



CHEMIE OVZDUŠÍ

Přednáška č. 5

Organizace studia

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D., tel.: 220 444 458
e-mail: 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 5

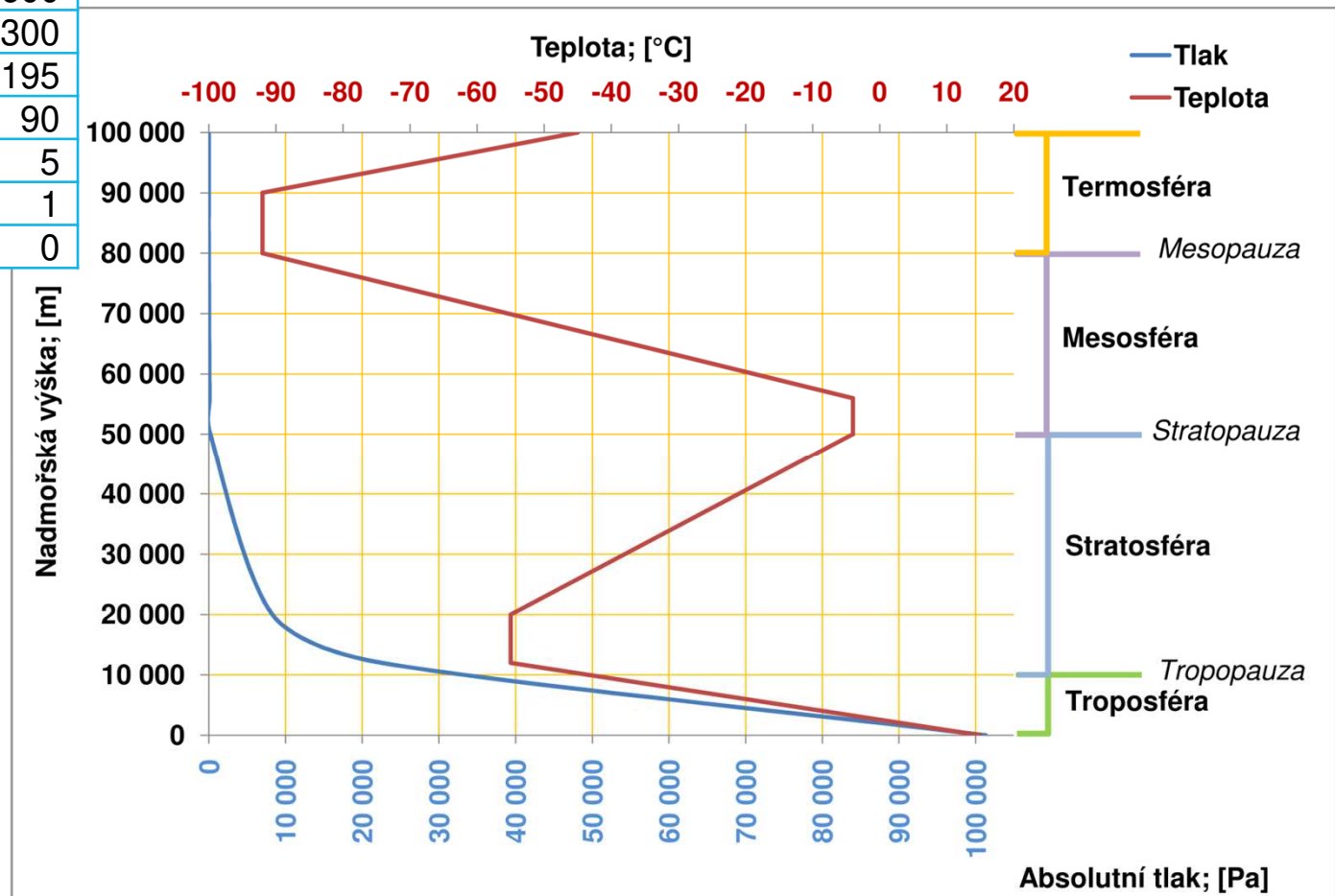
Základní reakce v atmosféře, homogenní a heterogenní reakce

- Společné rysy atmosférických reakcí
- Problematika aktivního a pasivního vzorkování atmosféry
- Rozdělení reaktantů přítomných v atmosféře
- Rozdělení reakcí v atmosféře dle různých kritérií
- Monomolekulární reakce
- Bimolekulární reakce
- Termolekulární reakce
- Fotochemické reakce – způsoby excitace a odevzdání energie
- Základní acidobazické reakce v atmosféře
- Stručná charakteristika jaderných reakcí a přirozené radioaktivní pozadí

Společné znaky atmosférických reakcí

- Nízké koncentrace reaktantů – nízké parciální tlaky i celkový tlak;

Výška [km]	Teplota [°C]	Tlak [Pa]
0	15	101 325
12	-55	22 600
20	-55	8 300
50	-4	195
56	-4	90
80	-92	5
90	-92	1
100	-45	0



