



# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(07)

Osud chemických látek v prostředí

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

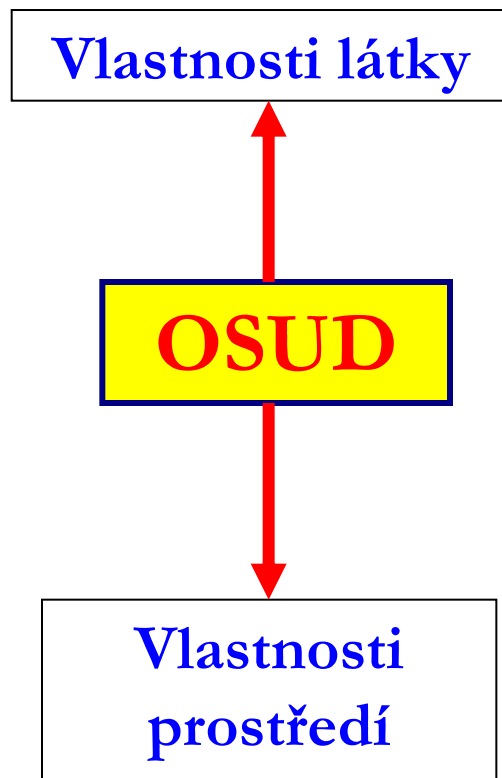
**holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>**

# Osud chemických látek v prostředí

Osud chemických látek v prostředí – transport, transformace –  
základní pojmy a vztahy.

Environmentální rozhraní a chemická rovnováha.

# Osud chemických látek v prostředí



# Fyzikálně-chemické vlastnosti řídící environmentální distribuci chemických látek

Molekulová hmotnost, Struktura

Hydrofóbicita, Polarita, Reaktivita

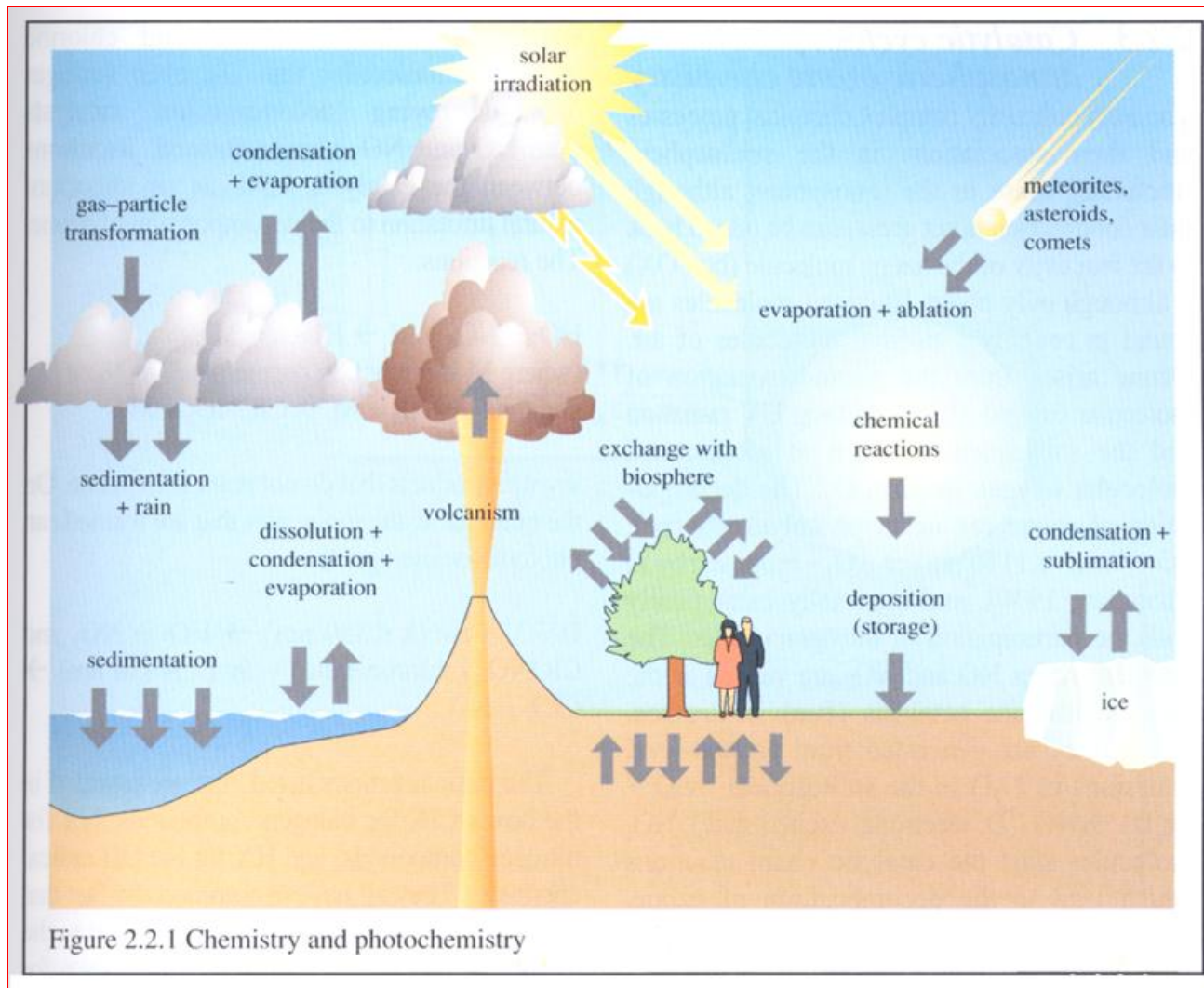
Tenze par, Rozpustnost ve vodě

Rozpustnost v tucích, Adsorptivita

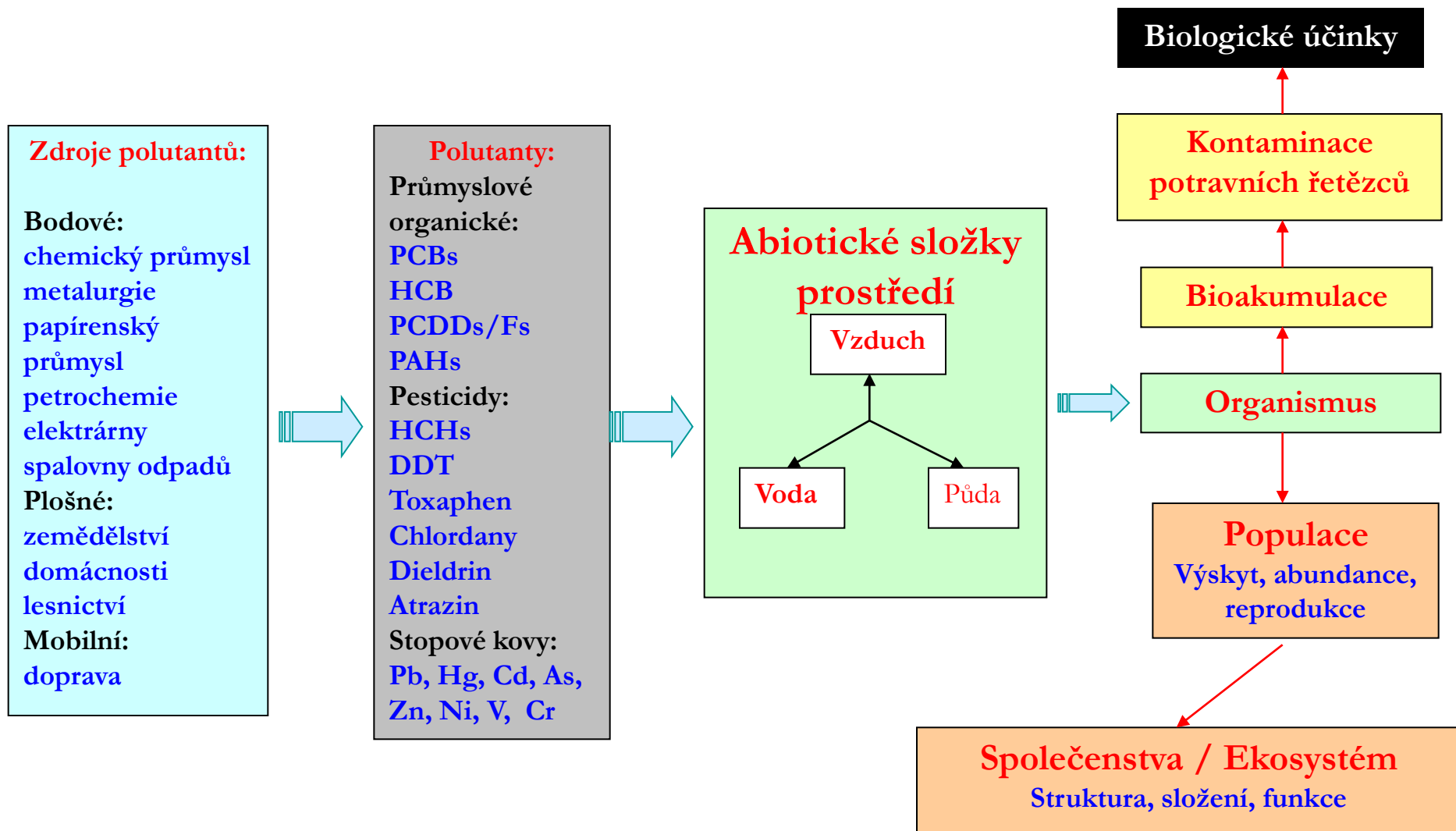
Henryho konstanta,  $K_{OW}$

$K_{Water/air}$ ,  $K_{Particle/air}$ ,  $K_{Water/bio}$ ,  $K_{Particle/water}$ ,  $K_{Water/soil}$

