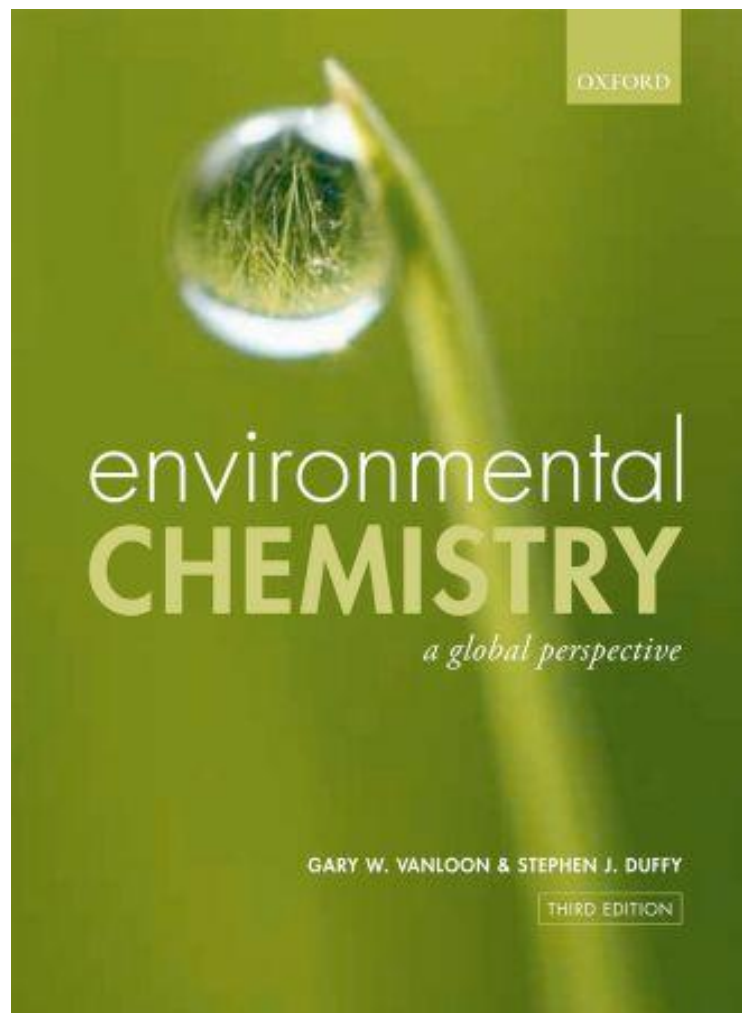
Einige Anmerkungen

- Vorlesung auf Deutsch, Folien mal so mal so, Buch in Englisch
- Versuch, Folien vor der Vorlesung ins Netz zu stellen
- Fragen offen ? – Foliennummer merken
- Hausaufgaben – Übungen?
- Fragenkatalog nach den einzelnen Teilbereichen als Klausurvorbereitung

- Anwesenheitslisten

- **Intention** – Warum mir diese Vorlesung wichtig ist

Literatur



Environmental Chemistry – a global perspective, 3rd edition
Gary W. van Loon, Stephen J. Duffy
Oxford University Press (ca. 40 €)

Organisatorisches:

- Beginn Montags erst am 27.4, dann auch Umweltchemie am 29.4
- Keine Vorlesung am 11.5 (wird noch vorgezogen)
- Am 15. Juni Vertretung durch Dr. Oliver Schmale
- **Ausweichmöglichkeiten mit diesem Kurs????**

Ausrichtung

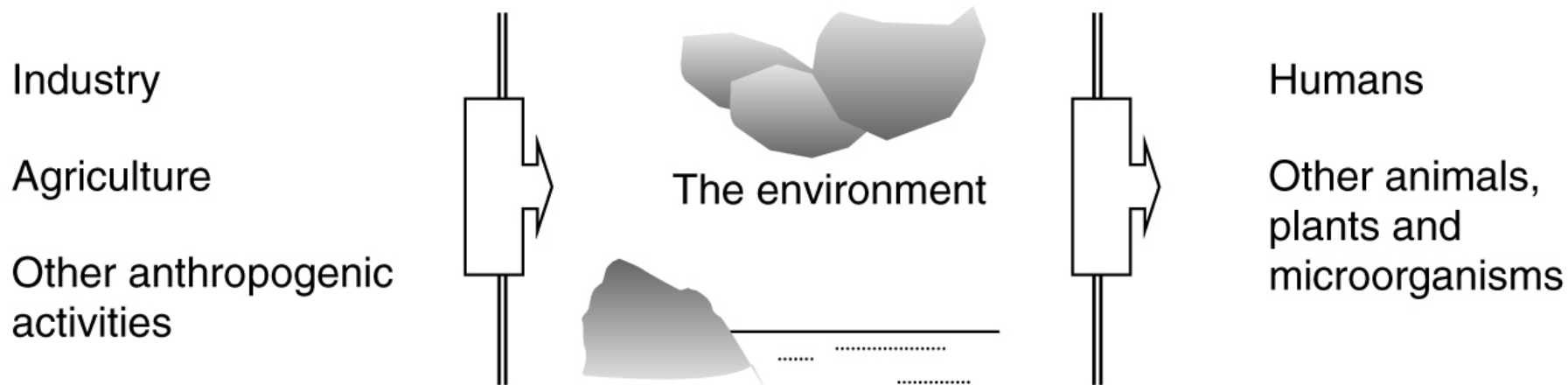
- „Einführung in die Umweltchemie“
- Chemie der Prozesse in der Umgebung
- Relativ gleichmäßige Verteilung auf Atmosphäre und Hydrosphäre, Kurzeinblick in die Umweltchemie der Lithosphäre

- Nicht Schwerpunkt
 - Umweltanalytik (Zimmermann, Streibel)
 - Schadstoffchemie und Toxikologie

- **Anpassung an Auditorium**



Dynamic interaction of geochemical cycles in the atmosphere, lithosphere, and hydrosphere. Painted by Andrey S. Isakoff. Courtesy of R.G. Wetzel



Green chemistry
Sustainable agriculture
Environmental engineering

***Environmental
 chemistry***

*Environmental
 toxicology*

Umweltchemie beschäftigt sich mit der chemischen Natur, den Prozessen und den anthropogenen Einflüssen in der Umwelt. Andere Teile der Umweltwissenschaften sind etwa Umwelttechnik, Umweltanalytik, Toxikologie.

Einführung

Chemie der Prozesse in der Umgebung

Prinzipien aus physikalischer, anorganischer und organischer Chemie angewandt auf- und auftretend in- unserer natürlichen Umgebung

– vergleiche System und Umgebungsbegriff in der Thermodynamik

System: Ein thermodynamisches System ist eine beliebige Ansammlung von Materie, die aus einer sehr grossen Anzahl Teilchen besteht und die von der Umgebung auf wohldefinierte Art abgegrenzt ist (z.B. durch Wände). Die **Thermodynamik** betrachtet einerseits das System selbst, andererseits den Austausch mit der Umgebung (Energie, Teilchenzahl, usw.) . Ein System heisst **abgeschlossen**, wenn jede Wechselwirkung mit der Umgebung (Energieaustausch, Teilchenaustausch) unterbunden ist.

Einführung

Was umfasst unsere Umgebung (in dieser Vorlesung)?

- Relativ dünne Schicht der Erdoberfläche (m-Bereich für Bodenchemie, einige km etwa für Ressourcenförderung)
 - gering im Vergleich zu 6380 km Erdumfang
- Einige km für die Hydrosphäre (Ozean, gesamte Tiefe), oft nur einige 100 m (Grundwasser etc.)
- Maximal 50 km der Atmosphäre (meist nur die unteren 15 km der Troposphäre)

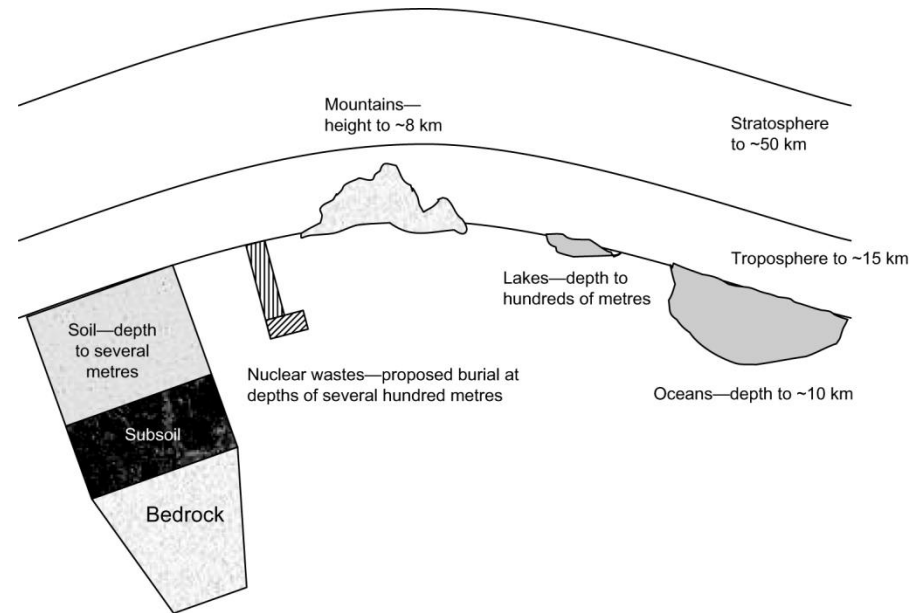


Table 1.1 Some important physical properties of the present-day Earth^a.

Mass / kg	5.98×10^{24}		
Radius / m	6.38×10^6		
Density / kg m^{-3}	5520		
Distance from sun / km	1.5×10^8		
Surface temperature / K	290		
	Atmosphere	Oceans	Land
Mass / kg	5.27×10^{18}	1.37×10^{21}	
Surface area / m^2		3.61×10^{14}	1.48×10^{14}
Approximate density / kg m^{-3}	1.3 (at Earth's surface, 0 °C)	1030	2700 (surface rocks)
Major components	N_2 , O_2 , H_2O , Ar	H_2O , dissolved species Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+}	Si, O, Al, Fe, Ca (as silicates, oxides, carbonates etc.)

