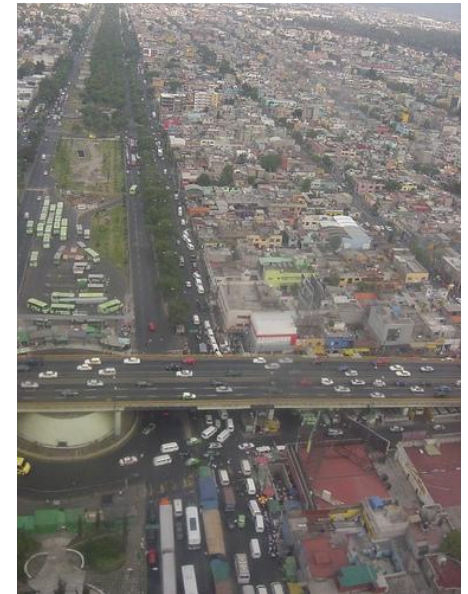
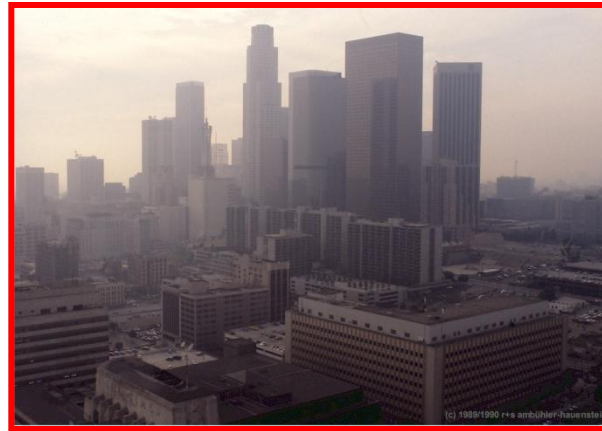


Troposphärenchemie

- Smog
- Besonderheiten der Stadtatmosphäre – „Megacities“
- Luft in geschlossenen Räumen



- **Smog**
- Besonderheiten der Stadtatmosphäre – „Megacities“
- Luft in geschlossenen Räumen



- **Troposphäre**
 - **Smog** als Hauptproblem in Ballungszentren
 - Wortbildung aus „Smoke“ „und Fog“
 - Problem schon bekannt im 17. Jh
 - **Classical (London) Smog**

In 1661, John Evelyn described the atmosphere in London, England. ‘... a cloud of sea-coal, as if there be a resemblance of hell upon Earth, it is in this volcano in a foggy day: this pestilent smoak, which corrodes the yron, and spoils all the moveables leaving soot on all things that it lights and so fatally siezing on the lungs of the inhabitants, that cough and consumption spare no man ...

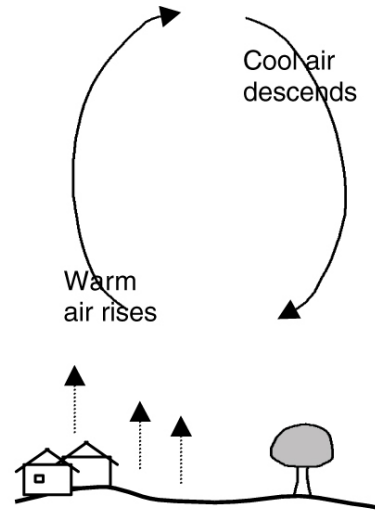
Monet, Houses of Parliament, 1899-1901

- „alte“ Smog Form, Hauptursache Kohleverbrennung => Viele Rußpartikel + SO₂ induzierte reduzierende, saure Bedingungen, unter feuchten Bedingungen Nukleusbildung, daneben oft hohe CO-Werte

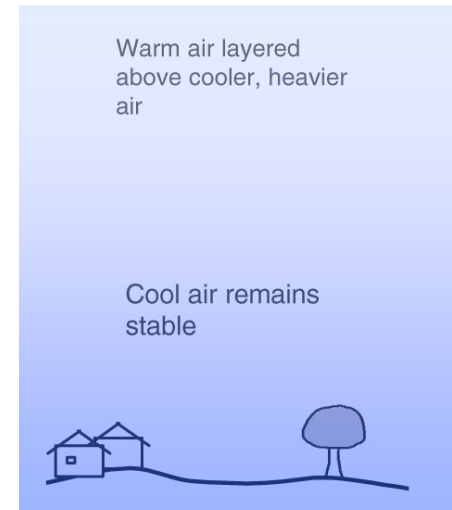


• Troposphäre

- **Classical (London) Smog**
- **Photochemical (LA) Smog**
 - **Benötigt Kohlenwasserstoffe, Stickoxide => induziert durch Straßenverkehr**
 - **Viel Licht**
 - **Inversionswetterlage**
 - **Eher leicht oxidierende Bedingungen**



'Normal' atmospheric conditions



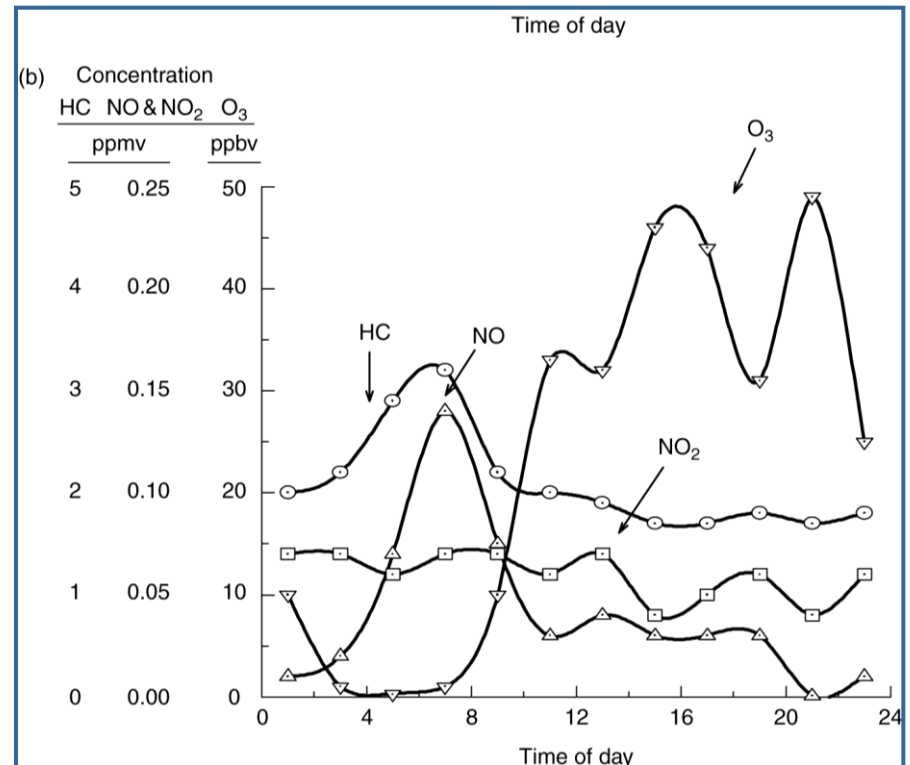
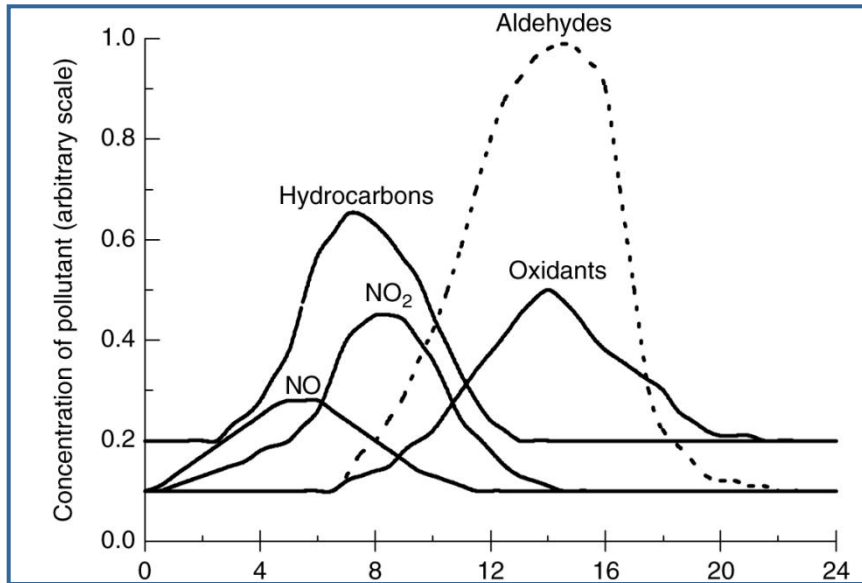
An atmospheric inversion

- **Diverse Übergangsformen (Mexiko City, Kairo, Jakarta, Peking ...)**



Dichter Smog über Peking

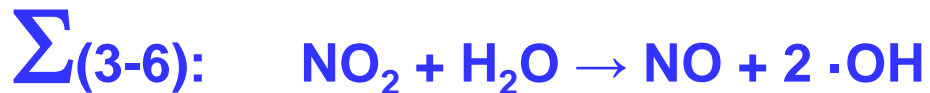
- **Smog-Photochemie**
 - **Tagesgang an einem sonnigen Tag in einer autoreichen Stadt**





langsam

Peroxyradikale aus KW-Abbau
auch über Ozon



(in stark verschmutzter Luft auch unter Nebenreaktion und HONO-Bildung mit anschließender Photolyse)

Beachte: erhöhte Hydroxylradikalkonzentration (10^7 Molek. cm^{-3} in Ballungsgebieten gegenüber 2.5×10^5 Molek. cm^{-3} in ländlicher Umgebung in gemäßigten Breiten) Folge der NO_x -Produktion => Verkehr

Neben NO_x auch Kohlenwasserstofffreisetzung

Abbau über Hydroxylradikale



Alkylbildung



Peroxoalklybildung



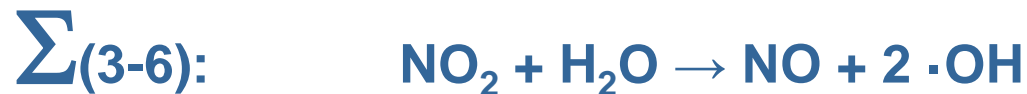
Alkoxybildung



Aldehydbildung

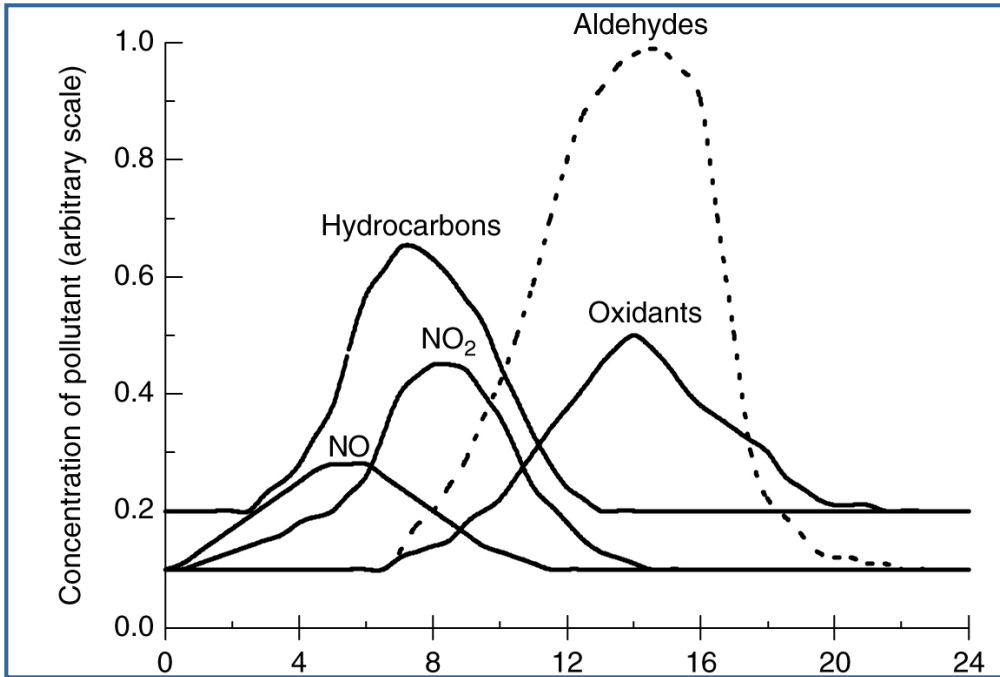
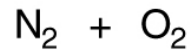


Beachte: NO_2 identifiziert als Quelle des Hydroxylradikals und Vorstufe zur Ozonkonzentration

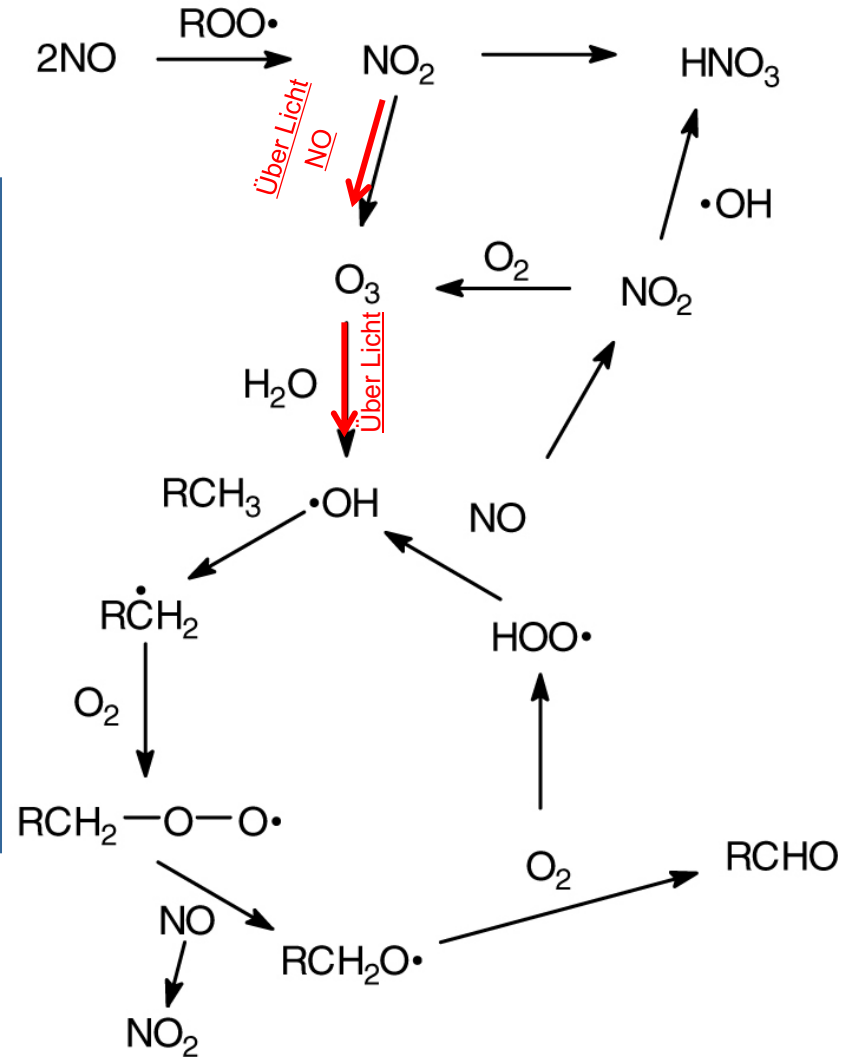


Potential zur netto-Erhöhung der Radikaldichte, reguliert durch terminierende Reaktionen, und erinnere Photoreaktionscharakter

