



# CHEMIE OVZDUŠÍ

## Přednáška č. 11

# Organizace studia

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D., tel.: 220 444 458  
e-mail: [marek.staf@vscht.cz](mailto:marek.staf@vscht.cz)  
web: <http://web.vscht.cz/~stafm/>  
budova A, ústav 216, č. dveří 162  
e-learning:  
<https://e-learning.vscht.cz/course/view.php?id=105>
- Rozsah předmětu: zimní semestr  
14 přednášek, 14 týdnů, 2 hodiny/týden
- Klasifikace: zkouška - ústní zkouška
- Poznámka: na předmět „Chemie ovzduší“ volně navazuje  
„Technologie ochrany ovzduší“ ⇒ prolínání obsahu  
cca 10 %

# Osnova přednášky 11

## Reakce ozonu, chemie troposférického pozadí, hydroxylový radikál, hydroperoxylový radikál

- Chemické a fyzikální vlastnosti ozonu a jeho význam
- Mechanismus zániku ozonu, dusíkový cyklus a chlorový cyklus
- Důsledky poškození ozonoféry pro faunu, flóru a lidské zdraví
- Význam pojmů čistá troposféra a troposférické pozadí
- Reakce troposférického pozadí, hydroxylový a hydroperoxylový radikál a cykly jejich vzniku a zániku
- Charakteristika denních a nočních troposférických reakcí
- Přírodní zdroje reaktantů pro troposférické reakce

# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Ozon – trikyslík

- Na rozdíl od  $O_2$  má charakteristický zápach (ozein = páchnouti);
- Čichem detekovatelný od 0,01 ppm;
- Na rozdíl od  $O_2$  je ozon v silných plynných vrstvách modrý.
- Ozon je velmi oxidující reaktivní, při obsahu nad 70 % obj. explozivní.
- Výrazně stabilnější v kyselých roztocích, než v alkalických;
- Na rozdíl od  $O_2$  je ozon dobře rozpustný ve vodě:  
při 20 °C  $494 \text{ cm}^3 \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Je toxický  $\Rightarrow$  např. v pracovním prostředí je dle vyh. č. 178/2001 Sb. přípustný expoziční limit (PEL)  $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (nepřekročitelný průměr za směnu) a NPK-P  $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (nepřekročitelná nikdy);
- Ozon  $O_3$  na Zemi vždy plynný  $\Rightarrow$  bod tání =  $-193 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $\Rightarrow$  bod varu =  $-112 \text{ }^\circ\text{C}$

# Chemismus ozonu v atmosféře

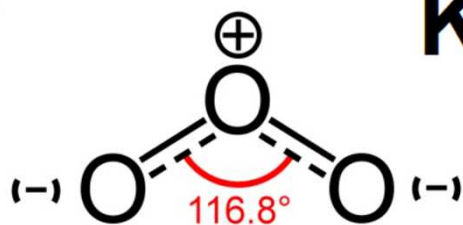
- Ozon – trikyslík

- na rozdíl od  $O_2$  je ozon modrý v kapalném i plynném skupenství



**Kapalný  $O_3$**

**Kapalný  $O_2$**



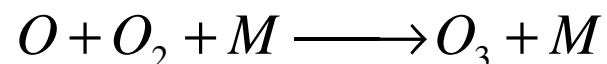
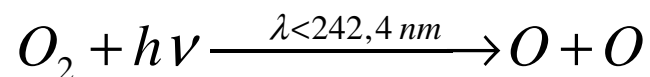
Zdroje: <http://sciencemadness.wikia.com>, <http://www.eielson.af.mil>

# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Vznik a zánik ozonu

### – Stratosférický vznik ozonu:

Fotolýza molekulárního kyslíku s následnou termolekulární syntézou s odčerpáním excesivní energie třetí látkou (jiná molekula  $O_2$ ,  $N_2$ ):



### – Zánik ozonu:

Ozon je nestabilní molekula, vlivem záření se rozpadající



Rozklad je katalyzován biogenními i antropogenními látkami:

→ oxidy dusíku	$NO, NO_2$
→ částicemi s vodíkem	$H\cdot, HO\cdot, HOO\cdot$
→ zbytky halogenderivátů	$ClO\cdot, Cl, Br, BrO\cdot$