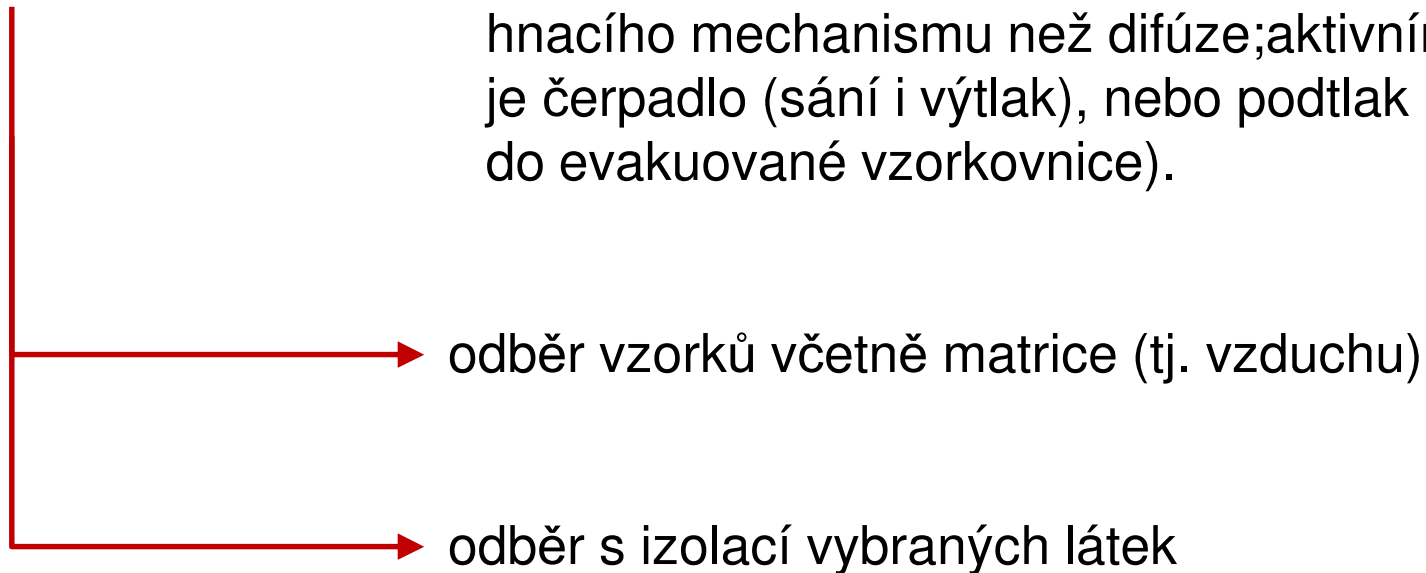
Společné znaky atmosférických reakcí

- Hlavní složky, řídící atmosférické reakce:
 - kyselé složky
 - oxidující složky
- Laboratorní simulace reakcí ve stratosféře (a výše) problematická:
 - za velmi nízkých tlaků uvolňování látek ze stěn vzorkovacích kontejnerů a kanystrů (desorpce apod.) \Rightarrow nežádoucí interference;
 - rozdíly v kinetice reakcí; ve velkých nadmořských výškách nízká koncentrace látek absorbujících energii uvolňovanou při některých reakcích \Rightarrow pomalý průběh reakcí; v laboratoři stěny laboratorní aparatury absorbují energii řádově více \Rightarrow podstatně rychlejší reakce
 - riziko účasti vlastního materiálu laboratorní aparatury na reakcích:
 - katalytické působení stěn aparatury
 - absorpce některých reaktantů stěnami zařízení
 - reakce stěny aparatury přímo s některými vysoce aktivními reaktanty

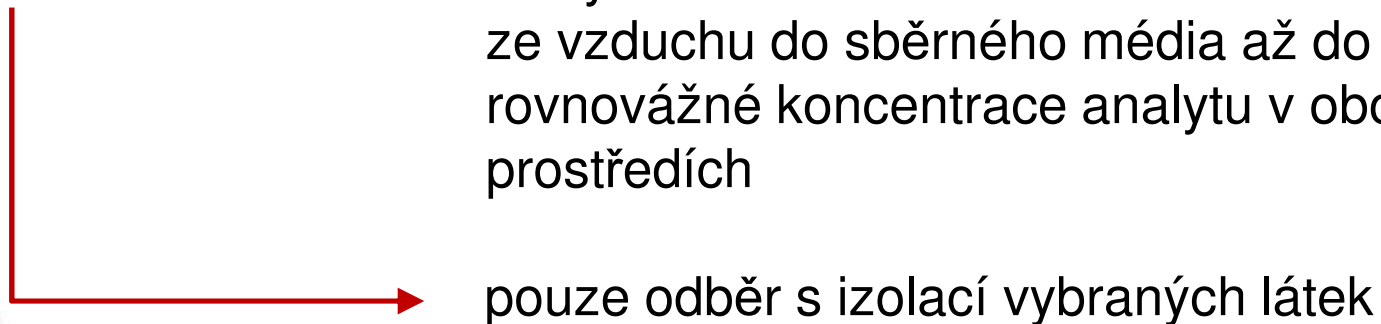
Možnosti vzorkování atmosféry

- Rozdělení možností vzorkování

Aktivní vzorkování = vzorek odebírán dodáním energie pomocí jiného hnacího mechanismu než difúze; aktivním členem je čerpadlo (sání i výtlač), nebo podtlak (nasání do evakuované vzorkovnice).



Pasivní vzorkování = volný difúzní tok molekul vzorkované sloučeniny ze vzduchu do sběrného média až do dosažení rovnovážné koncentrace analytu v obou prostředích



Možnosti vzorkování atmosféry

- Aktivní vzorkování s odběrem vzorků včetně matrice
 - Příklad odběru do evakuovaného vzorkovacího kanystru (výrobce SUMMA® aj.)
 - Materiál – nerez s elektrochemicky leštěným vnitřním povrchem + v některých případech povrch opatřen vrstvou křemene
 - Vzorkování přes speciální ventil (mechanický nebo elektromagnetický), zajišťující konstantní dobu odběru a konstantní průtok.
 - Odběr ukončen se zbytkovým pod tlakem 5 kPa kvůli změnám barometrického tlaku.
 - Alternativní metoda ke kanystru je vzorkování do speciálního vaku.



Možnosti vzorkování atmosféry

- Aktivní vzorkování s odběrem s izolací vybraných látek

(Zdroj: <http://www.population-protection.eu>)

- Postupy využívající prosávání vzduchu přes aktivní člen, v němž se zkoumaná složka (složky) selektivně a kvantitativně zachytávají.
- K vlastnímu záchytu slouží:
 - Absorpce v rozpouštědlech
 - Adsorpce na tuhých sorbentech
 - Filtrace prachovými filtry
- Realizace záchytu probíhá např. pomocí odběrového plynového čerpadla s regulovatelným průtokem (nejčastěji rozsah 0 – 5 l.min⁻¹).
- Čerpadlo vybaveno (správně kalibrovaným) průtokoměrem nebo plynoměrem s ukazatelem proteklého objemu.

Možnosti vzorkování atmosféry

- Aktivní vzorkování s odběrem s izolací vybraných látek

(Zdroj: <http://www.population-protection.eu>)

- Příklad adsorpce organických látek pomocí sorbentu ve vzorkovací trubičce.
- K dispozici cca 3 skupiny různých sorbentů:
 - Nepolární sorbenty I. typu na bázi aktivního uhlí (Carbotrap, Carbosieve, Anasorb apod.) ⇒ sorpce alifatických, aromatických uhlovodíků včetně polycyklických.
 - Hydrofilní sorbenty II. typu s kladným povrchovým nábojem na bázi silikagelu ⇒ sorpce karboxylových kyselin a jejich derivátů.
 - Omezeně hydrofilní polymerní sorbenty III. typu se záporným povrchovým nábojem (Amberlite XAD2, Tenax apod.) ⇒ sorpce polárních derivátů uhlovodíků.

Možnosti vzorkování atmosféry

- Příklad použití sorpční trubičky
 - Sorpční trubičky dodávány buď zatavené a aktivované (I. typ), nebo vyžadují dodatečnou aktivaci bezprostředně před použitím (silikagel 150 °C za průtoku N₂, polymerní Tenax 80 °C s průtokem He)
 - Při vzorkování adsorpčními trubičkami se oba konce trubičky ulomí nebo se odstraní zátky a trubička se připojí na vstup čerpadla.