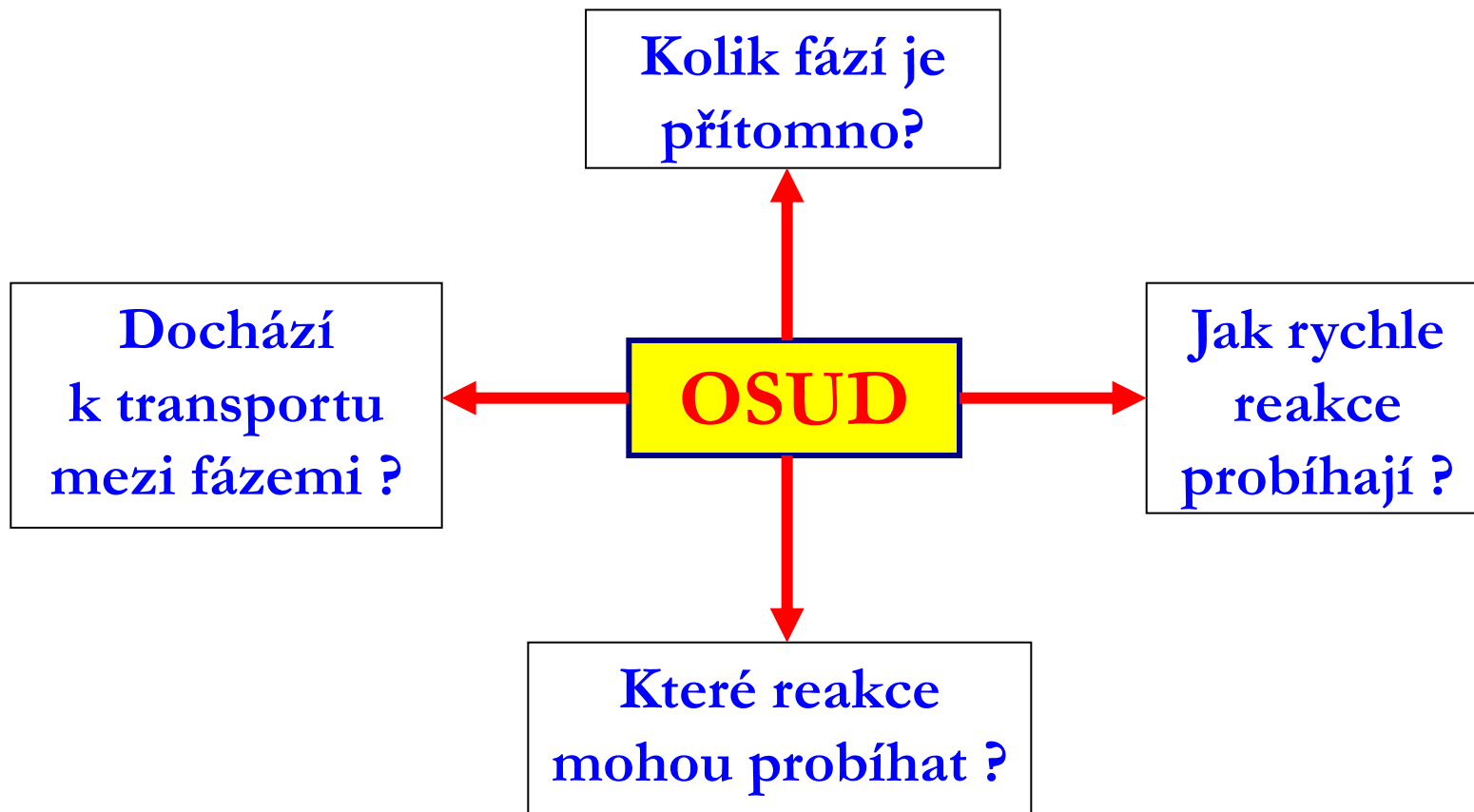
# Environmentálně-chemické vlastnosti řídicí environmentální distribuci látek



# Polutanty, jejich zdroje, distribuce v prostředí, vstup do živých organismů a potenciální vlivy na různé úrovně živých organismů



# Osud chemických látek v prostředí





# Osud chemických látek v prostředí

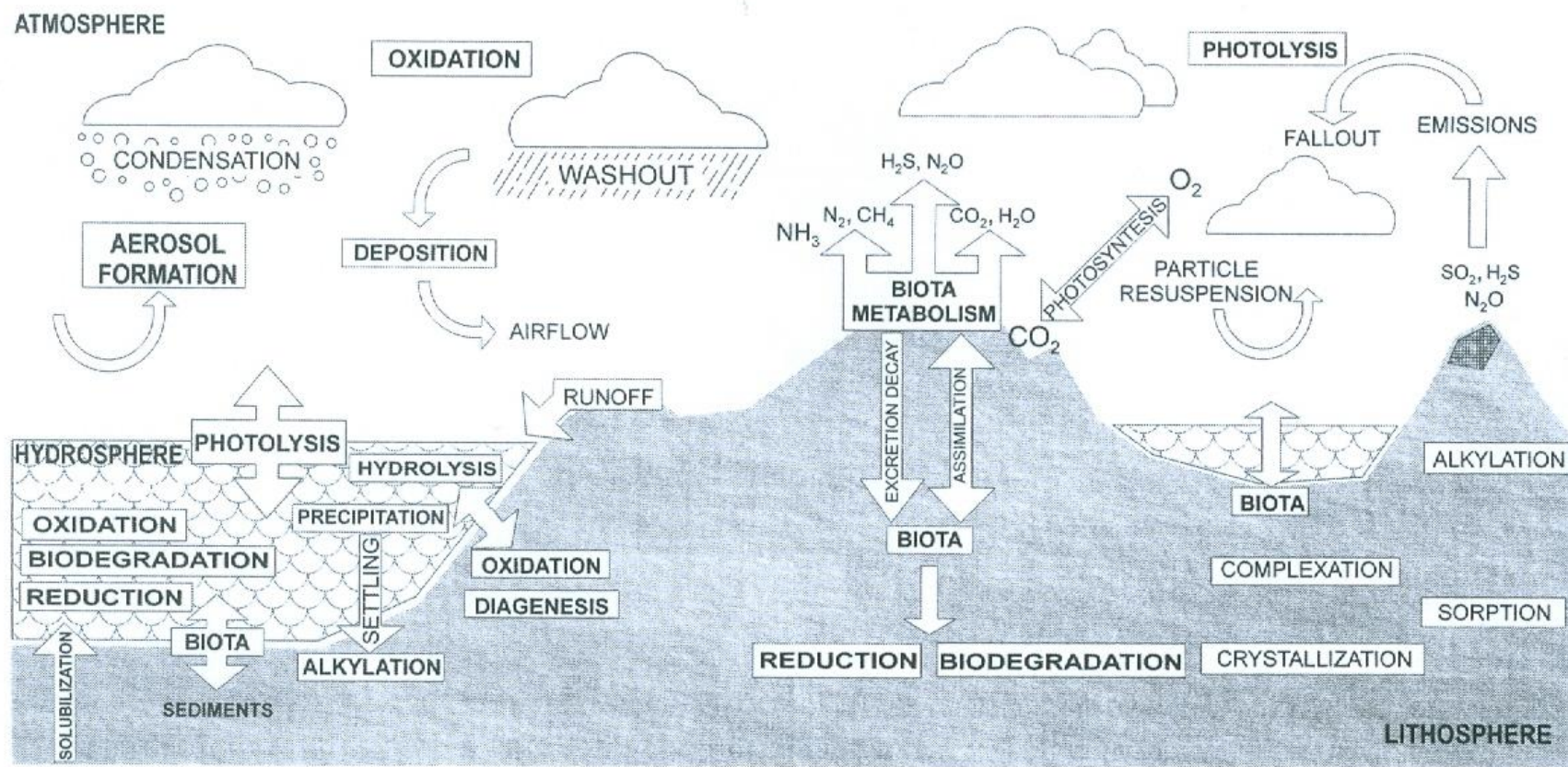
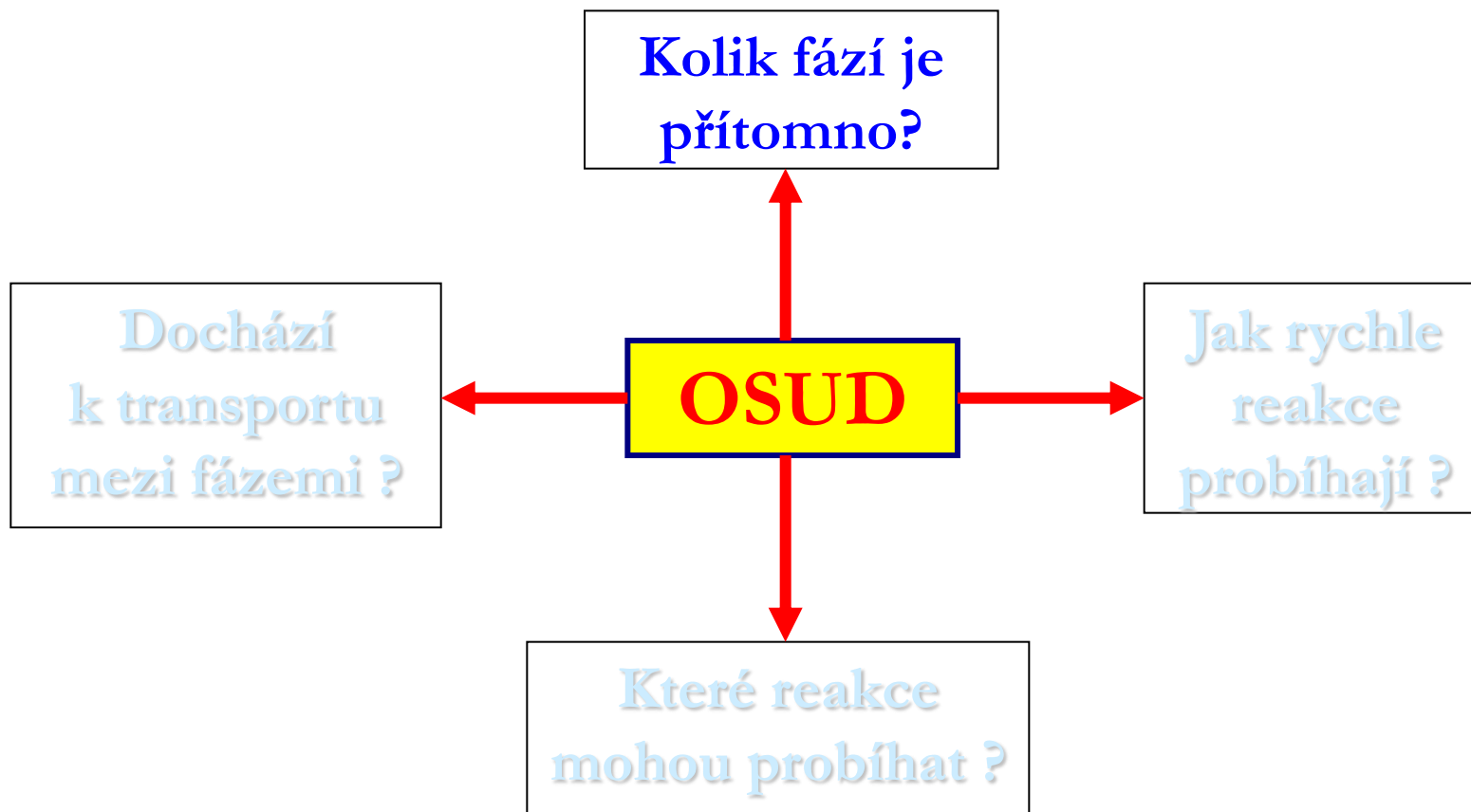