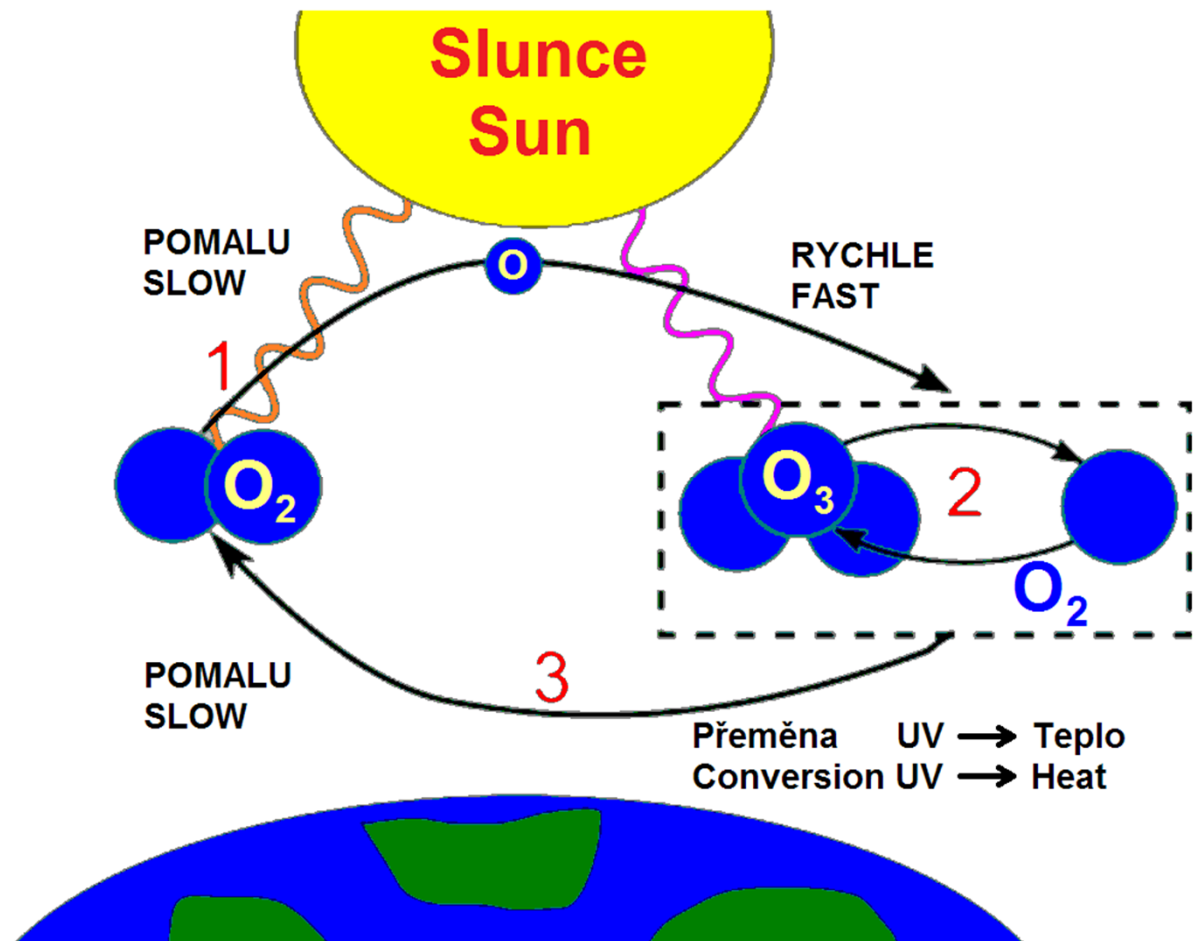


# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Přirozený vznik a zánik ozonu

- Chapmanův cyklus (většina reakcí v intervalu Shumann-Runge  $\lambda = 175\text{-}200$  nm a v tzv. Hertzberg kontinuu pokračujícím do 242,4 nm)

1. Molekuly  $\text{O}_2$  fotolyzují na 2 atomy O
2.  $\text{O}_3$  a atomy O se stále přeměňují (UV štěpí  $\text{O}_3$  a atomy O reagují s jinou molekulou  $\text{O}_2$ )
3. Ozon zaniká reakcí s atomem O, s jinou molekulou  $\text{O}_3$ , nebo s jiným plynem (Cl aj.)



# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Význam ozonu

- Význam stratosférického ozonu – absorpce UV záření;
- Ozonoféra (15 – 35 km); Maximum konc.  $O_3$  mezi 25 – 30 km;
- Ozon absorbuje UV záření s maximem 220 – 330 nm. Mění UV záření na teplo.
- Teplotní maximum způsobené absorpcí molekulami  $O_3$  naměřeno ve výšce 50 km – ozon absorbuje intenzivně i při malých koncentracích.
- Vlastní ozonoféra tak zůstává chladná, ale nezbytná pro život.
- Ve výškách **pod 30 km** postupný úbytek koncentrace  $O_3$ , protože:  
fotodisociace  $O_2$  nezbytná pro vznik  $O_3$  probíhá do 242,4 nm,  
zatímco rozpad  $O_3$  probíhá až do 1200 nm  
  
⇒ převažuje rozklad  $O_3$



# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Ničení ozonové vrstvy

- Nejnižší koncentrace  $O_3$  zaznamenávány v Antarktidě;
- Dle Montrealského protokolu z r. 1987 většina chlorfluorovaných uhlovodíků zakázána;
- Vlivem dlouhé perzistence stále vysoké koncentrace v atmosféře;
- Velikost antarktické ozonové díry závisí na počasí:

V zimě na jižní polokouli (na severní je léto!) atmosféra v Antarktidě izolovaná od výměny hmoty polárním vírem;

Vznik stratosférické oblačnosti s velmi nízkou teplotou;