Nové trubičky Tenax

Vzduchotěsné pouzdro
na nasycené trubičky



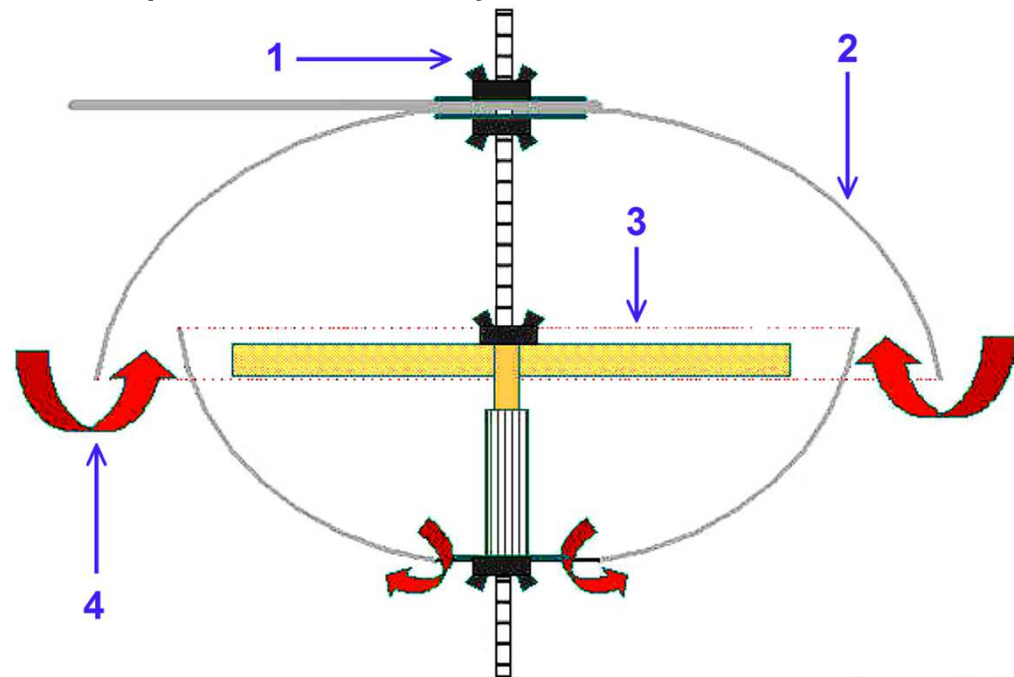
Možnosti vzorkování atmosféry

- Pasivní vzorkování s odběrem s izolací vybraných látek

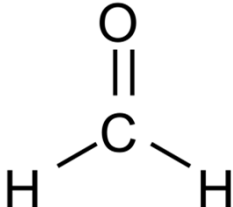
(Zdroj: <http://www.population-protection.eu>)

- Separace založena na rozdílu koncentrace analytu v ovzduší a v sorbentu. Vzorkování probíhá buď po pevně danou dobu, nebo do dosažení rovnovážné koncentrace.
- Sorbenty: polyurethanová pěna, XAD pryskyřice, polyethylenová semipermeabilní membrána s náplní trioleinu aj.

- 1 – upevňovací závit
- 2 – nerezový polokulový kryt
- 3 – sorbent
- 4 – volná cirkulace vzduchu



Rozdělení reaktantů

- Primární energie pro uskutečnění reakcí = sluneční záření
- Rozdělení reakcí dle přítomnosti výše uvedené energie:
 - denní reakce; hlavní reaktant = hydroxylový radikál HO•
 - noční reakce; hlavní reaktant = nitrátový radikál NO₃•
- Další plynné reaktanty (rozdělení do skupin se může překrývat):
 - anorganické oxidy; CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂
 - oxidanty; O₃, H₂O₂, NO₃•, HO•, HO₂•, ROO•
 - redukující látky; CO, SO₂, H₂S, uhlovodíky
 - organické látky; v neznečištěné atmosféře CH₄
u zdrojů znečištění vyšší C_xH_y a deriváty
 - fotochemicky aktivní; NO₂,  (formaldehyd)

Rozdělení reaktantů

- Další plynné reaktanty (rozdělení do skupin se může překrývat):

- kyseliny; H_2SO_4
- zásady; NH_3
- soli; NH_4HSO_4
- nestabilní komponenty; $\text{HO}\bullet$, další radikály,
elektricky excitovaný NO_2^*

- Další složky atmosféry účastnící se reakcí:

- kapalně částice = místo reakcí v kapalně fázi
- pevně částice = místo reakcí na povrchu (případně povrchově katalyzovaných reakcí)

Oba typy částic umožňují též propad sorbovaných plynů do nižších vrstev atmosféry.

Rozdělení atmosférických reakcí

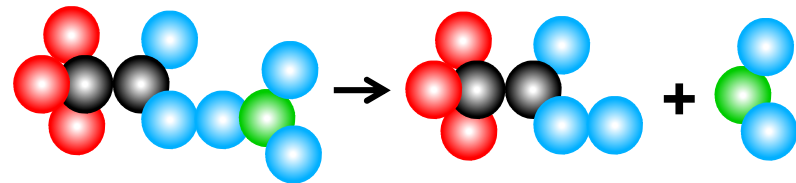
- Největší počet reakcí: troposféra
 - dostatečné parciální tlaky složek + dostatečná teplota (průnik záření > 330 nm)
 - na druhou stranu menší podíl UV záření kratších vlnových délek odfiltrovaných ozonoférou;
- Základní dělení reakcí:
 - Homogenní reakce
 - probíhají pouze v plynné fázi
 - produkty homogenních reakcí ovlivňují průběh reakcí heterogenních (např. oxidační působení O_3 , H_2O_2 apod.)
 - Heterogenní reakce
 - interakce mikrofyzikálních procesů s chemickými reakcemi
 - adsorpce = průběh na povrchu pevných částic
 - absorpce = průběh v kapalně fázi (vodní kapky)

Rozdělení atmosférických reakcí

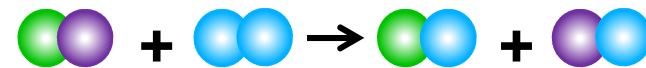
■ Rozdělení homogenních reakcí

- jedna z možností dělení dle počtu atomů nebo molekul, vstupujících do reakce

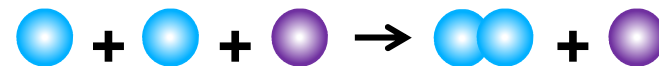
→ monomolekulární reakce



→ bimolekulární reakce

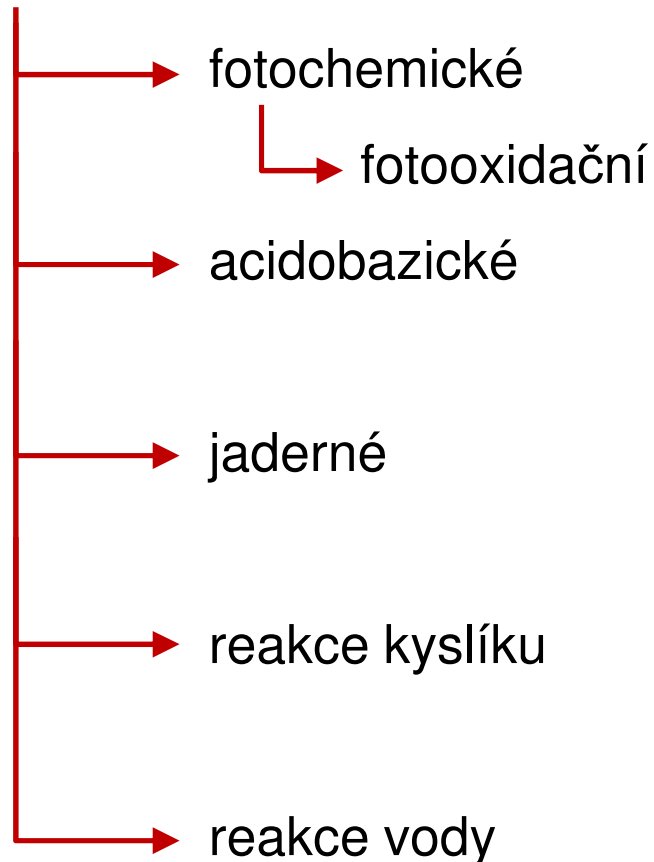


→ termolekulární reakce



Rozdělení atmosférických reakcí

- Rozdělení reakcí dle chemické podstaty děje:



- Daná konkrétní reakce se může vyskytovat ve více kategoriích
 - např. reakce může být zároveň homogenní, bimolekulární, acidobazická apod.;

Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní monomolekulární reakce

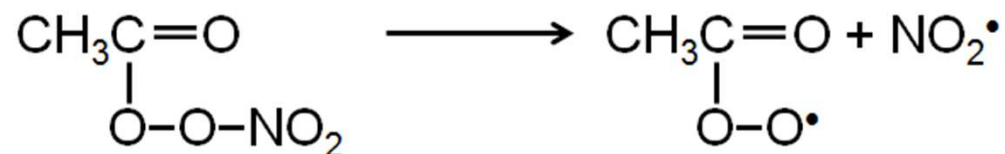
- Principem je rozpad molekuly na dva a více produktů.
- Hlavním mechanismem je absorpce tepelné energie.
- Výchozí molekula musí tedy být termolabilní a mít přebytek energie, vzniklý dvěma způsoby:

tepelná energie elastickou kolizí s třetí látkou
(vlastní reakce se neúčastní)

fotoexcitace \Rightarrow reakce fotolytická

- Příklady nejvýznamnějších reakcí:

Rozklad peroxyacetyl nitrátu za vzniku oxidu dusičitého:



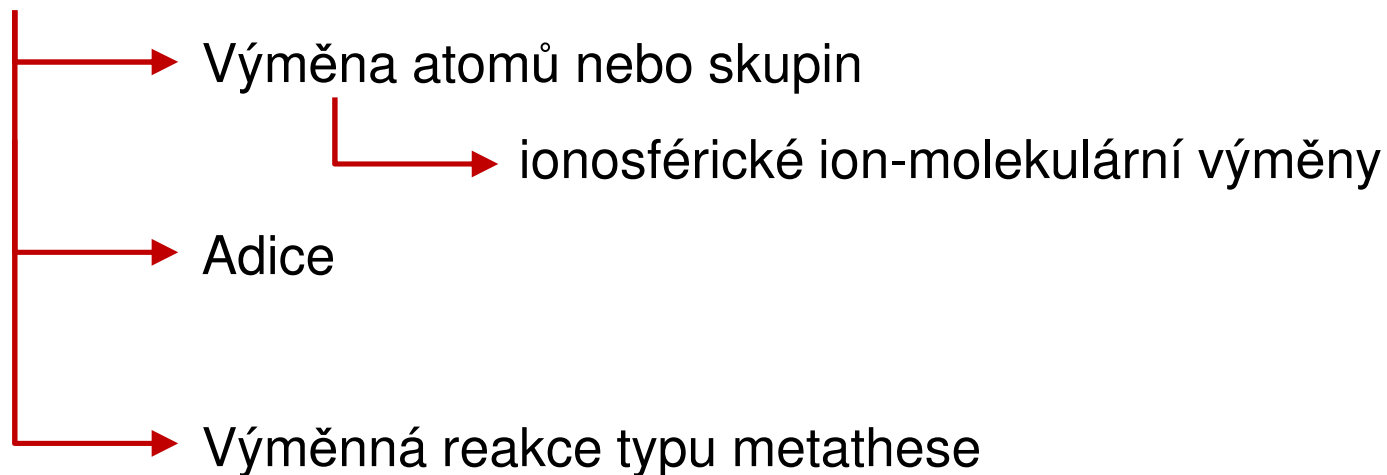
Stratosférický rozklad oxidu chloričitého:



Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní bimolekulární reakce

- Principem je zvýšení energie systému dvou molekul, u nichž dojde ke vzájemné kolizi (tzv. kinetická srážková teorie plynů).
- Ke zvýšení energie dojde v důsledku překonání odpudivé síly mezi molekulami při jejich dostatečné kinetické energii v okamžiku kolize.
- Rychlost přímo úměrná koncentraci obou vstupních látek.
- 3 základní typy bimolekulárních atmosférických reakcí:



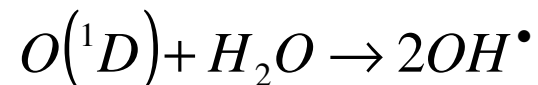
Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní bimolekulární reakce

- Reakce na principu výměny atomů nebo skupin.

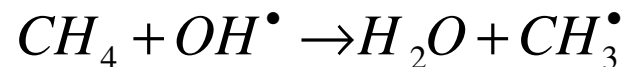
V atmosféře do tohoto mechanismu spadají následující reakce:

→ Vodík – atom transfer

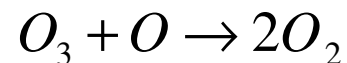


kde $O(^1D)$ je kyslíkový atom v excitovaném singletovém stavu

→ Výměna vodík – atom



→ Výměna kyslík – atom



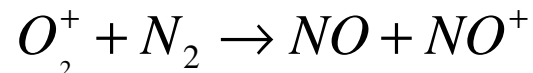
Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní bimolekulární reakce

– Ion-molekulární reakce

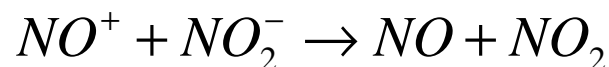
Reakční mechanismus typický pro ionosféru, v troposféře podíl iontů řádově menší, proto zde není tento typ reakce obvyklý

→ Předání náboje – charge transfer

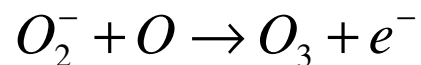


nebo $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$

→ Ion – ion rekombinace



→ Asociativní odštěpení (associative detachment)



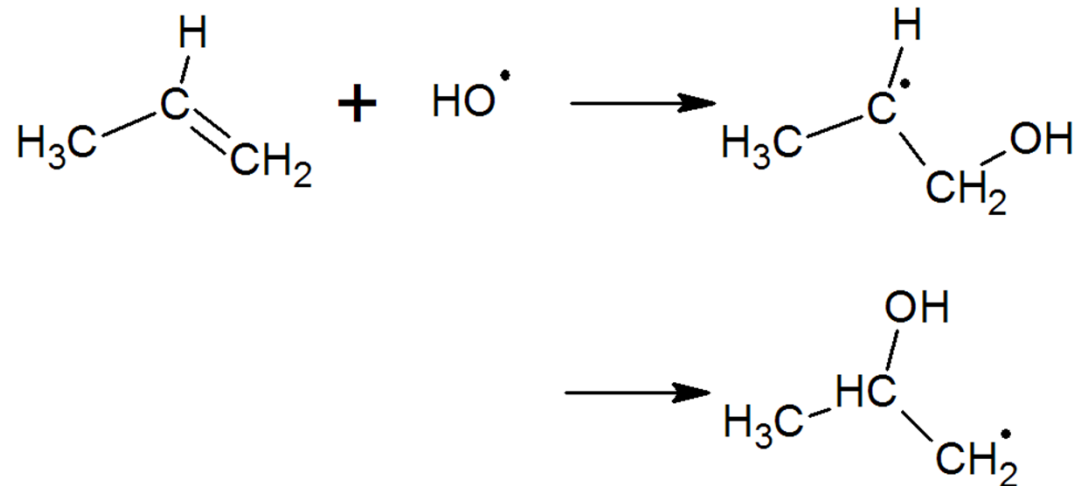
Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní bimolekulární reakce

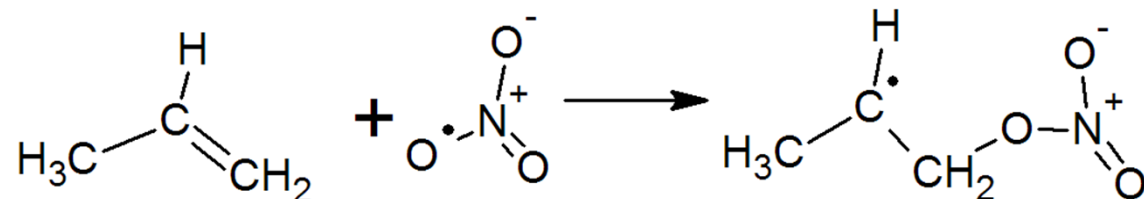
- Reakce na principu adice.