^a Additional data regarding the nature of the Earth are provided in Appendices A.1–A.3.

Einführung

Konzentrationsverteilungen (Wieviel?)

- Toxizität
- Natürlicher Hintergrund
- Assoziation
- Herkunft erhöhter Konzentrationen

Beispiel Thallium

- vorwiegend Thallium (I), chemisches Verhalten ähnlich den Alkalimetallen
- hieraus resultiert Toxizität (Enzyminhibition etc.)
- Verwendung als Rattengift
- Erdkruste $\sim 0,7$ mg/kg, Wasser unkontaminiert um 10 ng/L, aber teilweise mehrere Größenordnungen erhöht in der Nähe von Goldminen und Kohleabbaugebieten



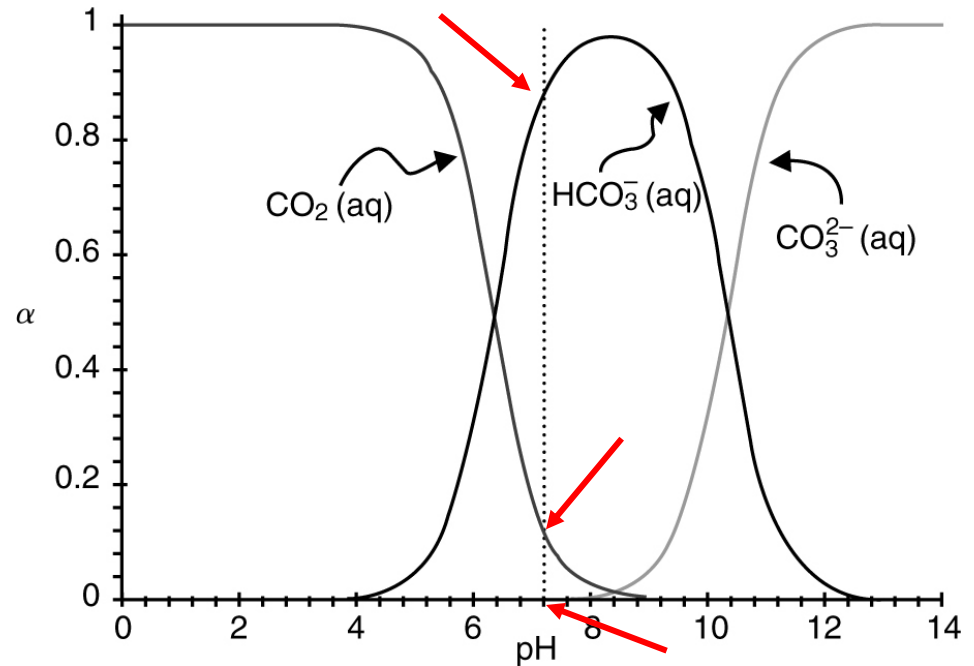
Einführung

Speziation (Welche Form)

- Viele Elemente oder Verbindungen liegen in unterschiedlichen Formen vor
- Oft Kontrolle durch pH und/oder eH-Bedingungen
- Oft aufwendige Messungen (z.B. polarographische Bestimmung einzelner Redoxzustände)
- Bei Verständnis der thermodynamischen Steuergrößen und unter Voraussetzung des thermodynamischen GGW sind Verteilungsdiagramme möglich

Beispiel Kohlensäuregleichgewicht

- bei pH 7 etwa 16 % aquatisiertes CO_2 und 84 % Hydrogenkarbonat

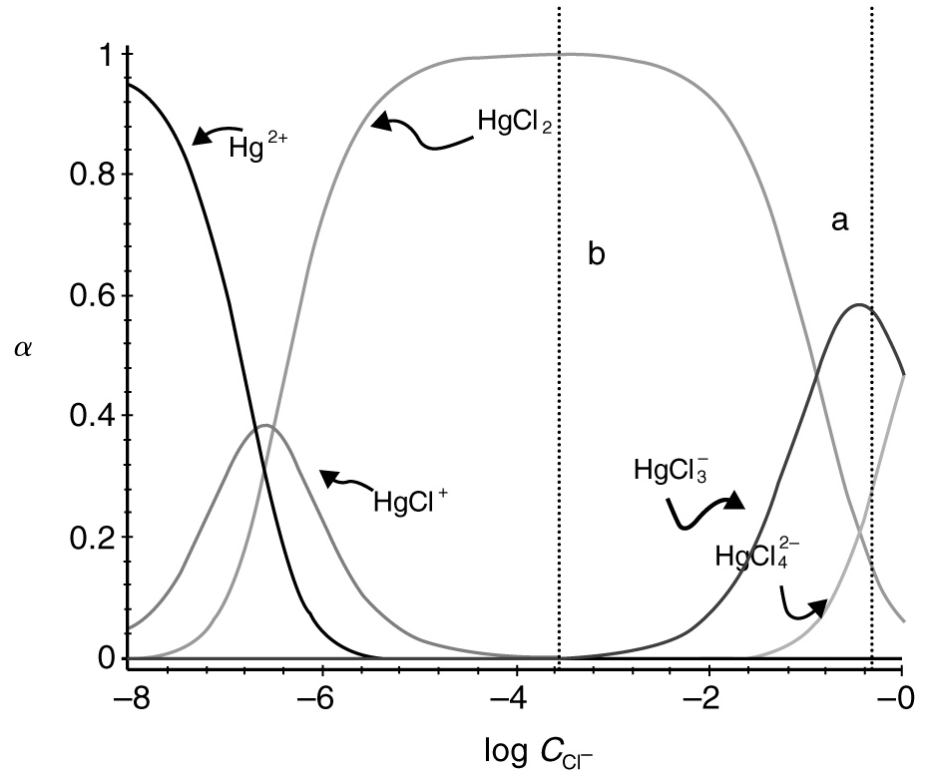


pH-Abhängigkeit des wässrigen Karbonatsystems,
des vielleicht wichtigsten Puffersystems der Erde
 $\alpha: [\text{ci}] / \Sigma[\text{Ci}]$

Einführung

Beispiel Quecksilber-II-chlorokomplex

- völlig unterschiedliche Speziation in Meerwasser und Süßwasser
- Toxizität und Anreicherung in der marinen Nahrungskette durch Organoverbindungen, z.B. CH_3Hg^+ , das mikrobiell im Sediment generiert wird. In **dieser** Form toxisch für Fisch und andere Lebewesen



Verteilung von Quecksilber II – Chlorokomplexen in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Chloridkonzentration

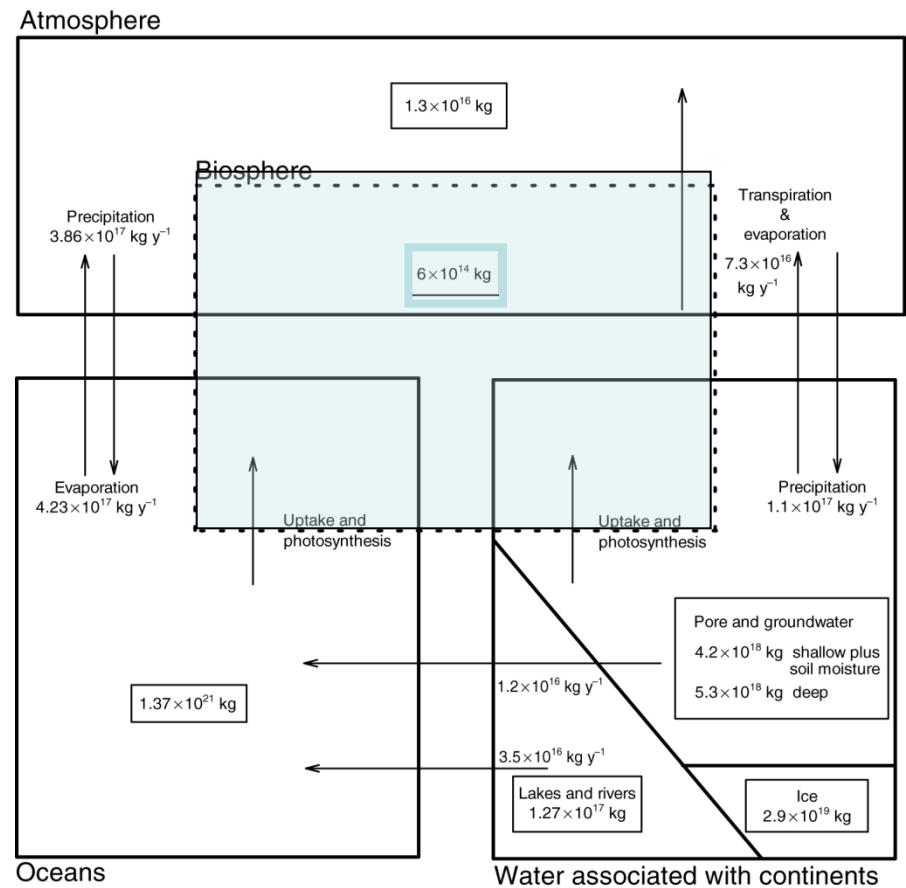
Einführung

Chemische Prozesse und Reaktionen

- Reaktionen und Prozesse legen die Änderung der einzelnen Verbindungen fest, und damit auch Änderung der Erdkompartimente, in denen sie eine Rolle spielen.
- Kompartimente: Atmosphäre, Hydrosphäre, Feste Umgebung (terrestrial environment), Biosphäre

Beispiel Wasserkreislauf

- strikt genommen sind hier die meisten Prozesse physikalischer Natur
- Konzept der Lebensdauer τ



Der globale Wasserkreislauf (nach Berner and Berner, 1987)

Example 1.1 Calculation of residence time

$$\tau = \text{residence time} = \frac{\text{steady state amount in the atmosphere}}{\text{flux (in or out)}}$$

$$= \frac{1.3 \times 10^{16} \text{ kg}}{4.96 \times 10^{17} \text{ kg y}^{-1}} = 0.0262 \text{ y} = 9.6 \text{ days.}$$

This is the average time that a molecule of water spends in the atmosphere.

