

Geochemie

Geochemie studuje zastoupení a změny v zastoupení chemických prvků v jednotlivých částech Země (a v širším pohledu v celém Vesmíru – kosmochemie).

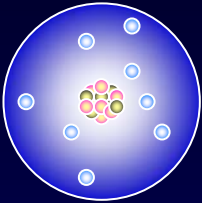
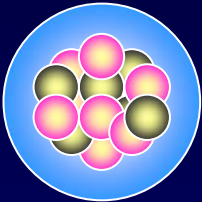
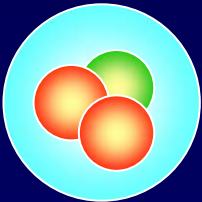
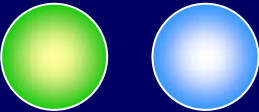
Josef Zeman

Přehled témat



- Stavba hmoty
- Vznik vesmíru
- Sluneční soustava
- Izotopy a jejich využití v geologii
- Krystalochemie
- Principy změn v přírodních systémech
- Stabilita a procesy
- Biogeochemické cykly a životní prostředí

Stavba hmoty

Struktura hmoty

rozměr	částice		škála v rozměrech e ⁻
10^{-10} m	atom		100 000 000
10^{-14} m	jádro		10 000
10^{-15} m	proton, neutron		1 000
$< 10^{-18}$ m	kvark, elektron		1

Elementární částice

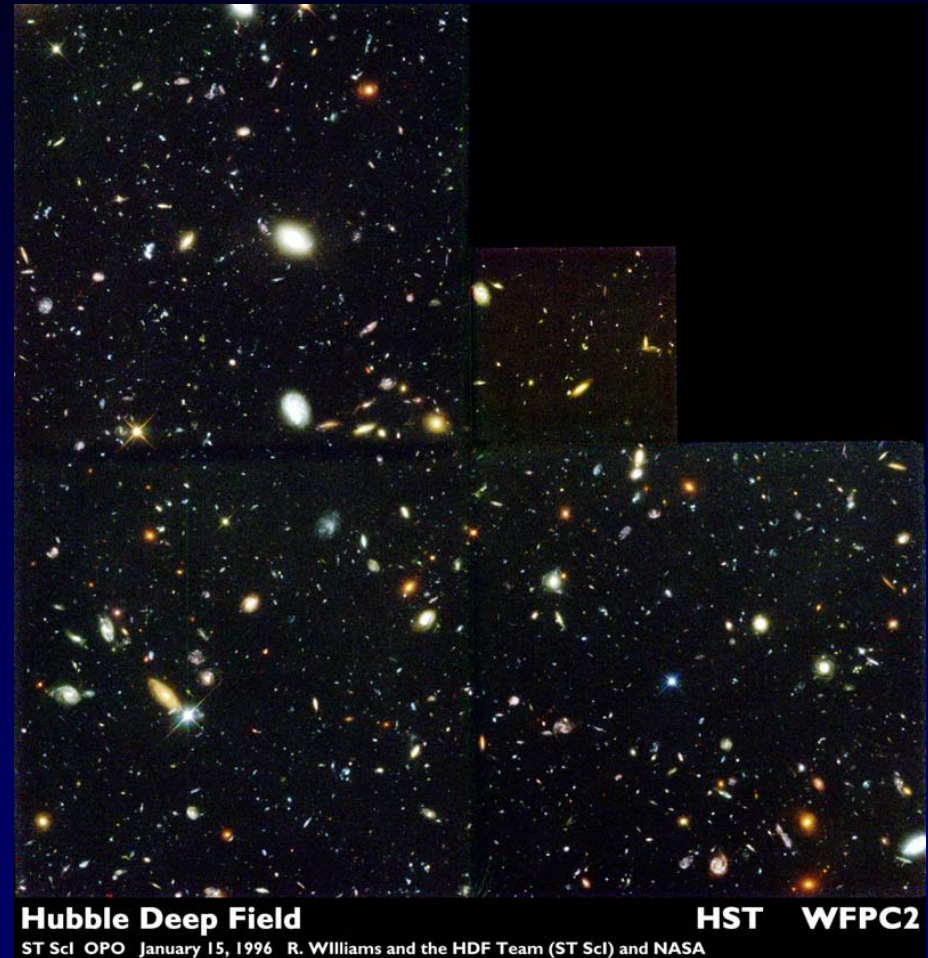
generace	I	II	III
typ	Označení, náboj a hmotnost (GeV/c ²)		
kvarky	<i>u</i> (up) 2/3 0,005 	<i>c</i> (charm) 2/3 1,5 	<i>t</i> (top) 2/3 175 
	<i>d</i> (down) -1/3 0,01 	<i>s</i> (strange) -1/3 0,2 	<i>b</i> (bottom) -1/3 4,7 
leptony	<i>e</i>⁻ (elektron) -1 0,000511 	<i>μ</i>⁻ (muon) -1 0,106 	<i>τ</i>⁻ (tau) -1 1,7771 
	<i>ν</i>_e (e neutrino) 0 < 7×10 ⁻⁹ 	<i>ν</i>_μ (μ neutrino) 0 < 0,0003 	<i>ν</i>_τ (τ neutrino) 0 < 0,03 

Stabilní jsou pouze částice I. generace.
 Konverze jednotek: 1 GeV/c² = 1,783 10⁻²⁷ kg

Vesmír

Vznik Vesmíru

Pozorování Vesmíru – pohled do minulosti (konečná rychlost světla 300 000 km/s). Vzdálenost Slunce-Země urazí světlo za 8 minut. Nejbližší hvězda Alpha Centauri vzdálena 4,3 svět. let, nejbližší galaxie v Andromedě 2 miliony svět. let (doba vývoje Homo sapiens). Hubbleův teleskop umístěný na oběžné dráze je schopen pozorovat Vesmír do vzdálenosti několika miliard let – Hubble Deep Field.

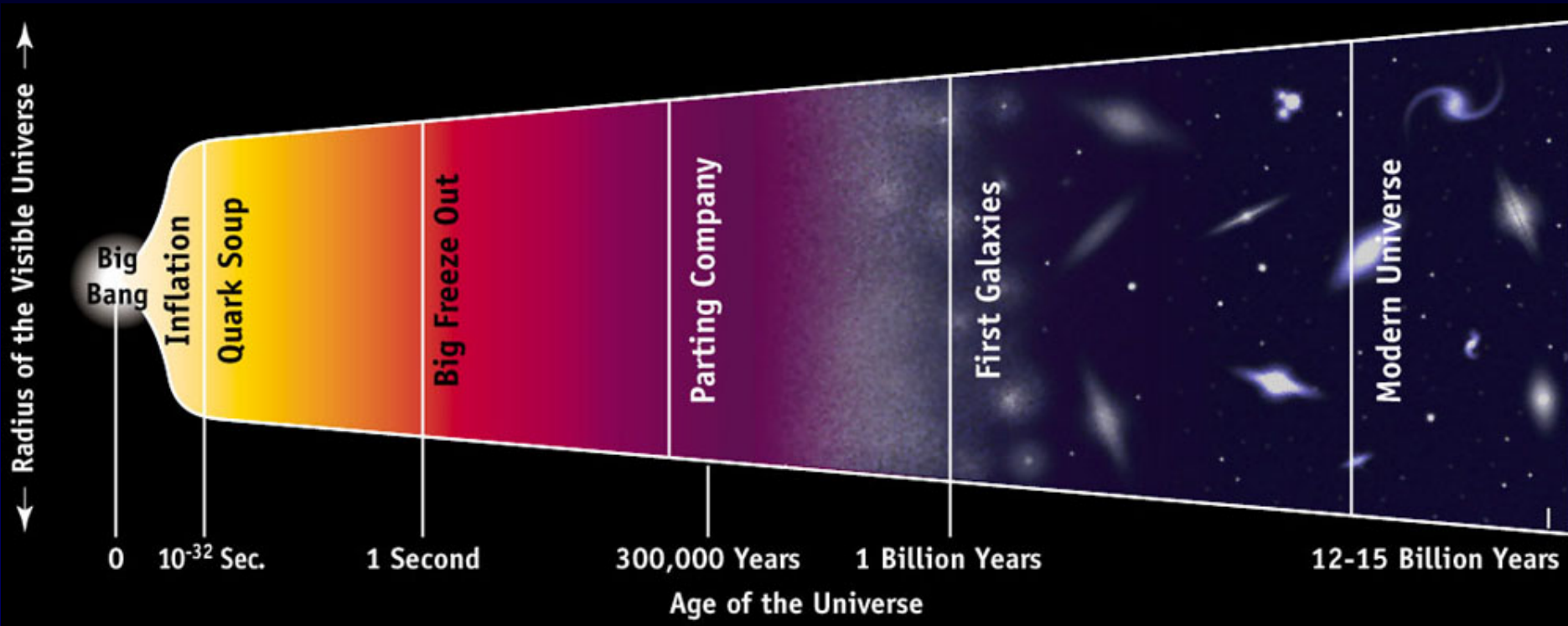


Hubble Deep Field

ST ScI OPO January 15, 1996 R. Williams and the HDF Team (ST ScI) and NASA

HST WFPC2

Big Bang



Zrození hvězd



Mlhoviny Orla, Laguny a Orionu. Jsou to oblasti v naší galaxii Mléčná dráha s vyšší hustotou hmoty, ve kterých dochází ke vzniku hvězd. Všechny vykazují přítomnost těžších prvků, prachu a struktur, které pravděpodobně podléhají dalšímu přerozdělení v prostoru za vzniku protohvězd.



Detail sloupcovitých útvarů tvořených plynem a prachovými částicemi s nově vzniklými hvězdami v mlhovině Orla. Nejvyšší sloupec vlevo je jeden světelný rok vysoký. Tato oblast v souhvězdí Hada je vzdálená 7 000 světelných let.