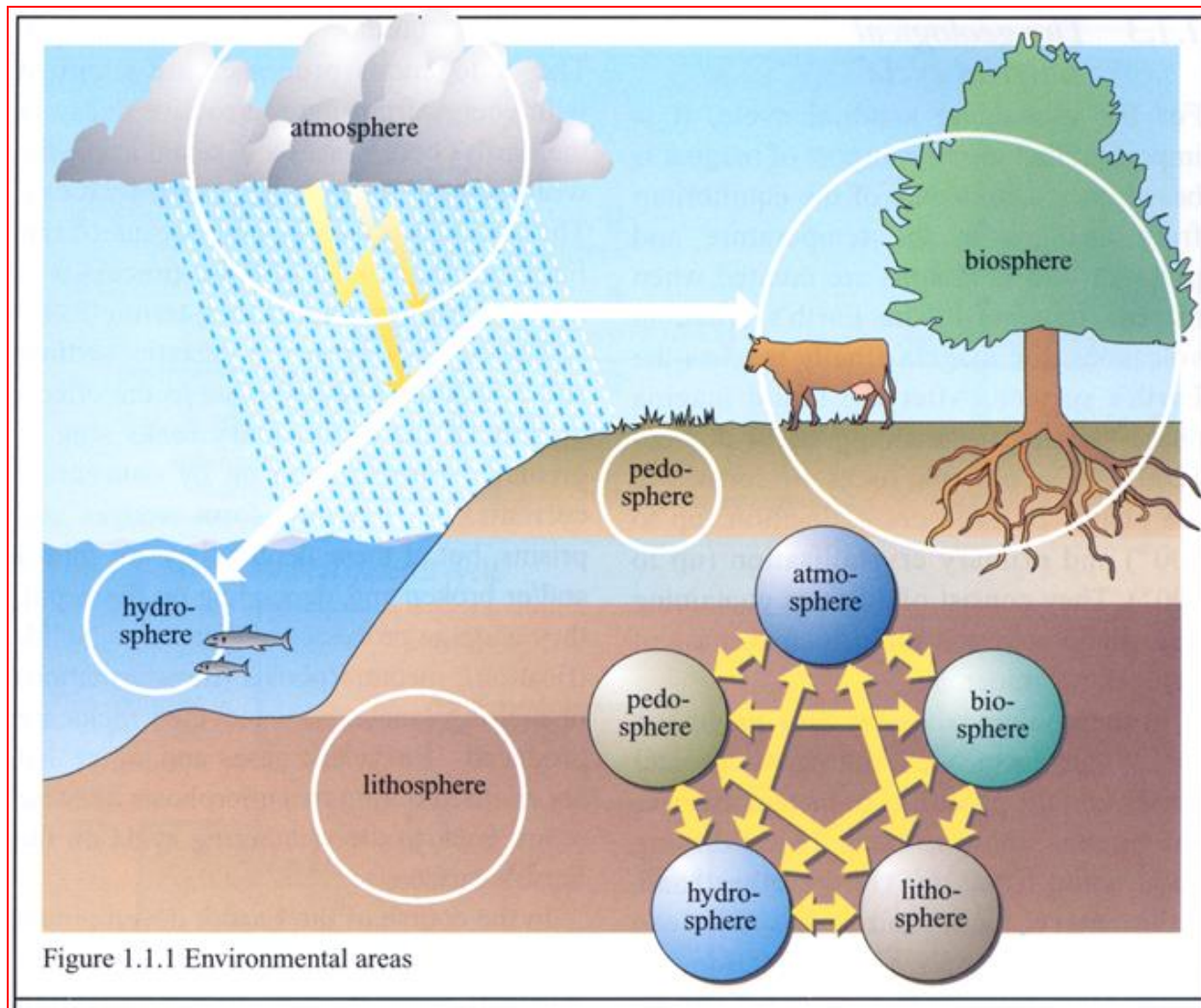
FIGURE 1.1. Reactions and transport of substances in the environment.



# Osud chemických látek v prostředí

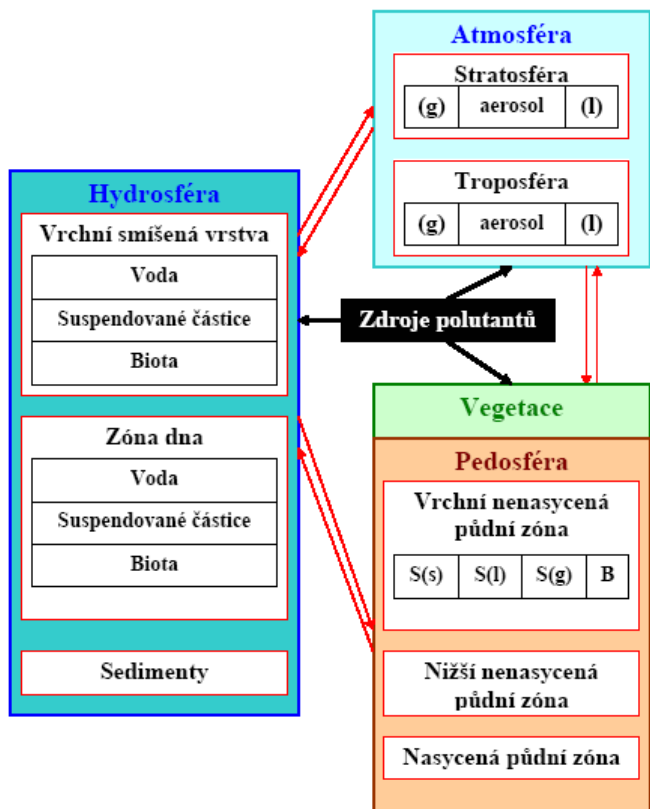


# Složky prostředí

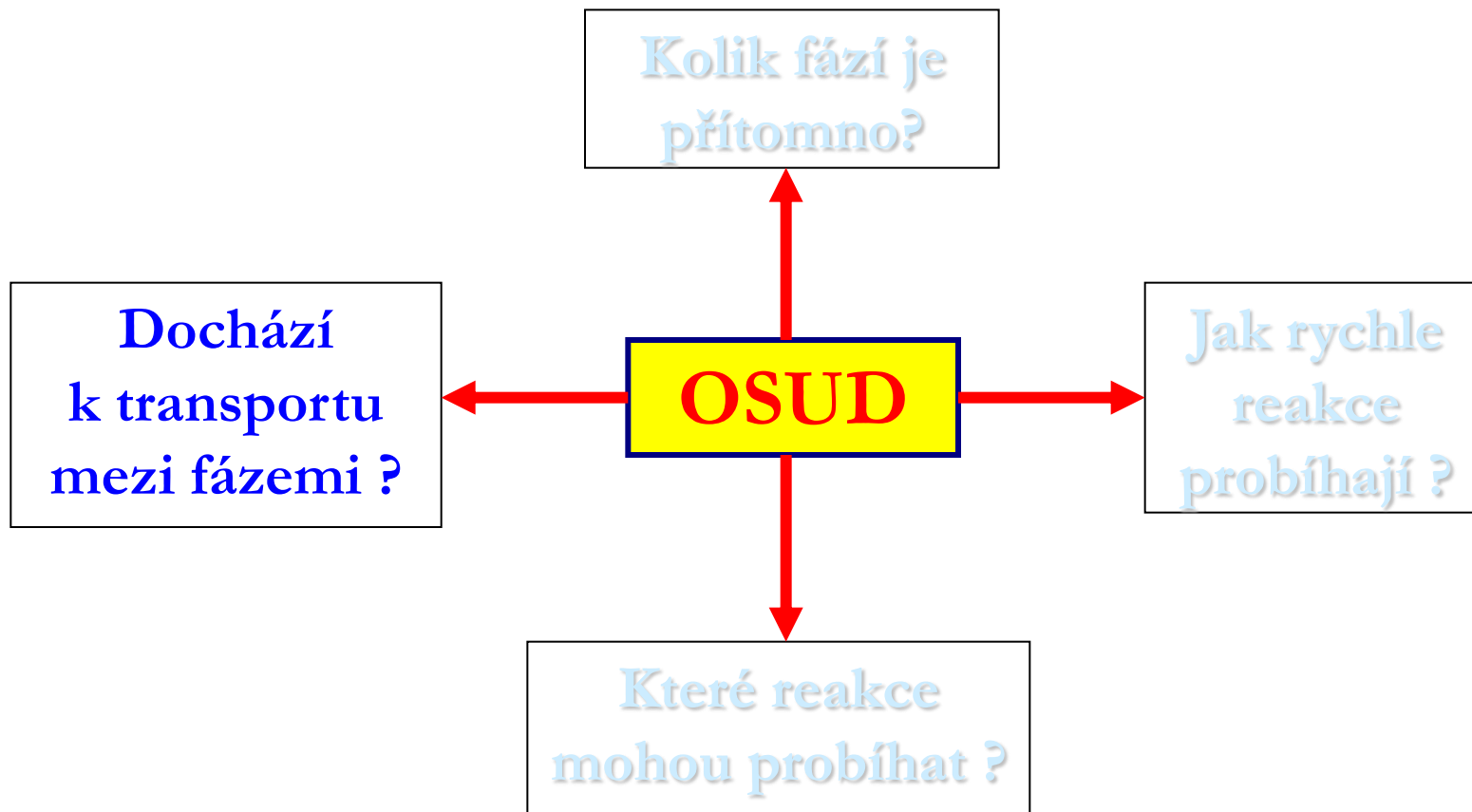


# Složky prostředí

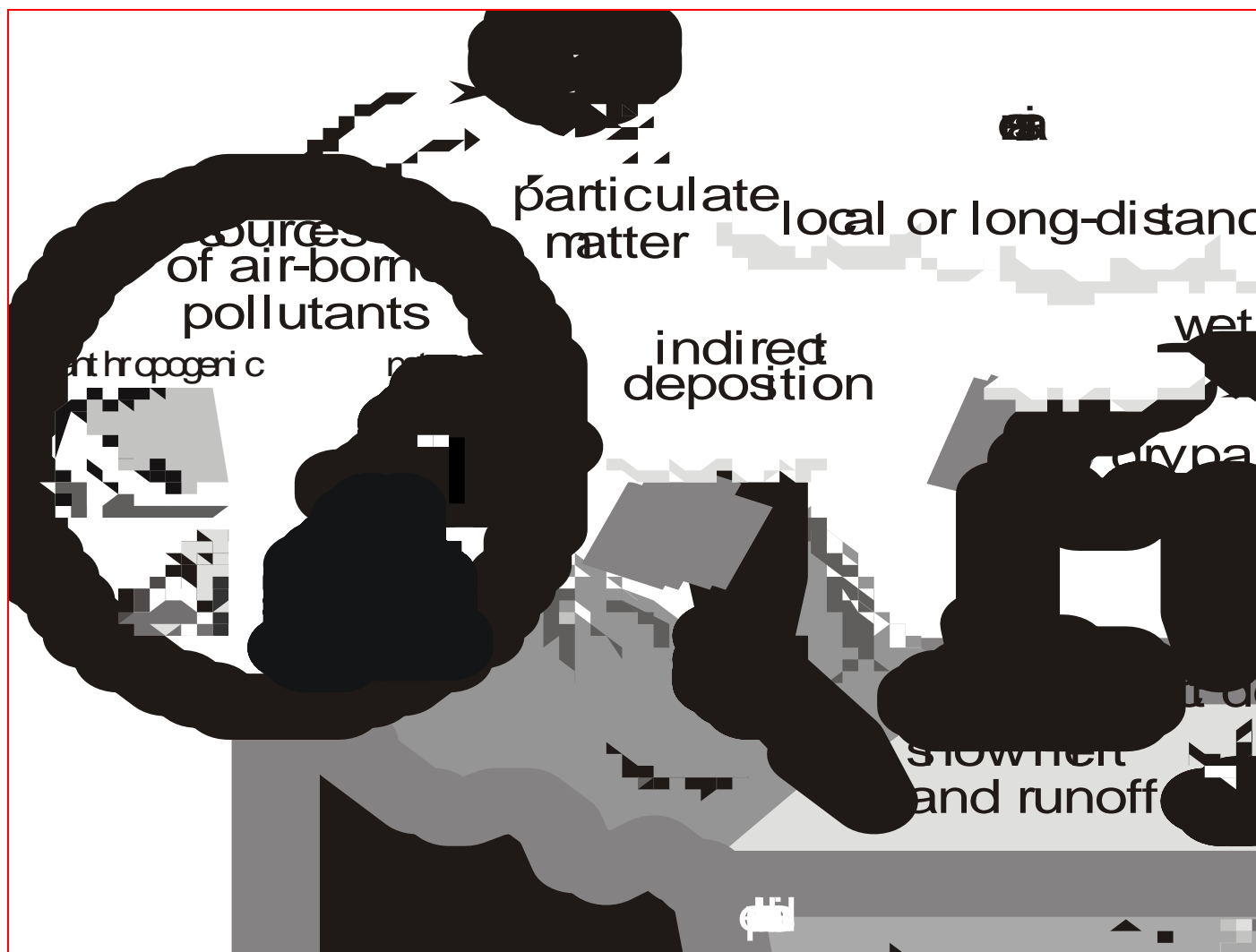
## Modelové složky prostředí (kompartmenty)