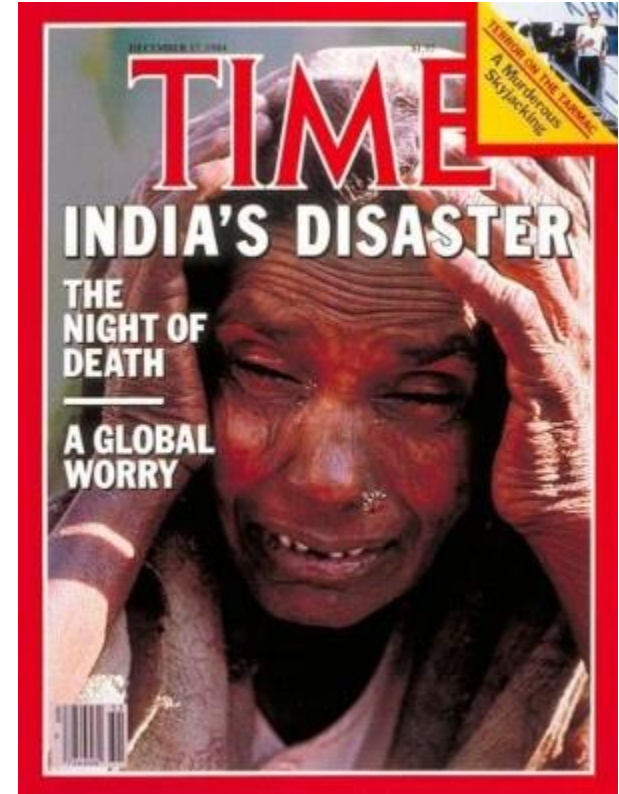
Einführung

Anthropogene Einfüsse

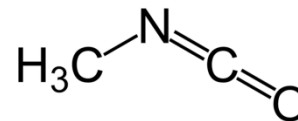
- Gezielte Frage nach der Wechselwirkung menschlichen Handelns mit der Umwelt
- gegebenenfalls Rückwirkung auf menschliche Belange
- Anthropogene Änderungen können schnell (katastrophal, dann meist lokal) oder auch graduell verlaufen

Beispiel einer katastrophalen Umweltstörung: Bhopal, 3 Dez. 1984

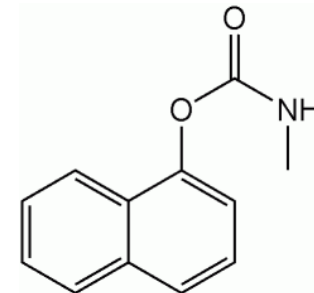
- 40 Tonnen Methylisocyanat entweichen von einer Pestizidfabrik in der zentralindischen Stadt Bhopal
- 3800 Menschen sterben in kürzester Zeit, meist durch Lungenödem
- etwa 20.000 sterben an den Spätfolgen
- mehr als 500.000 nachhaltig betroffen
- heute etwa ein Todesopfer pro Tag
- oft zitiert als der schwerwiegendste Industrieunfall der Geschichte



Time Magazin Titel zum Isocyanat-Unglück von Bhopal



Methylisocyanat



Carbaryl

Einführung

Industrielle Unfälle

- Oft, wenn auch nicht immer, vermeidbar
- Umstellung der Carbarylherstellung auf die Verwendung von Methylisocyanat
- aus Kostengründen Anlage in dichtbesiedeltem Gebiet belassen
- verringerte Nachfrage erzeugte Anfang der 80er Jahre extremen Preisdruck
- Abzug von Fachpersonal
- Sicherheitsvorschriften in Englisch
- Schnelles Abschalten des Alarms, um Panik zu verhindern

Andere episodische Unfälle

- Chernobyl
- Seveso
- Lake Nyos (natürlich)
- Fukushima



Credit: AP/World Wide Photos



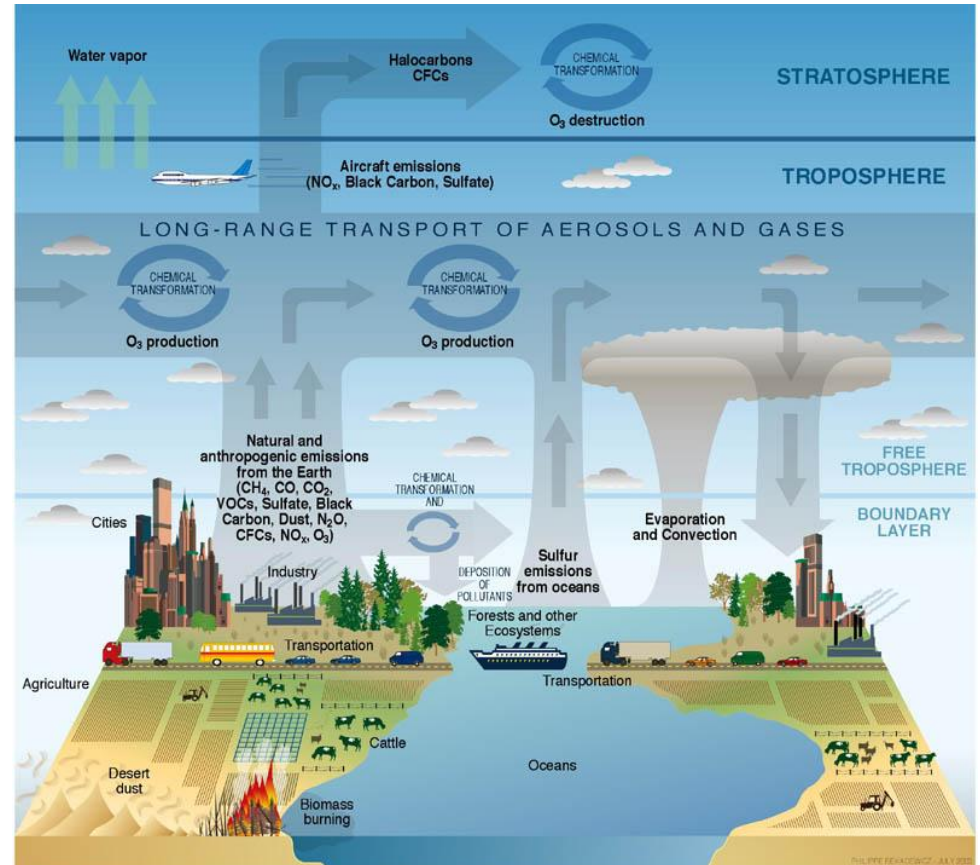
1984: Death cloud sweeps Bhopal, India.



Einführung

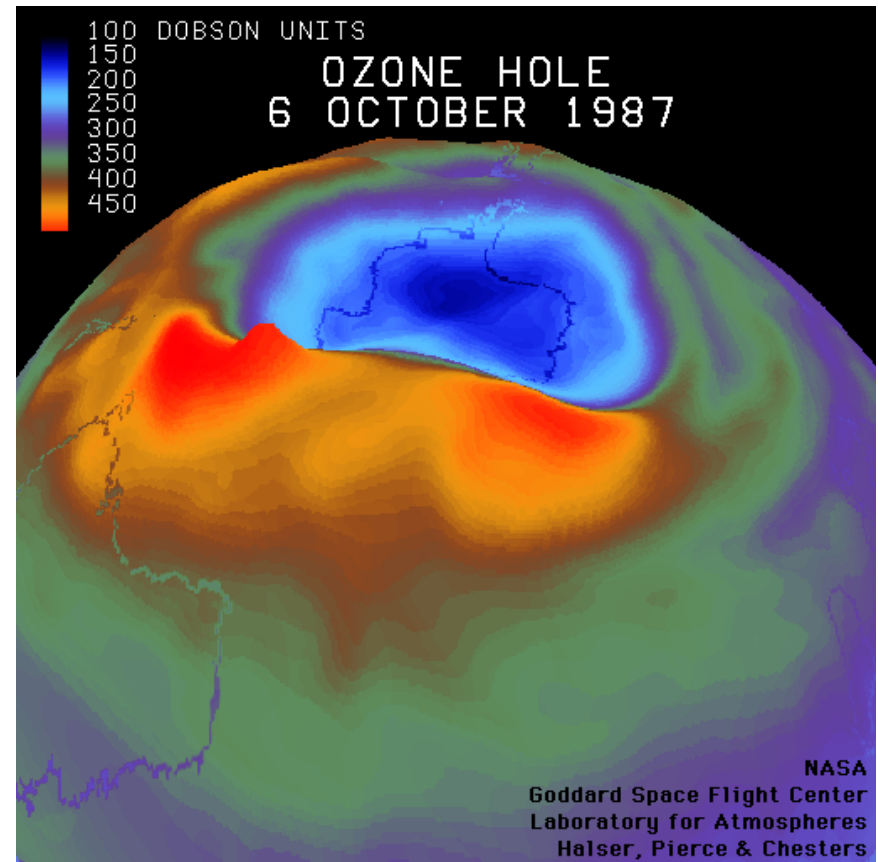
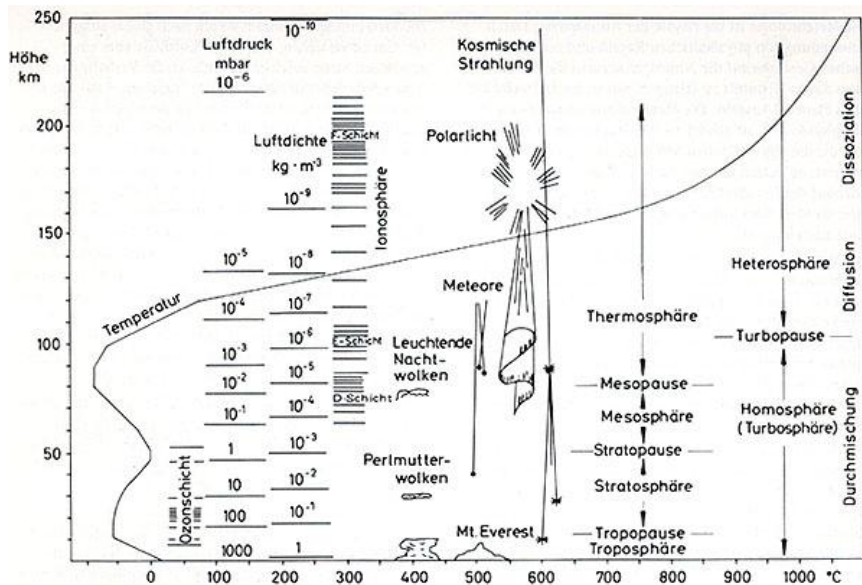
Graduelle Veränderungen