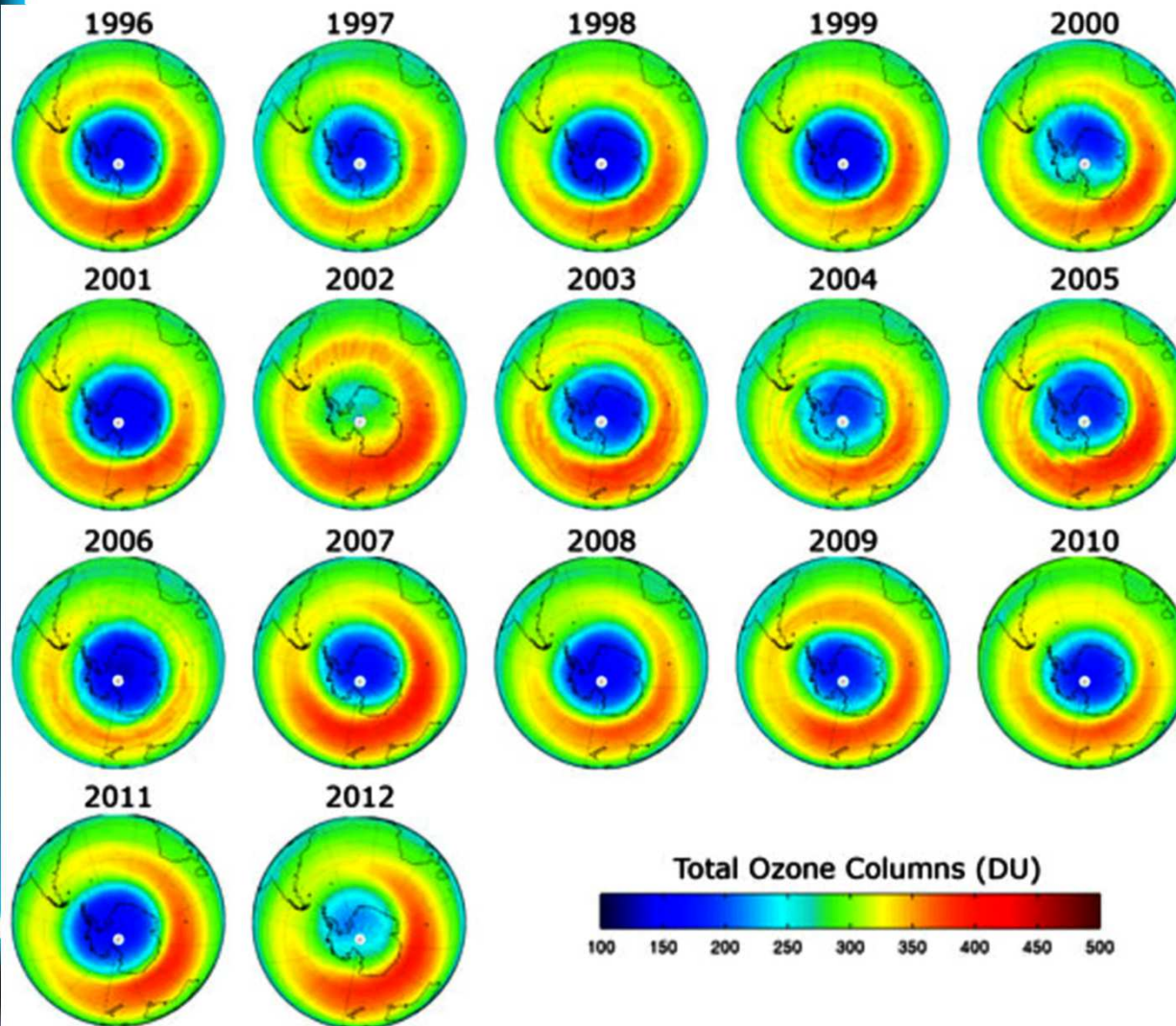
Ve stratosférických oblacích (tzv. PSC) maximální ničení  $O_3$ ;

Měsíce září + říjen (antarktické jaro)  $\Rightarrow$  intenzivnější sluneční záření + přítomnost stratosférické oblačnosti = aktivace radikálů  $Cl^\bullet$  = intenzifikace rozkladu  $O_3$ .

- Pozn. Na severním pólu není oblačnost dostatečně podchlazená.

# Chemismus ozonu v atmosféře

- **Ničení ozonové vrstvy** (Zdroj: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.)
  - Prokázaný pokles koncentrace CFC v atmosféře – lepší pro O<sub>3</sub>:



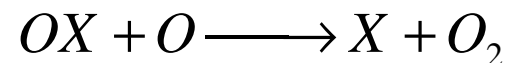
DU = Dobson Unit =  
 $2,69 \times 10^{20}$  molekul O<sub>3</sub>  
na m<sup>2</sup>

1 DU = vrstva O<sub>3</sub>  
vysoká 10  $\mu$ m  
(za normálních  
podmínek).

# Chemismus ozonu v atmosféře

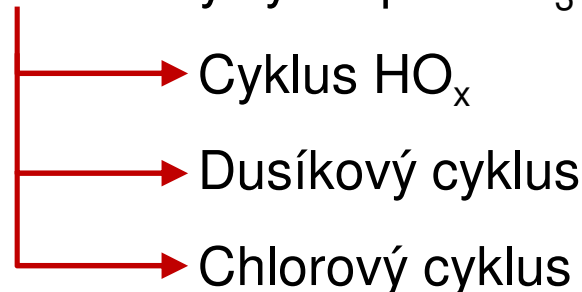
## ■ Ničení ozonové vrstvy

– Obecný mechanismus:  $O_3 + X \longrightarrow O_2 + OX$



– X je v podstatě katalyzátor;