# Osud chemických látek v prostředí

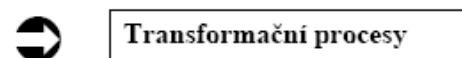
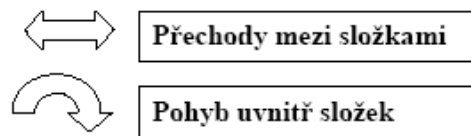
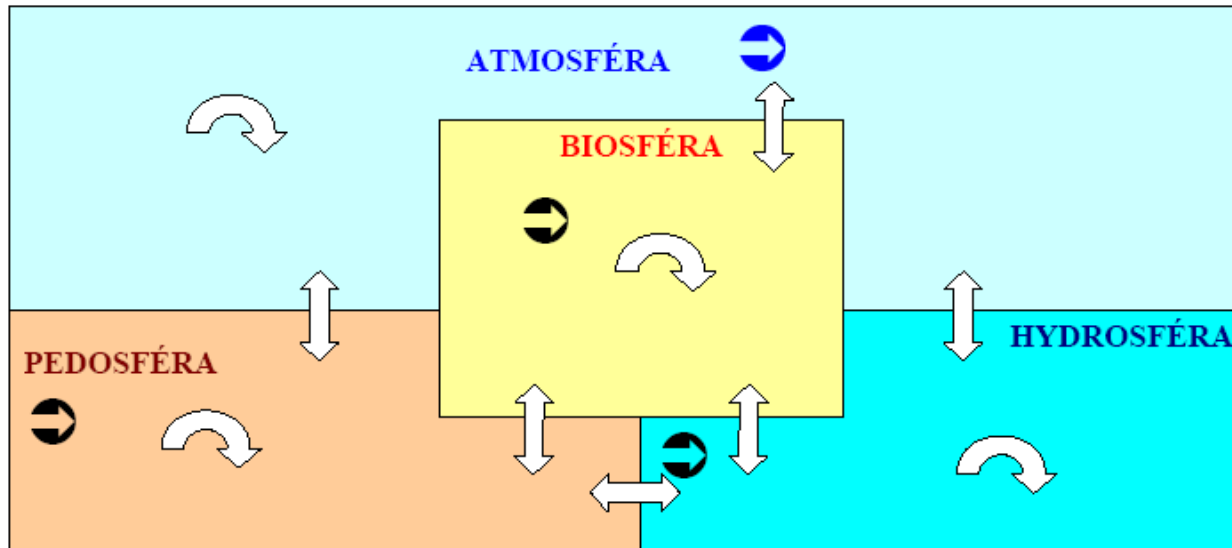