- können auch global in ihrer Wirkung sein
- Global Change
- Ozonproblematik
- **Atmosphäre besonders anfällig für globale Veränderungen**
- geringe Masse
- **Wichtige Wirkungsprinzipien sind von den Spurenstoffen kontrolliert, nicht von den Hauptkomponenten**
- schnelle Transportmechanismen



Ende Einführung

Einführung in die Atmosphärenchemie

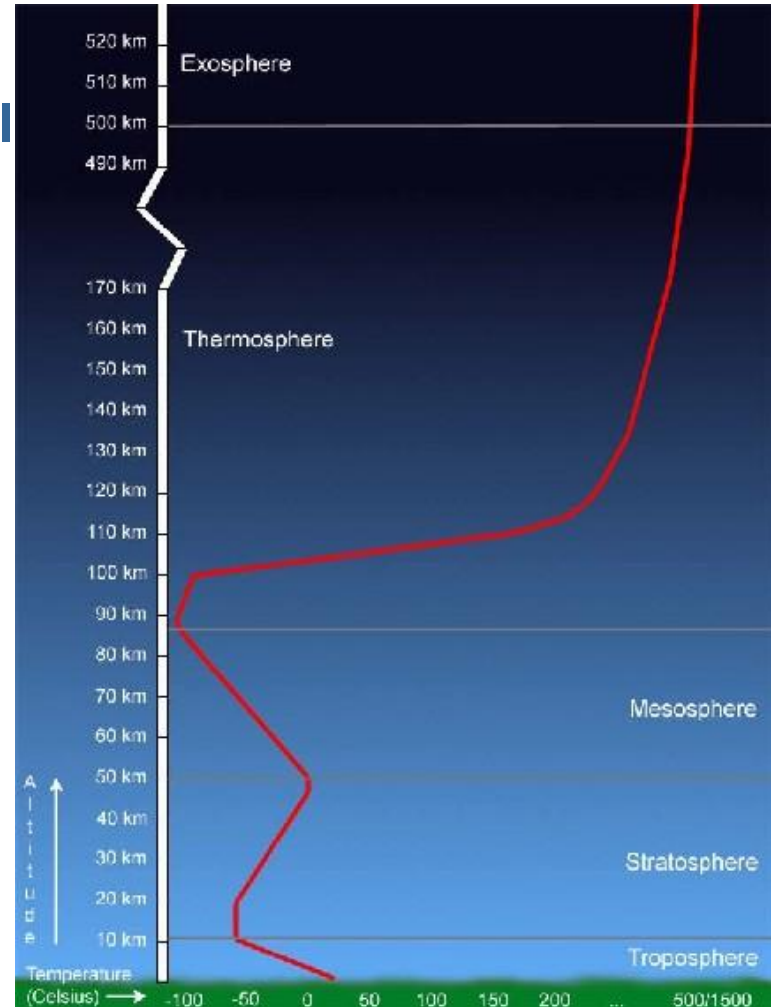


Einführung in die Atmosphärenchemie

- Zusammensetzung, Druck, zonale Einteilung
- Temperatur und solare Einstrahlung
- Photochemie und Radikalreaktionen

Die Stratosphäre

- Ozonchemie
- Wichtigkeit
- Ozonsynthese und Abbau
- Katalytische Reaktionen
- Anthropogene Beeinflussungen
- Das "Ozonloch"



- **Einzigartigkeit im Sonnensystem**
- **Zusammensetzung**
 - **3 stabile Hauptkomponenten**
 - **Variable Konzentrationen an Wasserdampf**
 - **Mischungsverhältnisse relativ konstant bis 80 km Höhe**
 - **Über 80 km Änderungen wegen verstärkter Photochemie**
 - **Spurengase (und Wasserdampf) hingegen variabel**

Table 2.1 Major components of the atmosphere near the surface of the Earth^a.

Component	Mixing ratio (%)
Nitrogen	78.08
Oxygen	20.95
Argon	0.93
Carbon dioxide	0.0378

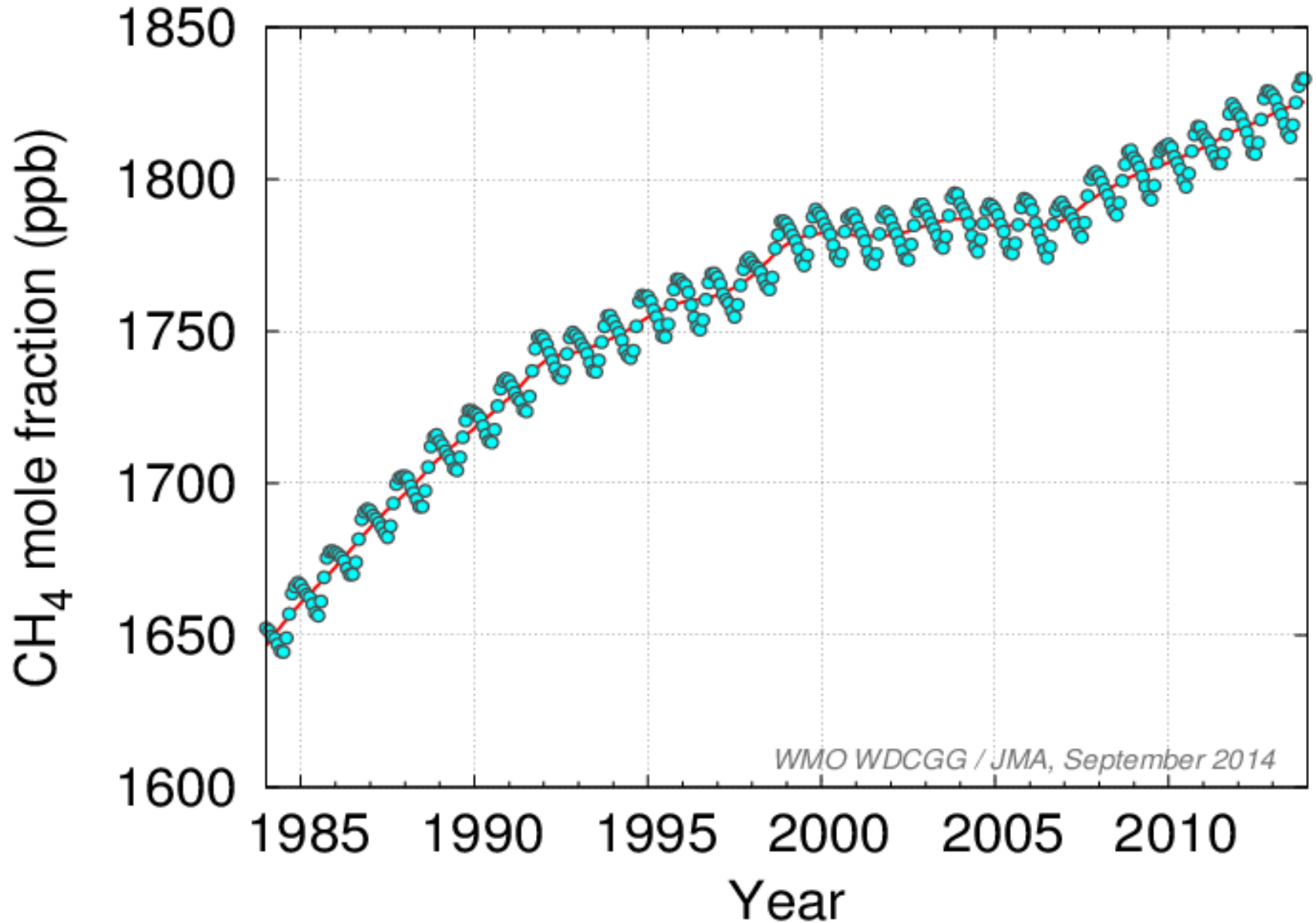
^a Concentrations (mixing ratios, a term that is defined below) are calculated on a dry atmosphere basis. The water content is a fifth major component, but its concentration is variable, ranging from < 0.5 to 3.5%.