– 3 hlavní cykly rozpadu  $O_3$ :



– Cyklus  $HO_x$ :

Radikály  $H^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ ,  $HOO^\bullet$  vznikají přirozeně z vodní páry, methanu a molekulového vodíku;

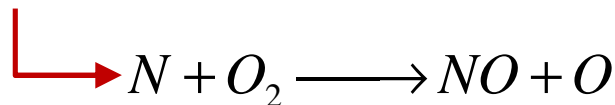
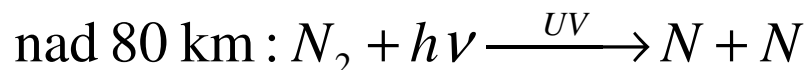
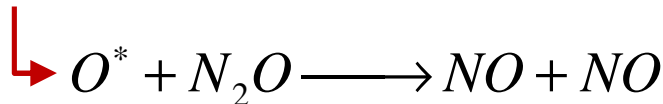
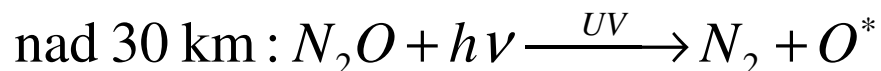
Radikál  $HO^\bullet$  rozkládá v nižší stratosféře 16 – 20 km až 50 %  $O_3$  a ve výškách nad 40 km je dominantní.

# Chemismus ozonu v atmosféře

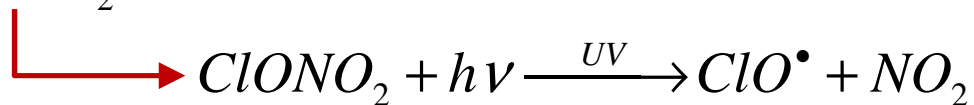
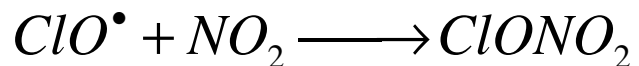
- Ničení ozonové vrstvy

- Dusíkový cyklus (objeven v roce 1970):

Katalyzátorem X je NO a NO<sub>2</sub>, vznikající ve stratosféře oxidací N<sub>2</sub>O (na rozdíl od troposféry – viz přednáška o kyselých plynech) nebo fotodisociací N<sub>2</sub> a následnou oxidací:



Dále NO<sub>x</sub> reagují s radikály HO• a ClO• ⇒ vznik „zásobáren“ destruentů ozonu v podobě ClONO<sub>2</sub> a HNO<sub>3</sub>:



# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Ničení ozonové vrstvy

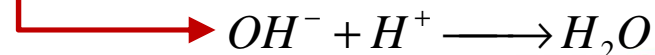
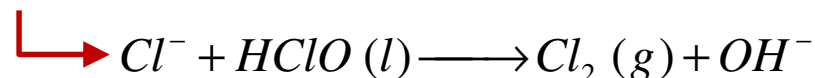
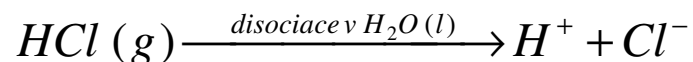
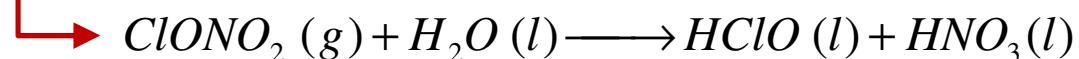
- Chlorový cyklus (předpovězen v roce 1974):

Katalyzátorem X je  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{Cl}$

Zdrojem chloru jsou chlorované nebo chlorfluorované uhlovodíky (CFC). Mechanismus tento:

Ve stratosféře se hromadí rezervoárové sloučeniny ( $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ )

→ Na aktivním povrchu aerosolu (viz polární stratosférické mraky PSC) krystaly  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  na povrchu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tenká vrstva kondenzované vody – v ní probíhají reakce





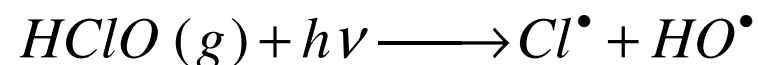
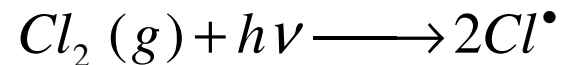
# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Ničení ozonové vrstvy