Buď dojde ke sloučení 2 molekul, nebo (častěji) k navázání radikálu na neutrální molekulu, příklady:

→ Reakce hydroxylového radikálu s propylenem



→ Reakce nitrátového radikálu s propylenem

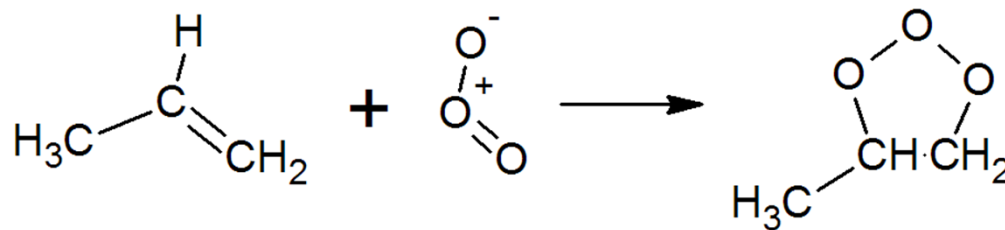


Rozdělení atmosférických reakcí

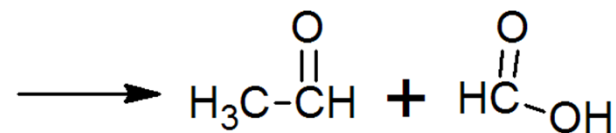
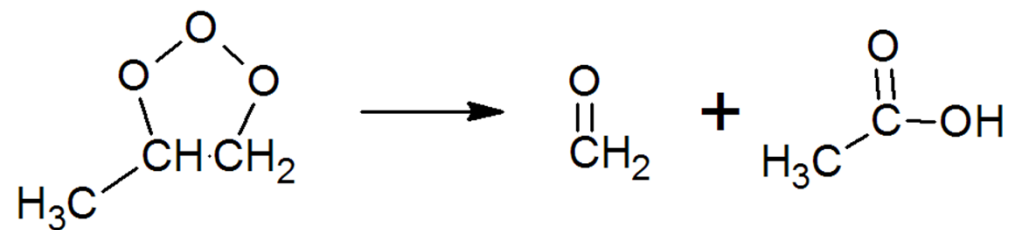
■ Homogenní bimolekulární reakce

- Reakce na principu výměnné reakce typu metathese

Méně častý typ atmosférické reakce s vytvořením tranzitního stavu s více reakčními centry a následným rozpadem intermediátu na produkty: Příklad ozonolýza propylenu s primární adicí O_3 na dvojnou vazbu olefinu (tzv. ozonid)



Pozn. v podstatě bimolekulární adice následovaná monomolekulárním rozpadem meziprojektu (aduktu)

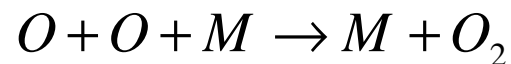


Rozdělení atmosférických reakcí

■ Homogenní termolekulární reakce

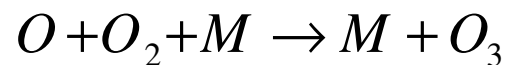
- Principem je rekombinace 2 molekul, atomů nebo radikálů za přítomnosti třetí částice, podmiňující energeticky průběh reakce.
- 2 částice, vstupující do reakce, obsahují zpravidla přebytek energie \Rightarrow druhá podmínka průběhu reakce. Příklady:

Sloučení atomů O za vzniku molekuly:

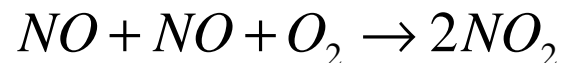


Význam látky M: odebrání přebytečné energie vzniklému O_2 , jinak nadlimitní energie molekuly a snadné homolytické štěpení.

Vznik ozonu:



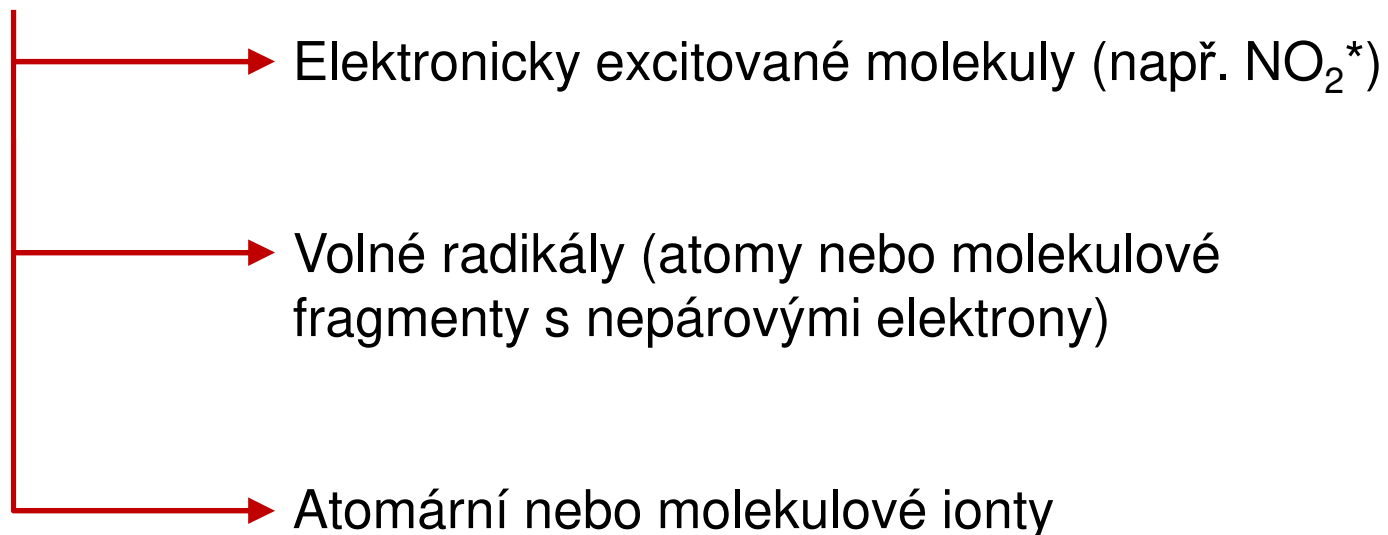
Oxidace oxidu dusnatého kyslíkem (více viz vznik NO_x):



Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

- Reakce největšího významu pro chemii ovzduší
- První krok uskutečnění fotochemické reakce = absorpce světelného kvanta molekulou.
- Absorpce energie vyvolá excitaci molekuly
- V atmosféře 3 druhy nestabilních, vysoce reaktivních částic hmoty:



Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

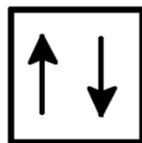
- Excitace, dosažitelné absorpcí UV + VIS záření (málo E \Rightarrow nejnižší excitované stavy):

→ **Excitovaný singletový stav**

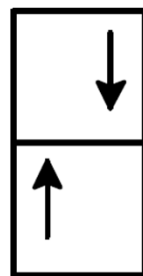
= jeden z páru elektronů z nejvyššího obsazeného orbitalu se přesouvá na vyšší orbital a má opačný spin, než jeho protějšek

→ **Excitovaný tripletový stav**

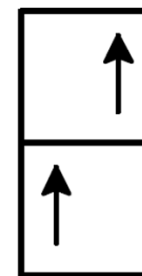
= elektron ve vyšším orbitalu a jeho protějšek v původním orbitalu mají stejný spin



základní singletový stav



excitovaný singletový stav



excitovaný tripletový stav

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

Průnik záření

– viz 1. přednáška

100 - 200 nm
↓
200 km

200 - 330 nm
↓
50 km

> 330 nm
↓
0 km

Termosféra; Thermosphere (80 - 700 km)

Mesosféra; Mesosphere (50 - 80 km)

Stratosféra; Stratosphere (12 - 50 km)

Troposféra; Troposphere

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

- Obecný rozsah vlnových délek, účastnících se fotochemických reakcí: 280 – 750 nm; Záření kratších vlnových délek neproniká do nižší atmosféry;
- Infračervené záření nemá dostatečnou energii pro excitaci částic (absorpce v IR oblasti pouze zvyšuje kinetickou energii částic \Rightarrow zvyšování teploty atmosféry);
- V rámci fotochemických reakcí nejvíce absorbuje NO_2 :
 - v rozmezí 300 – 370 nm 90 % disociace na $\text{NO} + \text{O}$
 - v rozmezí 370 – 420 nm pokles z 90 % na 0 %
 - nad 420 nm nereaguje
- Dále se na fotochemických reakcích výrazně podílí: O_3 , formaldehyd, vyšší aldehydy a ketony, kyselina dusitá
- V troposféře dostupných vlnových délkách nereaguje: SO_2 , NO , CO , C_xH_y a deriváty kromě karbonylových sl.

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

- V troposféře dostupných vlnových délkách nereaguje:



SO₂

NO

CO

C_xH_y a deriváty kromě karbonylových sl.

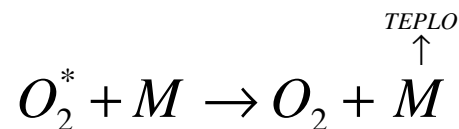
Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

- Po excitaci má částice excesivní energii, jíž se alternativně zbaví **sedmi** následujícími způsoby:

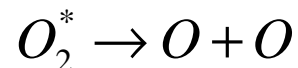
1

→ **Předání energie jiné částici**, která nabude vyšší translační energii a následně ji uvolní ve formě tepla;



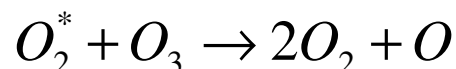
2

→ **Disociace excitované molekuly**, příklad – tvorba atomárního kyslíku ve vyšších vrstvách atmosféry;



3

→ **Přímá reakce s jinou látkou** za vzniku jiných molekul nebo nové molekuly a odštěpení atomu apod.

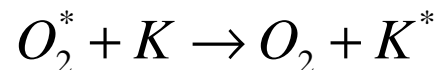


Rozdělení reakcí dle chemismu

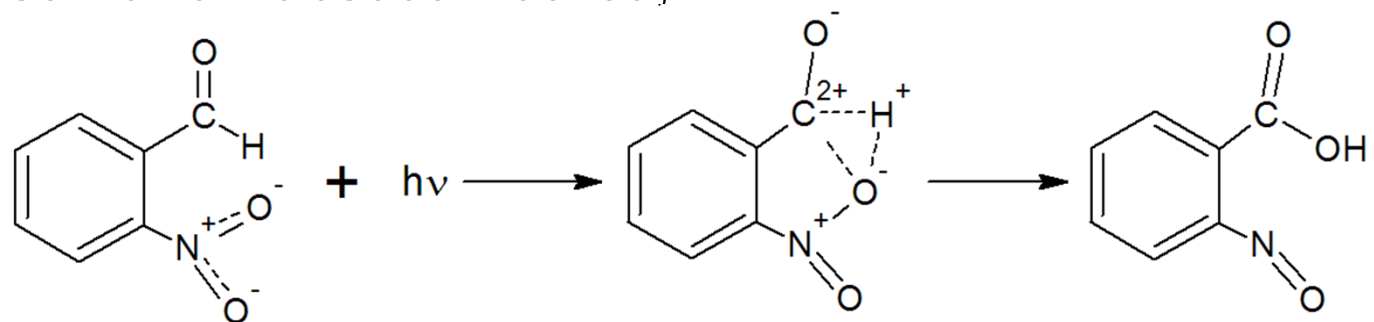
■ Fotochemické reakce

- Po excitaci má částice excesivní energii, jíž se alternativně zbaví **sedmi** následujícími způsoby:

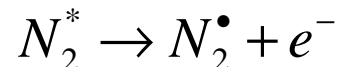
4 → **Deaktivace srážkou**, kdy excitovaná částice předá energii částici druhé a druhotně ji excituje;



5 → **Spontánní izomerace**, energie spotřebována na změnu struktury molekuly, příklad přechod o-nitrobenzaldehydu na kyselinu o-nitrosobenzoovou;



6 → **Fotoionizace**, ztráta elektronu



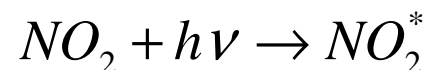
Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Fotochemické reakce

- Po excitaci má částice excesivní energii, jíž se alternativně zbaví **sedmi** následujícími způsoby:

7

→ **Luminiscence** = ztráta energie vyzářením elektromagnetického kvanta, příklad – reakce oxidu dusičitého, jakožto základního reaktantu fotochemického smogu;



2 varianty luminiscence:

- Fluorescence (okamžité vyzáření, tzv. re-emise)
- Fosforescence (vyzáření s časovou prodlevou)

- Poznámka k fosforescenci: Vzniká při tzv. zakázaných přechodech. Díky principu neurčitosti jsou elektrony schopny přecházet i v jejich rámci. Děje se tak ale pomalu.