Zusammensetzung der trockenen Atmosphäre
 $\Sigma(\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}) = 99.9603 \%$; $\Sigma(\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{CO}_2) = 99.9978 \%$

Tabelle 1.1: Zusammensetzung der Trockenluft in Bodenhöhe in entlegenen Kontinentalgebieten

Bestandteil	Formel	Konzentrationen
Stickstoff	N_2	78,110 %
Sauerstoff	O_2	20,953 %
Argon	Ar	0,934 %
Kohlendioxid	CO_2	0,035 %
Neon	Ne	0,0018 %
Helium	He	0,0005 %
Methan	CH_4	0,00017 %
Krypton	Kr	0,00011 %
Wasserstoff	H_2	0,00005 %
Ozon	O_3	0,000001–0,000004 %

Changing trace gases – changing bulk gases



Mittlere molare Masse:

- $M_{av} = \sum f_i M_i = 29,96 \text{ g/mol}$
- *? Wie groß ist die Masse der Luft in diesem Raum*
- **Druck bei Normalnull:**

$$P_0 = M_{atm} g / 4\pi r^2$$

Mit

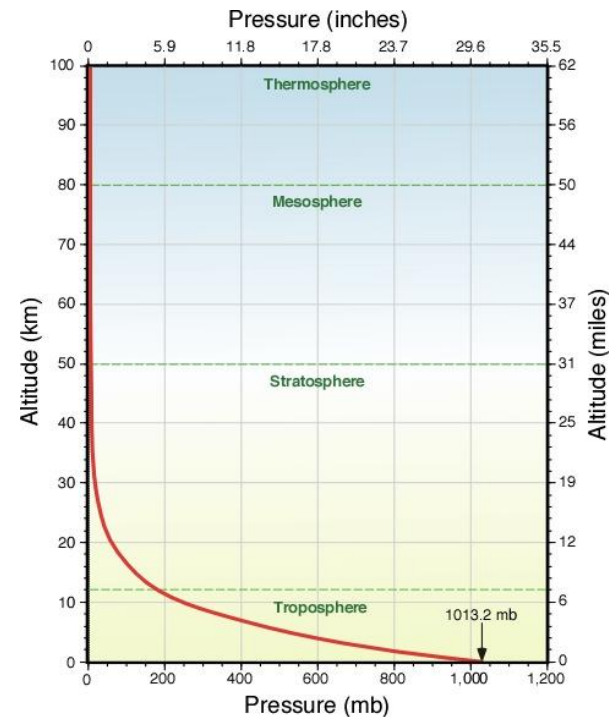
P_0	=	101325 Pa
r	=	$6,37 \times 10^6 \text{ m}$
g	=	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
M_{atm}	=	$5,27 \cdot 10^{18} \text{ kg}$

- **Barometrische Höhenformel**

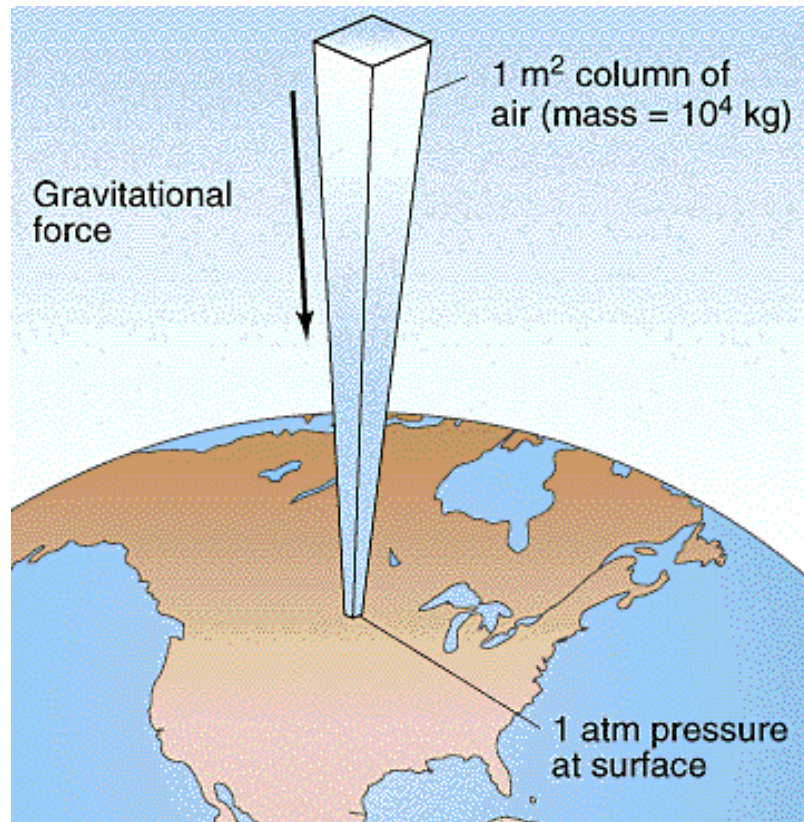
$$P_h = P_0 e^{-(M_{av} g h)/RT}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol}$$