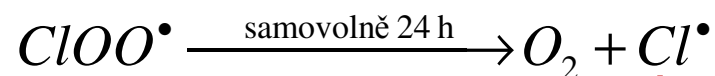
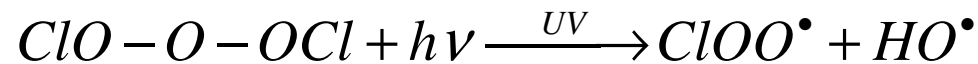
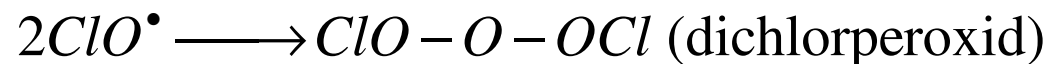
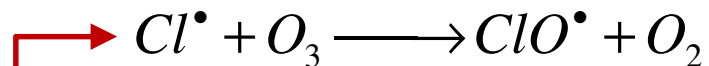
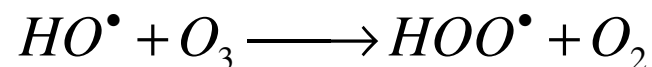
### – Chlorový cyklus - pokračování:

V období polární noci probíhá akumulace HClO a Cl<sub>2</sub>;

S nástupem slunečního svitu zahájena fotolýza:



Následuje iniciace destrukce ozonu:





# Chemismus ozonu v atmosféře

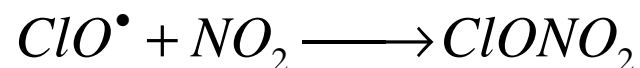
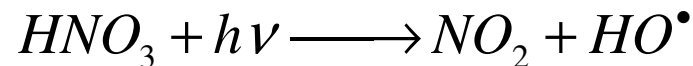
## ■ Ničení ozonové vrstvy

- Chlorový cyklus – dočasná deaktivace:

Hlavní deaktivace radikálů Cl reakcí s  $\text{NO}_2$ ;

Dokud jsou přítomny stratosférické mraky nenastává –  $\text{NO}_2$  vázán v krystalech PSC jako  $\text{HNO}_3$ ;

Po zániku oblačnosti PSC začíná deaktivace:



V okamžiku, kdy se opět vytvoří oblačnost, cyklus tvorby  $\text{ClONO}_2 \rightarrow \text{HClO} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^\bullet$  atd. se znovu rozbíhá!

Pozor! Perzistence rezervoárů chloru je řádově 100 let!

# Chemismus ozonu v atmosféře

## ■ Důsledky ničení ozonové vrstvy

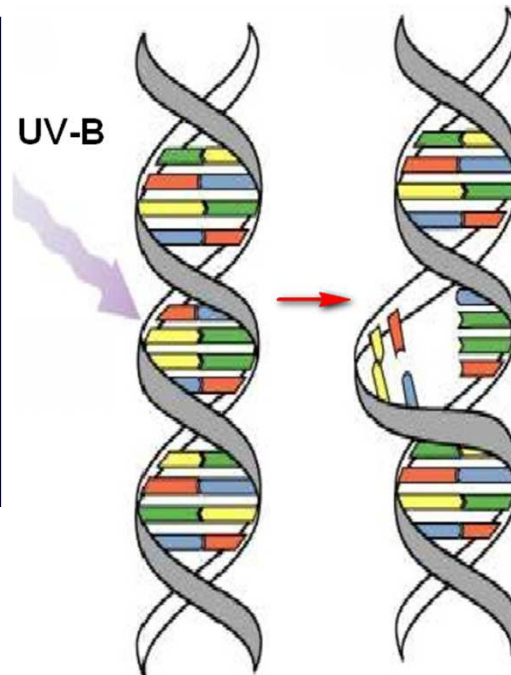
- Průnik UV-B záření na zemský povrch má negativní dopad na živočichy i rostliny.
- Působení na kůži ⇒ tumory (např. melanom);
- Působení na oční rohovku ⇒ tumory oka + šedý zákal;
- Působení na rostliny ⇒ inhibice fotosyntézy
- Působení na imunitu ⇒ snížení rezistence proti infekcím;
- Působení na vodní organismy ⇒ hubení malých povrchových druhů = narušení potravních řetězců.
- Působení na majetek ⇒ zrychlení degradace nátěrových hmot, plastů a dřeva.
- Působení na klima ⇒ změna struktury teplot v atmosféře a změna cirkulačních proudů.

# Chemismus ozonu v atmosféře

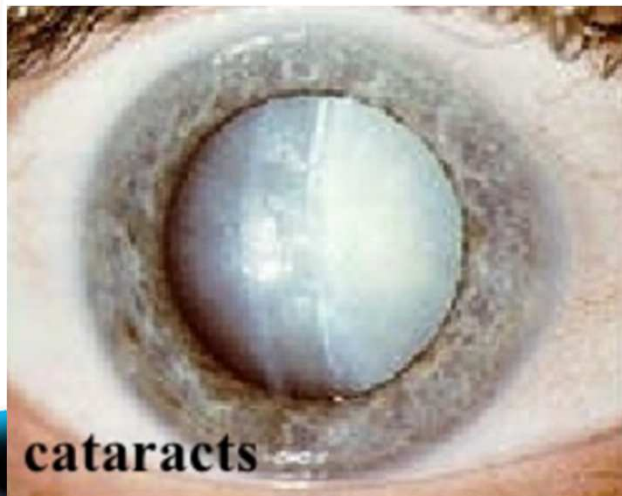
- Důsledky ničení ozonové vrstvy – vliv UV-B záření



Smrt krilu



Poškození DNA



cataracts



Pterygium

Poškození zraku

# Chemie troposférického pozadí

## ■ Obecně

- Troposférické pozadí = čistá troposféra
- 2 možné výklady pojmu „čistá troposféra“
- Definice mechanistická:

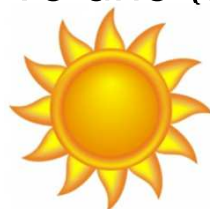
Čistá troposféra = oblast troposféry, kde je koncentrace nemethanických uhlovodíků tak nízká, že neovlivňuje vznik a zánik HO• radikálu

HO• radikál vzniká pouze reakcí excitovaného singletového  $^1\text{D}\text{O}$  s vodní parou a zaniká reakcí s  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}$ .