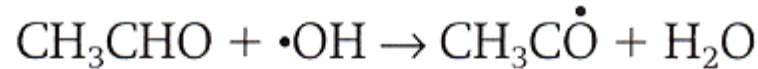
Nochmal veranschaulicht



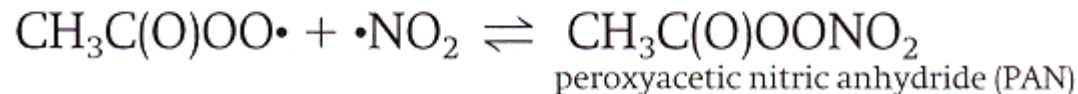
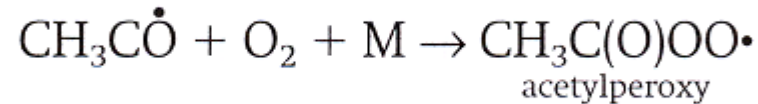
Typischer Verlauf beteiligter Spezies bei einem Smog-Event



Seitenreaktionen



PANs



Bildung von "Peroxyacetylnitrat" (PAN) –
Augenirritierend und NO₂-speichernd

Smog- Bestandteile und ihr natürlicher Hintergrund

Table 4.1 Typical atmospheric concentrations of selected species characteristic of a photochemical smog^a.

Species	Concentration / ppbv	
	Polluted area	Unpolluted area
Carbon monoxide	10 000–30 000	<200
Nitrogen dioxide	100–400	<20
Hydrocarbons (excluding methane)	600–3000	<300
Ozone	50–150	<5
PANs	50–250	<5

^a Most values are estimates based on data in *Air quality in Ontario 1991*, Environment Ontario, Queen's Printer for Ontario; 1992.

Table 4.2 Mean concentration of volatile organic compounds in the atmosphere of Taipei city^a.

Compound	Atmospheric concentration / $\mu\text{g m}^{-3}$
Toluene	980
<i>m,p</i> -xylene	910
<i>o</i> -xylene	510
Benzene	370
Ethylbenzene	310
1,3,5-trimethylbenzene	230
1-ethyl,4-methylbenzene	200
Hexane	150
Heptane	130
1-ethyl,2-methylbenzene	120

^a Measurements were made in the breathing zone of cyclists and pedestrians in three parts of the city frequented by commuters (from Chan, C-C., S-H. Lin, and G-R. Her, Student's exposure to volatile organic compounds while commuting by motorcycle and bus in Taipei City. *Air Waste*, **43** (1993), 1231-8).

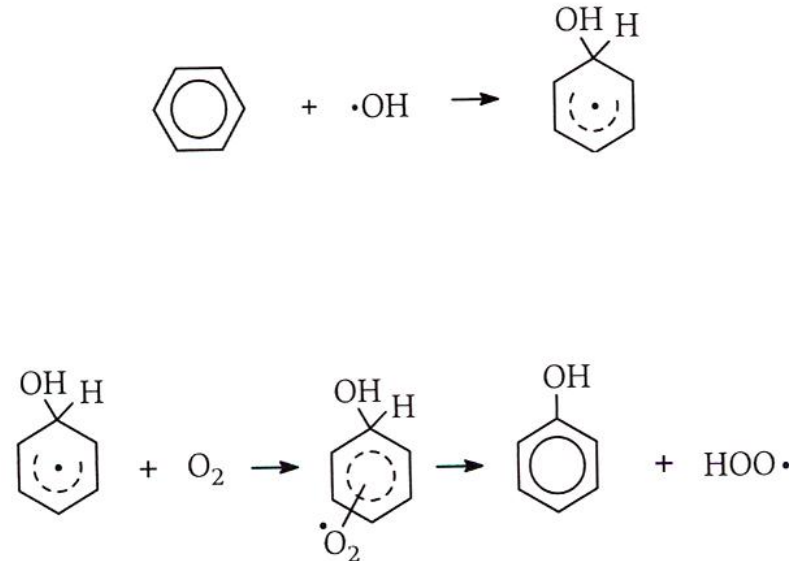
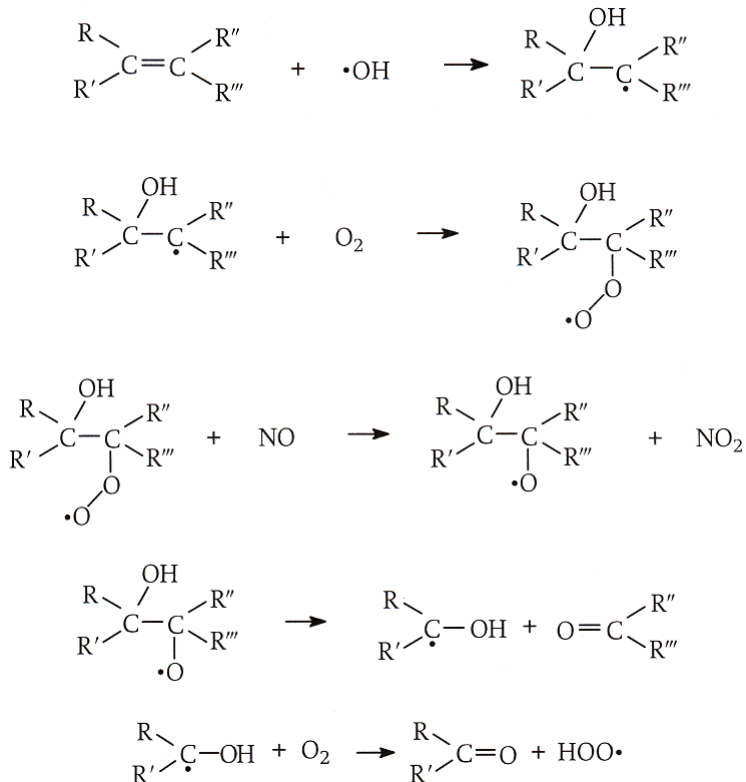
e

Oxidationswege einzelner Verbindungen

- Alkane oder alkylierte Aromaten über H-Abstraktion => Aldehyde
- Ungesättigte Verbindungen und Aromaten=> elektrophile Addition

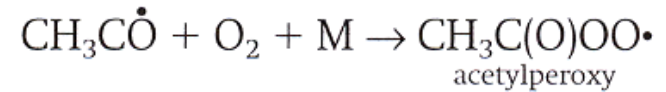
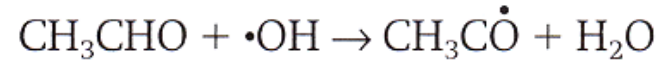
⇒ Ketone und Phenole, Aldehyde

als Nebenreaktion auch Bildung kondensierter aromatische Systemen (Polynuclear aromatic hydrocarbons – PAH)

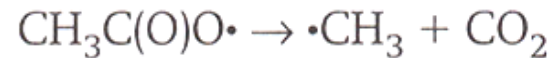
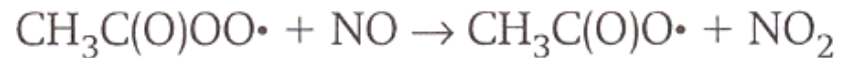


Weiterer Abbau von Aldehyden und Ketonen

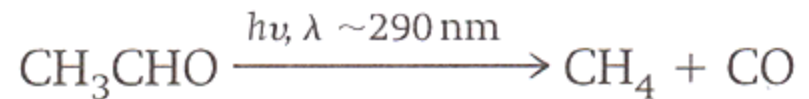
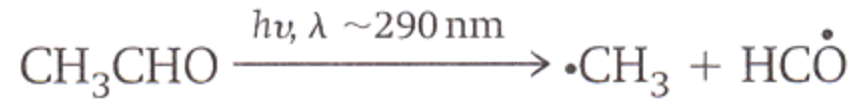
- Bildung von Peroxyacetylnitrat



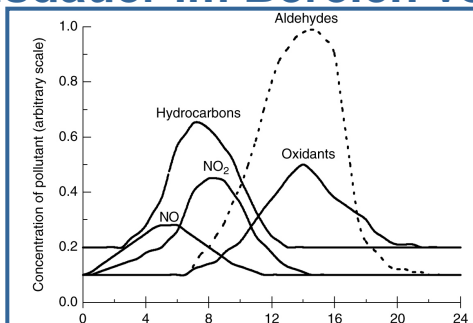
- Bildung von Alkylradikalen unter Dekarboxylierung



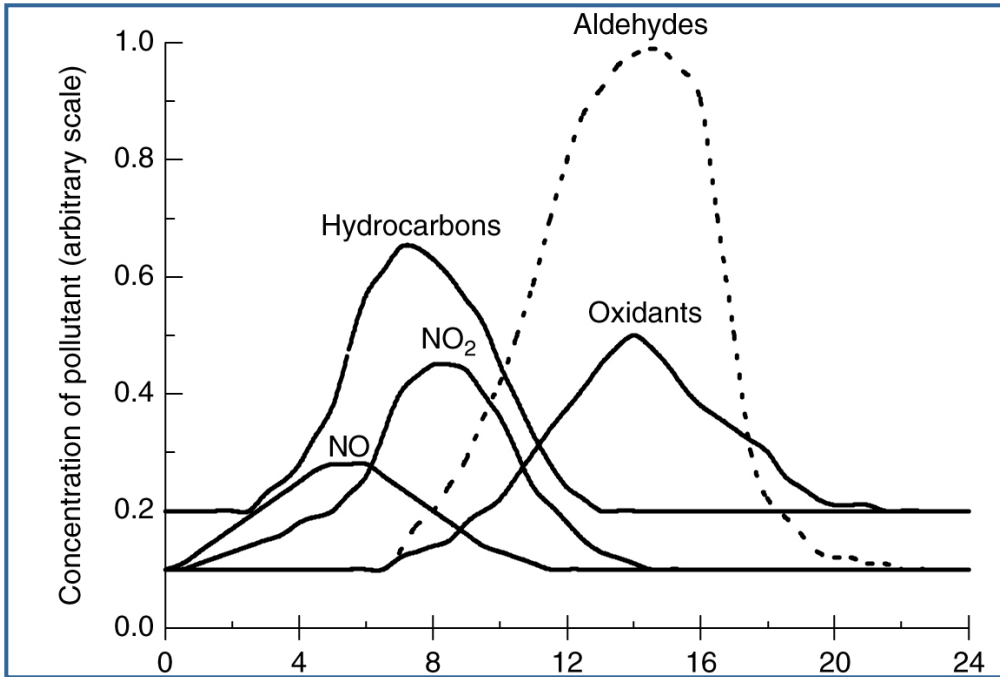
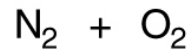
- Photolyse



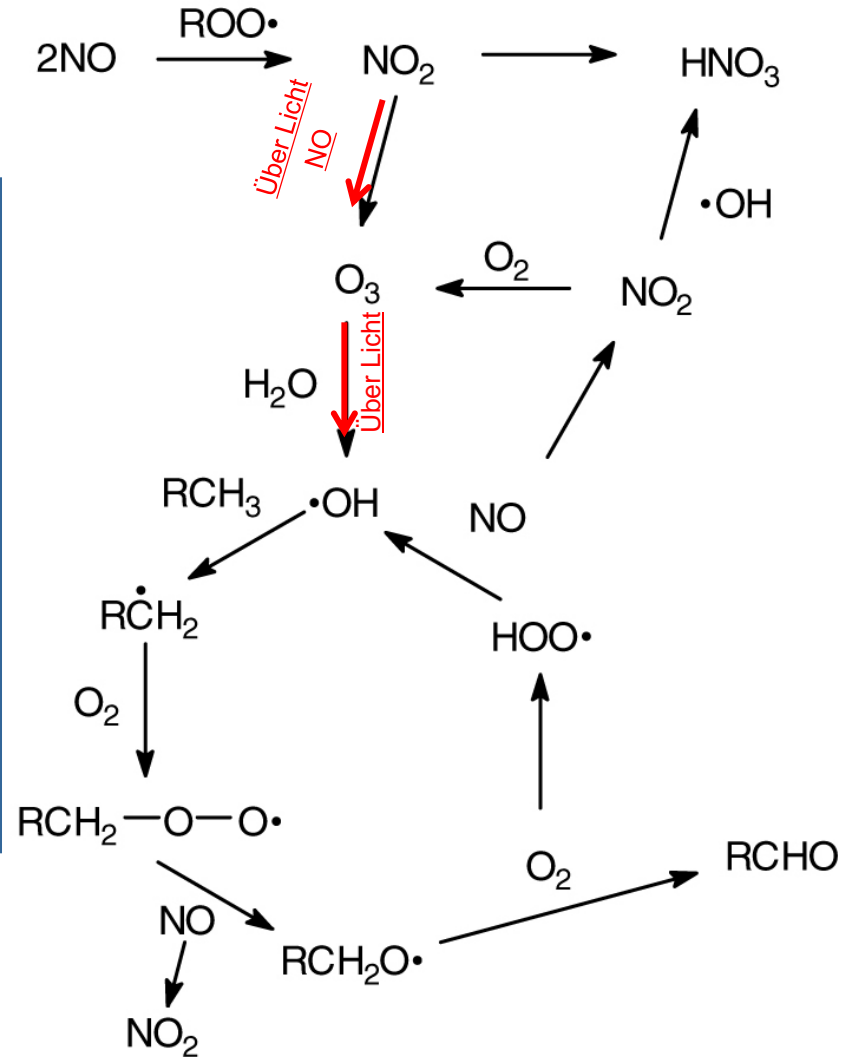
Lebensdauer im Bereich von 24 h;