# Transport látek v prostředí

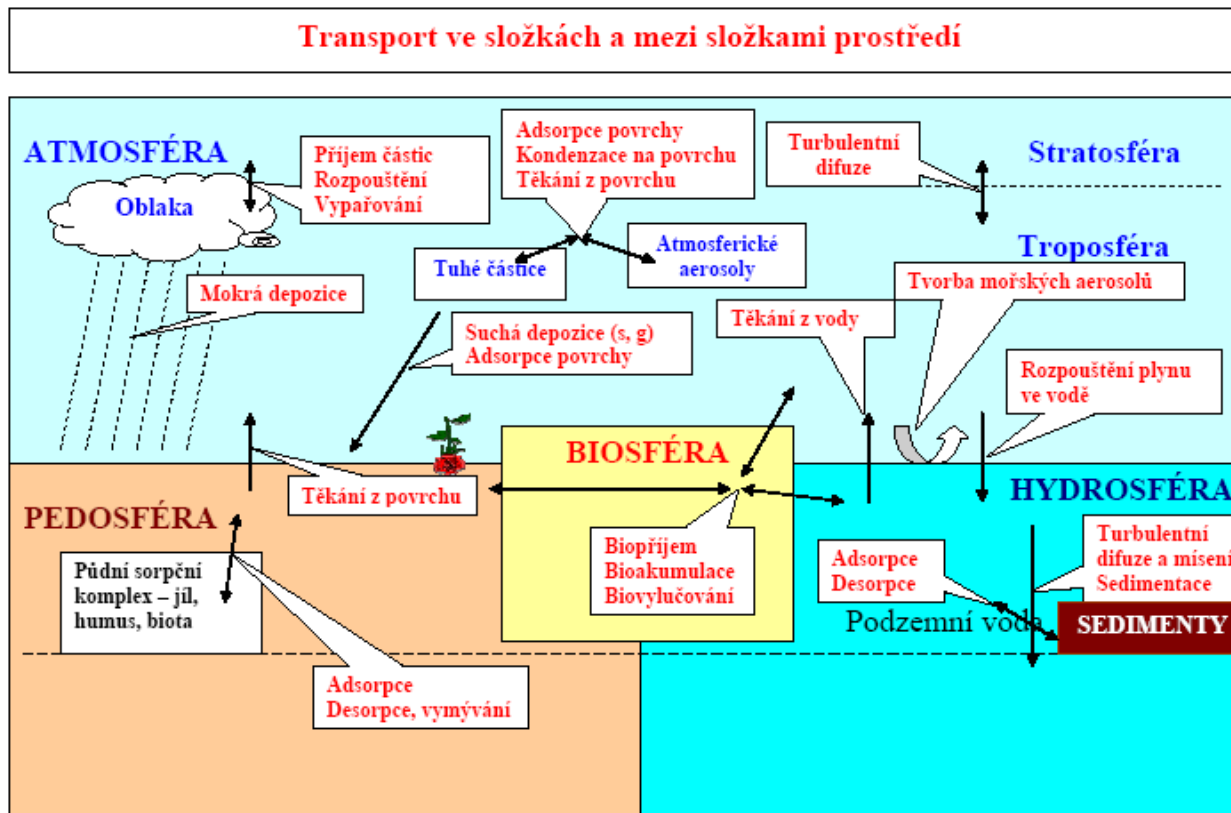


# Transport látek v prostředí

Transport ve složkách a mezi složkami prostředí, transformace ve složkách

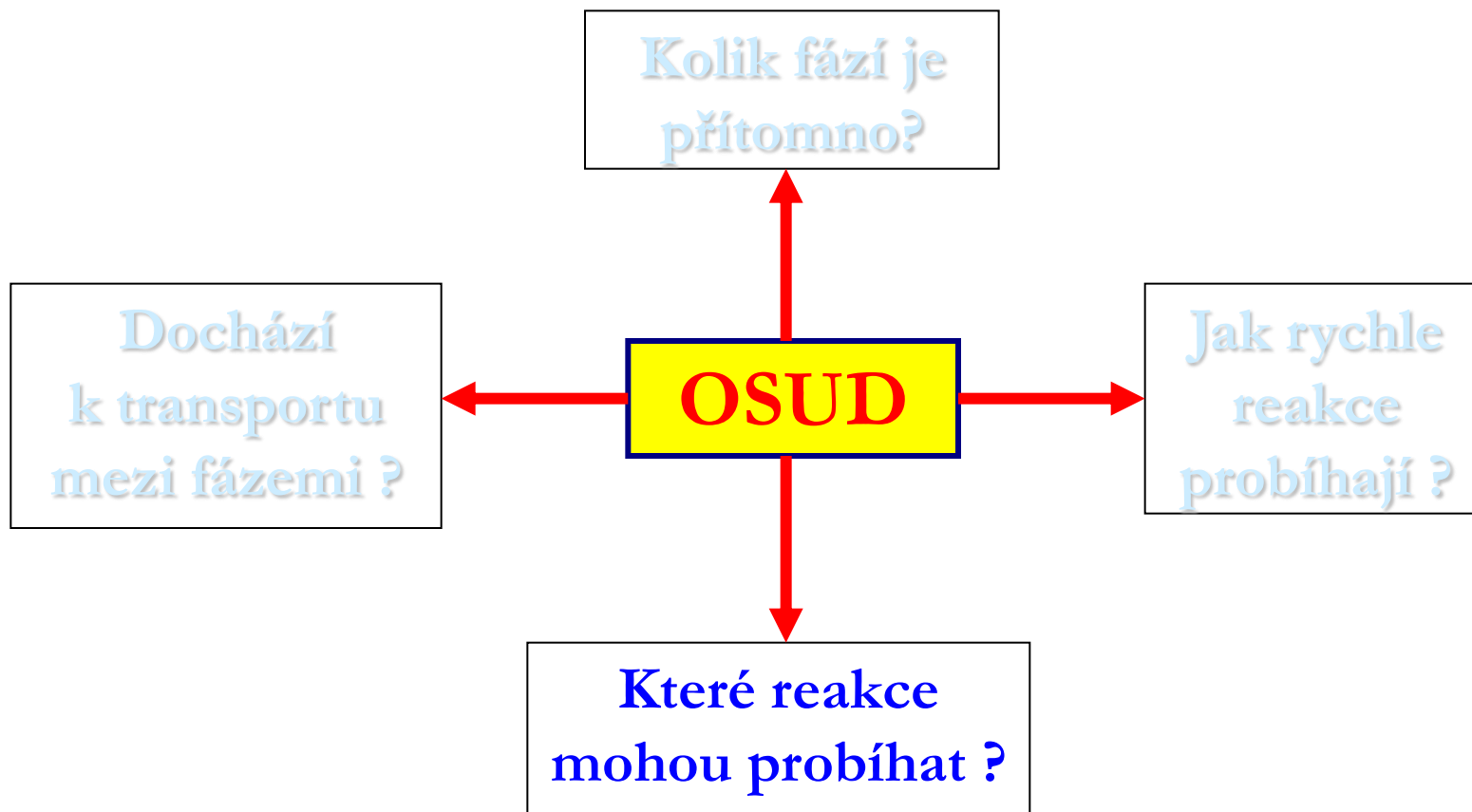


# Transport látek v prostředí

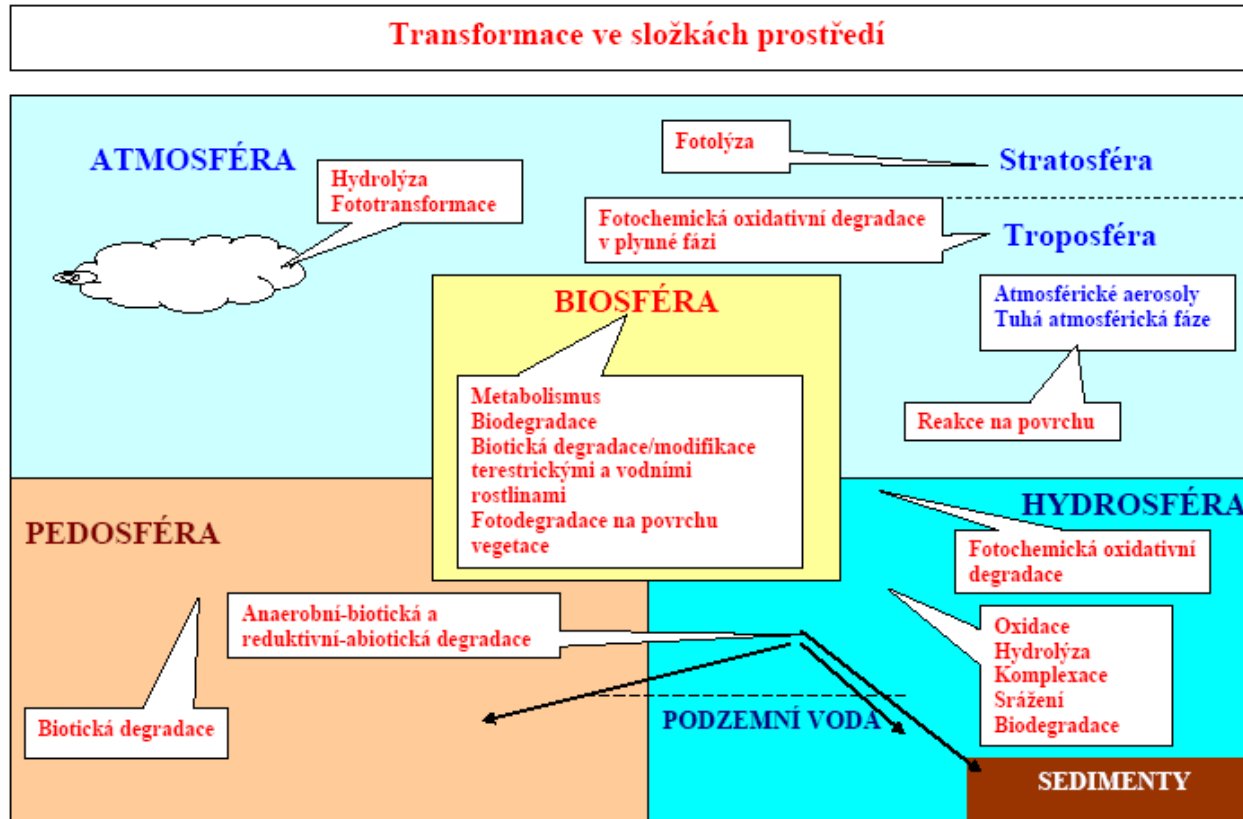




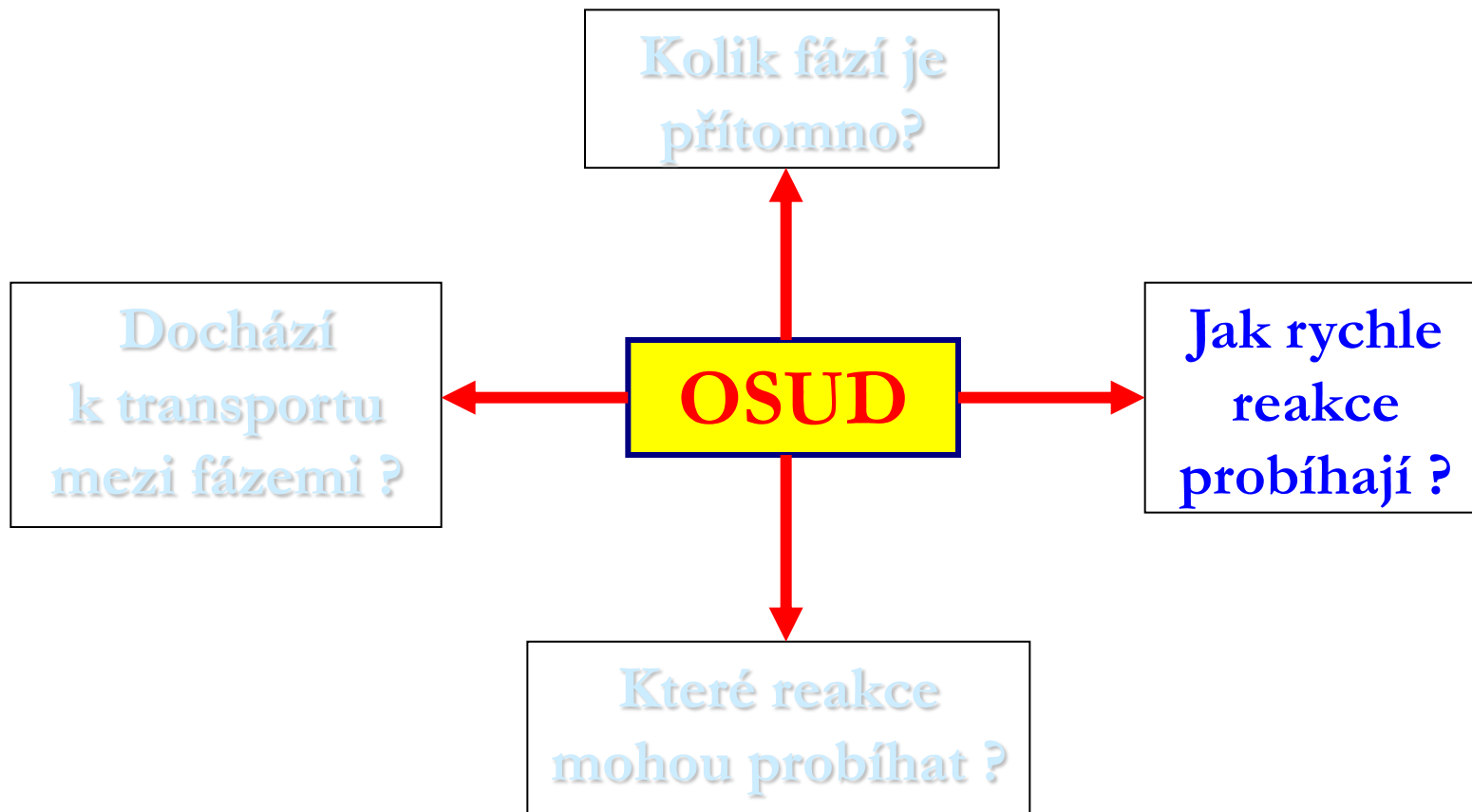
# Osud chemických látek v prostředí



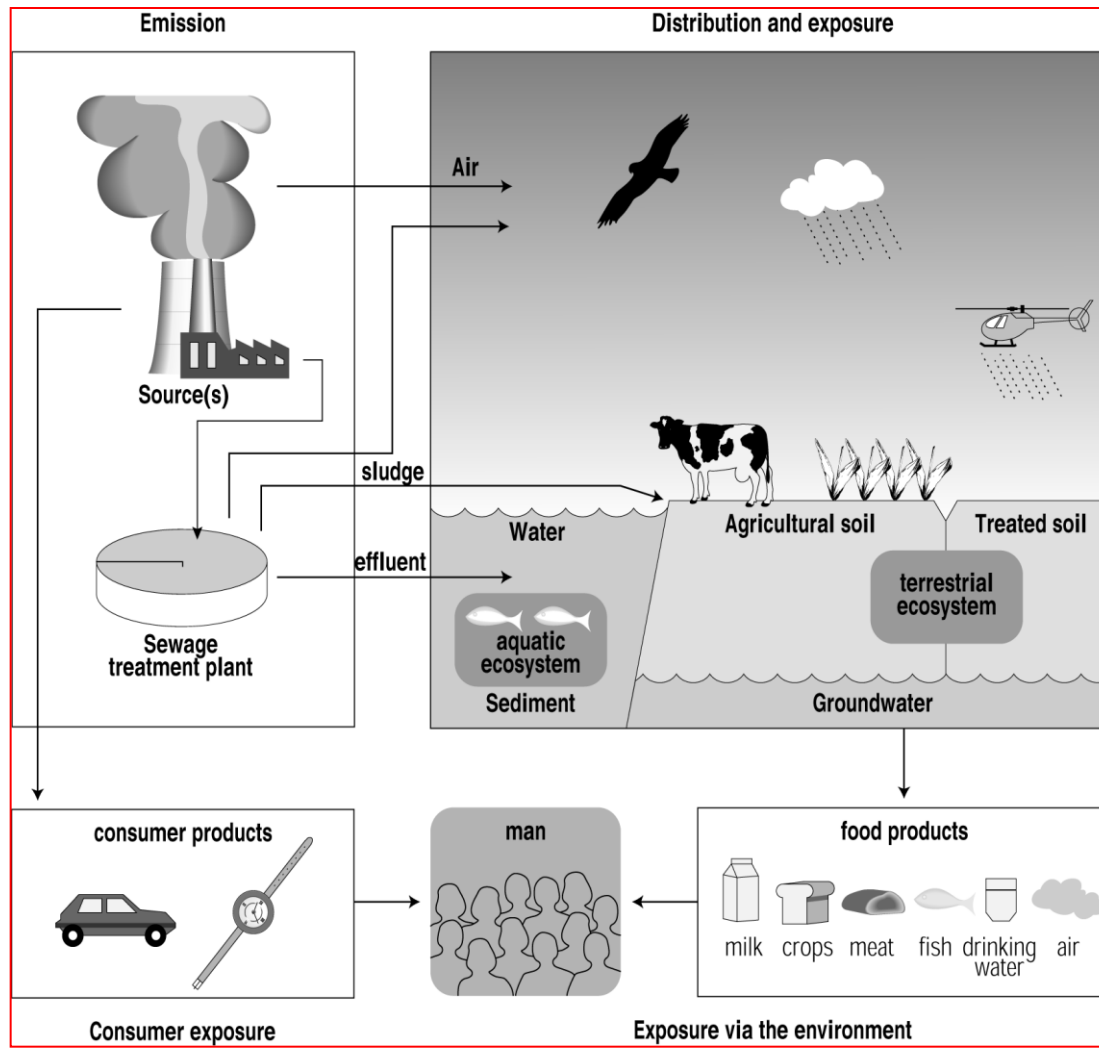
# Transformace látek v prostředí



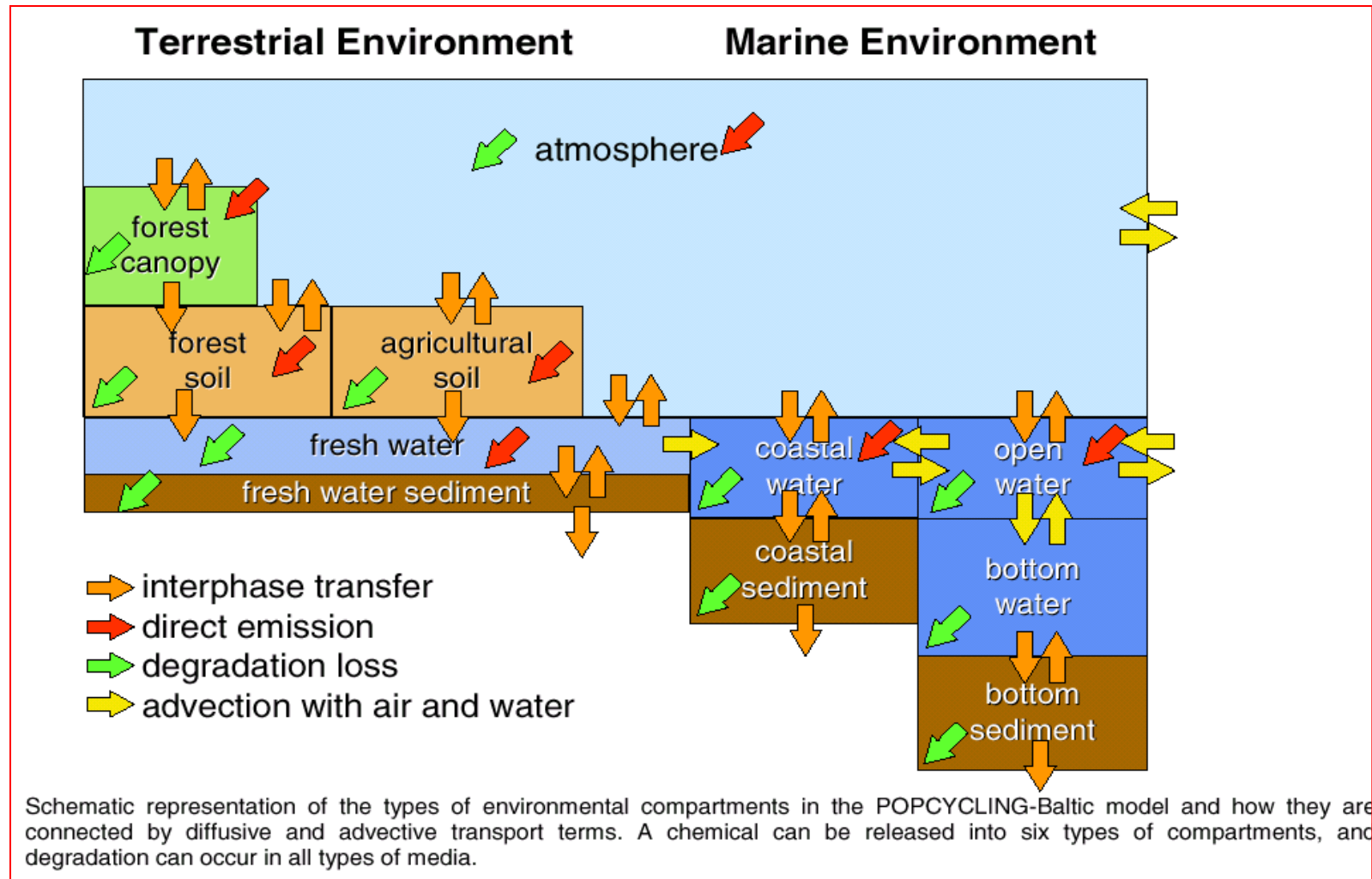
# Osud chemických látek v prostředí



# Expoziční cesty pro člověka a nehumánní organismy (van Leeuwen and Hermens 1995)

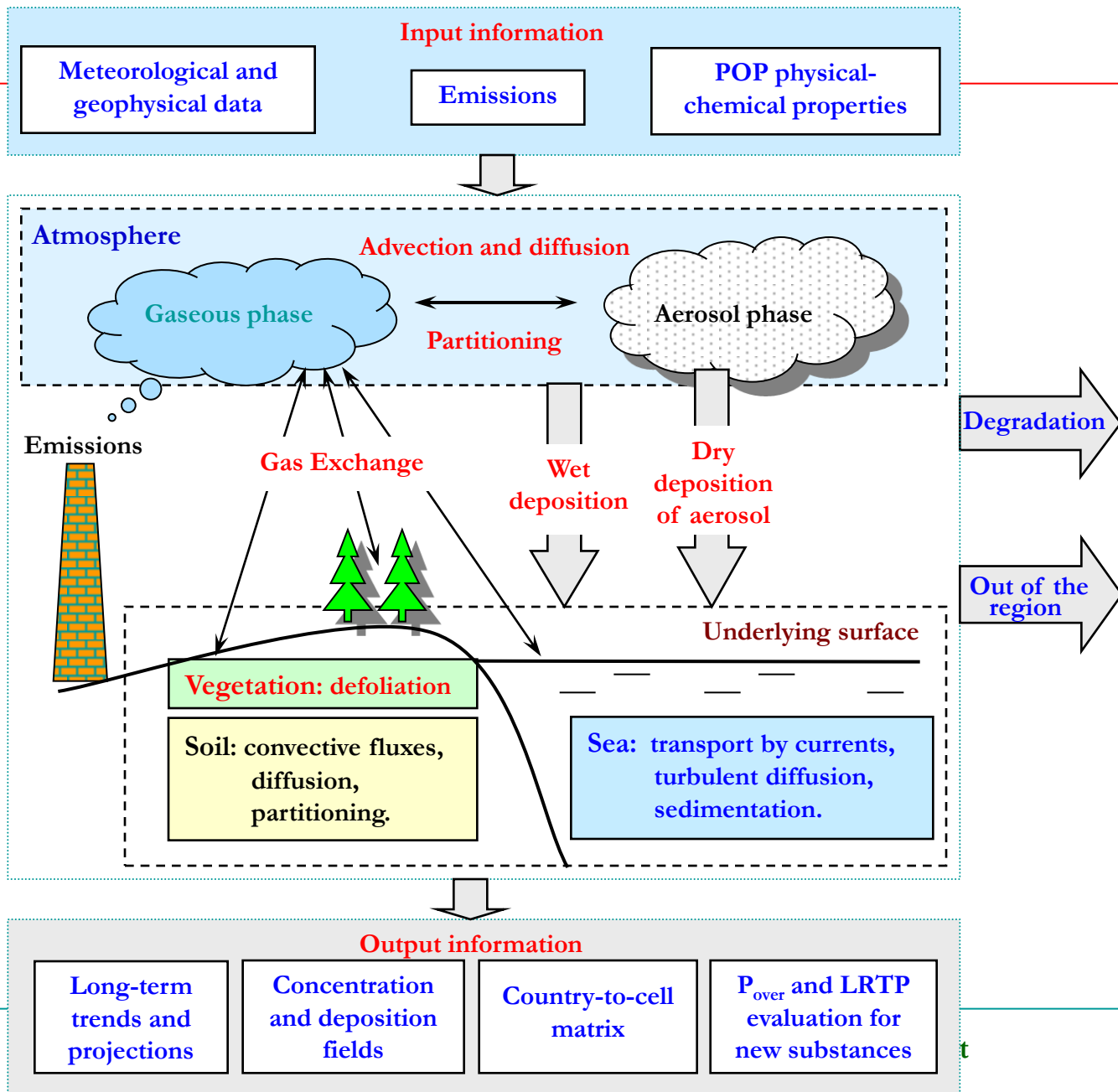


# POPCYCLING-Baltic – schéma modelu



POPCYCLING-Baltic, Technical Report – Appendix 1 to Executive Final Summary Report

# Model distribute POPs



# Chování chemických látek v prostředí

**Osud polutantů v prostředí je funkcí:**

- fyzikálně chemických vlastností látky
- environmentálně-chemických vlastností látky:
  - transportní procesy
  - transformační děje

## Environmentální rozhraní a chemická rovnováha

**Environmentální rozhraní** – místo styku a interakce dvou látek na rozhraní dvou environmentálních fází – existuje zde spontánní přenos chemických látek a energie mezi složkami až do dosažení rovnováhy



# Environmentální rozhraní

## Předpoklad:

- ↪ chemická rovnováha – reversibilní přenos mezi fázemi