Smrt hvězd



Henize 1357 • Stingray Nebula
PRC98-15 • ST ScI OPO • April 2, 1998
M. Bobrowsky (Orbital Sciences Corp.) and NASA

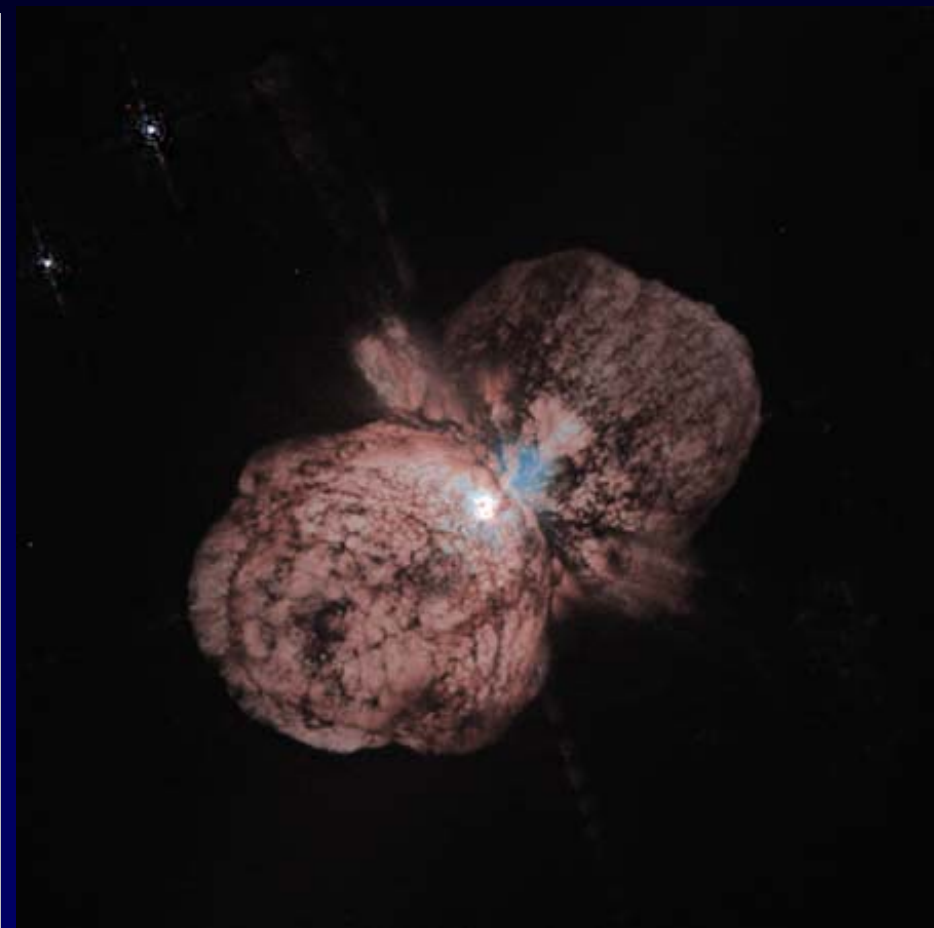
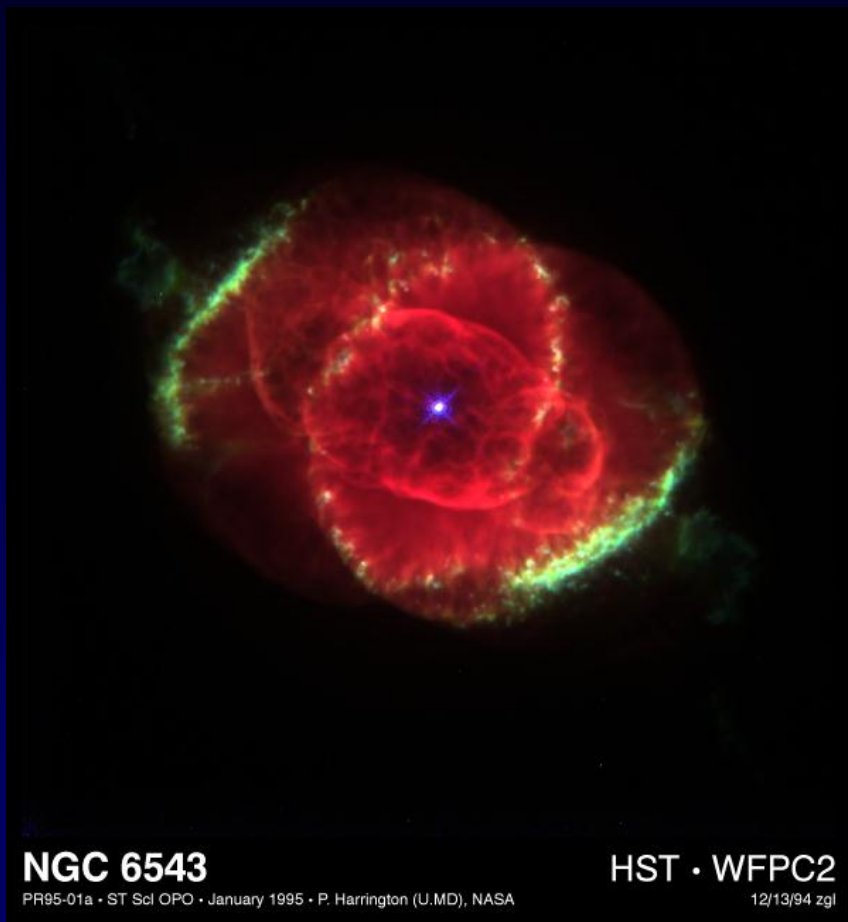
HST • WFPC2



Planetární nebula NGC 7027

Konečná stádia života hvězdy s průměrnou hmotností.

Smrt hvězd



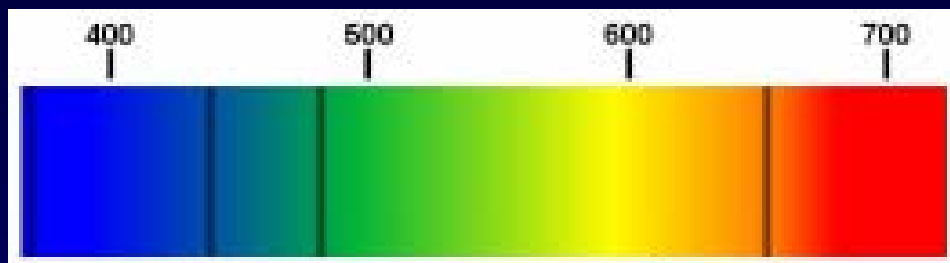
Chemické složení – jak zjistíme

nepřímo ze spektrálních údajů

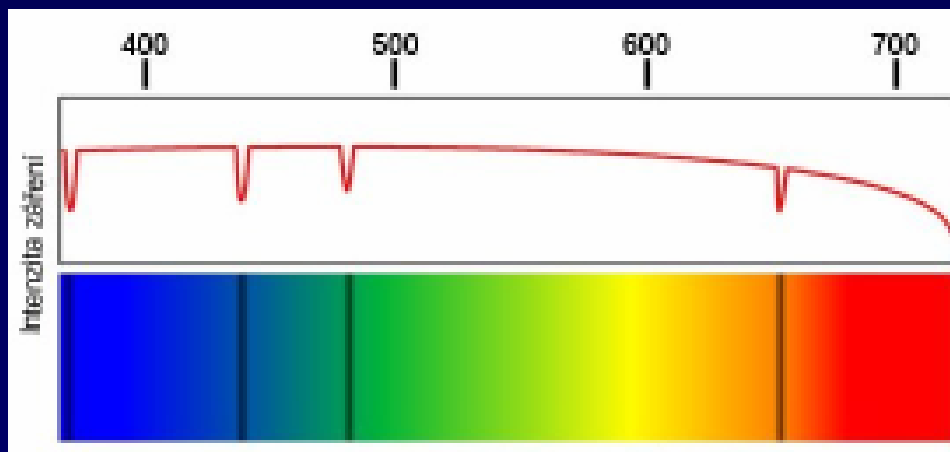
Emisní spektrum



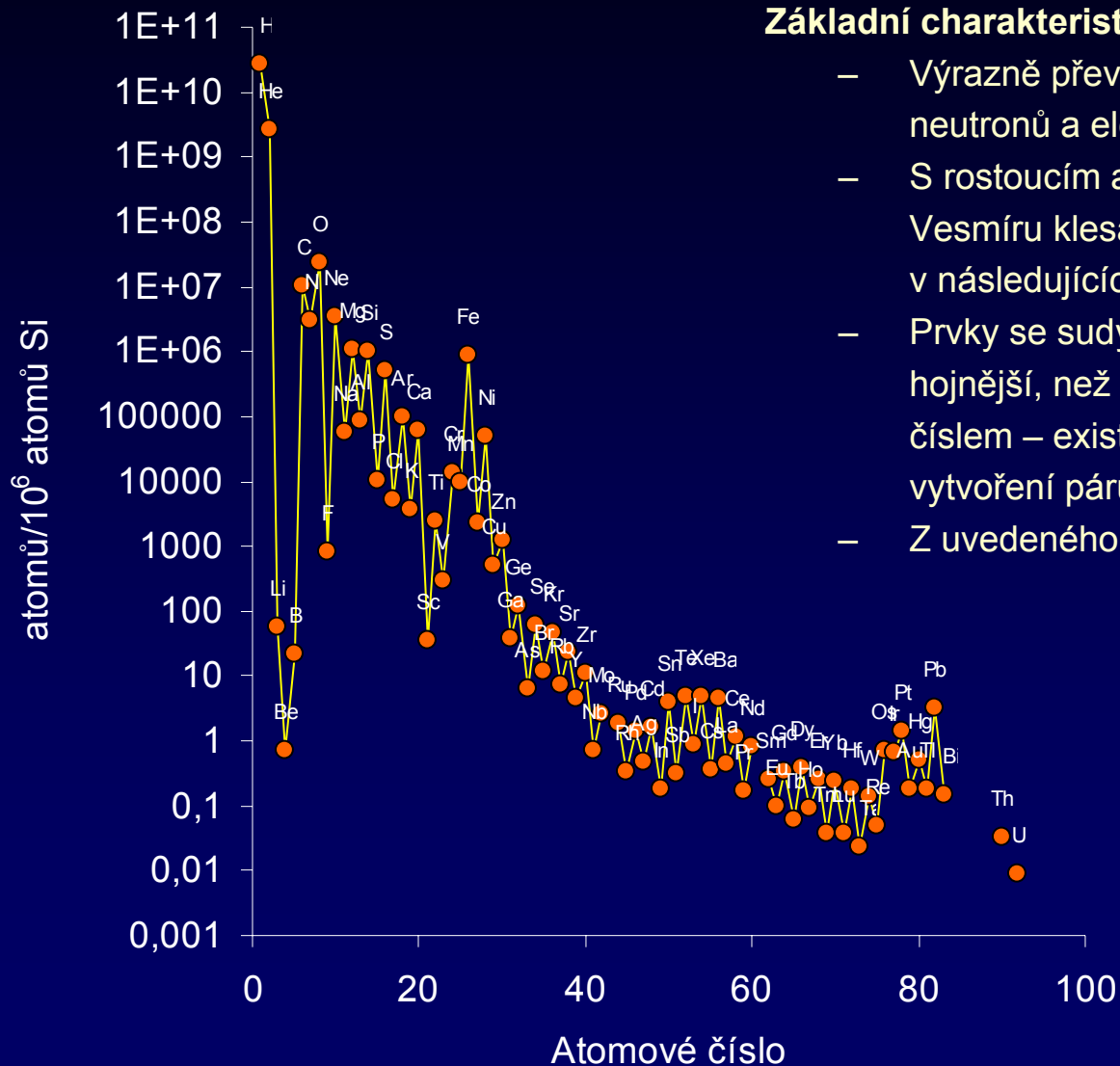
Absorpční spektrum



Intenzita záření



Chemické složení



Základní charakteristika:

- Výrazně převládají H a He – vznikly z protonů, neutronů a elektronů po Velkém třesku.
- S rostoucím atomovým číslem zastoupení prvků ve Vesmíru klesá – ostatní prvky vznikly až v následujících fázích vývoje Vesmíru ve hvězdách.
- Prvky se sudým atomovým číslem jsou ve Vesmíru hojnější, než sousedící prvky s lichým atomovým číslem – existuje celá řada vysvětlení například že vytvoření párů zvyšuje stabilitu jádra.
- Z uvedeného trendu se vymykají tři skupiny prvků:

Li, Be, B, jejichž zastoupení je výrazně nižší – obecně je možných několik vysvětlení vysvětlení: buď jsou uvedené prvky meziproductem při nukleosyntéze těžších prvků a po jejich vzniku jsou zase spotřebovávány nebo vznikly po spolu s H a He po Velkém třesku a v současnosti již ve Vesmíru nevznikají, nebo je to způsobeno nízkou stabilitou jádra.