T = absolute Temperatur



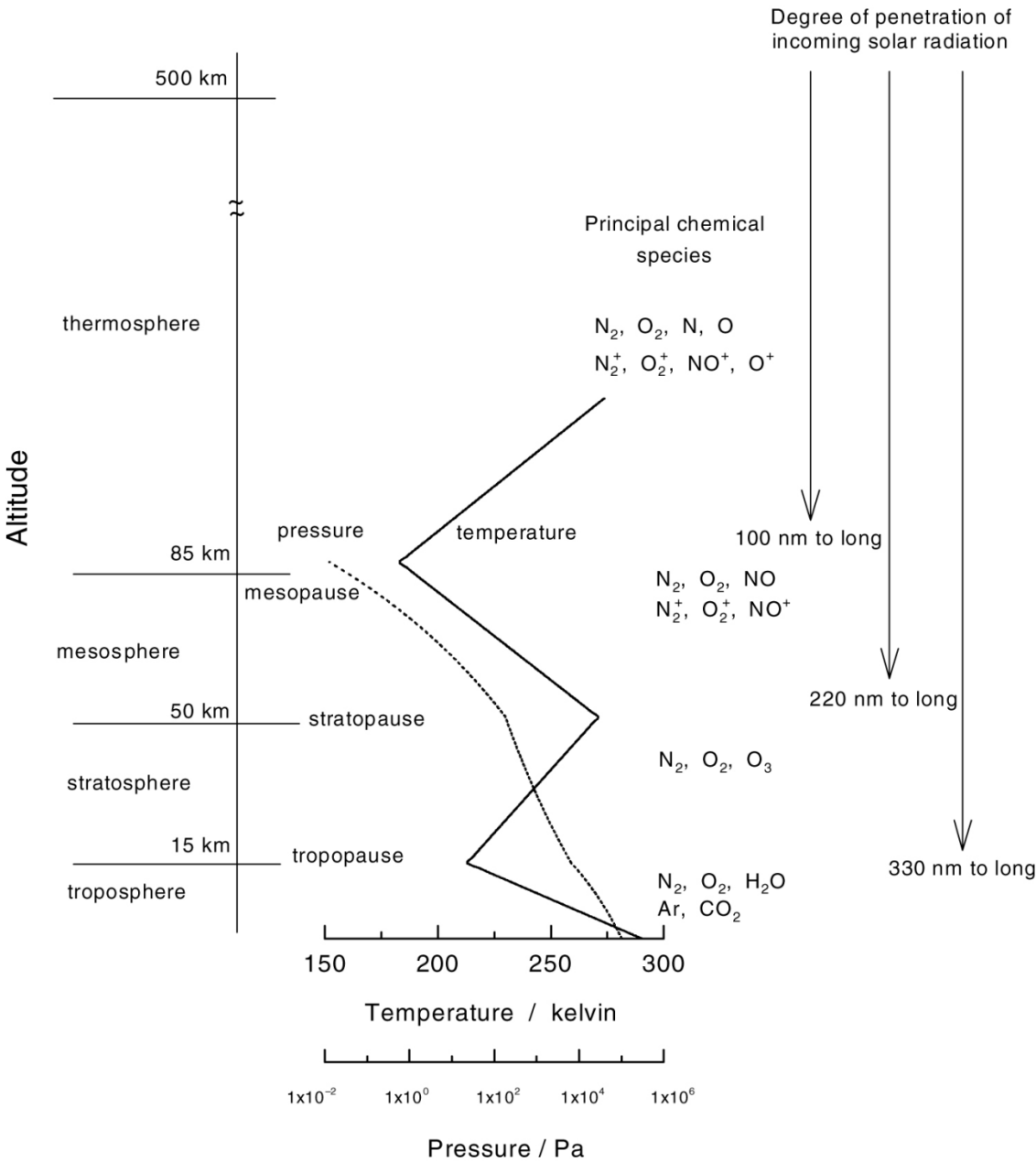
Luftdruck – eine schwerwiegende Sache



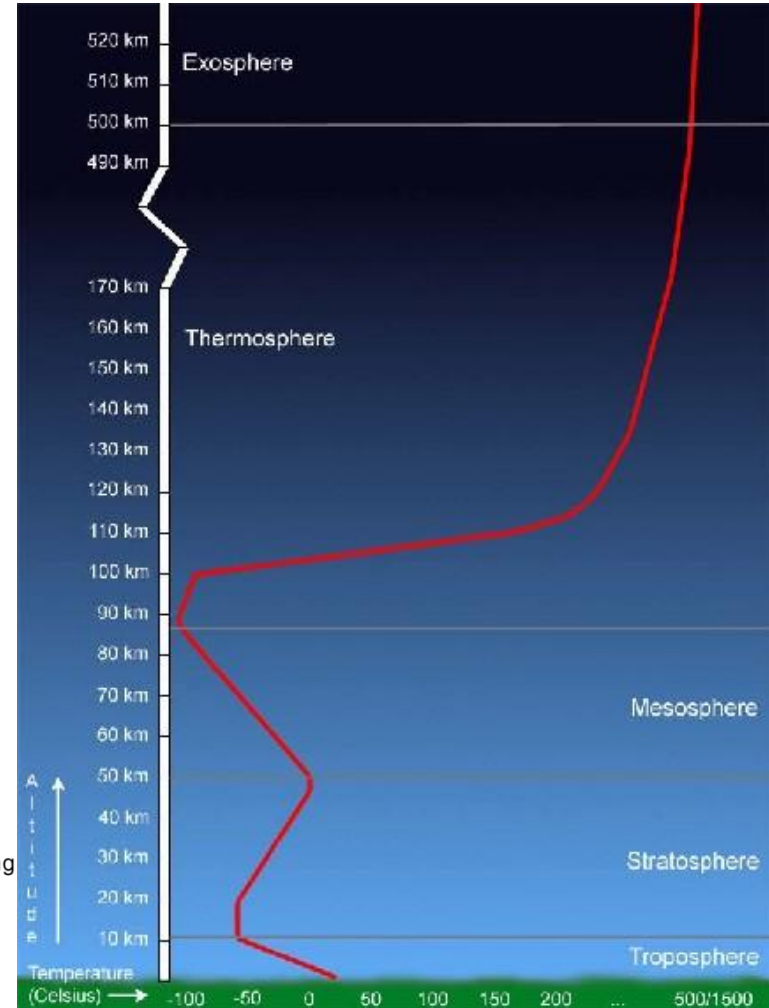
101325 Pa ~ 1 kg cm⁻²

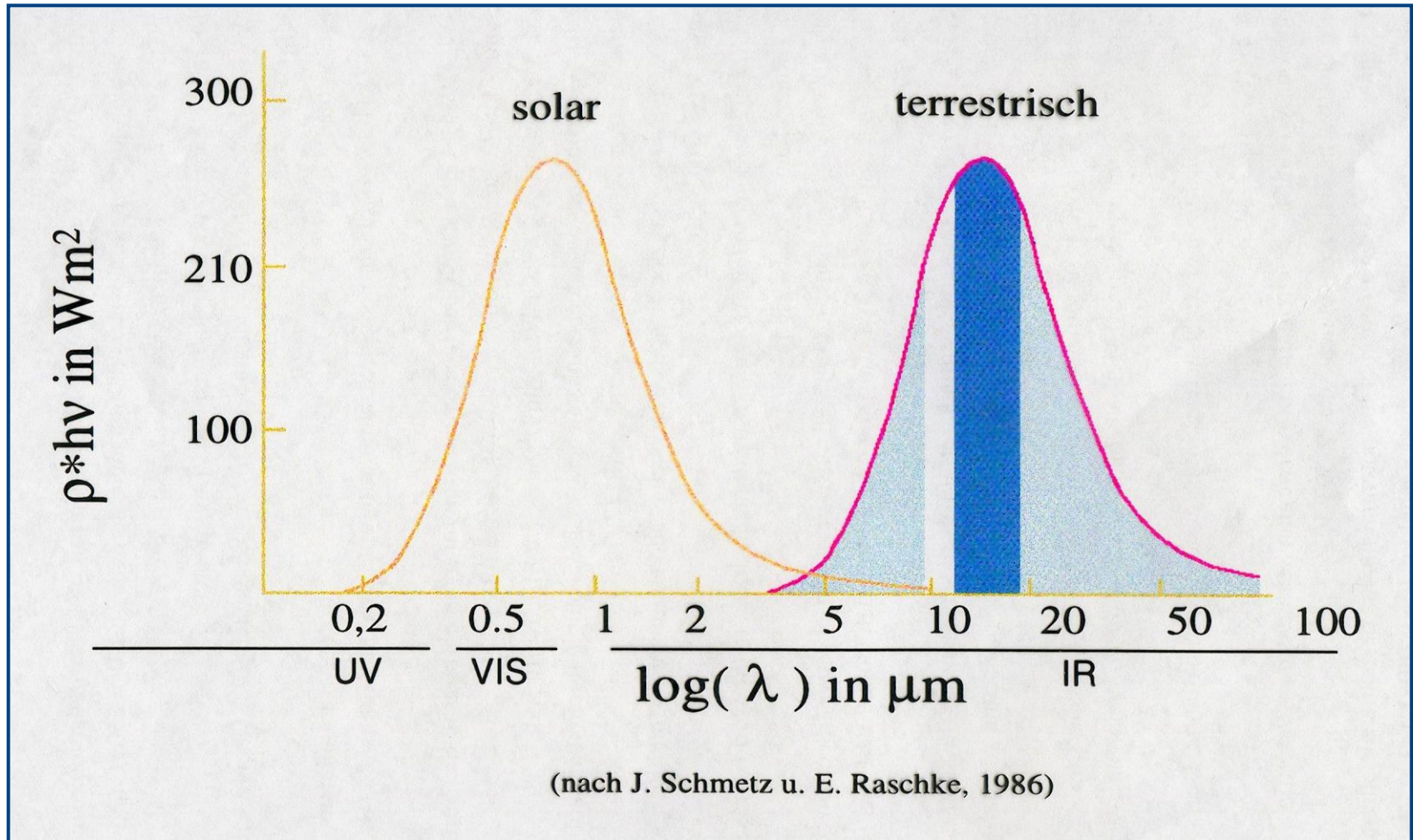
Aber Vorsicht: [] Druck = Pa = kg/ ms²

Bereiche der Atmosphäre

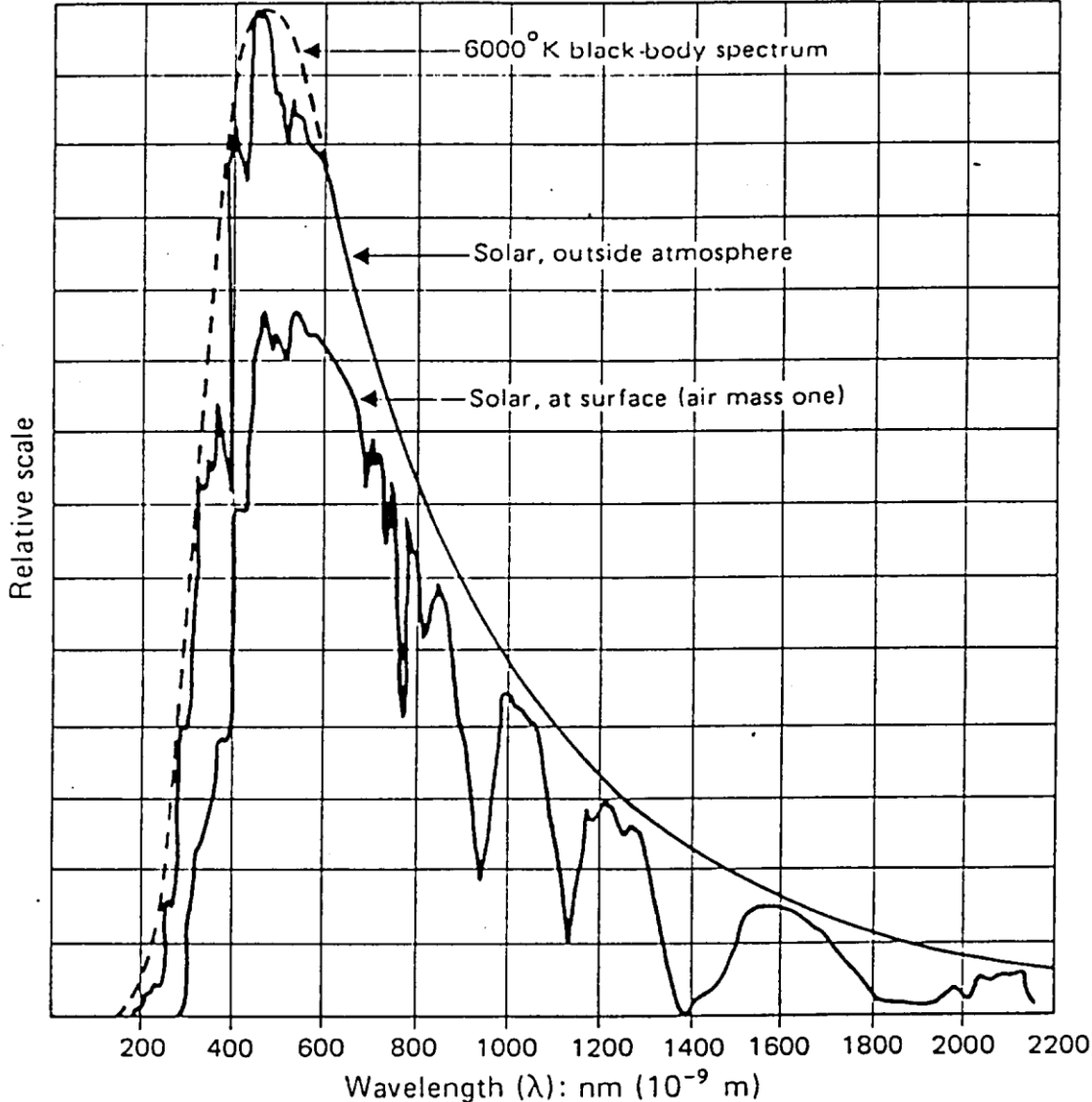


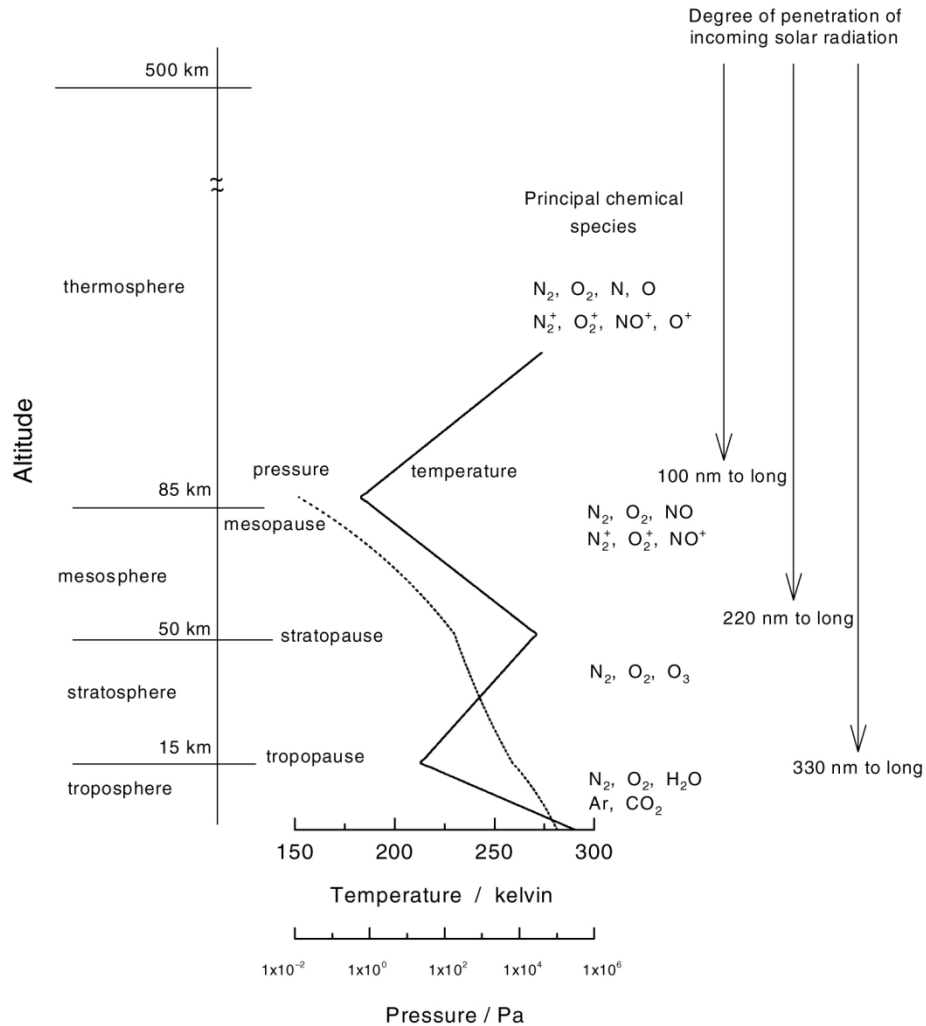
Degree of penetration of incoming solar radiation





Spektralverteilung des Sonnenlichtes





Thermosphäre:

- Geringe Teilchendichte (z.B. $P_{100\text{km}} \sim 0,025 \text{ Pa}$)
- Volles solares Spektrum
- Hochenergetische Strahlung

Example 2.2 Energy of 100 nm electromagnetic radiation

For one photon,

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{100 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.0 \times 10^{-18} \text{ J per photon}$$

and thus, for 1 mol of photons,