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Varianty luminiscence dle excitace

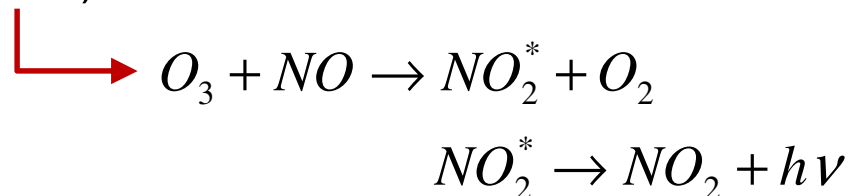
– Fotoluminiscence

↳ významná v atmosféře

– Elektroluminiscence

– Katodoluminiscence (viz staré CRT obrazovky)

– Chemiluminiscence – vyvolaná chemickou reakcí (viz analyzátory oxidů dusíku)



– Termoluminiscence

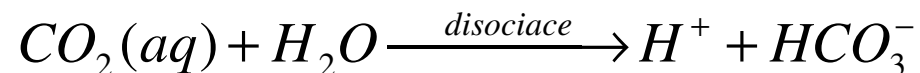
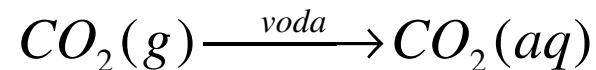
– Radioluminiscence

– Triboluminiscence – vyvolaná působením tlaku např. na krystal

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Acidobazické reakce

- Reakce se týkají kyselých reagujiících složek: CO_2 , SO_2 , NO_x , a zásaditě reagujiících složek: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NH_3
- Atmosféra v průměru slabě kyselá z důvodu rozpouštění CO_2 ve vodním aerosolu a následné částečné disociaci:



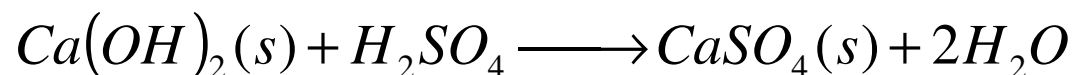
Obdobně reagují SO_2 a NO_x , které však tvoří silnější kyseliny \Rightarrow acidická depozice \Rightarrow eutrofizace vod, poškozování vegetace.

Pozn. Podrobně diskutováno v části věnované oxidům síry a dusíku.

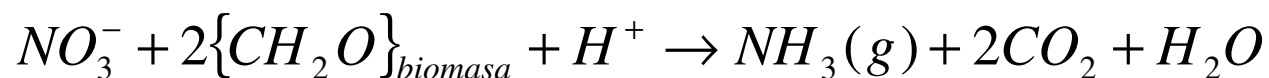
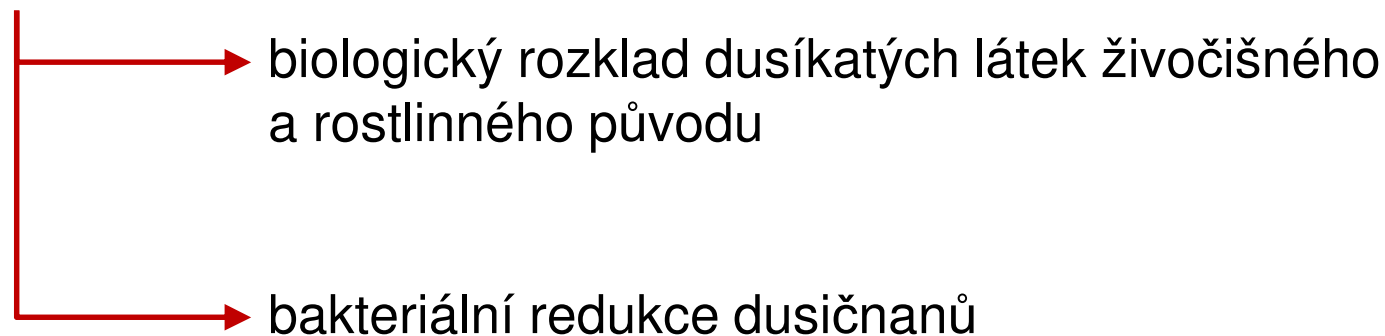
Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Acidobazické reakce

- Zastoupení bází v ovzduší menší kvůli jeho nízkému pH;
- Ca(OH)_2 a CaCO_3 emitovány do atmosféry v podobě prachových částic z lomové činnosti a zpracování vápence na stavební hmoty. Následná možnost reakce s atmosférickými kyselinami ve vodním aerosolu:



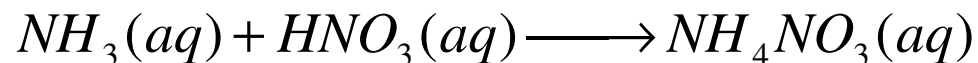
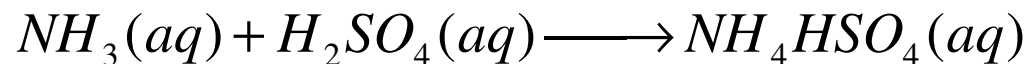
- Z bází nejvýznamnější amoniak, emitovaný do ovzduší biologickými mechanismy:



Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Acidobazické reakce

- Vzniklý amoniak se rozpouští ve vodním aerosolu a dále reaguje s atmosférickými kyselinami:



- Uvedené procesy mají pozitivní i nepříznivý vliv:

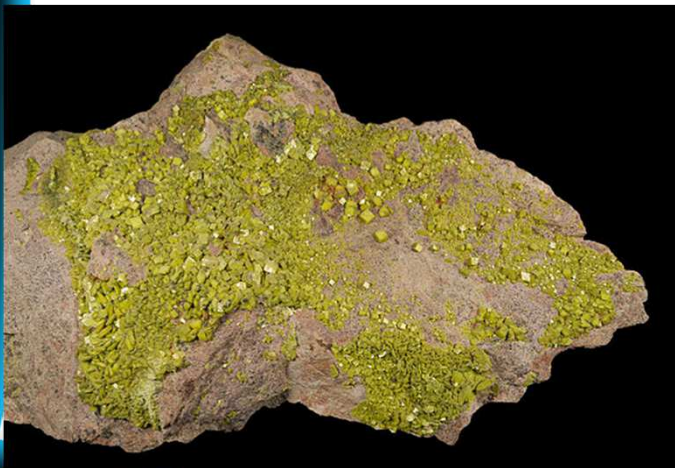
neutralizace kyselých složek atmosféry (proti kyselým dešťům)

vznik korozivních amonných solí ve formě aerosolu

Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Jaderné reakce

- Atomy těžkých radioaktivních prvků zpravidla emitují částice α (heliony) nebo částice β (elektrony).
- Jádra radioaktivních prvků přecházejí rozpadovými řadami na jádra jiných prvků. Z hlediska chemie ovzduší nejvýznamnější uranová rozpadová řada;
- Vlastnosti uranu: světle stříbrný kov, na vzduchu s šedým povlakem oxidu, $\rho_U = 19,01 \text{ g.cm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (srov. $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{Pt} = 21,45 \text{ g.cm}^{-3}$), bod tání $1\ 132,3 \pm 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$, výskyt v minerálech, např.;

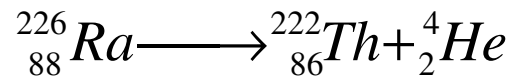
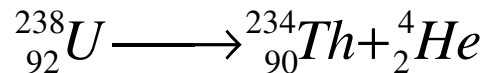


Autunit s obs. > 48 % U a Uraninit s obs. 88,15 % U (Zdroj: [.wikimedia.org/wiki/File:Uraninite-39029.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Uraninite-39029.jpg))