Prvky z okolí Fe, jejichž zastoupení je výrazně vyšší – tyto prvky mají nejstabilnější jádra
Prvky z okolí Pb – jsou produktem radioaktivního rozpadu těžkých prvků (například U a Th)

Nukleární reakce – těžké hvězdy

další prvky

hoření helia – 100 milionů K



hoření uhlíku – 500 milionů K



hoření kyslíku – 1 miliarda K



hoření křemíku – *e-proces*
(equilibrium)



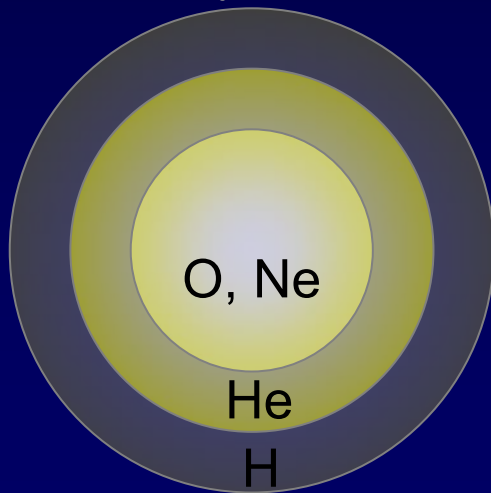
Těžké prvky - vznik

pomalý záchyt neutronů – *s-proces* (slow)

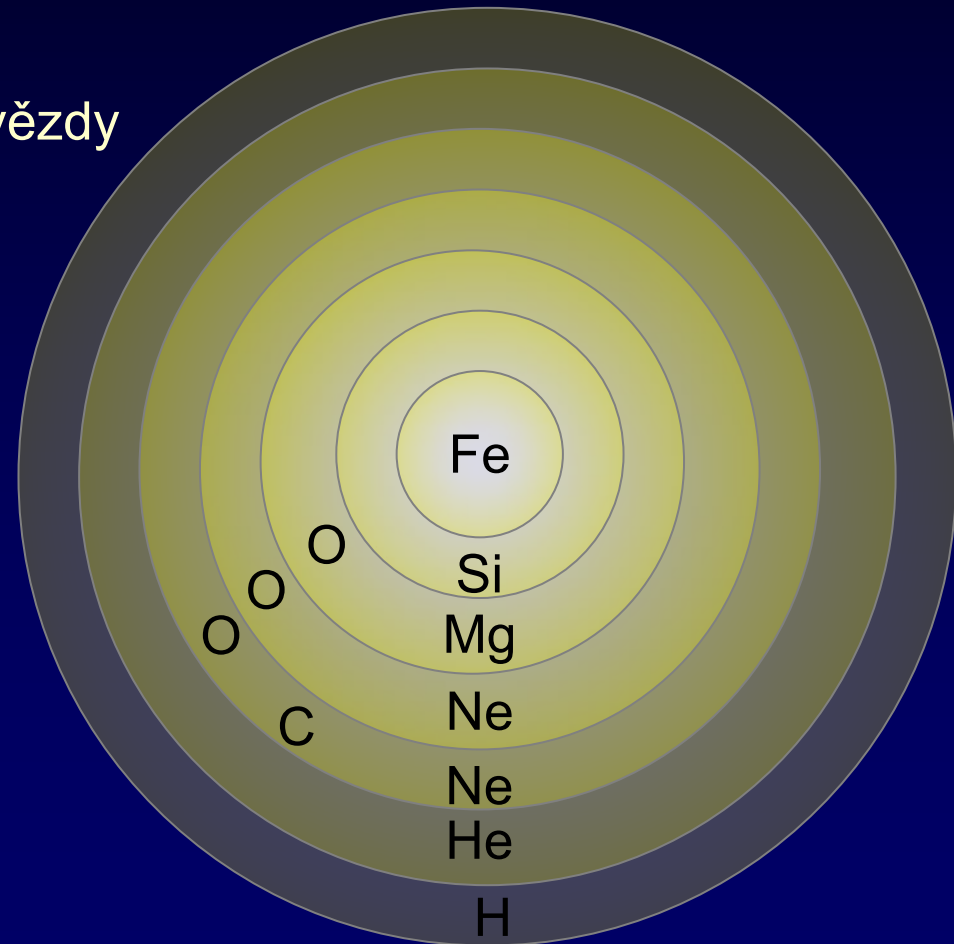
rychlý záchyt neutronů – *r-proces* (rapid) – následně β^- rozpad

záchyt protonů – *p-proces*





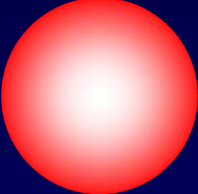


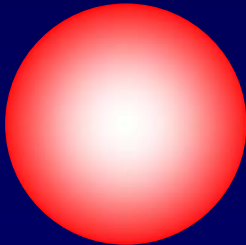

malé hvězdy



velké hvězdy



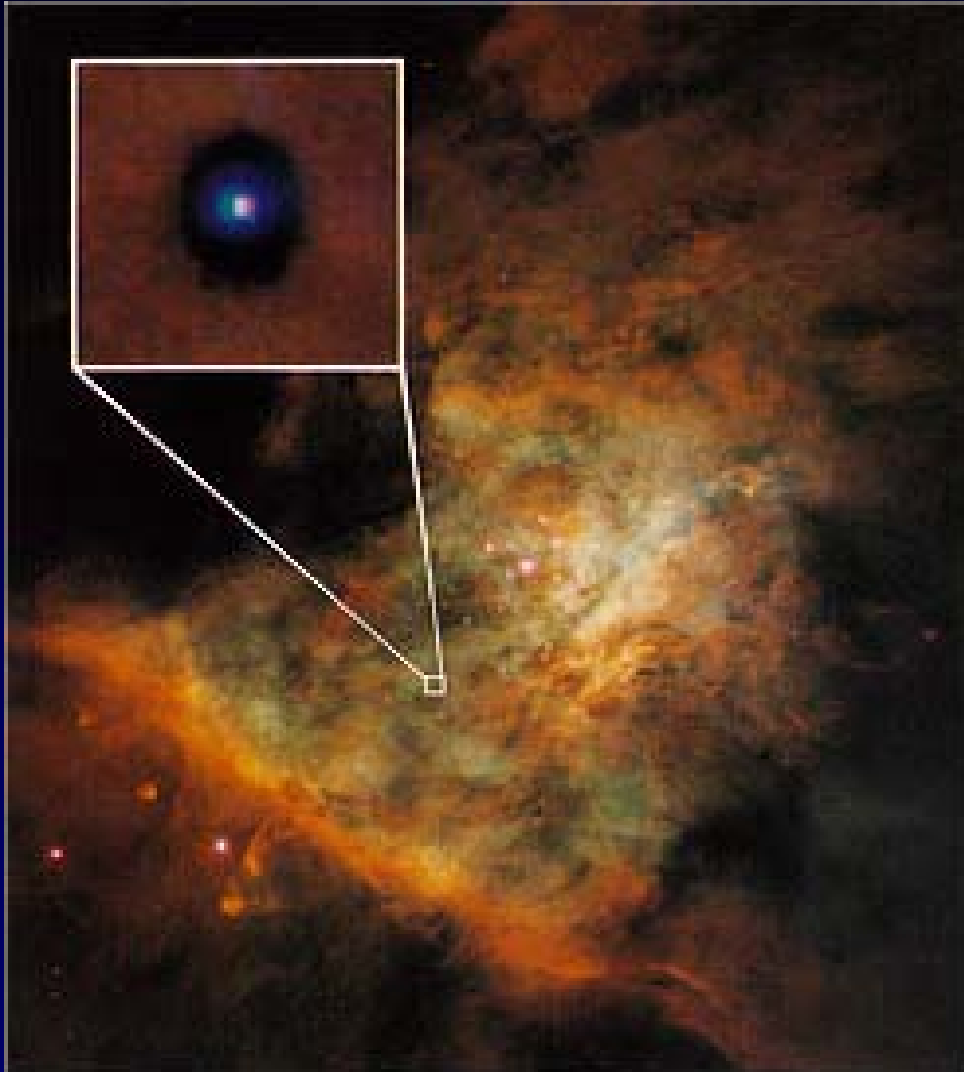
Vývoj hvězd - přehled

Hvězda	Stabilní	Závěr	Konec	Výsledek
Malá				Bílý trpaslík
Střední				Neutronová hvězda
Obří				Černá díra

Jak ubývá „paliva“, tak postupně klesá intenzita nukleosyntézy a tlak záření a částic slábne až nakonec nejsou schopny vyrovnávat tlak gravitačních sil. Další osud hvězdy pak závisí na její hmotnosti.

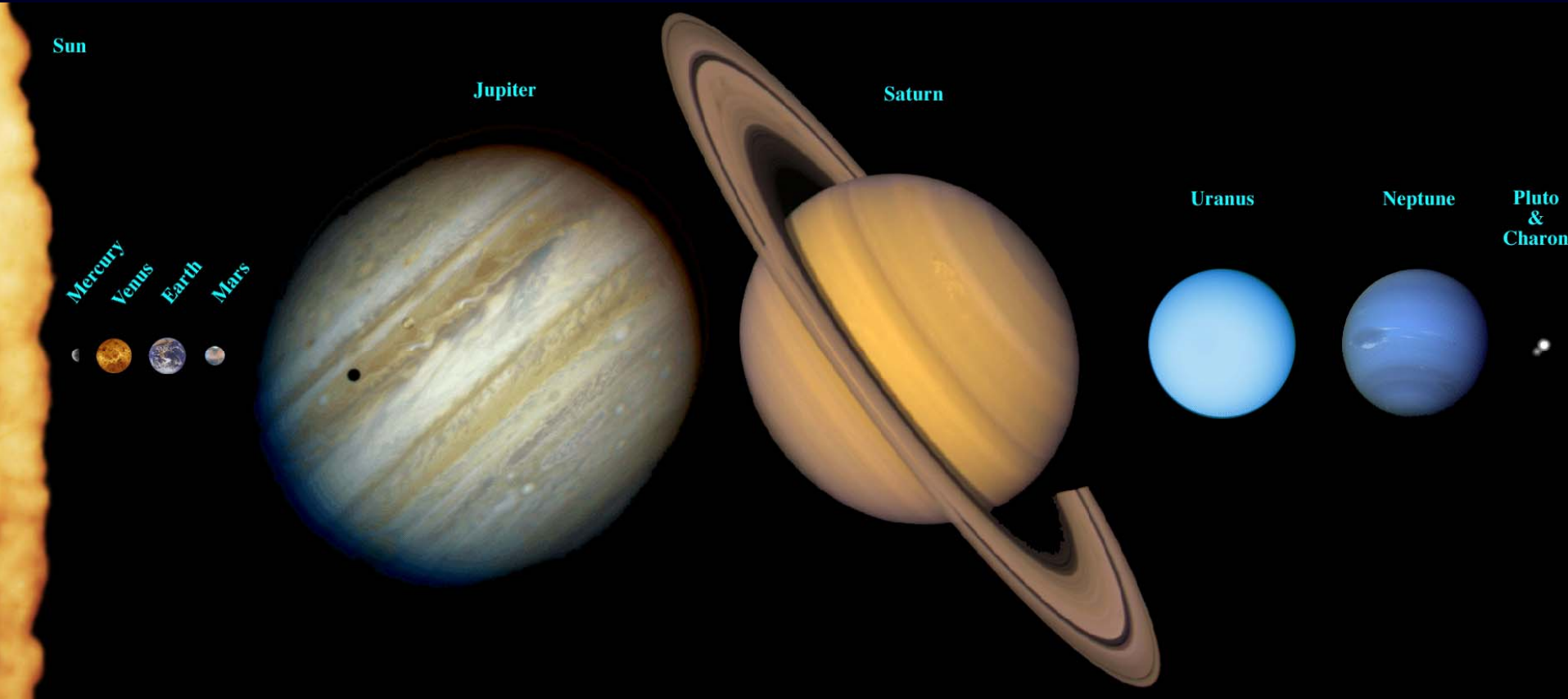
Sluneční soustava a Země

Vznik Sluneční soustavy



Mlhovina v Orionu obsahuje mladé hvězdy, kolem kterých může být zformován planetární systém. Podobně došlo ke vzniku naší Sluneční soustavy před zhruba 5 miliardami let. Všimněte si „vyčistění oblasti kolem vznikající hvězdy. Většina materiálu je gravitačně stažena do hvězdy, ze zbytku vznikají planety.