- ↪ existuje rovnost chemických potenciálů ( $\mu$ ) nebo fugacit ( $f$ ) dané látky v obou fázích

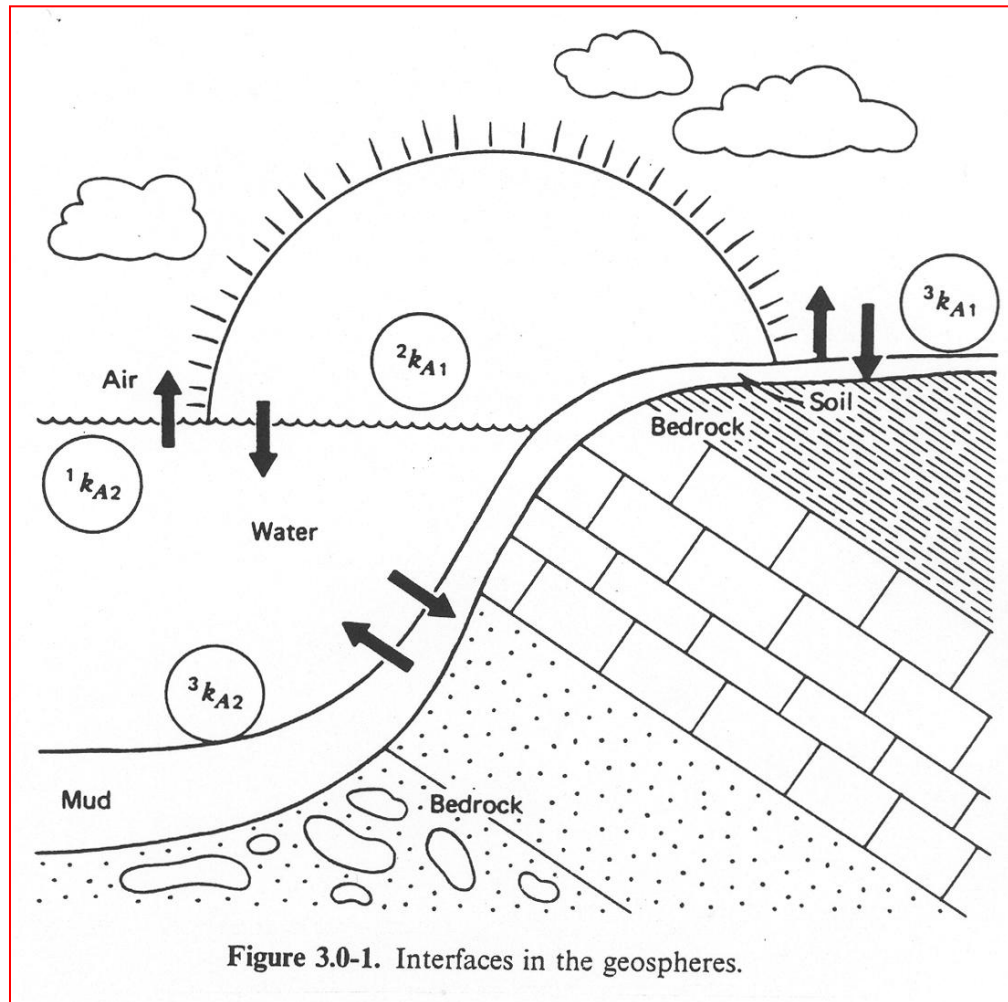
Pro složku a mezi ovzduším (A) a vodou (W):

$$f_{aA} = f_{aW}$$
$$(x_a \gamma_a f_a^0)_A = (x_a \gamma_a f_a^0)_W$$

Distribuce látky mezi 2 nemísitelné fáze – popsána rozdělovacím koeficientem =  $f$  (rozpustnosti)

Přenos tepla a hmoty přes environmentální rozhraní =  $f$  (rozpustnosti,  $K$ ,  $HS$ )

# Environmentální rozhraní



# Stabilita

- ↪ **Principy:** Vnitřní energie, změna entropie, Gibbsova funkce, chemický potenciál, ideální a reálné roztoky, souhrn principů
- ↪ **Fyzikální přeměny čistých látek:** Fázové diagramy, fázová stabilita a fázové přechody, vlastnosti jednoduchých směsí
- ↪ **Termodynamický popis směsí:** Jednosložkové systémy, dvousložkové systémy, vícesložkové systémy
- ↪ **Chemické rovnováhy:** Chemické reakce, odezva chemických rovnováh na změnu podmínek, vybrané rovnováhy
- ↪ **Elektrochemické reakce:** Chování ionů v roztocích, oxidace a redukce

# Aplikace termodynamiky na přírodní systémy (PS)

## Vlastnosti přírodních systémů:

- ↪ Velká variabilita složení reagujících složek
- ↪ Velký rozsah podmínek existence
- ↪ Mimořádná složitost
- ↪ Obrovský hmotný obsah systémů

# Chemická termodynamika

**Význam pro environmentální chemii** - určení energetické bilance biochemických cyklů, určení podmínek rovnováhy, zjištění uskutečnitelnosti chemického děje apod.