Nochmal veranschaulicht

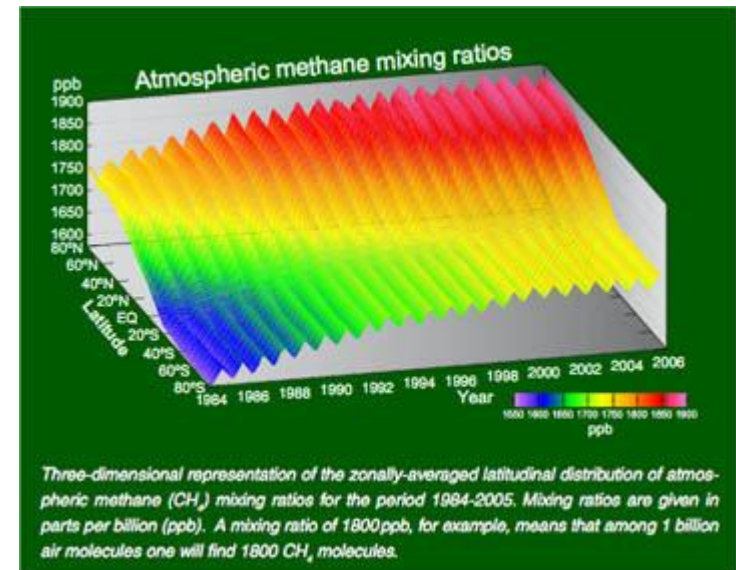
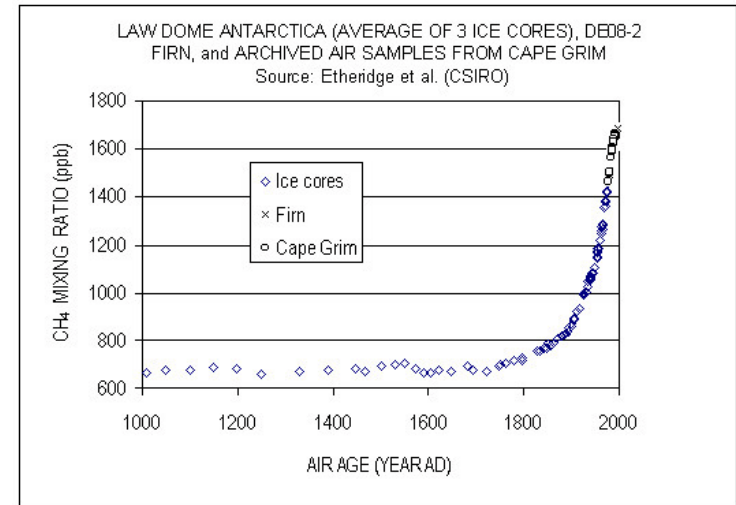


Typischer Verlauf beteiligter Spezies bei einem Smog-Event



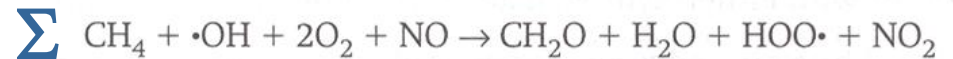
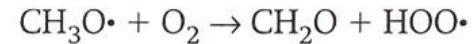
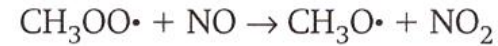
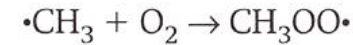
Methan – der weitverbreitetste Kohlenwasserstoff

- **Methankonzentration in der Regel höher als die Summe aller anderen Kohlenwasserstoffe (NMHC), heute etwa 1800 ppbV**
- **Mehr als verdoppelt seit Beginn der industriellen (und Agrar-)Revolution**
- **Quellen natürlich (~ 40%), Widerkäuer, fossile Brennstoffgewinnung, Feuchtgebiete, d.h. nicht gekoppelt an gesteigerte NO_x-Produktion**
- **Z.B. in ländlichen Gebieten Σ (NMHC) von 10- 20 ppbV C (Terpene)**
- **Selten im urbanen Bereich aber Σ (NMHC) von 5000 – 10000 ppbV C**
- **Deutlich stabiler bezüglich Abbau durch Hydroxylradikale**



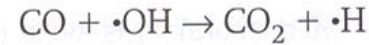
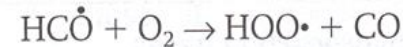
Methan – der weitverbreitetste Kohlenwasserstoff

- Abbau initiiert über Abstraktion von H bis zur Aldehydbildung

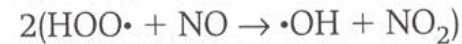
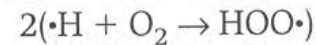


- Photchemischer Formaldehydabbau über CO zum Endprodukt CO₂

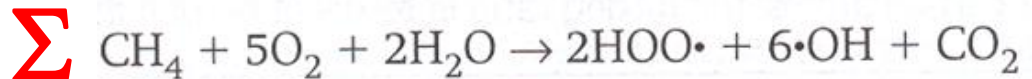
$h\nu, \lambda < 330 \text{ nm}$



- Weiterreaktion der gebildeten Radikale

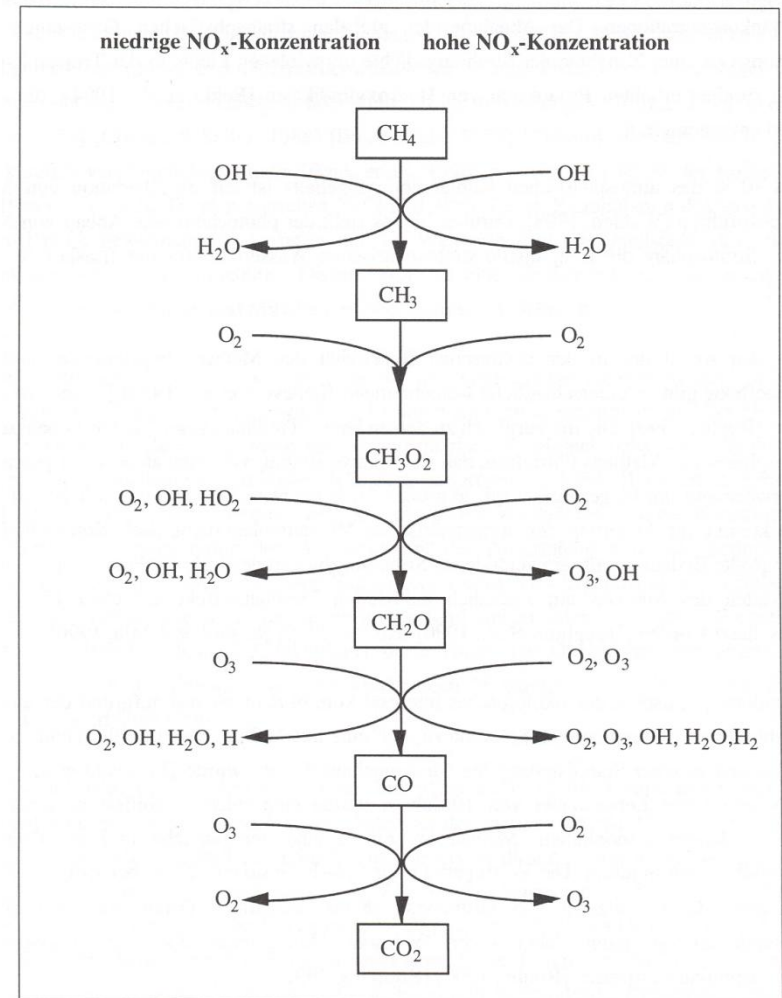


- Gesamtreaktion ohne Terminierungsreaktionen



• Terminierungsreaktionen

- In NO_x -reichen Gebieten Anstieg der Hydroxylradikalkonzentration
- In NO_x -armen Gebieten Abnahme der Hydroxylradikalkonzentration
- Damit einhergehend Ozonproduktion oder Abbau
- Schwellenwert etwa bei 15 – 20 pptV NO_x (Lelieveld und Crutzen, 93 & 98)



Schema der Reaktionswege der Methanoxidation in der Troposphäre bei geringem ($\leq 15\text{-}20$ pptV) und hohem (> 20 pptV) NO_x -Gehalt [nach Ehhalt, 1985].

Zusammenfassend

General principles describing VOC oxidation

In this survey of hydroxyl-initiated reactions of VOCs, we have observed a number of important general steps.

- 1 The initiation begins with either hydrogen abstraction or hydroxyl addition.
- 2 The radical produced by step 1 adds an oxygen molecule forming a peroxy species or, in the case of aromatics, the dioxygen abstracts a hydrogen.
- 3 The peroxy species transfers an oxygen atom to a molecule of nitric oxide.
- 4 The product molecule now loses a hydrogen atom to another oxygen molecule, or it splits into two smaller species. In either case, aldehydes (or, less commonly, ketones) are formed. The hydroperoxy radical is the other product.
- 5 The aldehydes react with nitrogen dioxide to form PANs, undergo further hydroxyl-initiated oxidation, or photochemically decompose.
- 6 The decomposition products are again subject to a repeat sequence of oxidation steps and the ultimate stable products are carbon dioxide and water.
- 7 The reactions indicated in this section are a summary of some of the more important reactions occurring in the troposphere. The situation is highly complex and many alternative processes occur. For those who model atmospheric behaviour in a polluted environment, hundreds of simultaneous reactions must be taken into account, rate constants measured, and concentrations estimated. Assumptions are involved at every step and the natural climatic variations make quantitative calculations even more difficult.

Table 4.3 Exhaust gas output of CO, NO_x and hydrocarbons, from 7.3 kW two- and four-stroke engines operating under the same conditions^a.

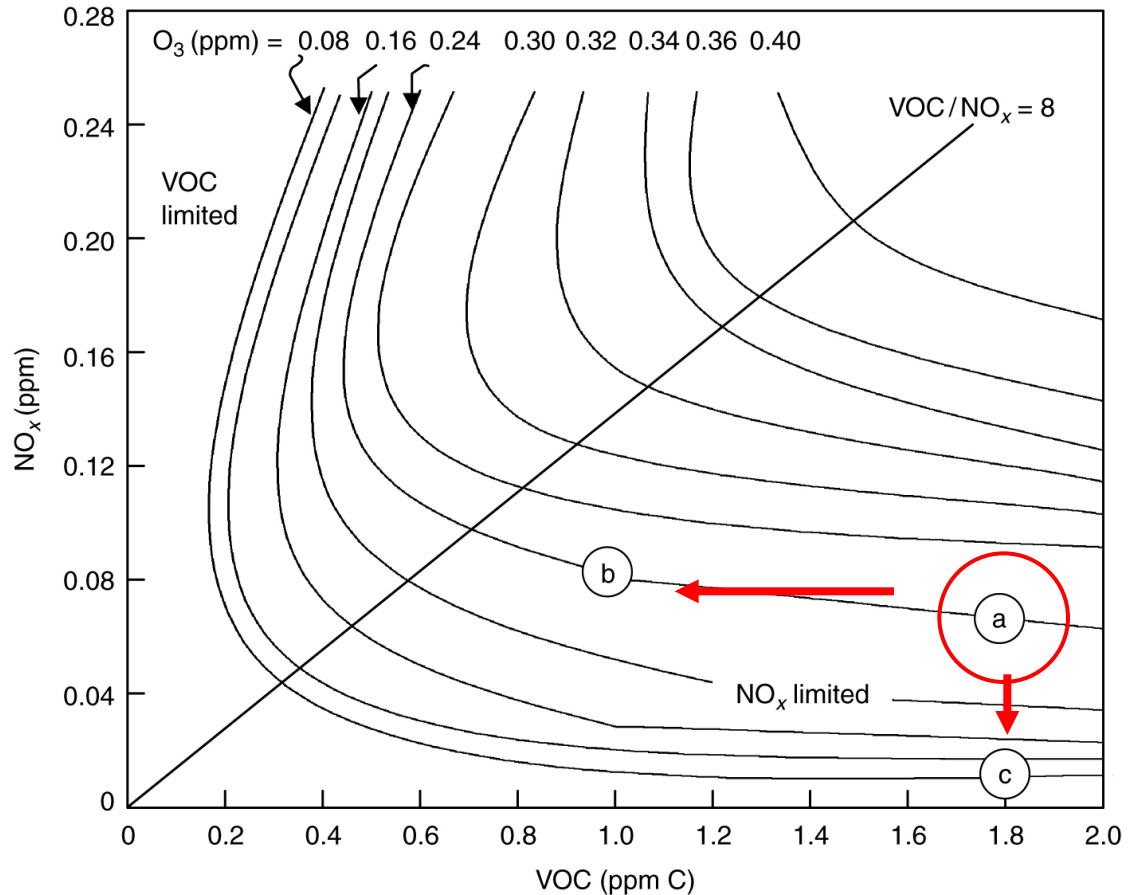
	Exhaust gas output / 10 ⁻⁸ g J ⁻¹		
	CO	NO _x	Hydrocarbons
Two-stroke engine	165	0.3	89
Four-stroke engine	127	0.7	7

^a Juttner, F., D. Backhaus, U. Matthias, U. Essers, R. Greiner, and B. Mahr, Emissions of two- and four-stroke outboard engines. I. Quantification of gases and VOC. *Water Res.*, **29** (1995), 1976–82.

Table 4.4 The effects of engine optimization and catalysts on release of CO, NO_x, and hydrocarbons from a 125 cc two-stroke motorcycle engine.