Planety



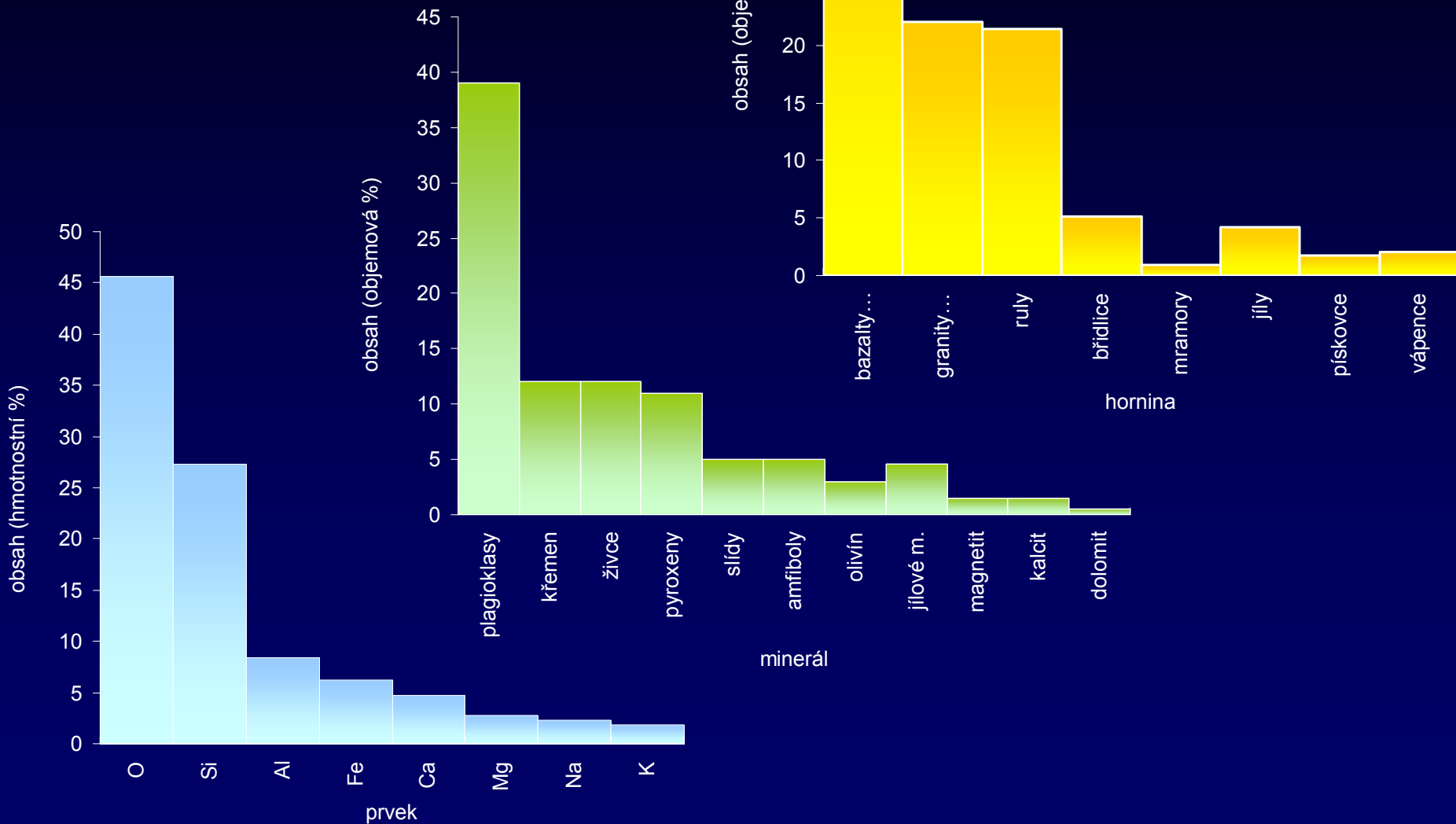
Základní údaje

	Vzdálenost	Poloměr	Hmotnost	Měsíce	Hustota	Průměrná T	Tlak	Složení atmosféry
	AU	Země = 1	Země = 1		g/cm ³	°C	bar	%
Slunce	0	109	332 800	9	1.410	–	–	–
Merkur	0.39	0.38	0.05	0	5.43	179		He 42, Na 42, O ₂ 15
Venuše	0.72	0.95	0.89	0	5.25	482	92	CO ₂ 96, N ₂ 3%
Země	1.0	1.00	1.00	1	5.52	15	1,013	N ₂ 77, O ₂ 21
Mars	1.5	0.53	0.11	2	3.95	-63	0,007	CO ₂ 95, N ₂ 3
Jupiter	5.2	11	318	16	1.33	-121	0,7	H 90, He 10
Saturn	9.5	9	95	18	0.69	-125	1,4	H 97, He 3
Uran	19.2	4	15	15	1.29	-193	1,2	H 83, He 15, CH ₄ 2
Neptun	30.1	4	17	8	1.64	-180	0,001	H 85, He 13, CH ₄ 2
Pluto	39.5	0.18	0.002	1	2.03	–	–	–

Složení Země

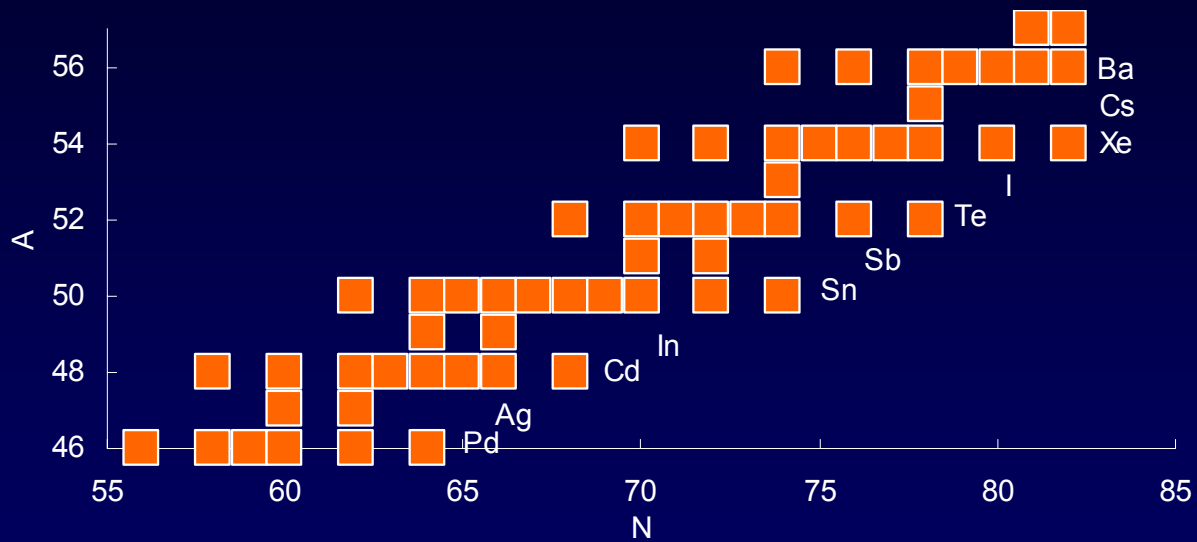
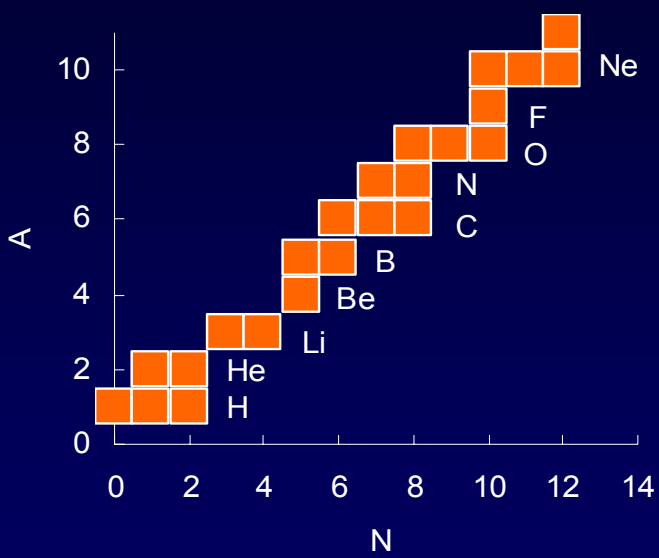
	Země	Kůra	Kůra	Kůra
Prvek	Hmotnostní %	Hmotnostní %	Atomová %	Objemová %
O	30	46	61	90,95
Si	15	28	20	0,84
Al	1,1	8	6,2	0,46
Fe	35	6	1,9	0,5
Mg	13	4	1,4	0,38
Ca	1,1	2,4	1,9	1,44
K	–	2,3	1,8	1,19
Na	–	2,1	2,5	1,08
Ostatní	–	< 1	–	–
S	1,9	–	–	–
Ni	2,4	–	–	–
Celkem	99,5	98,8	96,8	96,84

Složení Země kůra



Izotopy

Izotopy

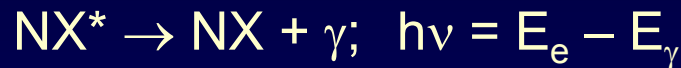


Nestabilní izotopy

Rozpad nestabilního a vybuzeného jádra

$$dN/dt = -\lambda N$$

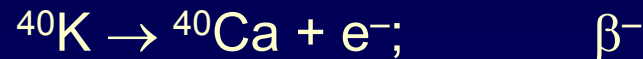
γ -záření:



α -rozpad:



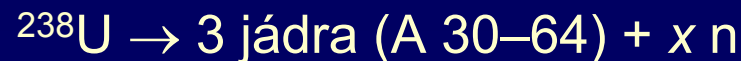
β -rozpad:



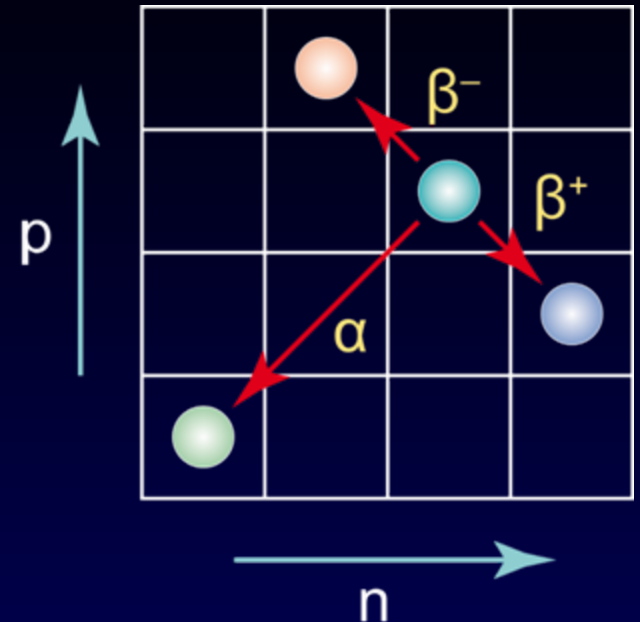
záchyt elektronu:



spontánní rozpad:



fission track datování



Rychlost rozpadu

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{Rychlost}$$

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

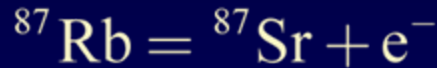
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{Poločas rozpadu}$$

$$D = P_0 - P \quad \text{D – daughter, P – parent}$$

$$D = P e^{\lambda t} - P = P (e^{\lambda t} - 1)$$

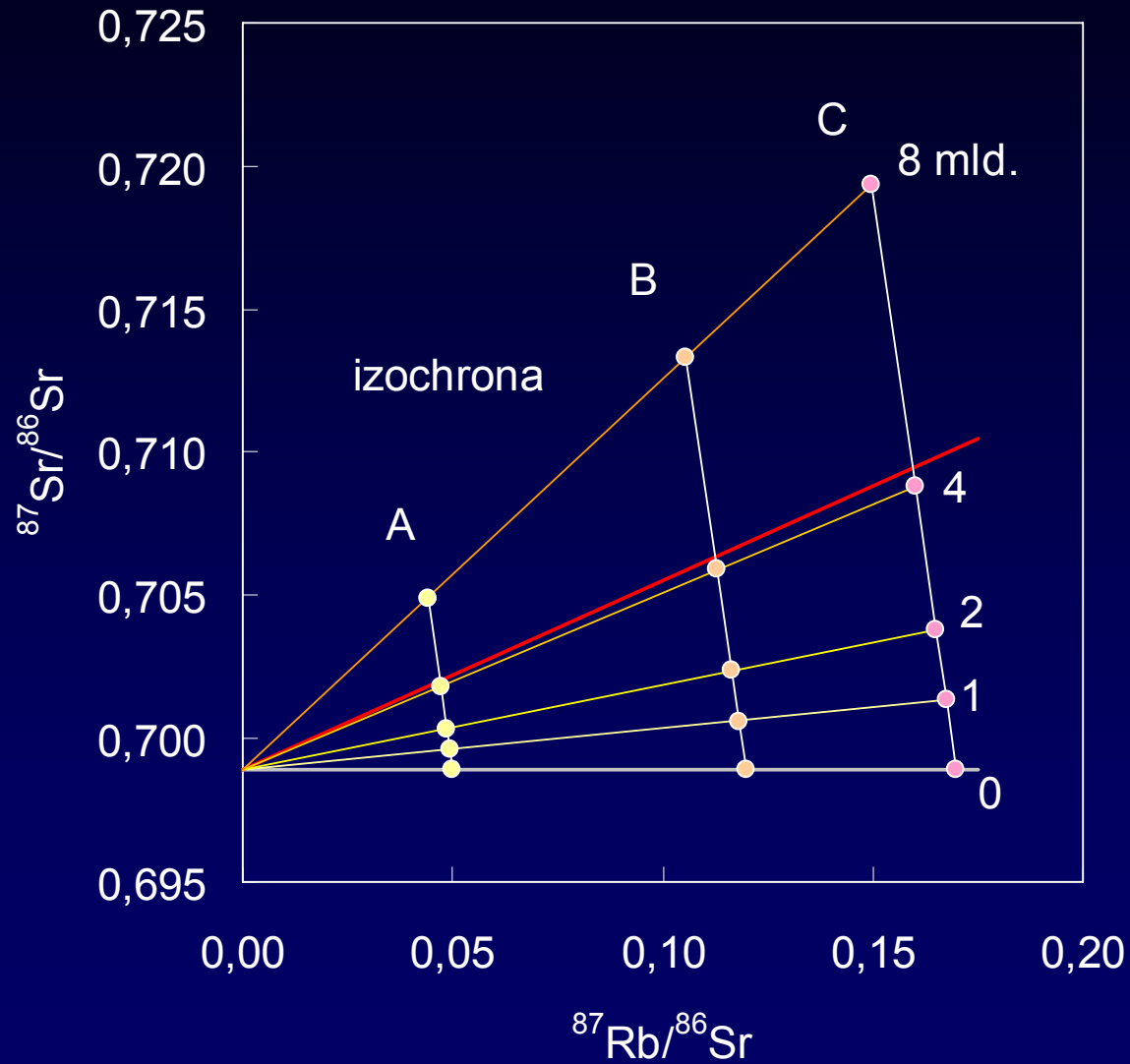
$$D = D_0 + P (e^{\lambda t} - 1)$$



$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \frac{{}^{87}\text{Sr}_0}{{}^{86}\text{Sr}} + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1)$$

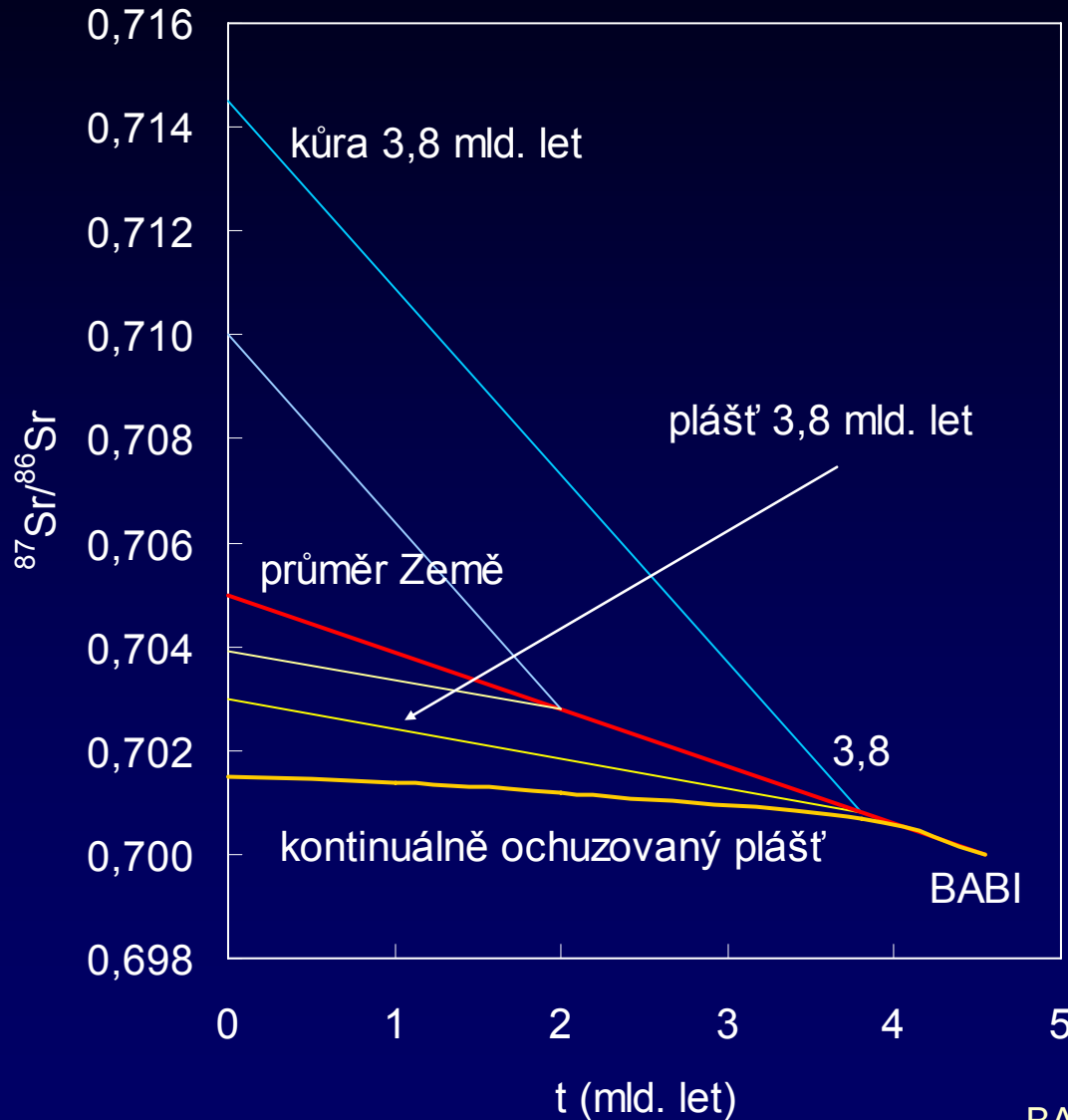
Izochrony



Užitečné systémy

rodič	dceřinný produkt	rozpad	λ ($\times 10^{12}$ rok $^{-1}$)	$t_{1/2}$ ($\times 10^{-9}$ let)	poměr
^{40}K	^{40}Ar , ^{40}Ca	β^+ , β^-	554,3	1,28	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
^{87}Rb	^{87}Sr	β^-	14,2	48	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{138}La	^{138}Ce	β^-	2,67	259	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$
^{147}Sm	^{143}Nd	α	6,54	106	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{176}Lu	^{176}Hf	β^-	19,4	36	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
^{187}Re	^{187}Os	β^-	16,4	42,3	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
^{232}Th	^{208}Pb , ^4He	α	49,48	14	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	^{207}Pb , ^4He	α	984,9	0,707	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	^{206}Pb , ^4He	α	155,1	4,47	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$

$^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$



kůra je nabohacována na Rb frakcionací, výrazné změny ve světlých horninách, malé v tmavých