**Klasická termodynamika se zabývá vlastnostmi hmoty jako celku** ( $T$ ,  $p$ ,  $V$ ..) - její základní zákony mohou být formulovány, aniž byla poznána existence a vlastnosti molekul.

**Nemůžeme tedy na základě klasické termodynamiky získat žádnou informaci na molekulární úrovni.**

# Chemická termodynamika

Aby mohly být získány informace tohoto druhu, musí být nejprve aplikovány zákony mechaniky na jednotlivé molekuly a pak musí být formulovány zákony makroskopického chování velkého souboru molekul - **statistická termodynamika.**

Celá termodynamika je vybudována přísně logicky, deduktivní metodou z několika málo základních zákonů - to znamená, že je nelze termodynamickými úvahami dokázat, jsou však ve shodě s obecnou zkušeností.

# Chemická termodynamika

## Základní pojmy a definice

Termodynamika studuje změny stavu soustavy.

Termodynamický systém (soustava) - část prostoru se svou hmotnou náplní, který je ohraničen skutečnými nebo i myšlenými stěnami.

Oblasti, které nejsou zahrnuty do systému se nazývají okolí.



# Chemická termodynamika

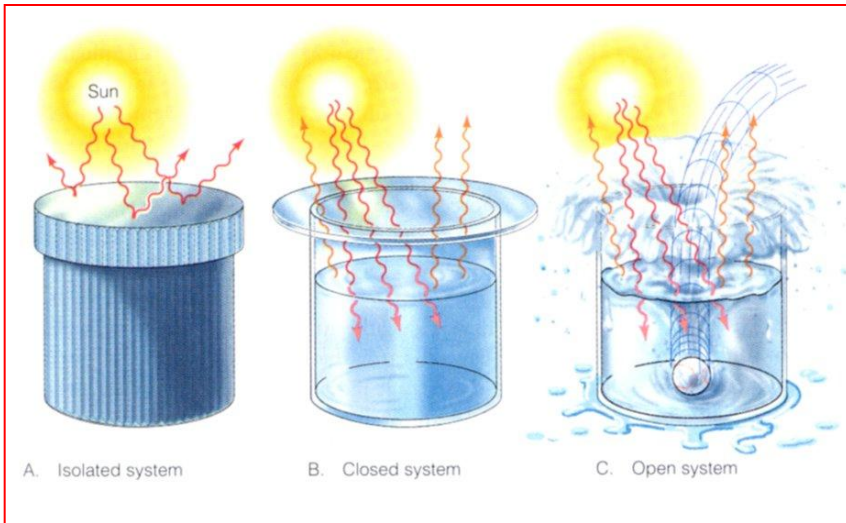
Jsou-li stěny, ohraničující systém takové, že mezi systémem a jeho okolím není možná výměna látek, mluvíme o systému uzavřeném.

Dochází-li mezi systémem a okolím k výměně látek, jedná se o systém otevřený.

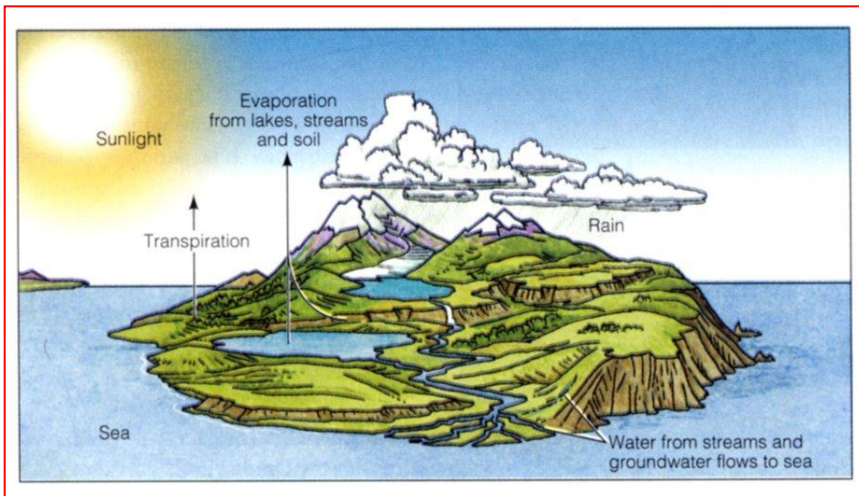
Systém izolovaný nemůže vyměňovat s okolím ani látku ani energii.

Izolace se ovšem může týkat jen některého druhu energie a pak mluvíme o systému izolovaném tepelně, mechanicky apod.

# Systemy

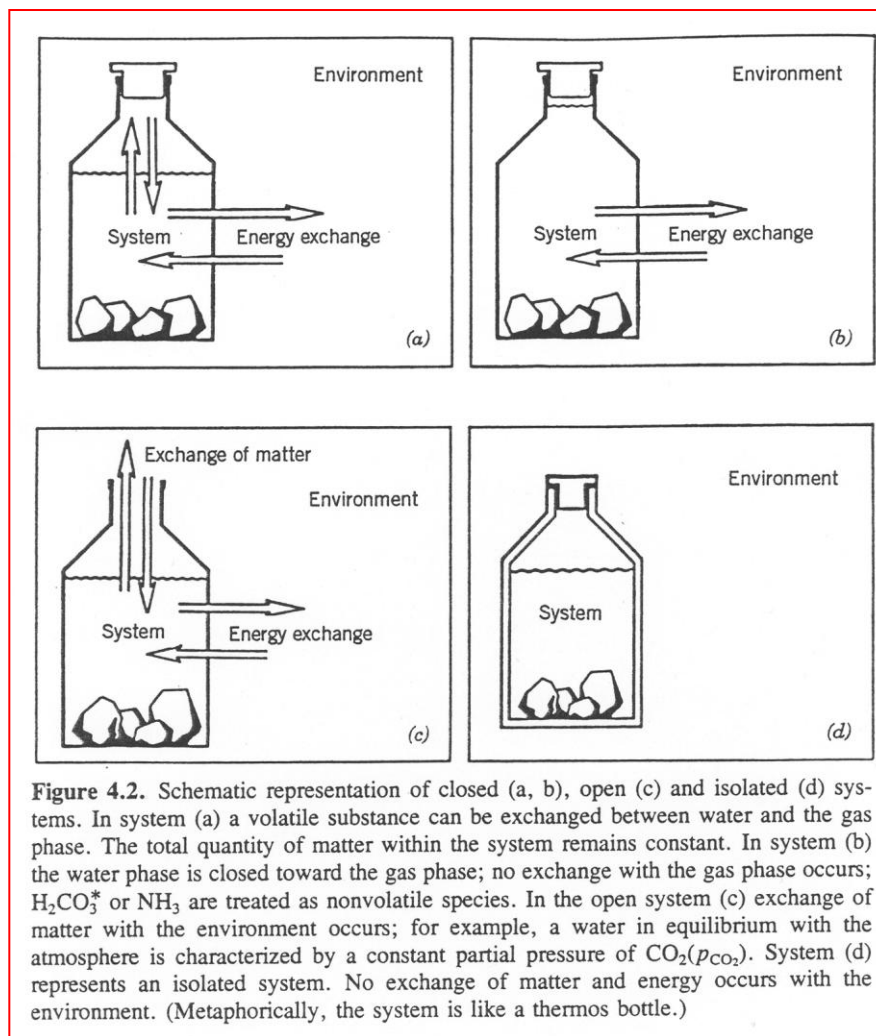


- ↪ Izolovaný
- ↪ Uzavřený
- ↪ Otevřený

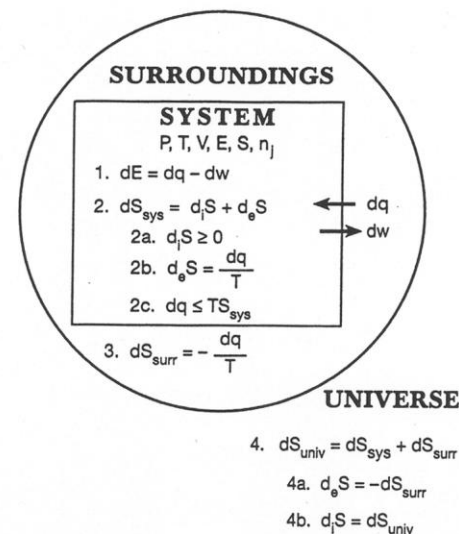
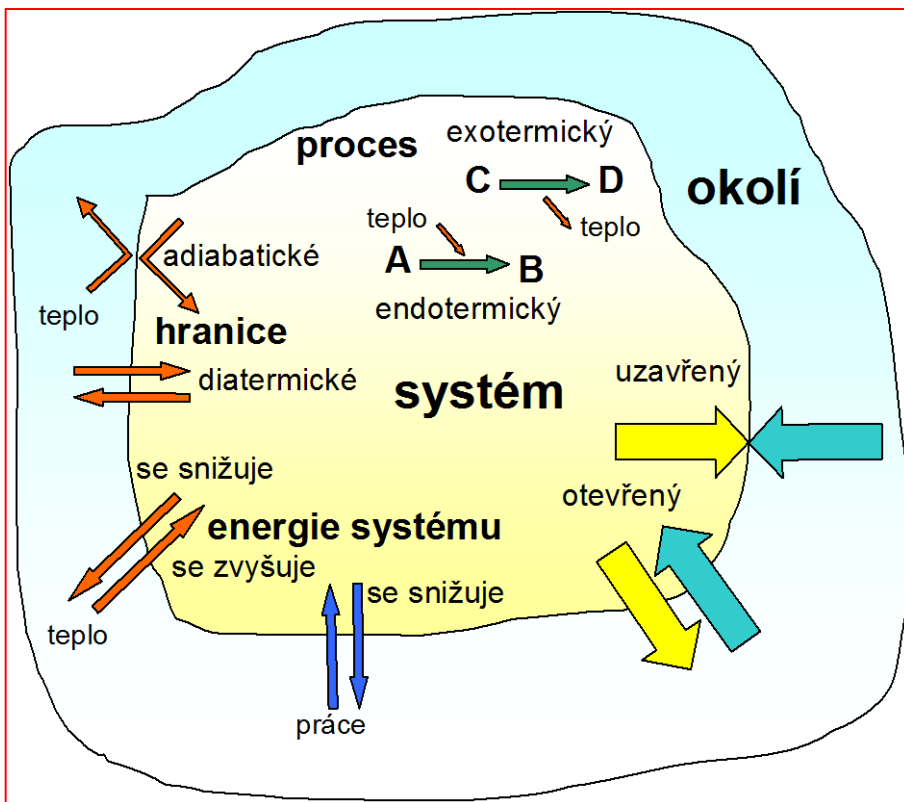


- ↪ Otevřený

# Systemy



# System a jeho okolí



**Figure 2.3.** System, surroundings, and universe for basic thermodynamic analysis. The system is characterized by the *extensive variables*  $n_j$ ,  $V$ ,  $E$ , and  $S$ , and *intensive variables*  $P$  and  $T$ . The system receives heat ( $>0$ ) from the surroundings and does work ( $>0$ ) on the surroundings. Equations 1 and 2 state the first and second laws respectively. The entropy change (extensive property) comprises two terms, the entropy change *within* the system,  $d_i S$ , and the entropy change *from the surroundings*,  $d_e S$ . The entropy change of the *universe* (system and surroundings),  $dS_{\text{univ}}$ , is equal to the entropy within the system,  $d_i S$ . For a *reversible process*,  $d_i S = 0$ ; for a *spontaneous process*,  $d_i S > 0$ . As discussed in the text,  $T d_i S = -dG$ , the change in the Gibbs energy of the system (Atkins, 1990; Blandamer, 1992; Prigogine, 1961).