$$E = 2.0 \times 10^{-18} \times 6.0 \times 10^{23} = 1200 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1200 kJ mol⁻¹ of energy is associated with radiation having a 100 nm wavelength.

Beachte $E \sim 1/\lambda$

Photodissoziation



120 km Höhe: Konzentrationen von atom. Sauerstoff und Disauerstoff in gleicher Größenordnung

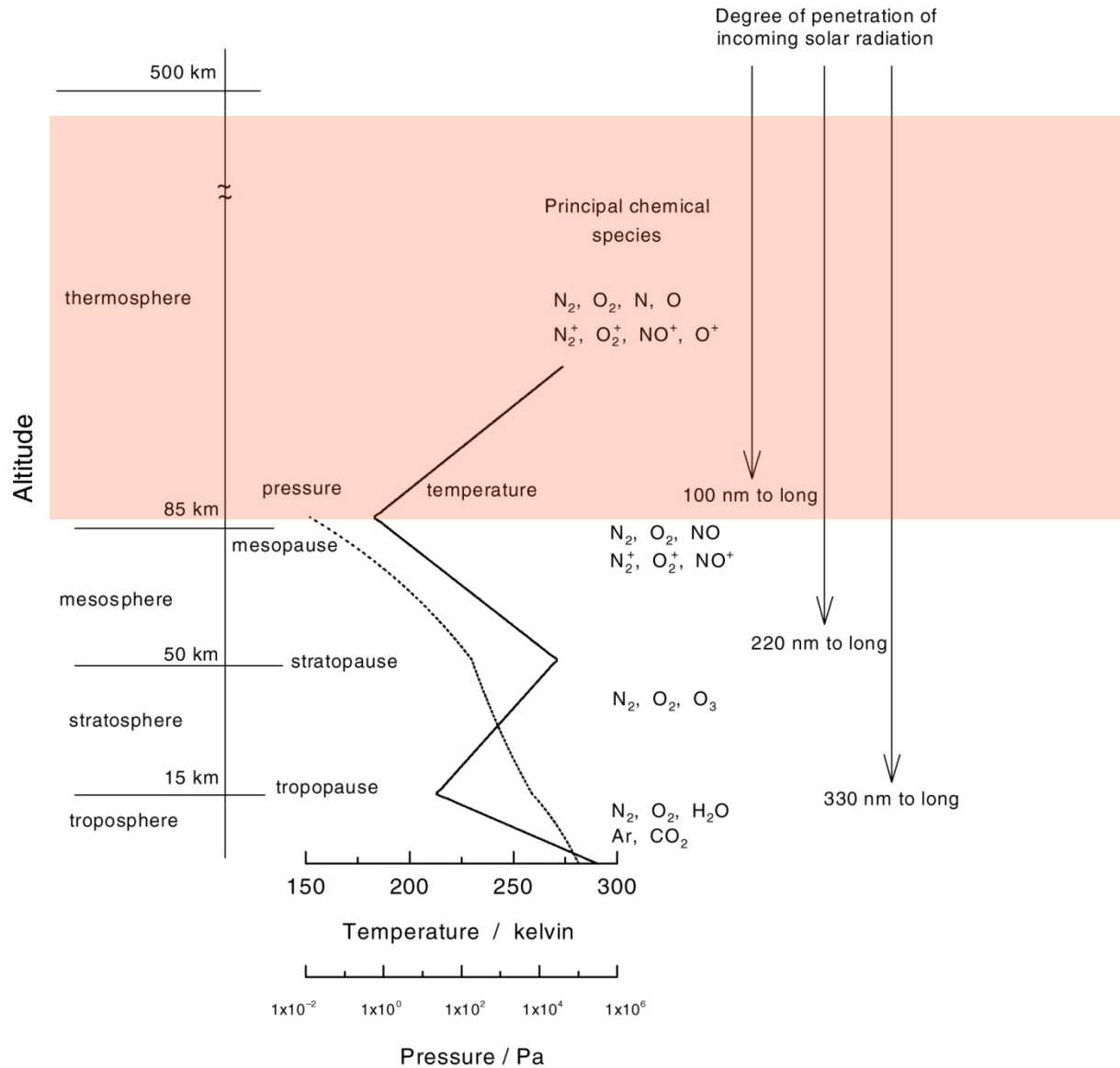
Daneben Photoionisation:



Rekombination führt zur Freisetzung thermischer Energie

Prozessdichte nimmt mit abnehmender Höhe ab (bis Mesopause)

Bereiche der Atmosphäre



Mesosphäre:

Beginnendes Vorhandensein von Ozon mit Reaktion



Produkte im angeregten Zustand, Bandbreite der Wellenlängen

Stratosphäre

Trotz Zunahme der Ozonkonzentration wird verbleibende Strahlungsdichte < 325 nm geringer => Abnahme der Temperatur

Wenig zusätzliche Absorption von Sonnenenergie in der Troposphäre, aber immens wichtig für die **Absorption** im Bereich der **Erdabstrahlung (IR)**