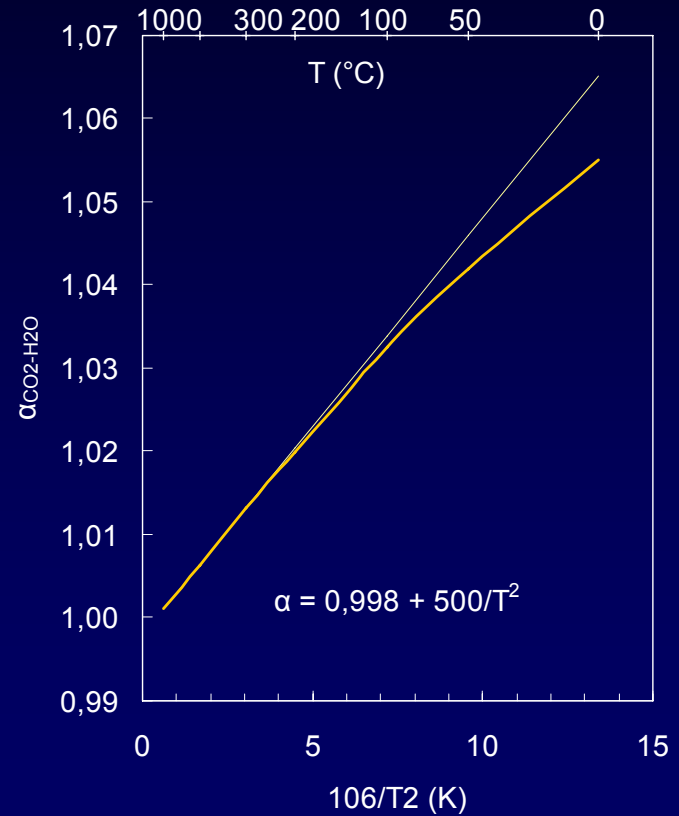
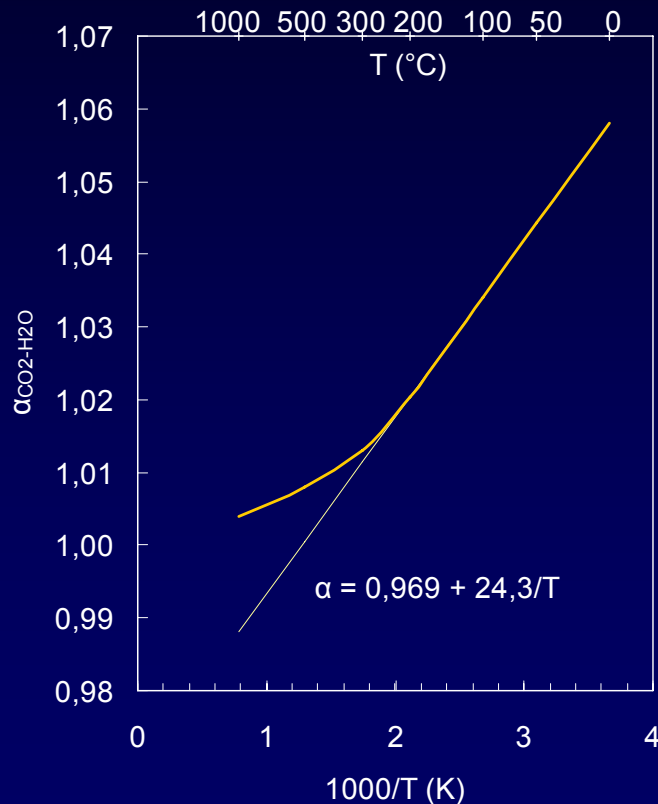
BABI (best initial basaltic achondrite)

Stabilní izotopy

Teplotní závislost

$$\alpha = A + \frac{B}{T}$$

$$\alpha = A + \frac{B}{T^2}$$

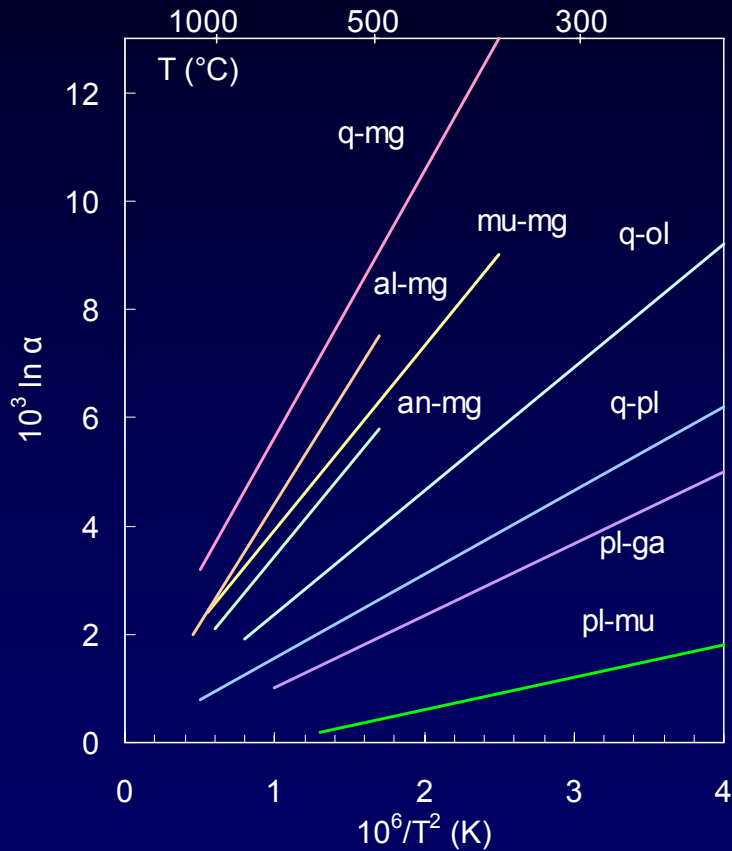


Závislost na složení a tlaku: těžší izotop do fáze s pevnější vazbou (a kovalentní)

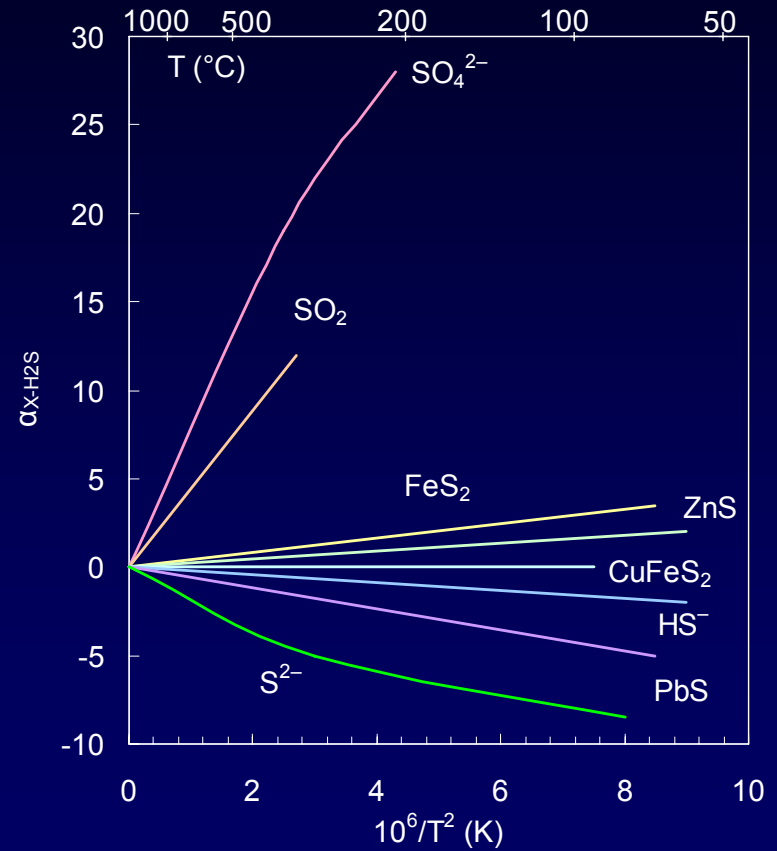
^{18}O – více v křemenu než v magnetitu, ^{18}O – více v CO_3^{2-} než ve vodě (30 ‰); vliv tlaku zanedbatelný: $(\partial G/\partial p) = \Delta V$

Geotermometrie

$$\ln K = \ln \alpha = A + \frac{B}{T^2}$$

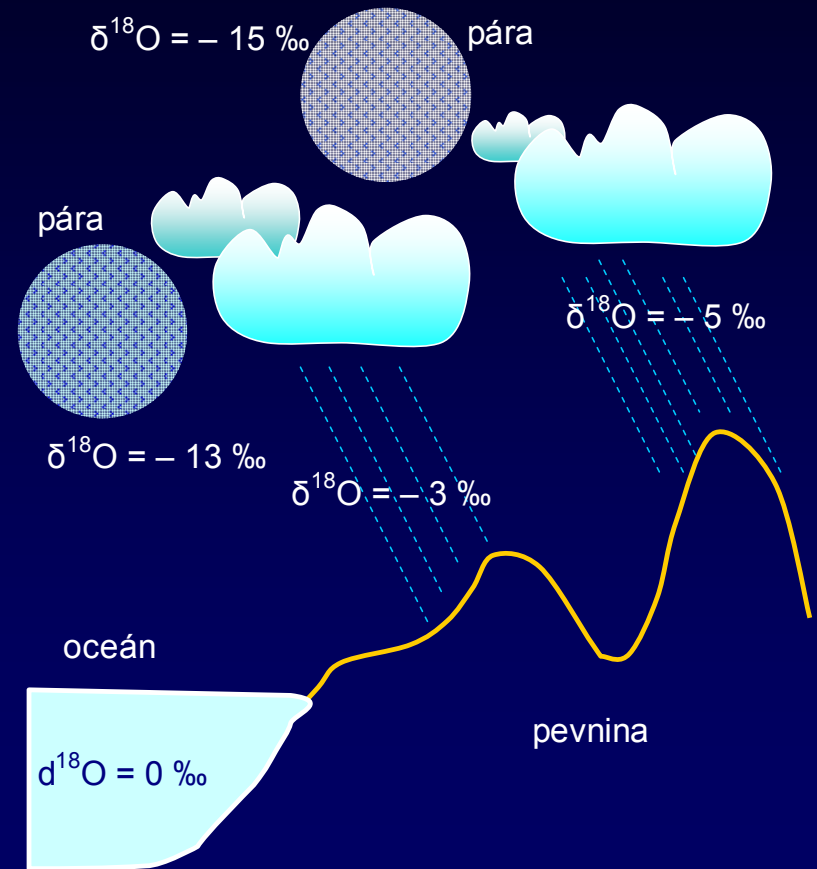
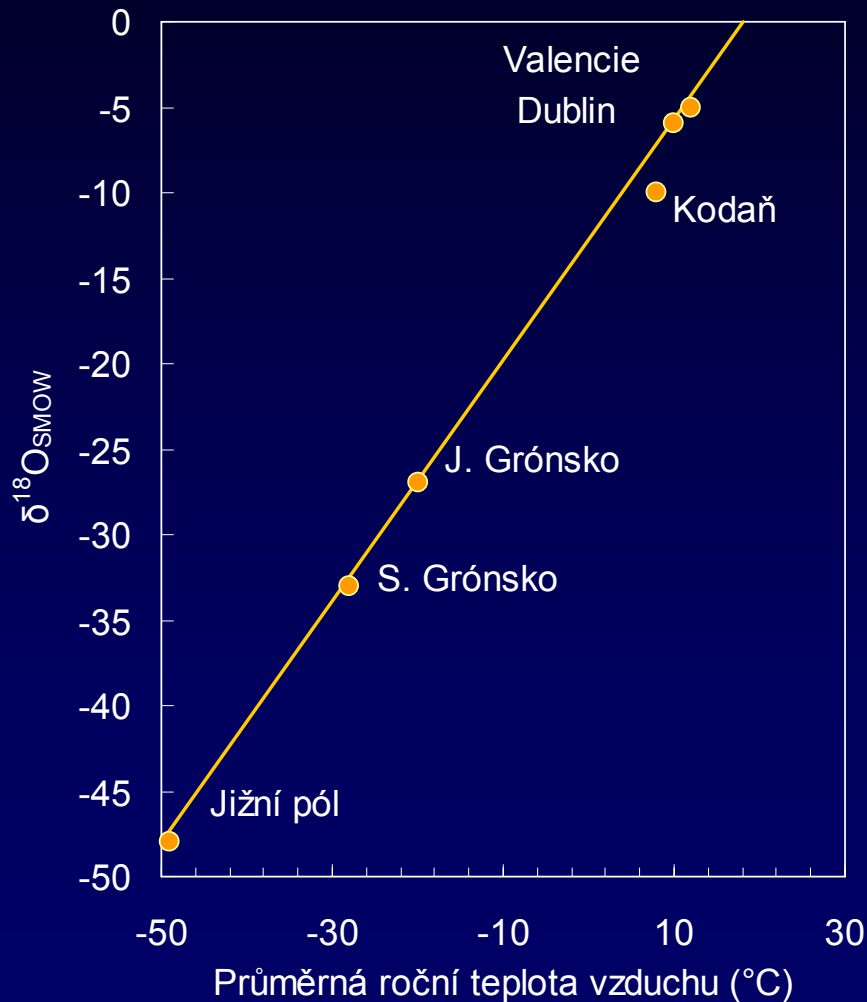


Frakcionace kyslíku mezi různými minerály jako funkce T .