# Chemická termodynamika

System homogenní je takový, v němž jsou vlastnosti buď ve všech jeho částech stejné, nebo, jestliže se mění, musí se měnit od místa k místu plynule.

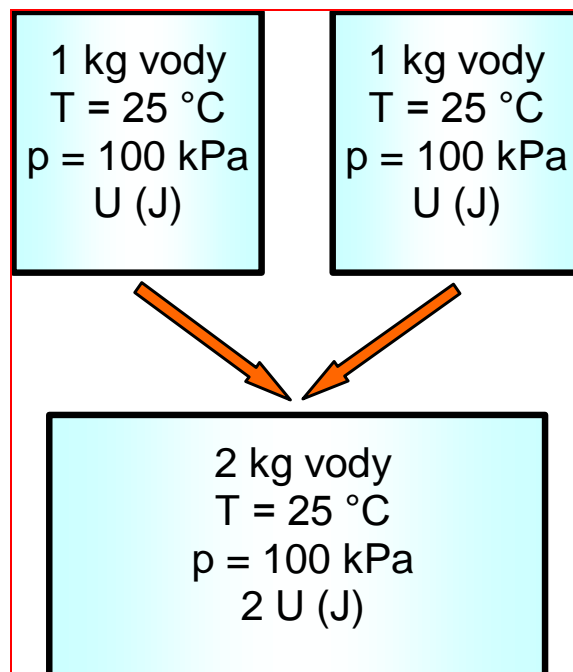
System heterogenní je složen ze dvou nebo více homogenních oblastí, tzv. fází.

# Chemická termodynamika

Vlastnosti systému jsou buď **extenzivní** nebo **intenzivní**.

**Extenzivní vlastnost** je taková, jejíž hodnota závisí na hmotnosti systému (tíha, objem..).

**Intenzivní vlastnost** nezávisí na hmotnosti systému (teplota, tlak..).



**Intenzivní – kvalita**

**Extenzivní – hmotný obsah**

# Chemická termodynamika

Stav systému je určen souhrnem jeho vlastností.

Jelikož intenzivní vlastnosti jsou v celém systému za rovnováhy stejné, je rovnovážný stav systému obvykle charakterizován souhrnem intenzivních vlastností ty jsou kvantitativně vyjádřeny stavovými veličinami.

Pro určitý stav systému mají stavové veličiny zcela určité hodnoty. Tyto hodnoty závisí pouze na stavu systému - jsou funkcí systému.

Jestliže systém přejde z jednoho stavu do druhého, změní se hodnoty stavových veličin stejně, at' je přechod mezi oběma stavy uskutečněn po různých cestách.



# Termodynamická rovnováha

Termodynamická rovnováha - je stav systému, v němž je působení systému na okolí stejné jako působení okolí na systém a vzájemné působení jednotlivých částí uvnitř systému je vyrovnáno (tj. neprobíhá chemická reakce nebo transport látky či energie z jedné části systému do druhé).

Týká-li se rovnováha jen některé vlastnosti systému, pak se takováto **dílčí rovnováha** označuje podle děje, který v důsledku dílčí rovnováhy neprobíhá.

# Termodynamická rovnováha

Termodynamický děj je přechod systému z jednoho stavu do druhého.

O ději vratném (reverzibilním) mluvíme tehdy, jestliže při něm systém prochází pouze rovnovážnými stavy.

Při reverzibilním ději systém v podstatě nevystoupí z rovnováhy.

# Termodynamická rovnováha

Jakýkoliv přechod systému z jednoho stavu do druhého, který je odlišný od děje vratného, se nazývá děj nevratný (ireverzibilní).

Děje probíhající v přírodě samovolně, jsou ireverzibilní.

Děje reverzibilní se v přírodě nikdy nevyskytují a můžeme se jim pouze přiblížit v pokusech.

Děje jak reverzibilní, tak ireverzibilní probíhající při konstantní teplotě, se nazývají izotermické.

Děj při konstantním tlaku se nazývá izobarický a při konstantním objemu izochorický.

# Entropie a její význam

Rovnice  $dQ / T \leq 0$  platí pro obecný cyklický děj.

Je-li tento děj irreverzibilní, platí vztah:

$$dQ_{ir} / T < 0$$

Pro reverzibilní cyklus pak platí:

$$dQ_{rev} / T = 0$$

Tento výraz je úplným diferenciálem stavové funkce - entropie S.

Entropie je definovaná:

$$dS = dQ_{rev} / T$$

# Entropie a její význam

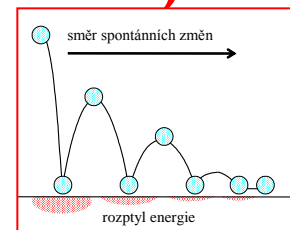
Jak se mění entropie systému při různých dějích ?

**Celková změna entropie je nulová pro látky plus okolí při jakémkoliv reverzibilním ději.**

**U reverzibilního cyklického děje pak platí, že změna entropie je nulová.**

**Probíhá-li naproti tomu v adiabaticky izolovaném systému irreverzibilní děj, celková entropie systému (látek plus okolí) stoupá.**

**Protože všechny spontánní děje jsou irreverzibilní, roste v adiabaticky izolovaném systému entropie tak dlouho, dokud se systém nedostane do rovnováhy.**



# Entropie a její význam

Za **rovnováhy** je entropie soustavy **maximální**.

Tuto skutečnost je možné matematicky vyjádřit:

$$(dS)_{Q=0} = 0 ; (d^2S)_{Q=0} < 0$$

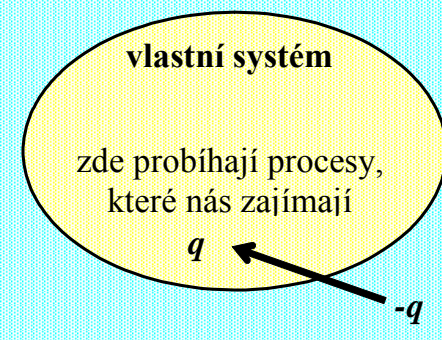
O entropii bylo dokázáno, že je **úměrná termodynamické pravděpodobnosti stavu systému podle vztahu:**

$$S = k * l * n * \omega$$

kde  $\omega$  je tzv. termodynamická pravděpodobnost, vyjadřující počet mikrostavů, jimiž může být realizován daný makrostav.

celkový (globální) izolovaný systém

okolí vlastního systému



# Entropie a její význam

Každý biologický systém, kdyby byl ponechán sám o sobě, by velmi rychle procházel **z vysoce uspořádaného stavu do stavu naprosto neuspořádaného.**

Aby se toto nestalo, musí být stále vykonávána práce, která systém „uspořádává“.

Kontinuální vykonávání této práce vyžaduje zdroj o vyšší teplotě a studený „odpad“

Na zemském povrchu jsou tyto nezbytné **izotermické rezervoáry** realizovány jednak sluncem a jeho teplem, jednak chladným okolním prostorem.

Uvedená práce se pak podílí na výstavbě uspořádaných biologických struktur z jednoduchých molekul, jako jsou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  atd.

# Entropie a její význam

**Tepelné rozpadové děje** pak vrací materiál biologických struktur na původní malé molekuly.

Tato konkurence mezi fotosyntetickou výstavbou a tepelným rozkladem je **hnací silou globálních procesů** v biosféře a vede k velkým ekologickým cyklům.

Celkový cyklus je exentropický (dochází k celkovému vzrůstu entropie), vzhledem k toku energie od slunce do okolního prostoru.

Místní procesy mohou ale vést k vyšší uspořádanosti systému a tedy i místnímu poklesu entropie.



# Entropie a její význam

## Kritéria spontánnosti průběhu a rovnováhy dějů

Entropie - kritérium spontánnosti chemických a fyzikálních přeměn.

Když změna entropie látek, podléhajících přeměně a změna entropie jejich bezprostředního okolí je kladná, může (ale nemusí) probíhat daná reakce spontánně.

Reakce se zápornou celkovou změnou entropie nemohou nikdy probíhat spontánně.

Za rovnováhy je entropie látek plus okolí maximální.

Pro praktické účely je však entropie, jako kritérium spontánnosti méně vhodná, protože vyžaduje kromě znalosti vlastnosti látek ještě znalost vlastností okolí.

Nutná modifikace kritéria spontánnosti, která by se přímo okolím nemusela zabývat - nové termodynamické funkce - **Gibbsova energie a Helmholtzova energie.**

# Fázové rovnováhy – rozdělovací koeficient

Chemické látky jsou distribuovány v prostředí mezi různé složky (vzduch, voda, půda, vegetace) jako výsledek různých transportních procesů.

Čistý transport látek z jedné složky do jiných je určen rovnovážnými vztahy, které jsou kvantifikovány použitím vhodných rozdělovacích koeficientů.

# Fázové rovnováhy – rozdělovací koeficient

Rozdělovací koeficienty ( $K_{AB}$ ) jsou definovány jako poměr rovnovážné koncentrace polutantu v jedné složce ku koncentraci v jiné složce prostředí:

$$K_{AB} = C_A / C_B$$

kde  $C_A$  je koncentrace dané látky ve složce A a  $C_B$  je její koncentrace ve složce B.

Hodnoty  $K_{AB}$  mohou být určeny experimentálně v laboratorním systému nebo mohou být odhadnuty pomocí teoretických a empirických vztahů.

# Chemický potenciál

**Rozdělovací koeficient** je funkcí rozdílu mezi parciální molární volnou energií molekuly látky v různých fázích

Změna v parciální molární volné energii v každé fázi je definována jako **chemický potenciál** ( $\mu$ , in J mol<sup>-1</sup>) dané látky v této specifické fázi.

V **rovnováze** jsou si chemické potenciály rovny.

**Celková volná energie systému** je minimální a může vzrůstat jedině redistribucí chemické látky mezi fázemi.

Chemický potenciál je v důsledku toho kritériem pro rovnováhu.

# Fugacita

Analogické vyjádření chemickému potenciálu je **fugacita** ( $f$ , Pa).

**Fugacita** je kritérium rovnováhy pro difuzi hmoty mezi fázemi.

Když látka dosáhne rovnováhy mezi fázemi A and B, její fugacita ve složce A ( $f_A$ ) je rovna fugacitě ve složce B ( $f_B$ ), ale její koncentrace  $C_A$  a  $C_B$  (v jednotkách  $\text{mol m}^{-3}$  se obvykle nerovnají.

Vztah fugacity ke koncentraci v každé fázi můžeme vyjádřit použitím  $Z$  hodnot.