	Output / g km ⁻¹		
	CO	NO _x	Hydrocarbons
Production engine	21.7	0.01	16.9
Optimized engine	1.7	0.03	10.4
Engine with catalyst	0.8	0.02	1.9
Swiss standards	8	0.1	3

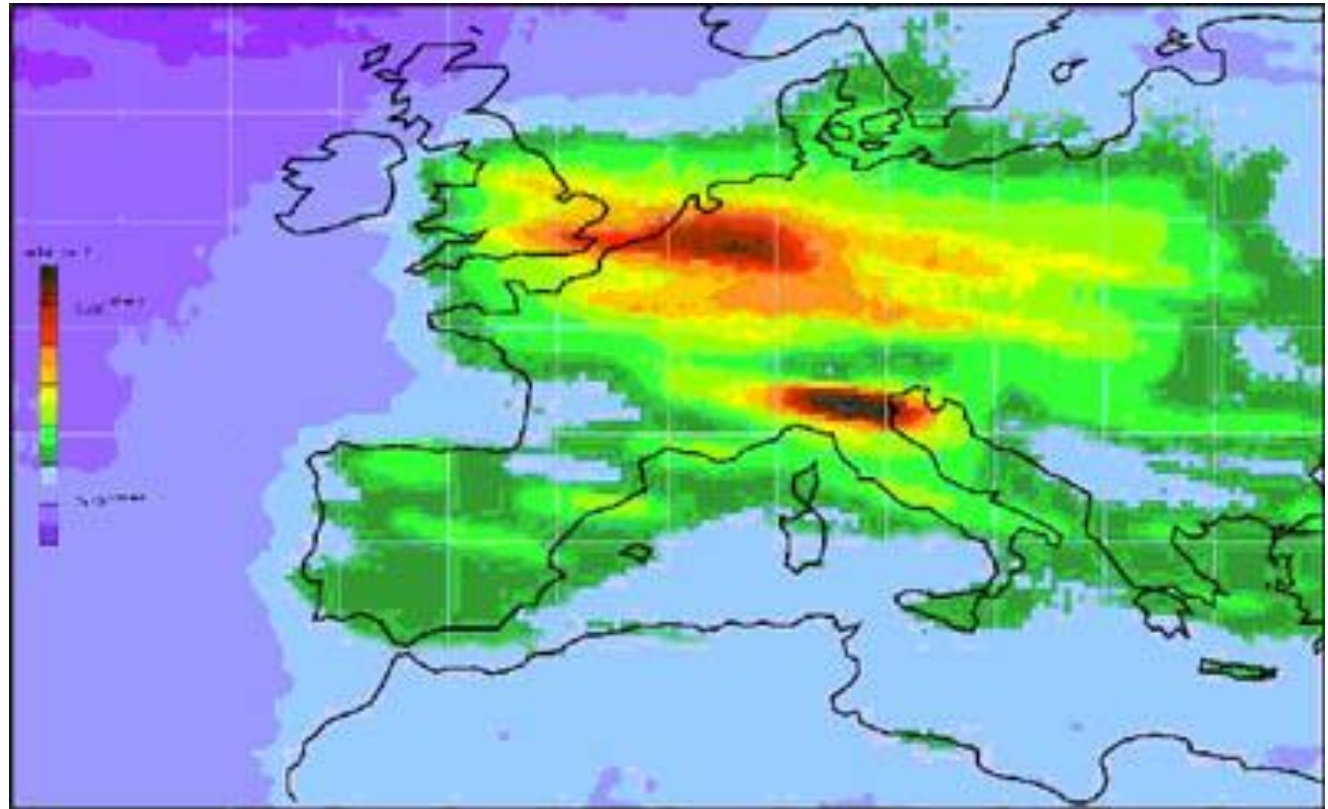
- Strategie bei Optimierung
- Fall hoher VOC bei relativ niedriger NO_x-Konzentration (a)
- Problem: zu hohe Ozonkonzentrationen im Sommer
- Wo setze ich an?
- Warum ist das eben nur teilweise ein umwelt-chemischer Ansatz?



Isoplethen maximaler Ozonkonzentration, Output eines empirisch kalibrierten kinetischen Modells

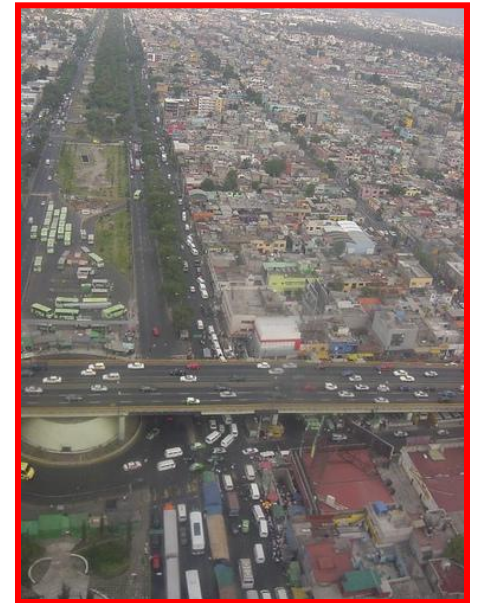


22 February 2002: Envisat ready for launch. The satellite is safely connected to the Ariane launcher, and all the covers have been removed. This picture was taken shortly before encapsulation.



The signature of mankind's industrial activity is all too visible in our atmosphere. In this case, the NO₂ output is very obvious over the industrialised centres of Southern Great Britain, Belgium, Germany and Northern Italy.

- Smog
- Besonderheiten der Stadtatmosphäre – „Megacities“
- Luft in geschlossenen Räumen



- **Vielzahl von atmosphärischen Belastungen als gesundheitsgefährdend eingestuft**
- **Daher Einführung von Luftqualitätsrichtlinien**
- **Maximalbelastungen zeitabhängig, aber nicht linear**

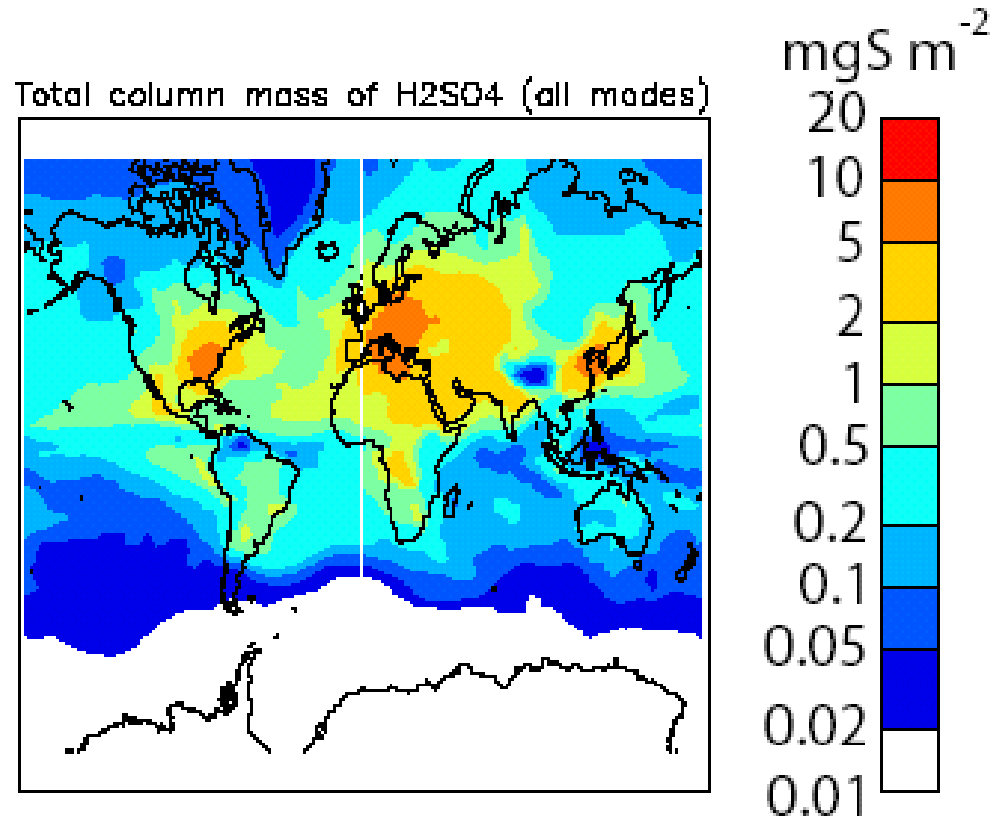
Table 7.1 Summary of World Health Organization (WHO) Air Quality Guidelines^a.

Pollutant	Maximum time-weighted average concentration	Averaging time ^b
Sulfur dioxide	500 $\mu\text{g m}^{-3}$	10 min
	350 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 h
	100–150 $\mu\text{g m}^{-3}$	24 h
	40–60 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 y
Carbon monoxide	30 mg m^{-3}	1 h
	10 mg m^{-3}	8 h
Nitrogen dioxide	400 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 h
	150 $\mu\text{g m}^{-3}$	24 h
Ozone	150–200 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 h
	100–120 $\mu\text{g m}^{-3}$	8 h
Suspended particulate matter (SPM)		
Black smoke	100–150 $\mu\text{g m}^{-3}$	24 h
	40–60 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 y
Total suspended particulates	150–230 $\mu\text{g m}^{-3}$	24 h
	60–90 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 y
Respirable particulates (PM ₁₀)	70 $\mu\text{g m}^{-3}$	24 h
Lead	0.5–1 $\mu\text{g m}^{-3}$	1 y

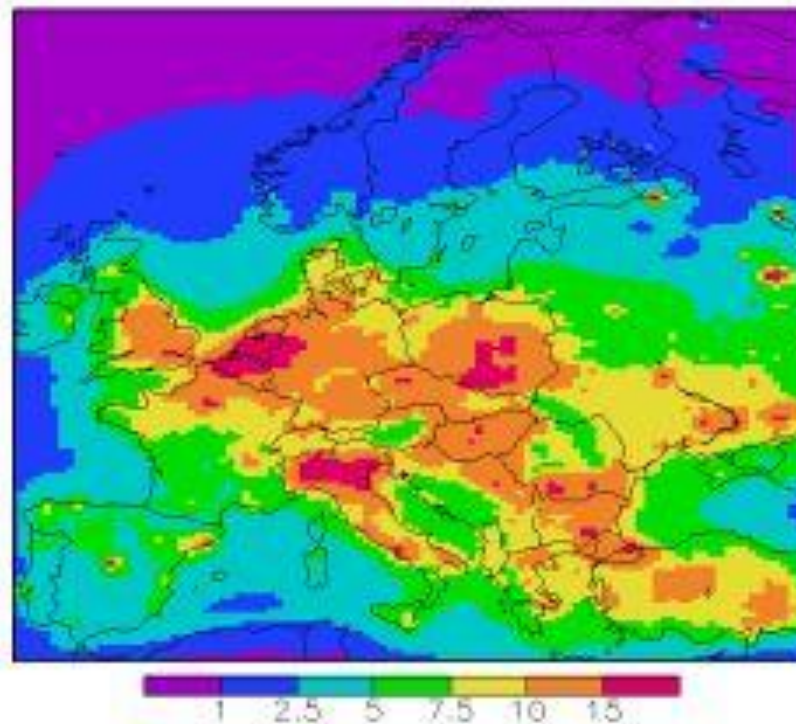
^a Reproduced with permission from Additional Reading 3.

^b The averaging time refers to the time period during which the weighted-average value should not exceed the specified guideline concentration.

- **Schwefeldioxid:** z.B. Peking, Seoul, Mexico City; Hauptursache i.d.R. Kohleverbrennung, daher rückläufig; Auftreten verstärkt in Gebieten mit ausgeprägter Trockenzeit
- **Azide Verhältnisse, saurer Regen**
- **Aerosolbildung**

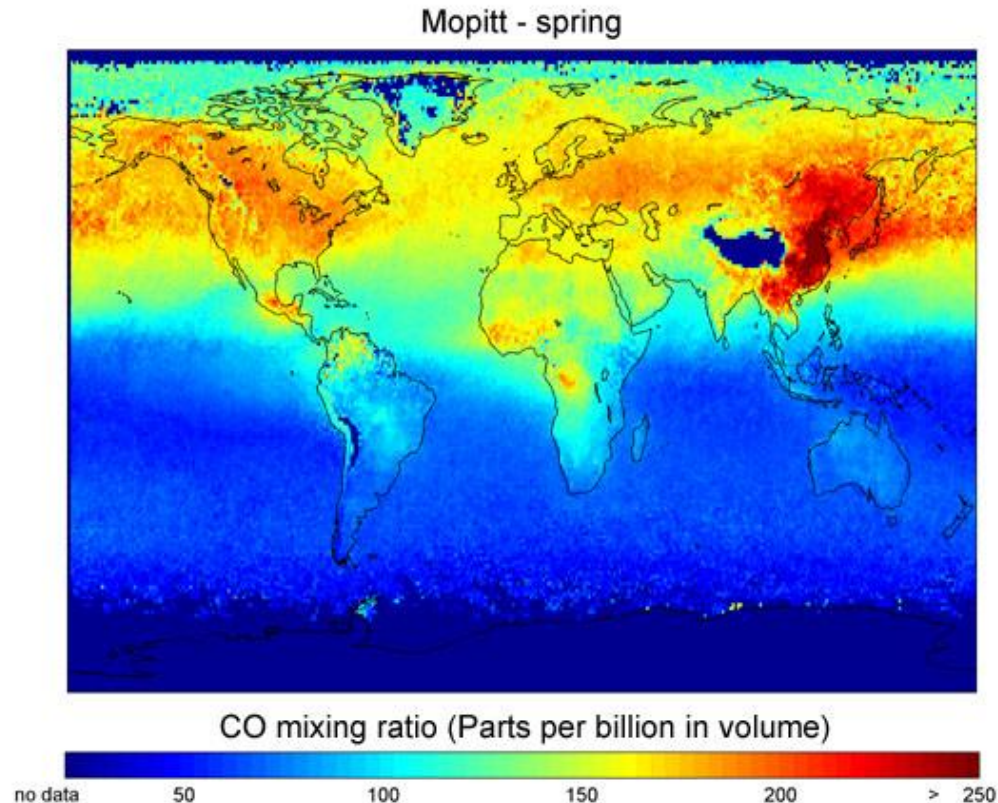


- **SPM (Suspended Particulate Matter):** eines der Hauptprobleme von Ballungszentren; Kohleverbrennung, Dieselmotoren, veraltete private Heizungsanlagen, natürlicher Staubeintrag kann überlagern