Ozonschicht – Begrenzung zur Mesosphäre

Synthese



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

$$-E(h\nu) + 498.4$$

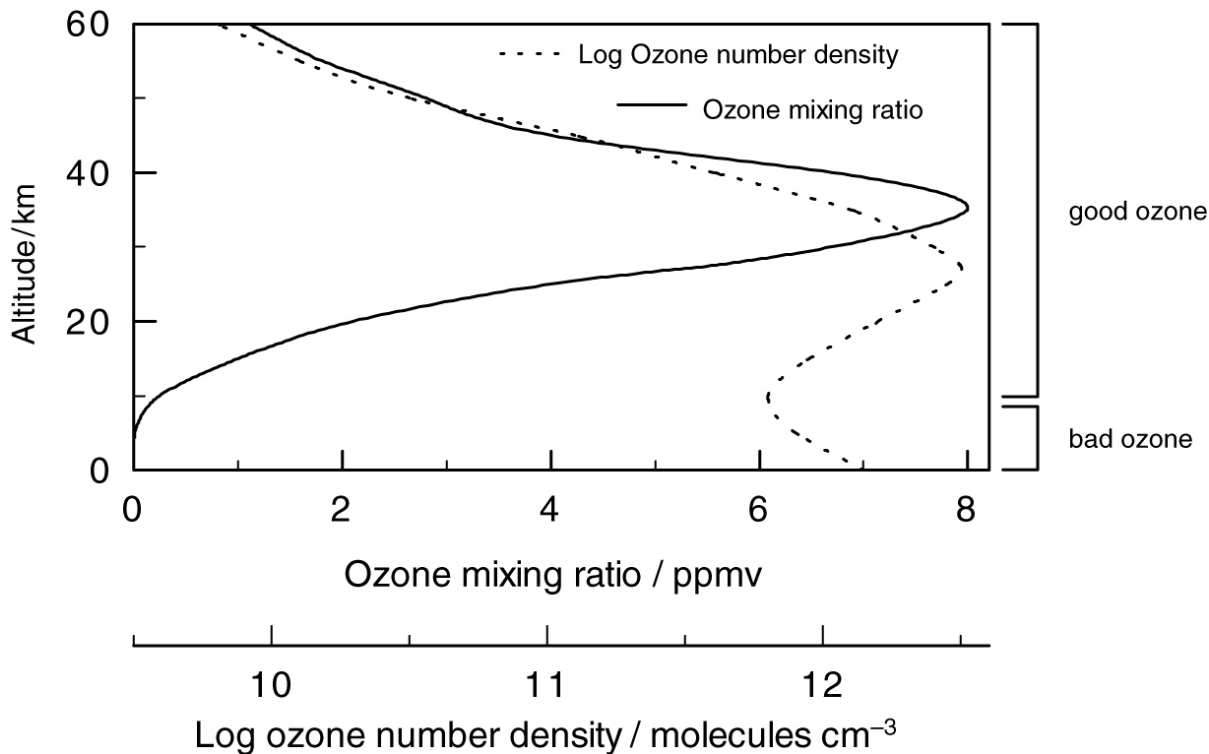
$$-106.5$$

Rate

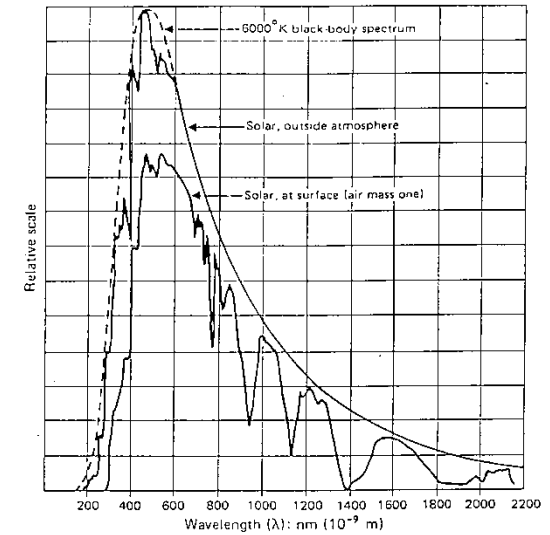
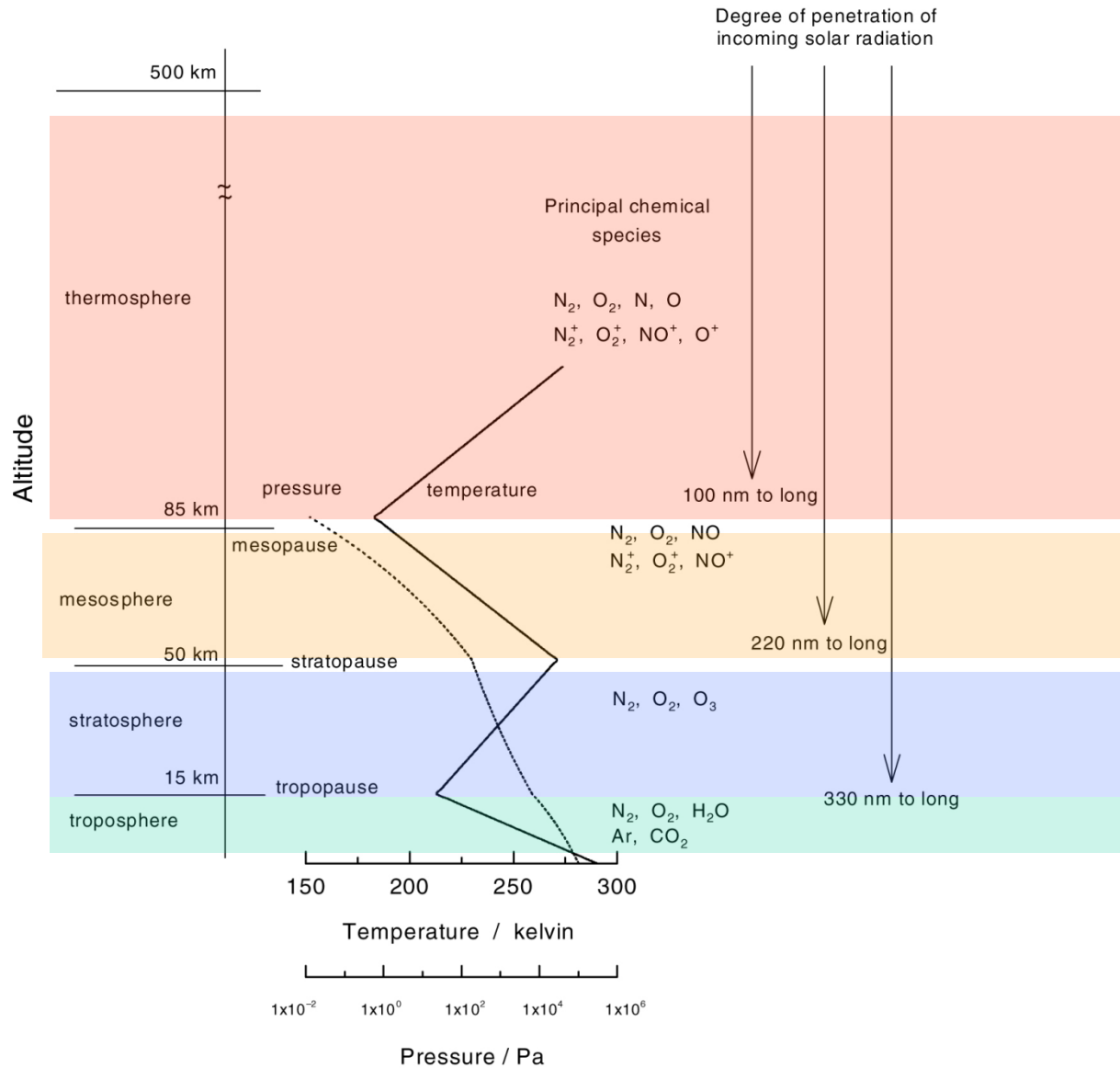
langs.

schnell

In großer Höhe (50 km) $\tau(\text{O}_2) \sim 1\text{h}$, aber Dreimolekülreaktion ist langsam



Bereiche der Atmosphäre



Troposphäre:
T-Profil führt zu sehr schneller Durchmischung (Skala von Tagen). Daher nur schnelle Verbindungen nicht homogen verteilt

Einschub: Einheiten

**Molare Anteile, Partialdrücke,
Molprozent und „parts per ...“**

**Ausnahme: Partikuläres Material und
Aerosole „wie üblich“ in
Masse/Volumen**

Reaktionen, die durch die Absorption von Photonen initiiert werden



Absorption (Anregung)



Photodissoziation

$XY^* + \text{Reaktanden} \rightarrow \text{Produkte}$ Photoreaktion

Rate der Photoreaktion gegeben durch

$$f = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda$$

Photochemische Reaktionskonstante f

J_{λ} = Strahlungsdichte, σ_{λ} = Wirkungsquerschnitt

Φ_{λ} = Quantenausbeute

Seitenreaktionen, die Φ_{λ} herabsetzen: Quenching und intermolekularer Transfer

Klassische troposphärische Reaktion



(**O(3P)**) reagiert mit Sauerstoff zu Ozon (wichtigste troposphärische Reaktion zur Ozonbildung)

Rate der Reaktion gegeben durch $d\text{NO}_2/dt = -f_1 [\text{NO}_2]$

Mit f von $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei starker Sonneneinstrahlung bis zu 0 bei Nacht

Lebensdauer: $t_{1/2} = \ln 2/f_1 = 0.693 / 5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 124 \text{ s}$

Auch oft verwendet : $t = 1/f$ entspricht Abbau auf $1/e$ (37%) der Ausgangsreaktion

Das **Hydroxylradikal** als Detergenz der Atmosphäre

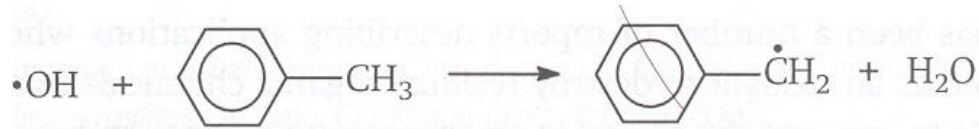
Bildung



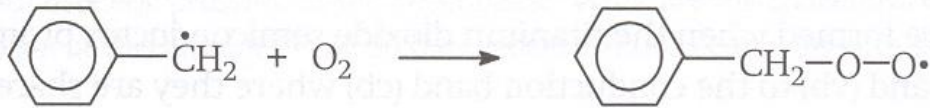
Mittlere Konzentration in den Tropen: $[\cdot\text{OH}] = 2 \times 10^6 \text{ Moleküle /cm}^3$

Saubere Atmosphäre: dominierende Reaktionen

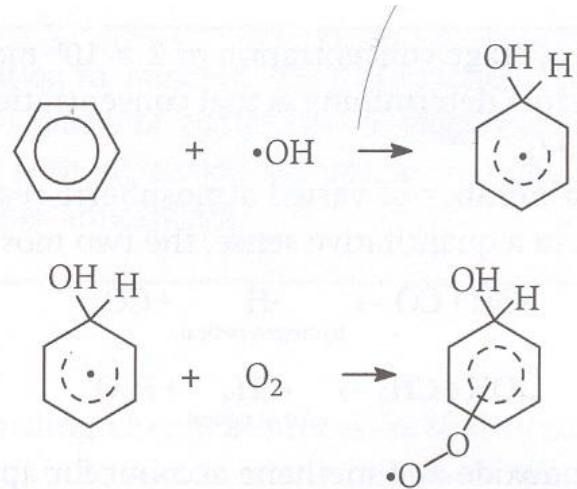




Wasserstoffabstraktion
gefolgt von
Peroxyradikalbildung



- Ebenso Addition an Doppelbindungen gefolgt von Peroxyradikalbildung oder elektrophiler Angriff an Ringsysteme



⇒ **Initiation des Abbaus org. Schadstoffe und Überführung in wasserlösliche Komponenten**

Einführung in die Atmosphärenchemie

- Zusammensetzung, Druck, zonale Einteilung
- Temperatur und solare Einstrahlung
- Photochemie und Radikalreaktionen

Die Stratosphäre

- Ozonchemie
- Wichtigkeit
- Ozonsynthese und Abbau
- Katalytische Reaktionen
- Anthropogene Beeinflussungen
- Das “Ozonloch”