- Definice environmentalistická:

Čistá troposféra = oblast s vyloučením antropogenních zdrojů.

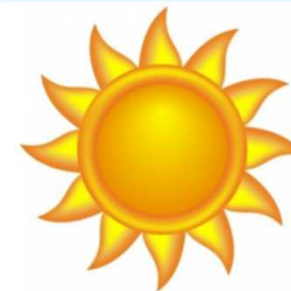
- Jiné reakce probíhají ve dne (fotochemické) a jiné v noci.



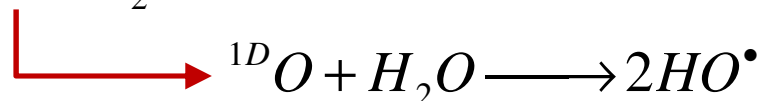
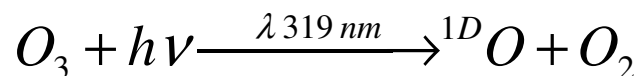
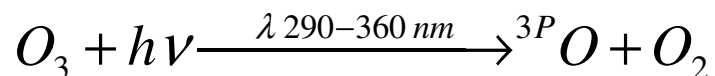
# Chemie troposférického pozadí (HO•)

## ■ Vznik hydroxylového radikálu (životnost cca 1 sekunda)

- Fotolýza ozonu (UV záření 290 – 360 nm)



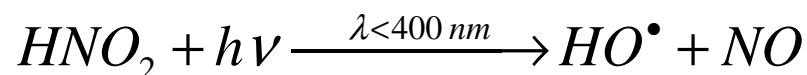
Hlavní mechanismus vzniku



${}^1D O$  velmi nestabilní  $\Rightarrow$  při relativní vlhkosti vzduchu 50 % zreaguje jen 4,5 % atomů  ${}^1D O$  na  $HO^\bullet$

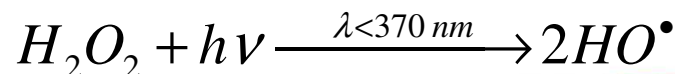
- Fotolýza kyseliny dusité (UV záření < 400 nm)

Minoritní mechanismus



- Fotolýza peroxidu vodíku (UV záření < 370 nm)

Minoritní mechanismus



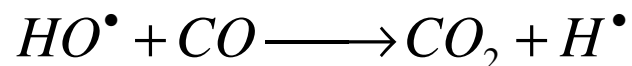
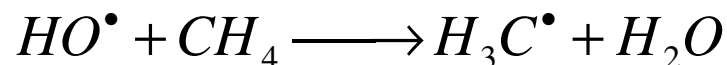


# Chemie troposférického pozadí (HO•)

- **Zánik hydroxylového radikálu (životnost cca 1 sekunda)**

- Reakcí s methanem nebo CO

Hlavní mechanismus zániku

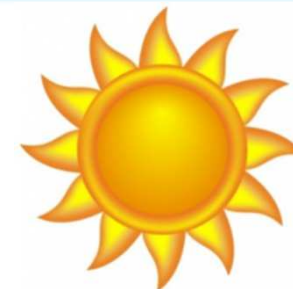
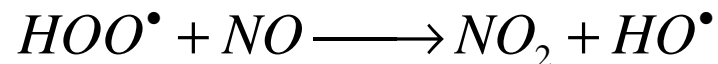


Vlivem antropogenních emisí CO a uhlovodíků  $\Rightarrow$  na severní polokouli o 20 % menší koncentrace HO• radikálů;

- **Regenerace hydroxylového radikálu**

- Reakce hydroperoxylového radikálu s oxidem dusnatým

Hlavní mechanismus





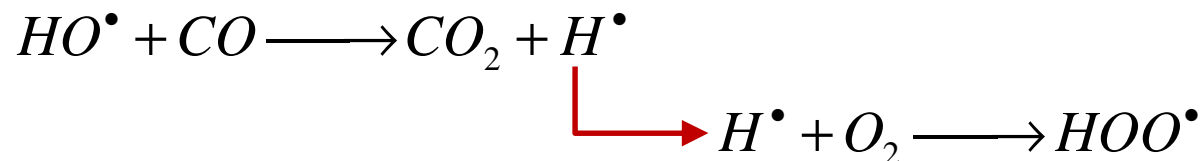
# Chemie troposférického pozadí (HOO•)