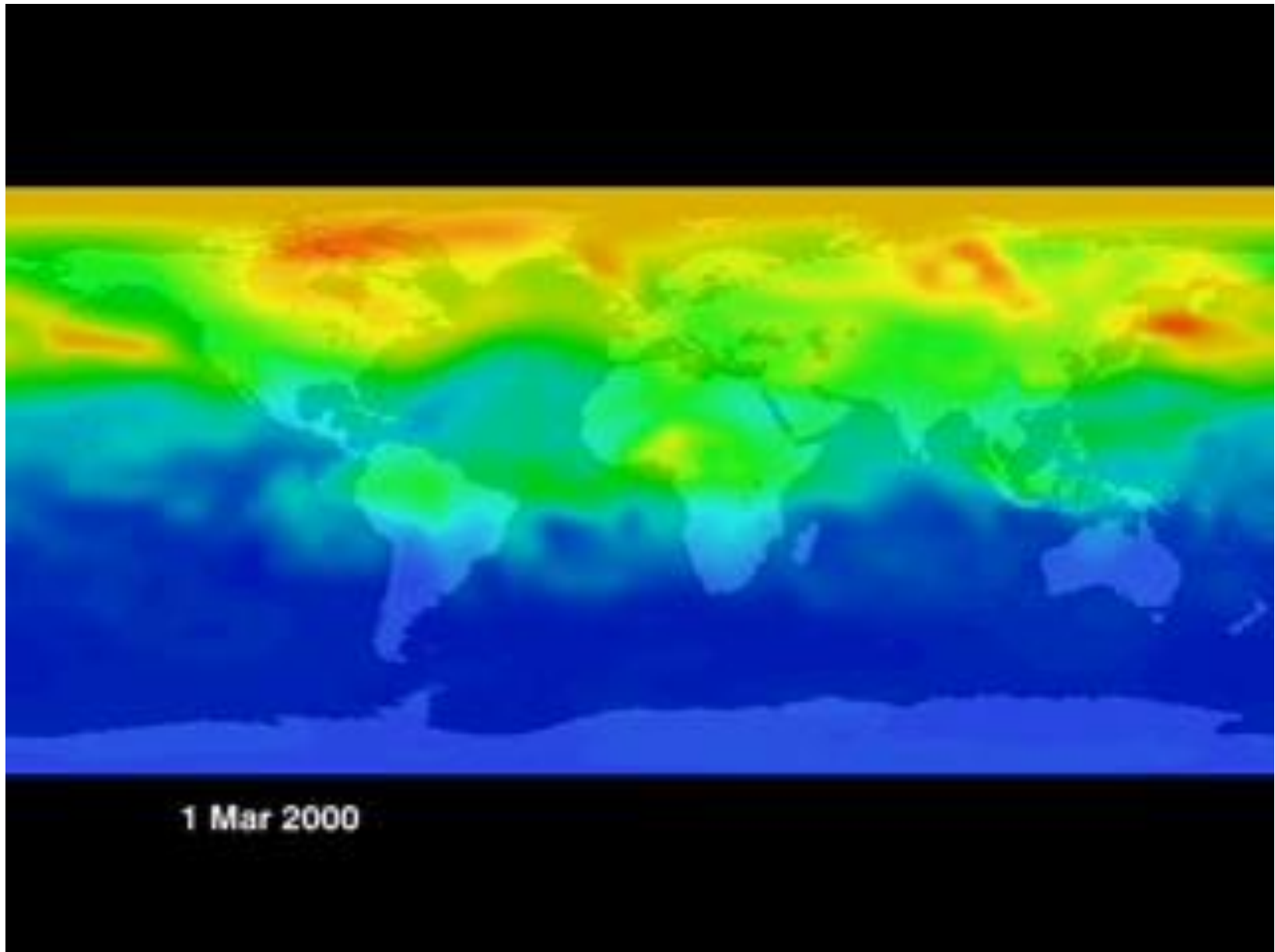


Distribution of PM2.5 aerosols over Europe in 2000, From LOTOS-EUROS aerosol analysis system

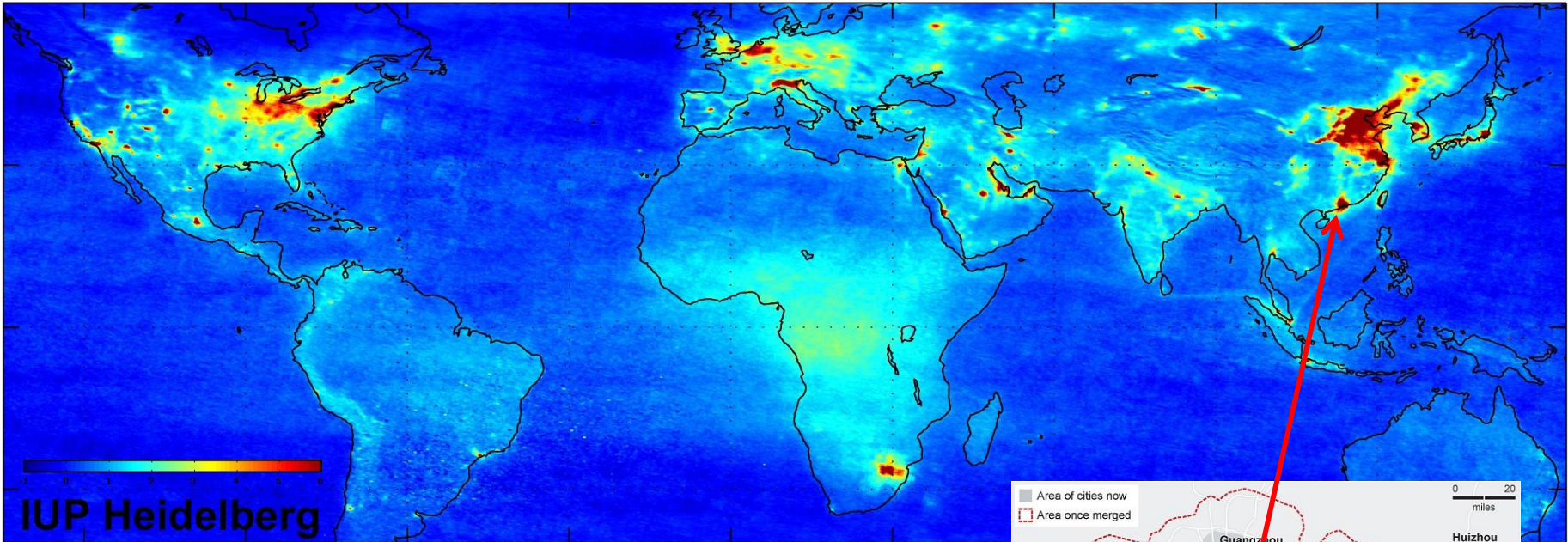
- Kohlenstoffmonoxid:** vor allem in Reaktionssequenz des Abbaus von KW aus Strassenverkehr, Verbrennung von Biomasse, Häm-bindend



Map of average concentration of carbon monoxide in the spring. From Measurements Of Pollution In The Troposphere MOPITT instrument on the Terra satellite. Note the high concentrations in the northern hemisphere associated with industrial activity, and high concentrations in Africa associated with agricultural burning.



- NO_x und Ozon:** vor allem durch Strassenverkehr gesteuert, bei offenen Gasherden wichtig für Belastung in geschlossenen Räumen



Based on 18 months of Envisat observations, this high-resolution global atmospheric map of nitrogen dioxide pollution makes clear just how human activities impact air quality.



Megacities (über 10 Mio Einw.)

- **Schwefeldioxid:** z.B. Peking, Seoul, Mexico City; Hauptursache i.d.R. Kohleverbrennung, daher rückläufig; Auftreten verstärkt in Gebieten mit ausgeprägter Trockenzeit
- **SPM (Suspended Particulate Matter):** eines der Hauptprobleme von Ballungszentren; Kohleverbrennung, Dieselmotoren, veraltete private Heizungsanlagen, natürlicher Staubeintrag kann überlagern, **bei uns zunehmende Bedeutung der privaten Kaminöfen**
- **Kohlenstoffmonoxid:** vor allem in Reaktionssequenz des Abbaus von KW aus Straßenverkehr, Häm-bindend
- **NO_x und Ozon:** vor allem durch Straßenverkehr gesteuert, bei offenen Gasherden wichtig für Belastung in geschlossenen Räumen
- **Pb-Belastung** heute allg. rückläufig, aber Bodenbelastung bleibt lange erhalten

Megacities (über 10 Mio Einw.)

- Abhängig von Umweltstandards
- Spezifische Umwelttechnologien und Energiewirtschaft
- Bevölkerungsdichte
- Verkehr
- Klimatische und meteorologische Verhältnisse
- „London“ vs „Los Angeles“

Table 7.2 Summary of air quality in 20 megacities from all continents around the globe^a.

City	SO ₂	SPM	CO	NO ₂	O ₃	Pb
Bangkok	-	++	-	-	-	+
Beijing	++	++	NA	-	+	-
Buenos Aires	NA	+	NA	NA	NA	-
Cairo	NA	++	+	NA	NA	++
Delhi	-	++	-	-	NA	-
Jakarta	-	++	+	-	+	+
Karachi	-	++	NA	NA	NA	++
Kolkata ^b	-	++	NA	-	NA	-
London	-	-	+	-	-	-
Los Angeles	-	+	+	+	++	-
Manila	-	++	NA	NA	NA	+
Mexico City	++	++	++	+	++	+
Moscow	NA	+	+	+	NA	-
Mumbai ^b	-	++	-	-	NA	-
New York	-	-	+	-	+	-
Rio de Janeiro	+	+	-	NA	NA	-
São Paulo	-	+	+	+	++	-
Seoul	++	++	-	-	-	-
Shanghai	+	++	NA	NA	NA	NA
Tokyo	-	-	-	-	++	NA

^a Data reproduced with permission from Additional Reading 3. -, Low pollution; WHO guidelines normally met; short-term guidelines may be exceeded occasionally. +, Moderate to heavy pollution; WHO guidelines exceeded by up to a factor of two; short-term guidelines may be exceeded regularly in some locations. ++, Serious pollution; WHO guidelines regularly exceeded by a factor of more than two. NA, No data or insufficient data.

^b Kolkata and Mumbai were formerly known as Calcutta and Bombay, respectively.

Probleme in „Megacities“

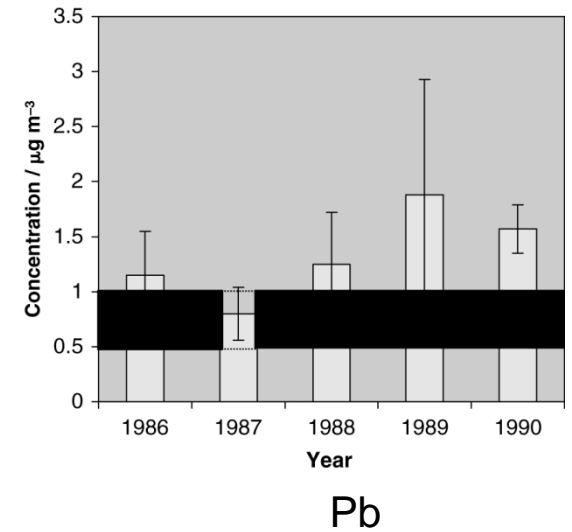
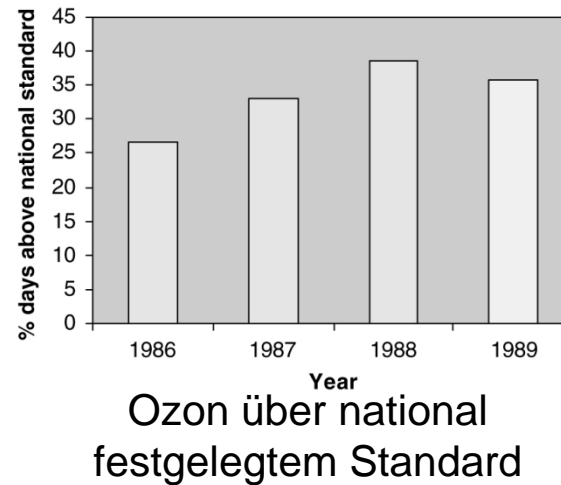
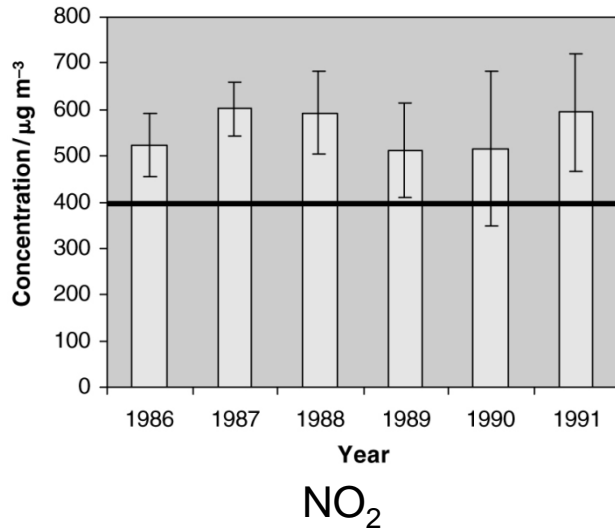
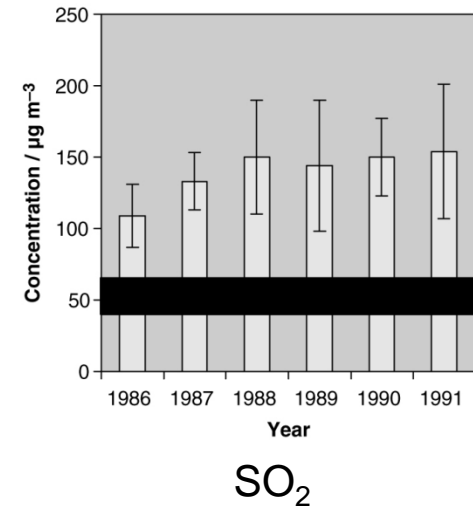
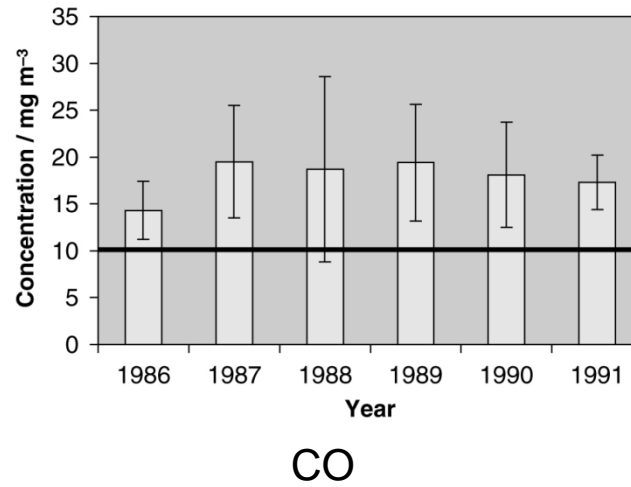
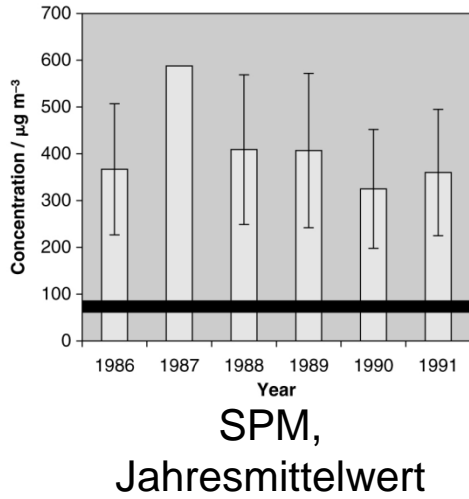
Table 7.2 Summary of air quality in 20 megacities from all continents around the globe^a.