Rozdělení reakcí dle chemismu

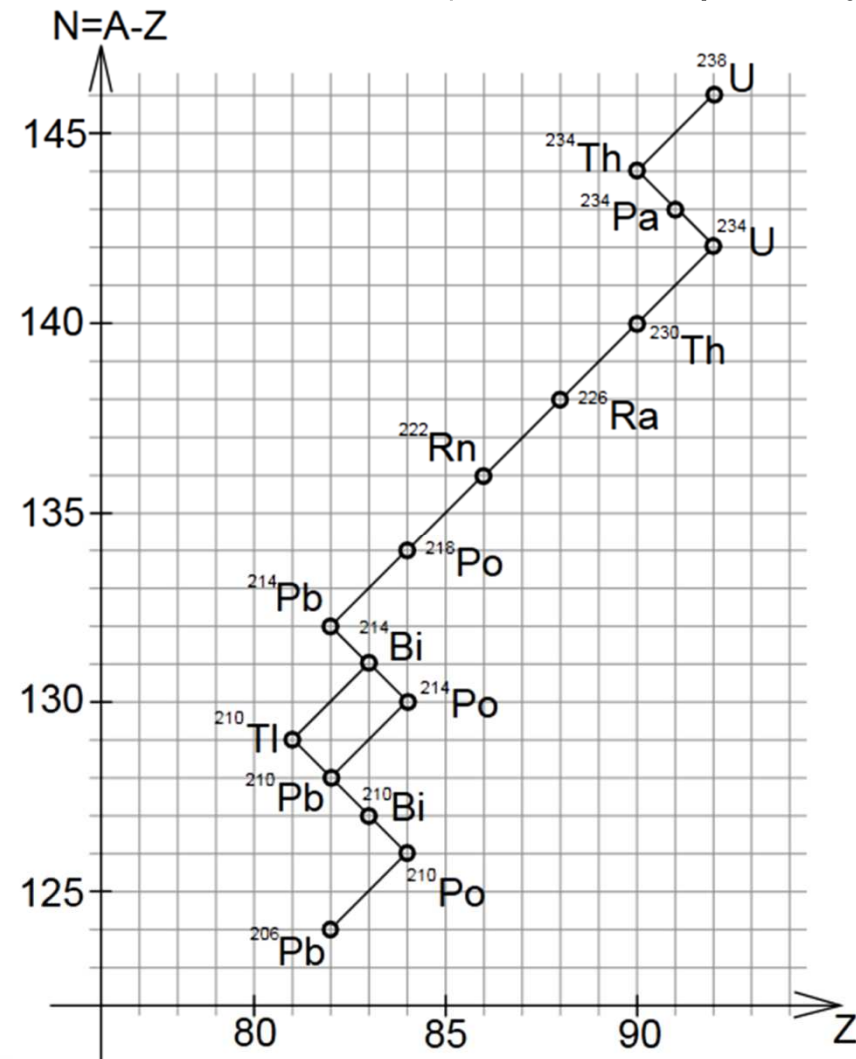
■ Jaderné reakce

- Uran 238 se vyskytuje v zemské kůře v horninách (od vzniku planety se přeměnilo cca 50 % výchozího množství)
- Z rozpadové řady je pro ovzduší nejdůležitější přeměna na Rn; 1. přeměna α na Th, v 5. kroku Ra, s α přeměnou na radon



Izotop	Poločas rozpadu
${}^{238}\text{U}$	4,468 miliard let
${}^{234}\text{Th}$	24,1 dní
${}^{226}\text{Ra}$	1 600 let
${}^{222}\text{Rn}$	3,824 dní

(A = nukleonové, N = neutronové, Z = protonové číslo)

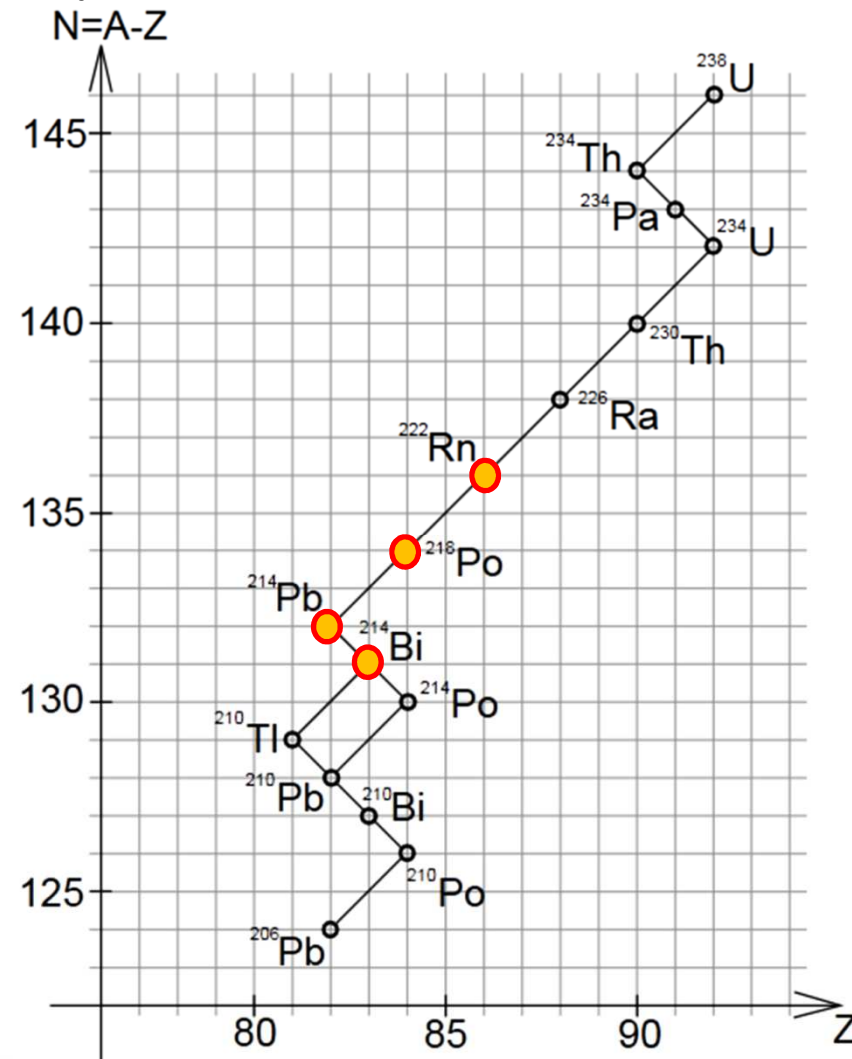


Rozdělení reakcí dle chemismu

■ Jaderné reakce

- Radon proniká horninami, vrty a doly do ovzduší
- Pozadřová koncentrace Rn odpovídá za 50 % atmosférické přírodní radioaktivity
- Rn sám o sobě není toxický
- Nebezpečné jsou produkty jeho dalšího rozpadu
- Izotopy Po, Pb, Bi se adsorbují na prachové částice, z nichž částice $< PM_3$ pronikají do plicních sklípků a způsobují rakovinu plic.

(A = nukleonové , N = neutronové, Z = protonové číslo)



Rozdělení reakcí dle chemismu

- **Cesty, jimiž Rn proniká do objektů** (Zdroj: www.rangerradonservicesinc.com)

How radon enters a house