## ■ Vznik hydroperoxylového radikálu

- Reakce vodíkového radikálu s kyslíkem

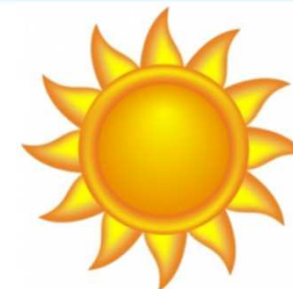
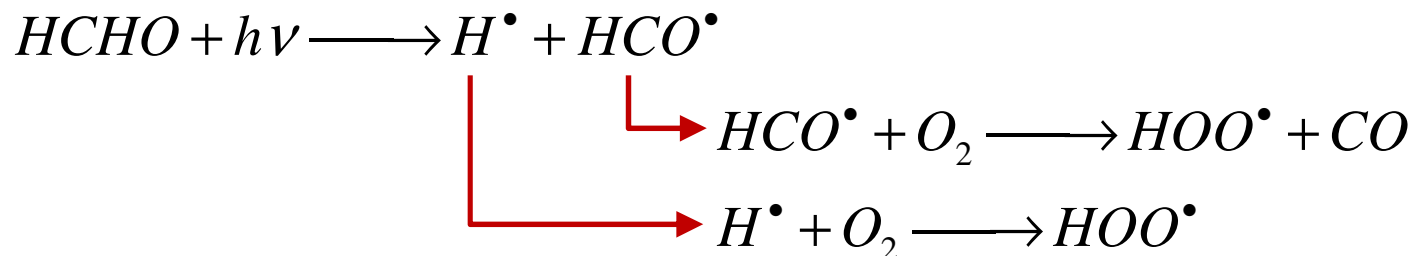
(2, fáze zániku HO•)

Hlavní mechanismus



- Fotolýza aldehydů (jako meziproductů oxidace uhlovodíků)

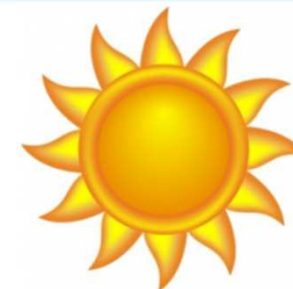
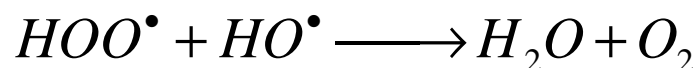
Hlavní mechanismus



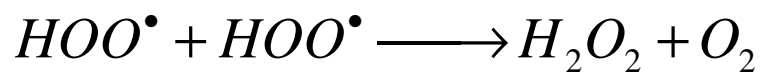
# Chemie troposférického pozadí (HOO•)

## ■ Zánik hydroperoxylového radikálu

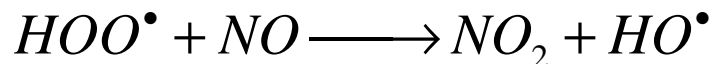
- Reakce s hydroxylovým radikálem



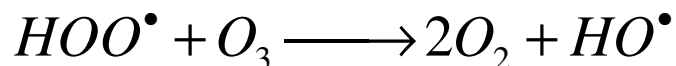
- Reakce s jiným hydroperoxylovým radikálem



- Reakce s oxidem dusnatým (viz regenerace hydroxylového radikálu)



- Reakce s ozonem (též regenerace hydroxylového radikálu)



# Chemie troposférického pozadí

## ■ Charakteristika denních troposférických reakcí

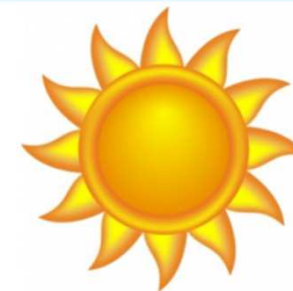
- V čisté troposféře jde o nízkoteplotní vícefázovou oxidaci příměsí, uvolňovaných v důsledku přírodních procesů ze zemského povrchu v redukované formě.
- Výchozím oxidačním činidlem je ozon, sekundárně pak hydroxylový radikál.
- Reakce se týkají především:

Methanu  $\text{CH}_4$

Oxidu uhelnatého  $\text{CO}$

Formaldehydu  $\text{HCHO}$

Oxidu dusnatého a dusičitého  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$



# Chemie troposférického pozadí

## ■ Přírodní zdroje reaktantů troposférických reakcí

### – Zdroje methanu

Biogenní procesy  
(anaerobní fermentace)

Úniky z litosféry

### – Zdroje oxidu uhelnatého

Oxidace methanu  $\text{HO}^\bullet$   
(50 % celkové koncentrace  
CO takto vzniká)

Oxidace přírodních terpenů

Spalovací procesy



Velké emise methanu – např. mokřady na Sibiři



Jehličnaté lesy – zdroj přírodních terpenů



# Chemie troposférického pozadí

## ■ Přírodní zdroje reaktantů troposférických reakcí

### – Zdroje oxidů dusíku

Půdní a oceánské procesy

Spalovací procesy

Elektrické výboje

### – Zdroje ozonu

Fotochemická reakce

Průnik ze stratosféry

(jen cca 1/4 celkové konc.)