City	SO ₂	SPM	CO	NO ₂	O ₃	Pb
Bangkok	-	++	-	-	-	+
Beijing	++	++	NA	-	+	-
Buenos Aires	NA	+	NA	NA	NA	-
Cairo	NA	++	+	NA	NA	++
Delhi	-	++	-	-	NA	-
Jakarta	-	++	+	-	+	+
Karachi	-	++	NA	NA	NA	++
Kolkata ^b	-	++	NA	-	NA	-
London	-	-	+	-	-	-
Los Angeles	-	+	+	+	++	-
Manila	-	++	NA	NA	NA	+
Mexico City	++	++	++	+	++	+
Moscow	NA	+	+	+	NA	-
Mumbai ^b	-	++	-	-	NA	-
New York	-	-	+	-	+	-
Rio de Janeiro	+	+	-	NA	NA	-
São Paulo	-	+	+	+	++	-
Seoul	++	++	-	-	-	-
Shanghai	+	++	NA	NA	NA	NA
Tokyo	-	-	-	-	++	NA

^a Data reproduced with permission from Additional Reading 3. -, Low pollution; WHO guidelines normally met; short-term guidelines may be exceeded occasionally. +, Moderate to heavy pollution; WHO guidelines exceeded by up to a factor of two; short-term guidelines may be exceeded regularly in some locations. ++, Serious pollution; WHO guidelines regularly exceeded by a factor of more than two. NA, No data or insufficient data.

^b Kolkata and Mumbai were formerly known as Calcutta and Bombay, respectively.

Mexico City: wo alles zueinander kommt

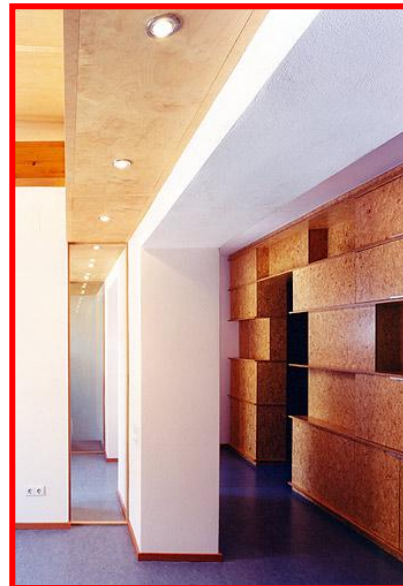


Mexico City - Besonderheiten

- Höhe 2240 m; UV Einstrahlung hoch, Teilchendichte (des verdünnenden Mediums) gering ($P_h < 750$ mbar)
- Extrem bevölkerungsreich, extrem hohe Bevölkerungsdichte, gleichzeitig industrieller Ballungsraum
- Hochebene, eingeschlossen von Gebirgen,
- Gleichzeitig veraltete Brennstofftechniken und Energieversorgung aus Kohlekraftwerken (jetzt i.d.R. geändert) mit moderner Verkehrsdichte




- Smog
- Besonderheiten der Stadtatmosphäre – „Megacities“
- Luft in geschlossenen Räumen



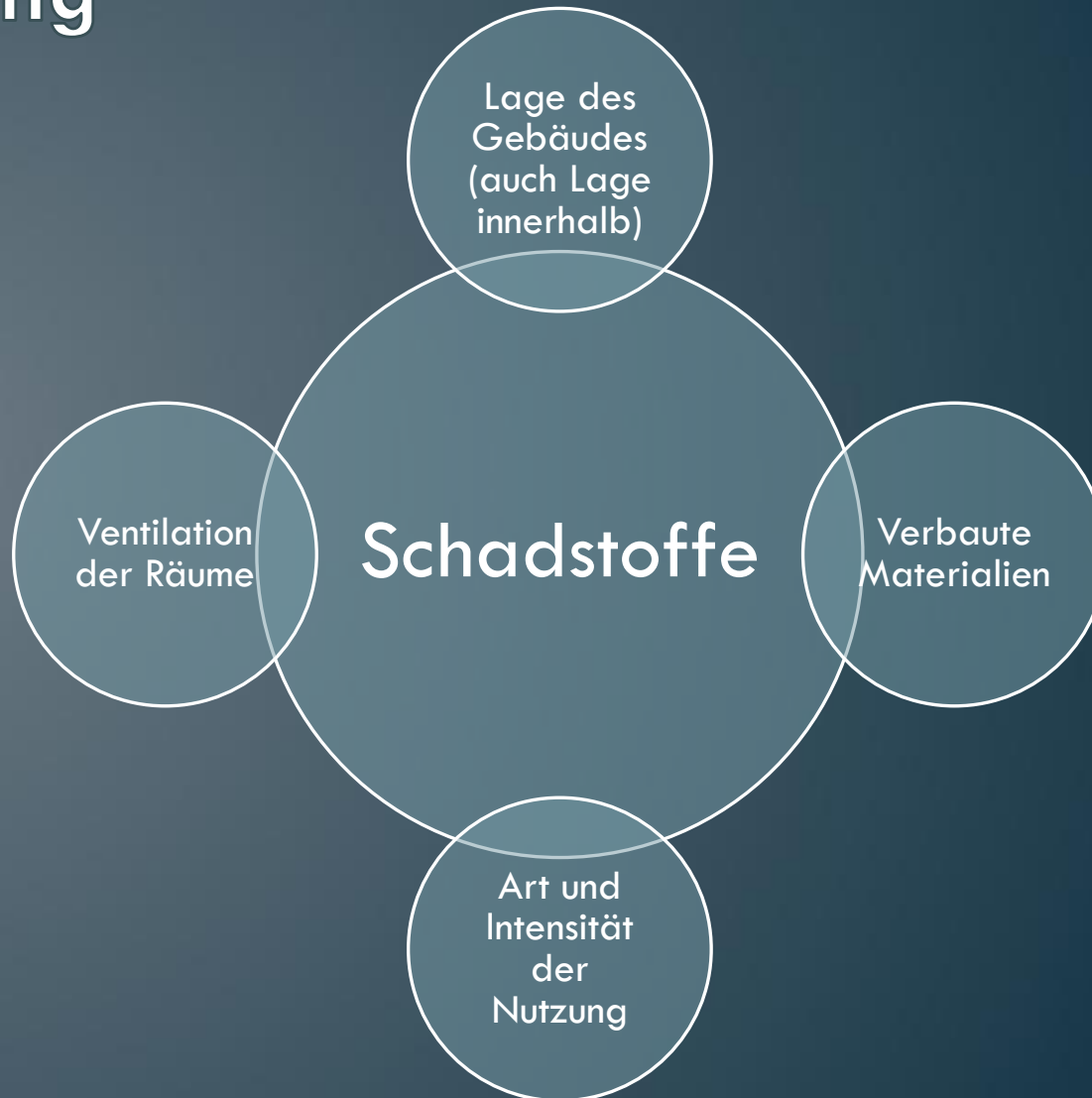
Schadstoffe

Belastungen der Luft von
geschlossenen Räumen

Einleitung

- 70 – 80% des Tages in geschlossenen Räumen
 - Besonders empfindliche Personengruppen $\approx 100\%$
- 
- 50.000 – 60.000 Chemikalien im Handel
 - Über 100.000 Baustoffe für die Errichtung von Gebäude genutzt
 - In Innenräumen bis zu 5000 Substanzen nachweisbar
 - Große Variabilität in der Zusammensetzung; es wirkt nie ein Faktor allein

Einleitung



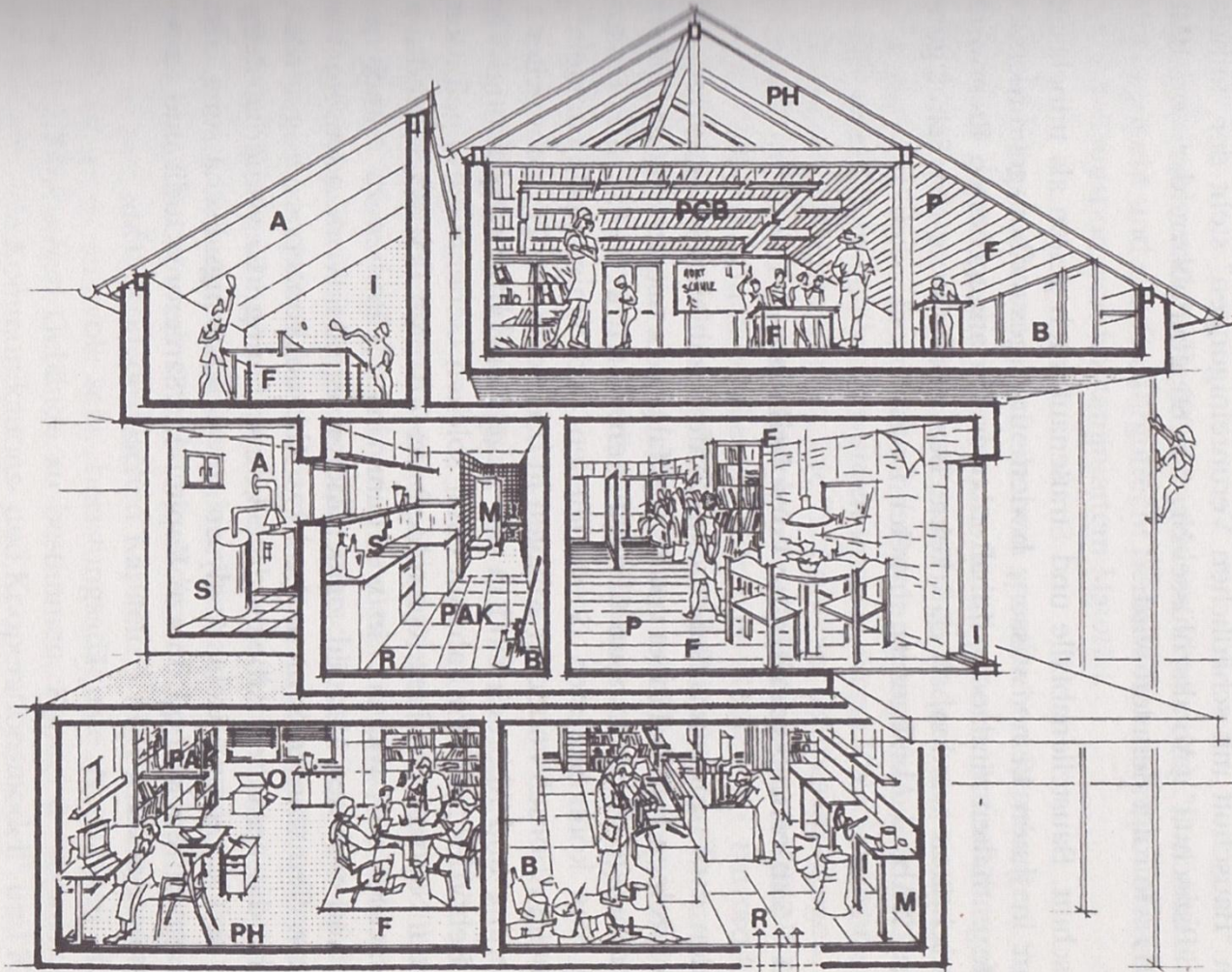
Quellen

Quelle: „Dicke Luft; Schadstoffe in Innenräumen und wie Sie am besten damit umgehen“ Dr. Sabine Wenzel Seite 19

Tab. 2: Quellen chemischer Stoffe in der Innenraumluft.

Quelle		Emittierte Substanzen
Außenluft	Je nach Verkehrs- und Ortslage	Schwefeldioxid, Stickoxide usw.
Baumaterialien und Raumausstattung	Zement, Mörtel, behandeltes Holz, Heimtextilien, Möbel, Tapeten	Viele organische Verbindungen (Lösungsmittel, Holzschutzmittel), Asbest und andere Fasern, Radon, Formaldehyd)
Energieversorgung	Heizungen, offene Feuerstellen, Gasgeräte	Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Wasserdampf, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen, Staub
Menschliche Aktivitäten	Reinigung, Hobbyarbeiten, Renovierung, Schädlingsbekämpfung	Organische Verbindungen (Lösungsmittel, Pestizide, zum Teil als Aerosole)
Ausdünstungen von Menschen und Haustieren		Kohlendioxid, Wasserdampf, Geruchsstoffe

Abbildung 1.2.
Schadstoffquellen
in Wohn- und Arbeits-
bereichen



- A** Asbest
- B** Benzol
- F** Formaldehyd
- I** Isocyanate
- L** Lösungsmittel
- M** Mikrobiologische Keime
- O** Ozon
- P** Pestizide
- Ph** Phenole
- PAK** Polycyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- PCB** Polychlorierte Biphenyle
- R** Radon
- S** Stickstoffoxide

Quelle: „Schadstoffe in Gebäuden“ Reinhold Hempfling [Hrsg.] Seite 15

- **Extreme Variabilität**
 - **Hier einige Gesetzmäßigkeiten für den Heimbereich**
 - Möglichkeiten der Anreicherung/Abreicherung gegeben durch die Ventilation
 - Aussenquellen gegen Innenquellen
 - **Innenquellen bedingt durch**
 - Material
 - Nutzung
- **Luftaustausch von bis 10 h^{-1} (offen) über 1 h^{-1} (unsere Breiten, Standardisolation) bis $< 0.1 \text{ h}^{-1}$ (modernste Energiesparbauweise)**
 - **Z.B.: für Ozon ist $C_i \ll C_o$, z.B. Formaldehyd $C_i \gg C_o$**

Innenproduktion

$$R_i = k_e C_i - k_e C_o$$

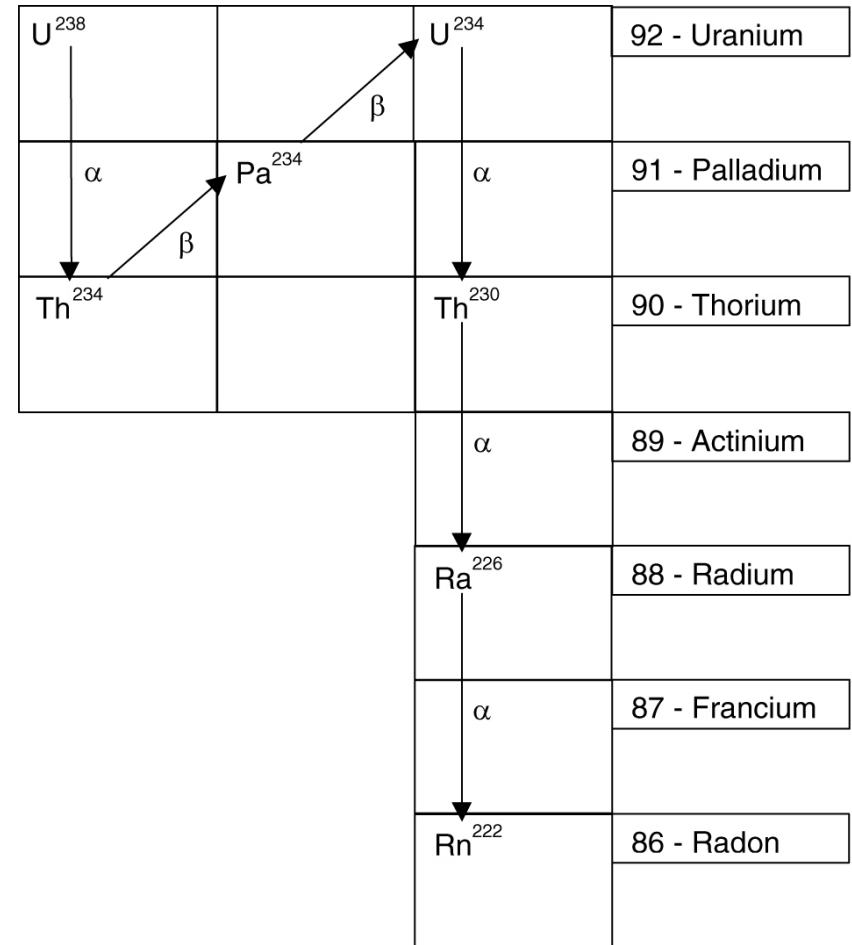
und mit $C_o \ll C_i$

$$C_i = C_o + R_i / k_e$$

Qualität von Luft in geschlossenen Räumen

- Einige klassische Schadstoffe in Innenräumen
- Radioaktivität durch Rn^{222} als Tochterprodukt der U^{238} Reihe
- Alpha-Strahler mit $t_{1/2}$ von 3.8 Tagen
- Wird als Gas eingeatmet => potentieller Alpha-Strahler in den Atemwegen

$$R_i + k_e A_o = k_e A_i + k_d A_i$$



Example 7.2 Indoor radioactivity

Consider a situation where the rate of production of radioactivity inside the building, R_i , is $10 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, and the external radioactivity concentration, A_o , is 4.0 Bq m^{-3} . Calculate the steady-state interior radioactivity concentration, A_i , in two situations: (a) an open building with excellent air exchange rate = 20 h^{-1} and (b) a tightly sealed 'energy-efficient' building with air exchange rate = 0.10 h^{-1} .

Radon-222 has a half-life of 3.8 days, equivalent to a decay constant, $k_d = \ln 2 / t_{1/2}$, of 0.00754 h^{-1} . Using eqn 7.6,

$$A_i = (R_i + k_e A_o) / (k_d + k_e)$$

For the open building, with rapid air exchange,

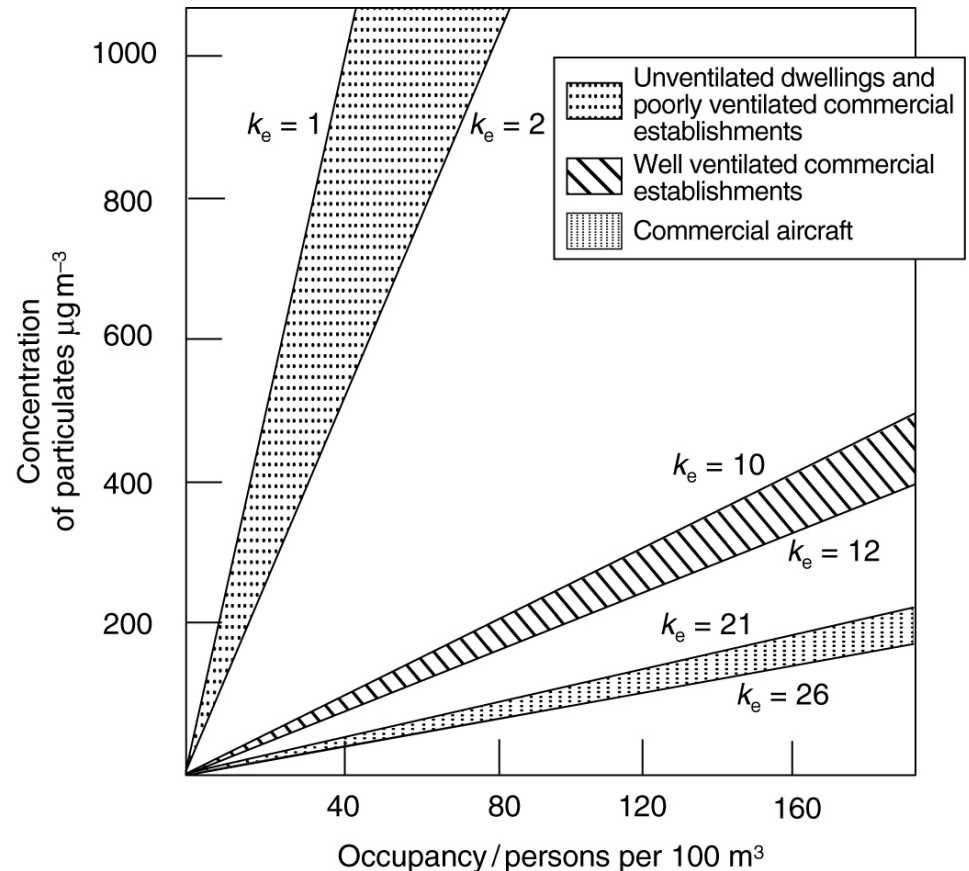
$$\begin{aligned} A_i &= \frac{10 + (20 \times 4)}{0.00754 + 20} \\ &= \frac{90}{20} \\ &= 4.5 \text{ Bq m}^{-3} \end{aligned}$$

For the tightly sealed, energy-efficient building,

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{10 + (0.10 \times 4)}{0.00754 + 0.10} \\ &= \frac{10.4}{0.107} \\ &= 97 \text{ Bq m}^{-3} \end{aligned}$$

Der Zusammenhang von Ventilation und Schadstoffanreicherung

- **Ventilation vs. Anreicherung**
- **Beispiel Rauchen**
- **Max. Personendichte in öffentl. Einrichtungen vielleicht 50 /100 m³**
- **Beachte: neue Bauweisen haben k_e -Werte deutlich kleiner 1**



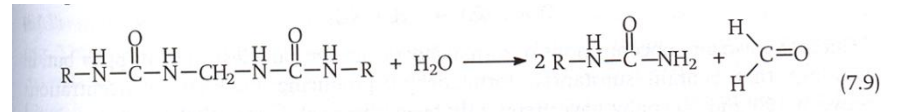
Theoretische Steady-State Dichte respiratorisch aufgenommener Partikel aus Zigarettenrauch, Annahme 33% Raucher, pro 3 Raucher eine Zigarette kont. brennend.

- Einige klassische Schadstoffe in Innenräumen
- Formaldehyd als Beispiel für Volatile Organische Verbindungen (VOC)
- Aus Polyurethanharzen etc.
- Das Problem neuer Räume ...

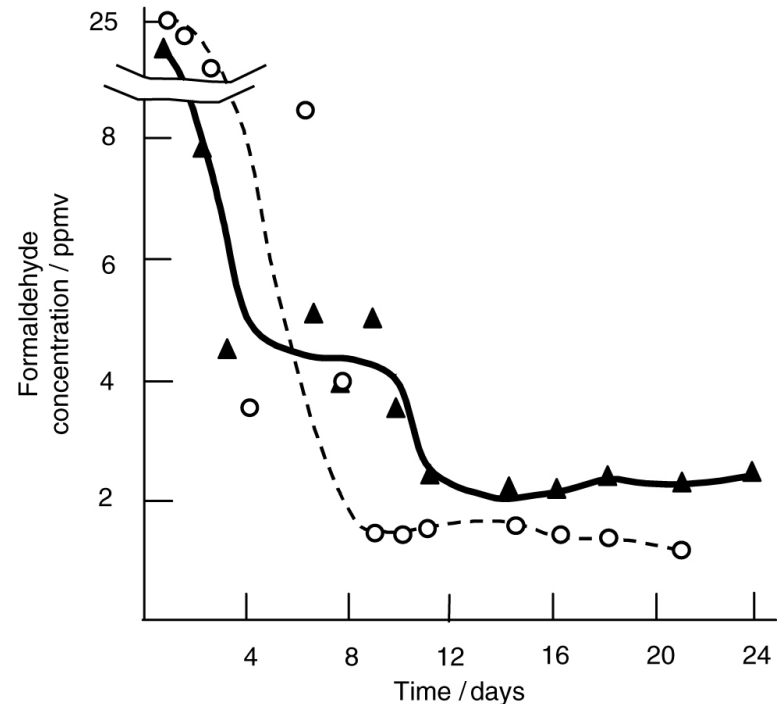
Formaldehydfreisetzung aus einem Gebäude mit Formaldehyd-basierenden Polymeren; 33° C; geschlossene Dreiecke: hohe Luftfeuchtigkeit; offene Kreise: niedrige Luftfeuchtigkeit



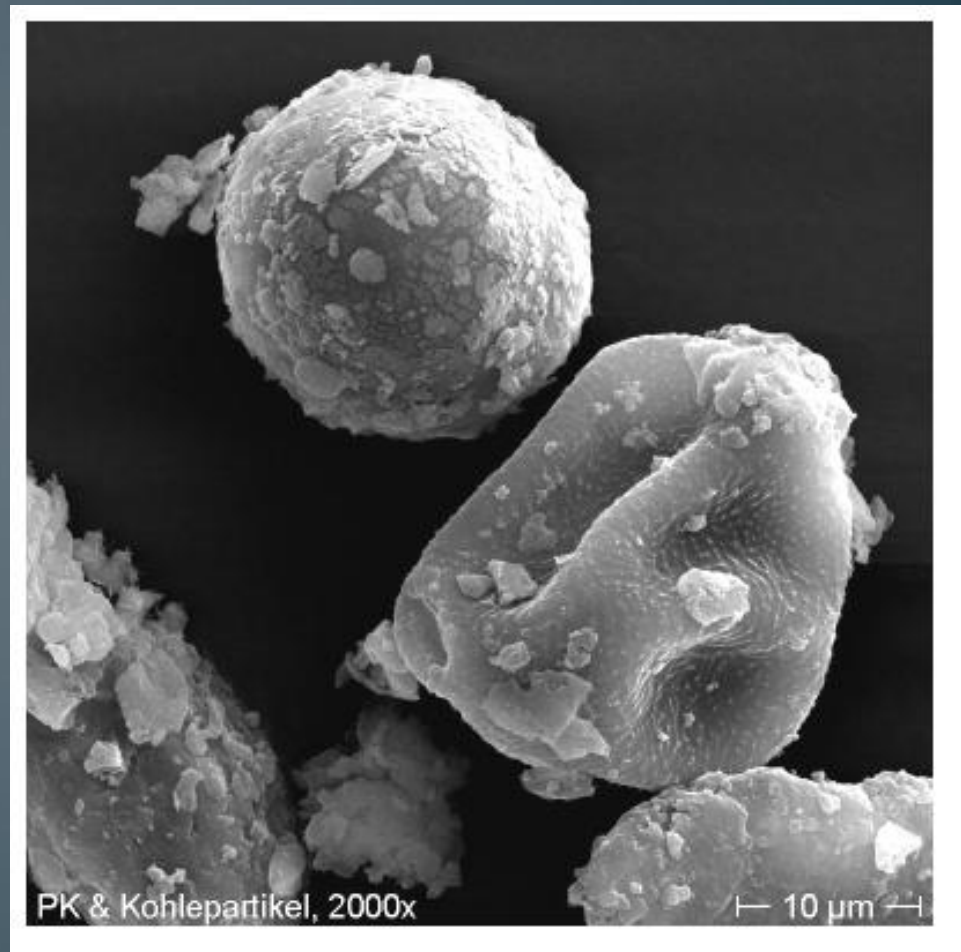
Endgruppenfreisetzung.