Blesky – jeden ze zdrojů  $\text{NO}_x$  (a minoritně  $\text{O}_3$ )

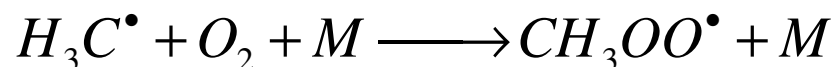
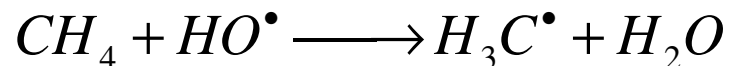


Požáry – jeden ze zdrojů  $\text{NO}_x$

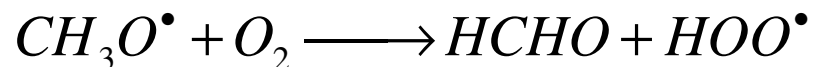
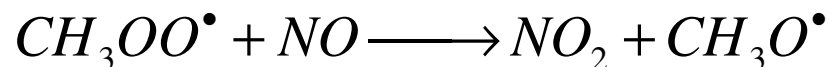
# Chemie troposférického pozadí

## ▪ Denní troposférické reakce

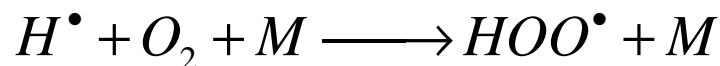
- Reakce hydroxylového radikálu s methanem



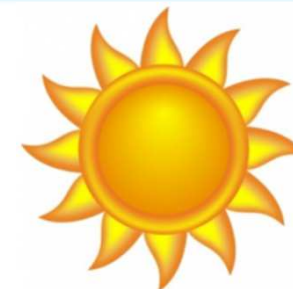
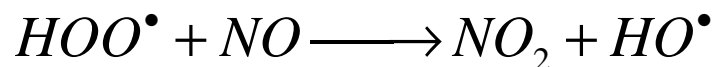
s následnou reakcí methylperoxylového radikálu s oxidem dusnatým



- Reakce hydroxylového radikálu s oxidem uhelnatým



s následnou reakcí hydroperoxylového radikálu s oxidem dusnatým

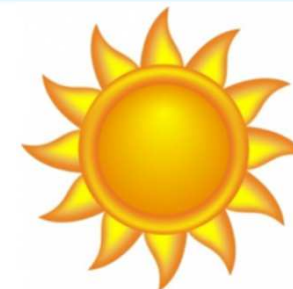
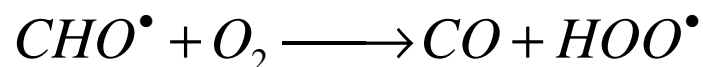




# Chemie troposférického pozadí

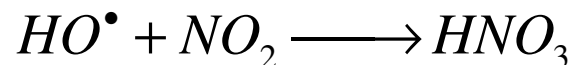
## ▪ Denní troposférické reakce

- Reakce hydroxylového radikálu s formaldehydem

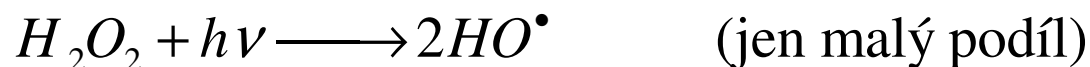
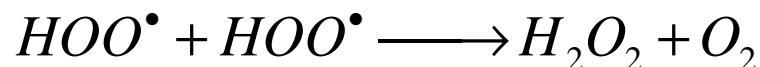


## ▪ Terminální reakce hydroxylového a hydroperoxylového radikálu

- Reakce hydroxylového radikálu s oxidem dusičitým



- Reakce hydroperoxylového radikálu s jiným hydroperoxylem



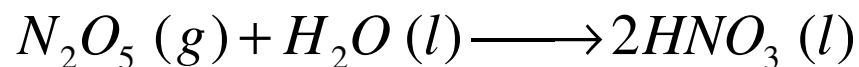
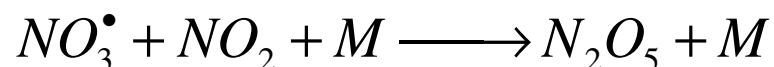
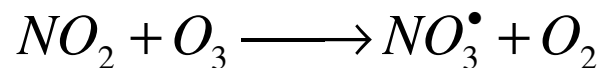
Peroxid vodíku představuje krátkodobý rezervoár hydroxylových radikálů.

# Chemie troposférického pozadí

## ■ Noční troposférické reakce

- Veškeré oxidy dusíku přeměněny na  $\text{NO}_2$ , který reaguje s ozonem.

Nitrátový radikál reaguje s dalším oxidem dusičitým a přes oxid dusičný vzniká reakcí s vodním aerosolem kyselina:



- Nitrátový radikál ve dne nestabilní (fotolýza na NO nebo  $\text{NO}_2$  dle  $\lambda$ ).
- V noci stabilní  $\Rightarrow$  reakce s uhlovodíky (zejm. alkeny) za tvorby alkyl peroxynitrátů

Alkyl peroxynitráty reagují s kyslíkem na alkyl peroxy radikály nebo zůstávají nezměněny až do rána, kdy podlehnou fotolýze.