Bindungshydrolyse



Hausstaub als Senke und Indikator

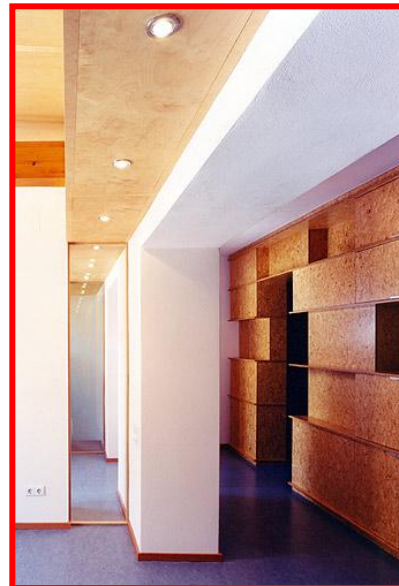
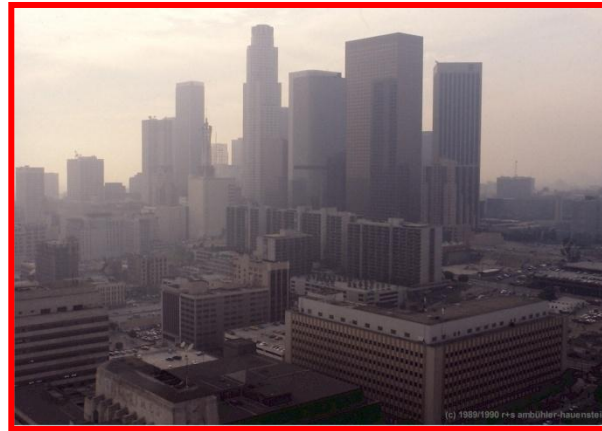


Quelle: „Hausstaub
– Ein Indikator für
Innenraumbelastung“
Umweltbundesamt
Österreich [Hrsg.]
Seite 91

Hausstaub als Senke und Indikator

- Anlagerung insbesondere von mittel und schwerflüchtige Schadstoffen aufgrund der großen Oberfläche
- Einfach zu sammeln, transportieren (Staubsaugerbeutelinhalt)
- Analyse des gesammelten Staubes erlaubt die Schadstoffbelastung in Wohnräumen zeitlich und örtlich zu vergleichen
- Zu Beachten: gleiche Größenfraktion wählen
Beispiel: Korngrößen $< 63\mu\text{m}$

- **Smog**
- **Besonderheiten der Stadtatmosphäre – „Megacities“**
- **Luft in geschlossenen Räumen**



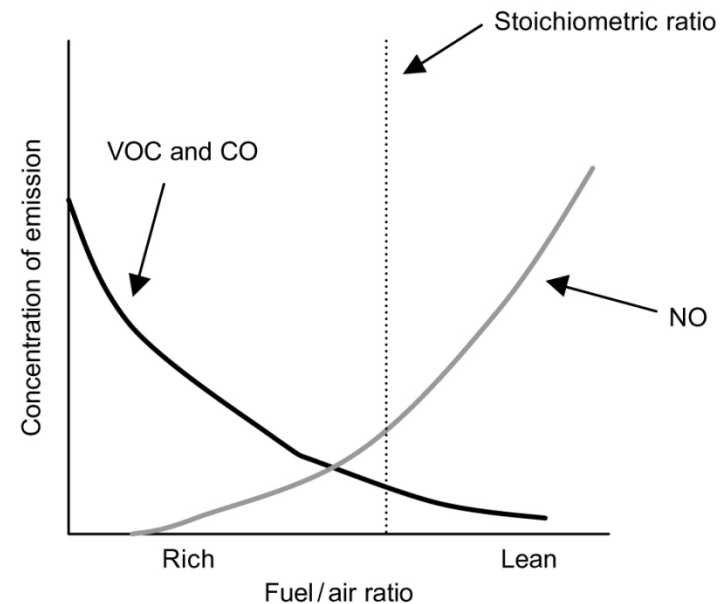
Motor ist nicht gleich Motor

- Wirkungsgrad (thermodyn.) nimmt mit Verdichtung zu
- Klopfen ebenfalls
- ⇒ Steigerung der Oktanzahl durch mehr verzweigter KW, Additivzugabe, Antiklopfmittel etc.
- Vollständige Verbrennung durch Zugabe von viel Sauerstoff führt auch zu Erhöhung der NO_x -Emission
- Gleichzeitige Zugabe teiloxidierter Brennstoffe (z.B) Ethanol ist günstiger (auch Biodiesel)
- Katalysator als Teillösung

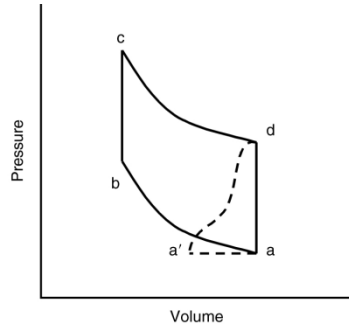
$$\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{bc}}} = 1 - \frac{T_d}{T_c} = 1 - \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{R/C_v}$$

$$\frac{V_d}{V_c} = \text{the compression ratio, } r_c$$

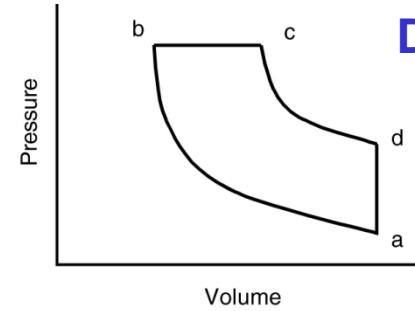
$$\therefore \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{bc}}} = 1 - \left(\frac{1}{r_c}\right)^{R/C_v}$$



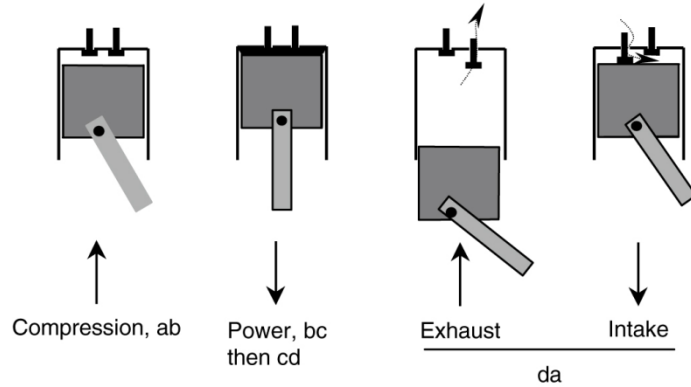
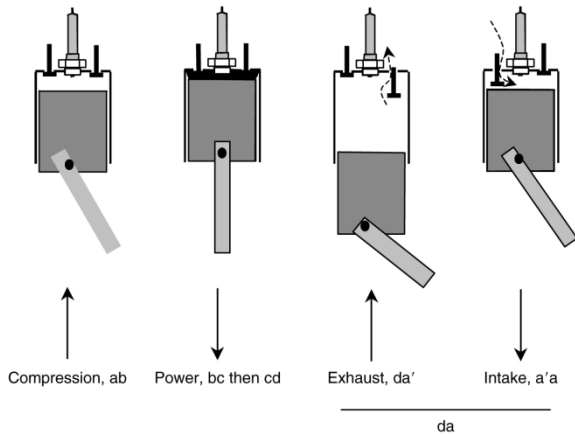
Motor ist nicht gleich Motor



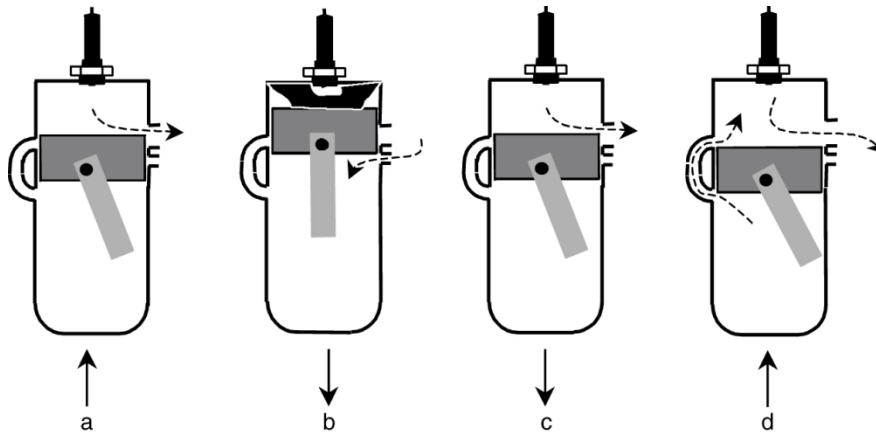
4-Takter



Diesel



2-Takter



1.) Thermodynamische Überlegungen (Beispiel NO Produktion) (wird gebildet bei hohen Temperaturen aus O₂ und N₂)



Normaltemperatur

Example 2.4 The free energy of formation for NO (g) at 25 °C

From reaction 2.10,

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} &= 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO}) \\ &= 2 \times 86.55 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +173.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

The value of $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO})$ was obtained from Appendix B.2.

$$\text{Bei } 25^{\circ} \text{ C: } \ln K = -\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} / RT = -69.83$$

$$\Rightarrow K = 4.7 \times 10^{-31}$$

Hohe Temperaturen



Example 2.5 The free energy and equilibrium constant for formation of NO (g) at 2773 K

ΔG_{2773}° is determined by

$$\begin{aligned}\Delta G_{2773}^\circ &= \Delta H_{f(\text{NO})}^\circ - T(2S_{\text{NO}}^\circ - S_{\text{N}_2}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ) \\ &= 2 \times 90.25 \text{ kJ mol}^{-1} - 2773 \text{ K}(2 \times 0.211 \\ &\quad - 0.192 - 0.205) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 111.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

From this final value of $111.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, the equilibrium constant is then readily calculated.

$$\ln(K_p) = \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Bei 2500° C : $\ln K_p = -\Delta G_T / RT = -4.82$

$$\Rightarrow K_p = 0.008 = (P_{\text{NO}}/P^0)^2 / [(P_{\text{N}_2}/P^0) \times (P_{\text{O}_2}/P^0)]$$

\Rightarrow aufgelöst für NO (6,5 bar, wenig Restsauerstoff) \Rightarrow

Reaktionen – thermodynamische Kontrolle

Example 2.6 The mixing ratio of NO produced during combustion

Consider a situation where most of the oxygen has been burned and the compressed cylinder gas includes $P_{N_2} = 650$ kPa and $P_{O_2} = 1.0$ kPa with temperature at 2500 °C. After reaction of N_2 and O_2 , assume each has reacted so as to lose partial pressure of x kPa; $P_{NO} = 2x$ kPa.

Using the equation for K_p above and the conditions described,

$$\frac{(2x / 101.2)^2}{((650 - x) / 101.3)((1.0 - x) / 101.3)} = 0.0080$$

and

$$\frac{4x^2}{(650 - x)(1.0 - x)} = 0.0080$$

Assume $x \ll 650$ kPa and thus

$$\frac{4x^2}{650(1.0 - x)} = 0.0080$$

giving the quadratic

$$4x^2 + 5.2x - 5.2 = 0$$

$$x = 0.66$$

The assumption that $x \ll 650$ kPa is valid and

$$P_{NO} = 2x = 1.4 \text{ kPa}$$

The nitric oxide mixing ratio in the hot cylinder is then

$$1.4 \text{ kPa} \div 650 \text{ kPa} \times 10^6 \text{ ppmv} = 2200 \text{ ppmv}$$

*...die dann weiter
verdünnt werden*

Zurück zu Normalbedingungen

Normaltemperatur

Example 2.4 The free energy of formation for NO (g) at 25 °C

From reaction 2.10,

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} &= 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO}) \\ &= 2 \times 86.55 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +173.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

The value of $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO})$ was obtained from Appendix B.2.

Auto (ohne Kat) ~ 2000 ppmV

korrekt

Verdünnt 1:20.000 ~ 100 ppbV

beobachtet

GGW 25° C ~ 3×10^{-7} ppbV

NIE anzutreffen

Bei 25 ° C: $\ln K = -\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}/RT = -69.83$

$$\Rightarrow K = 4.7 \times 10^{-31} = (P_{\text{NO}}/P^0)^2 / [(P_{\text{N}_2}/P^0) \times (P_{\text{O}_2}/P^0)]$$

$$\Rightarrow P_{\text{NO}} = (K \times 79 \times 21)^{0.5} \text{ kPa} = 2.61 \times 10^{-14} \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow X_{\text{NO}} = P_{\text{NO}} / 101.3 \text{ kPa} \Rightarrow \boxed{2.6 \times 10^{-7} \text{ ppbV}}$$

Betrachtung der Rückreaktion



Reaktionskonstante

$$k_2 = 2.6 \times 10^6 e^{-(3.21 \times 10^4)/T} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{bei } 25^\circ \text{ C: } k_2 = 4.3 \times 10^{-41} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Example 2.8 Rate of conversion of nitric oxide to nitrogen and oxygen

The first step is to convert the mixing ratio of 100 ppbv estimated above for nitric oxide to a concentration $[\text{NO}]_i$ in mol m^{-3}

$$\begin{aligned} [\text{NO}]_i &= \frac{n}{V} = \frac{P}{R \times T} = \frac{100 \times 10^{-9} \times 101325 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 4.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \end{aligned}$$

The rate of decomposition can now be estimated

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2 [\text{NO}]_i^2 \\ &= 7.2 \times 10^{-52} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

The reaction is clearly very slow and the half-life is given by

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k[\text{NO}]_i} \\ t_{1/2} &= \frac{1}{4.3 \times 10^{-41} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 4.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}} \\ &= 5.7 \times 10^{45} \text{ s} \\ &= 1.8 \times 10^{38} \text{ y} \end{aligned}$$

Suggestiert praktisch gar keinen Abbau von Stickstoffmonoxid

Real: Nebenreaktion



Auch langsam, aber über Radikalreaktion

=> Troposphärenchemie