Frakcionace S mezi H_2S a dalšími sirnými látkami.

Hydrosféra a atmosféra



Hydrosféra a atmosféra

Urey: frakcionace ^{18}O mezi kalcitem a vodou

$$T (^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2 \Delta_{\text{kal-H}_2\text{O}} + 0,13 \Delta_{\text{kal-H}_2\text{O}}^2$$

Ledovce Grónska: -30 až -35 ‰

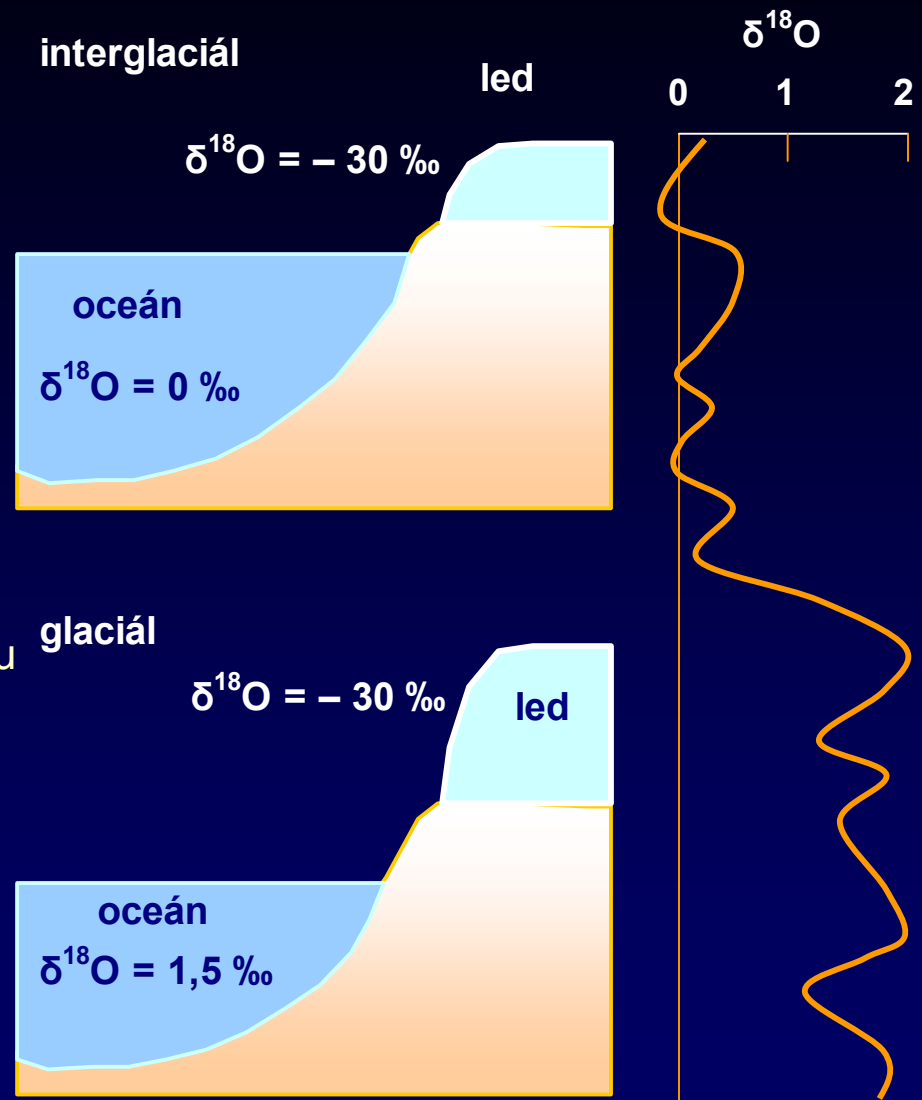
Ledovce Antarktidy: -50 ‰

Dnešní stav:

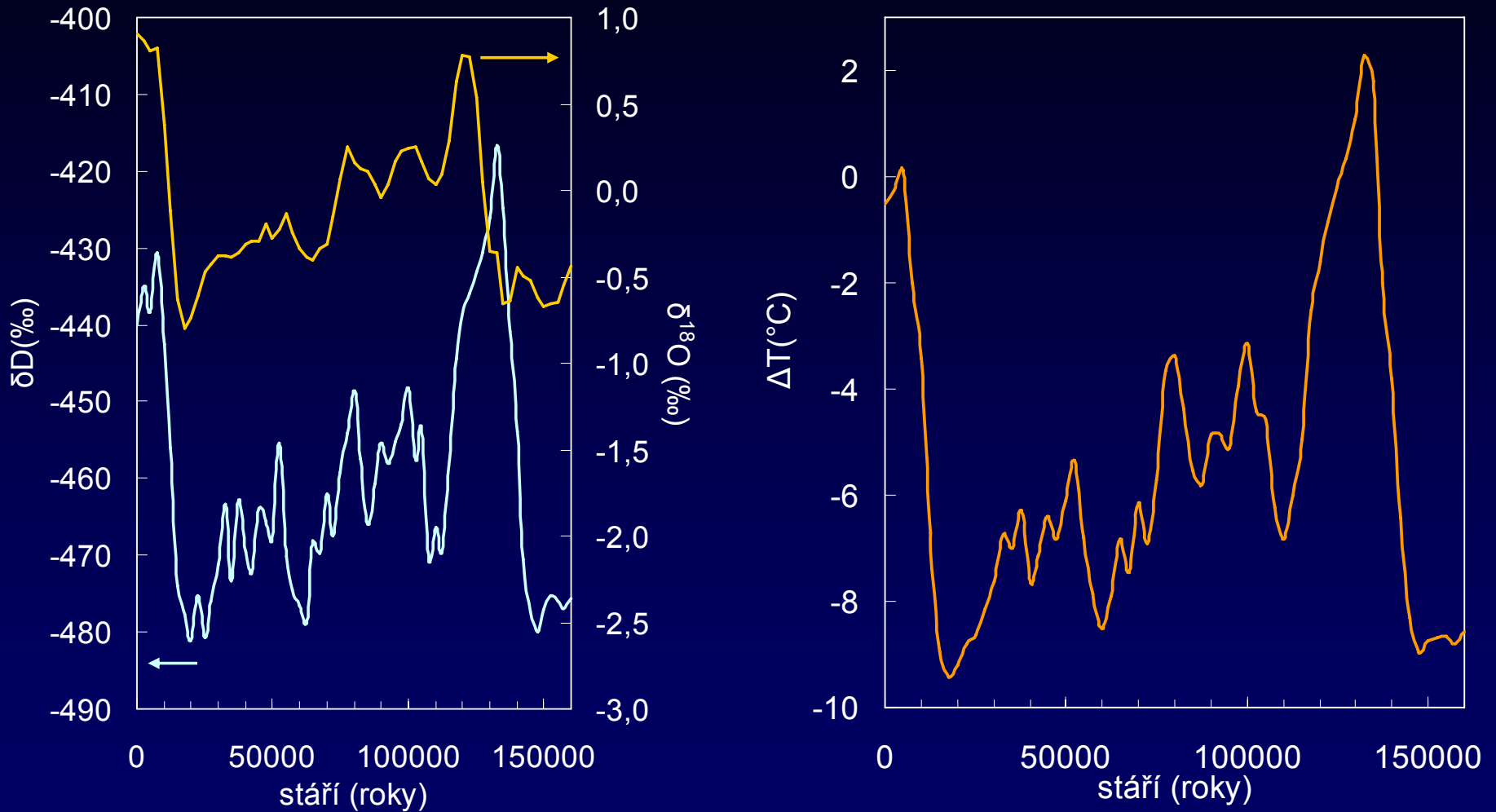
Kontinentální led: $27,5$ mil. km^3

Voda v oceánech: 1350 mil. km^3

Ledové doby: vzrůst ledu o 42 mil. km^3
snížení hladiny o 125 m



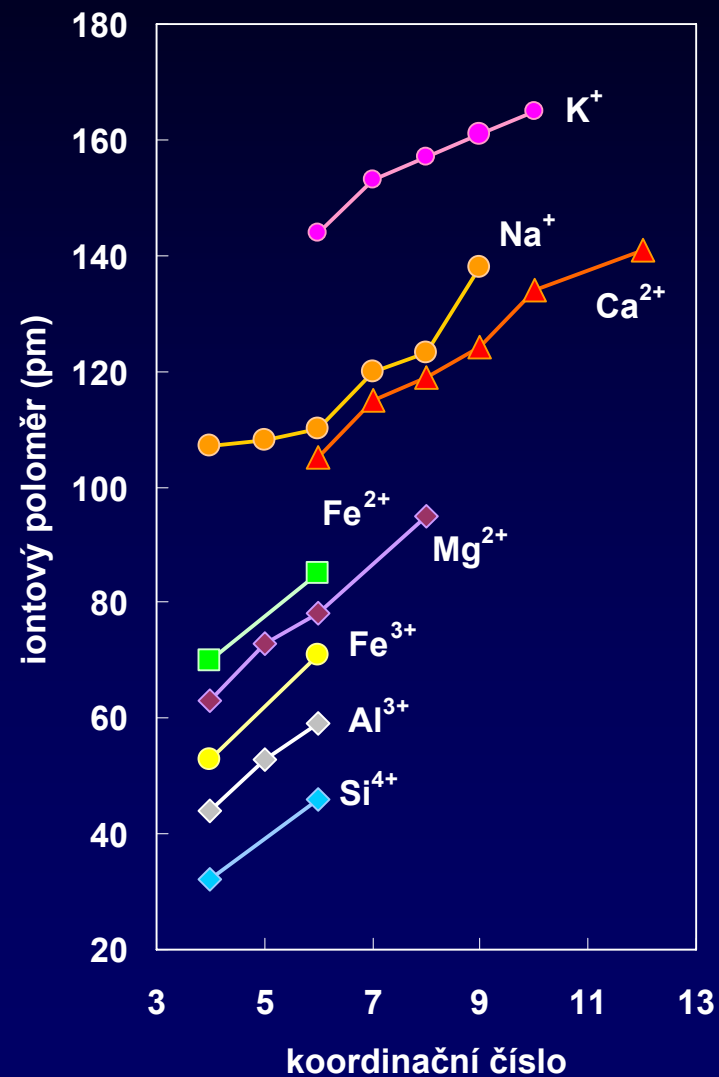
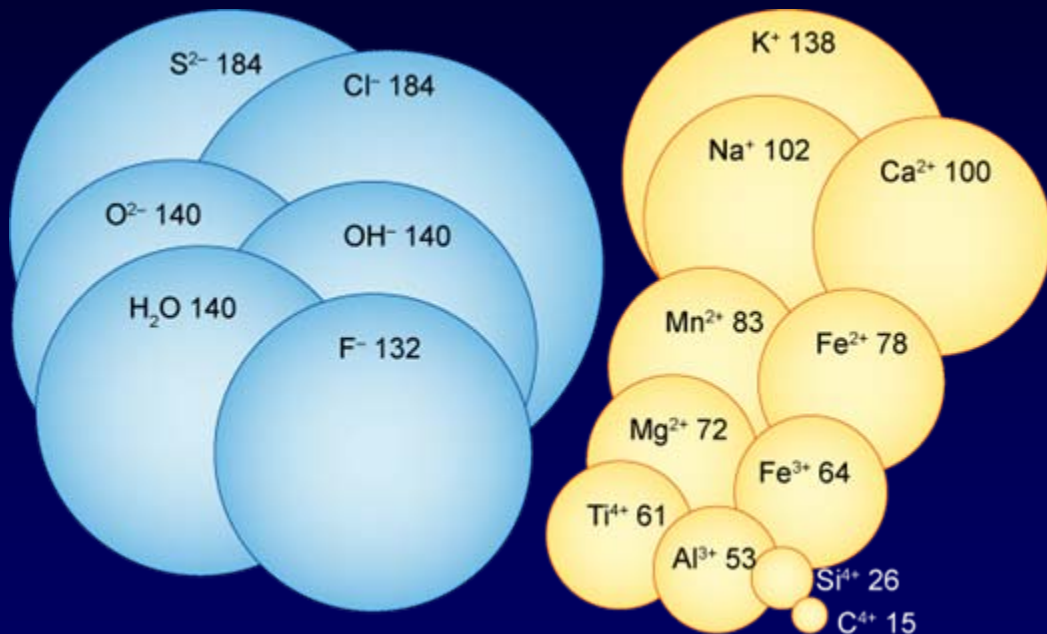
Paleoteploty



Rekonstrukce paleoteplot z ledu vrtu Vostok na základě δD . Křivka $\delta^{18}O$ ukazuje změny izotopického složení oceánu odvozené z karbonátů sedimentů.

Vazby, struktury, povrchy

Velikosti

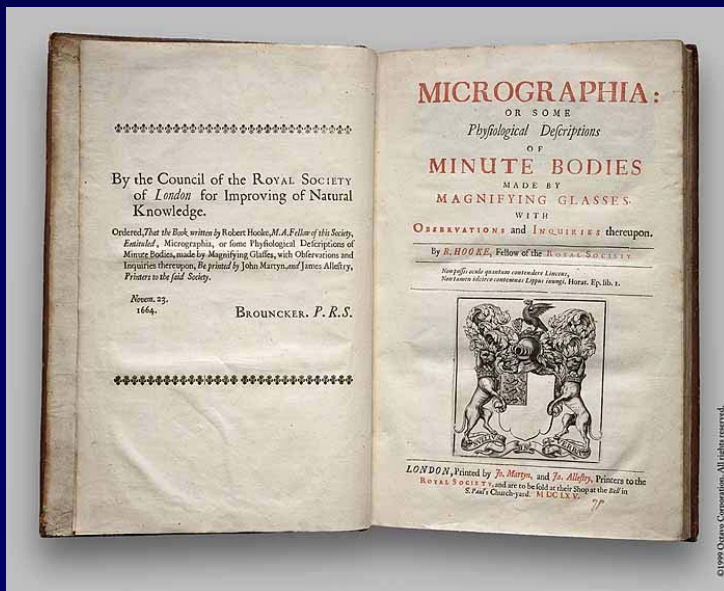


Základy výstavby struktur

Když se Robert Hook v roce 1665 zamýšlel nad podstatou pravidelných tvarů krystalů, došel k závěru, že je to důsledek pravidelného ukládání malých kulových částic:

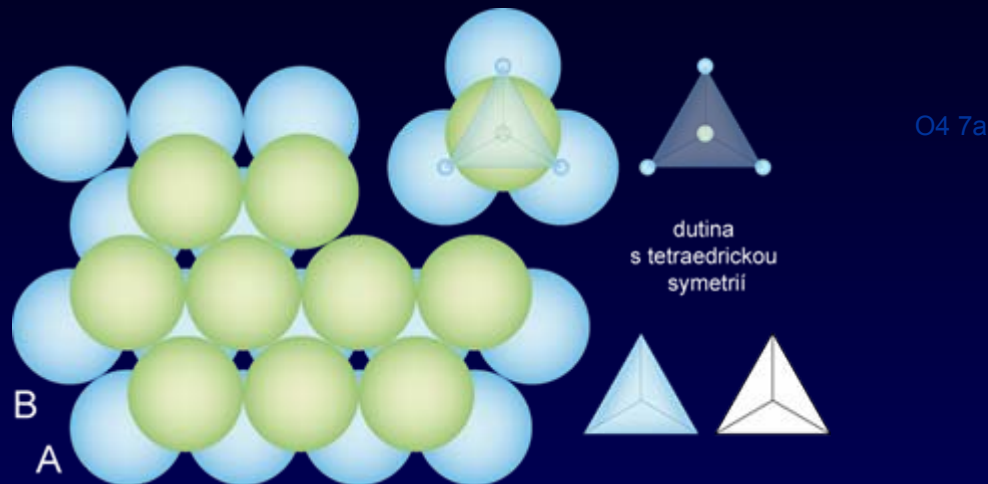
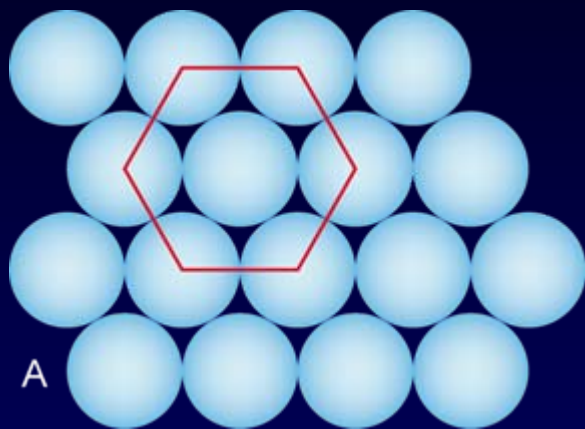
„[...] A tak se domnívám, že kdybych měl čas a příležitost, mohl bych prokázat, že všechny tyto pravidelné útvary, jež jsou tak nápadně *rozmanité* a *zvláštní* a v takové míře zdobí a zkrášlují tak mnohá tělesa ... mají s největší pravděpodobností původ ve třech nebo čtyřech polohách či postaveních *kulovitých částic* ... A to jsem také názorně demonstroval se souborem kuliček a s několika málo dalšími velmi jednoduchými tělesy, takže mohu říci, že ani jediný pravidelný tvar, s nímž jsem se dosud setkal, není takový ... abych ho nemohl napodobit pomocí souboru kuliček a jednoho nebo dvou dalších těles, k čemuž dokonce někdy téměř úplně postačí setřepat tyto částičky dobře dohromady.“

Hook Robert (1665): *Micrographia, or Some physiological Description of Minute Bodies made by Magnifying glasses with observations and Inquiries thereupon*. Jo. Martyn and Ja. Allestry, London.

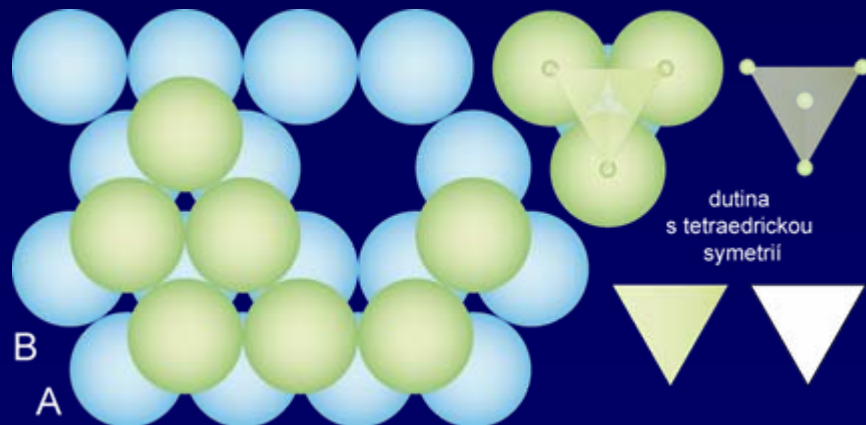
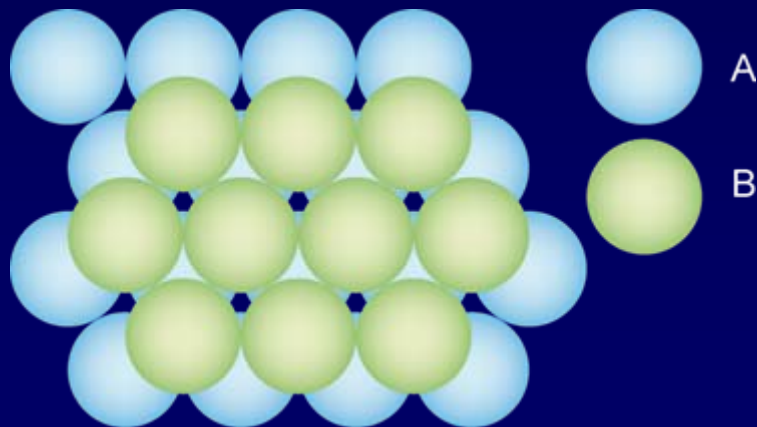


Uspořádání – 2 vrstvy

O4 5

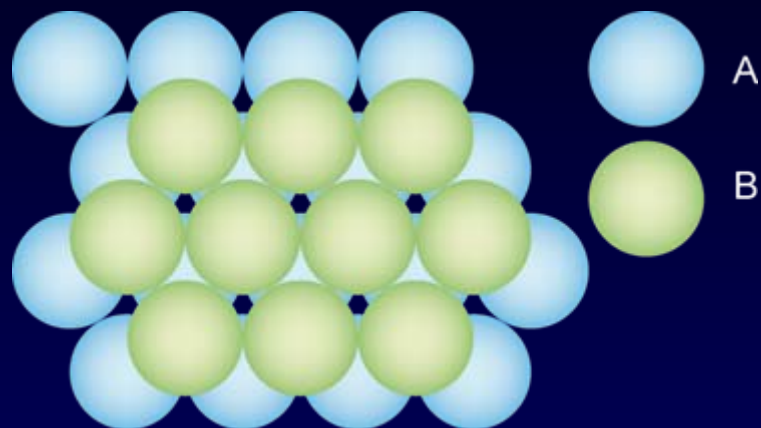


O4 6

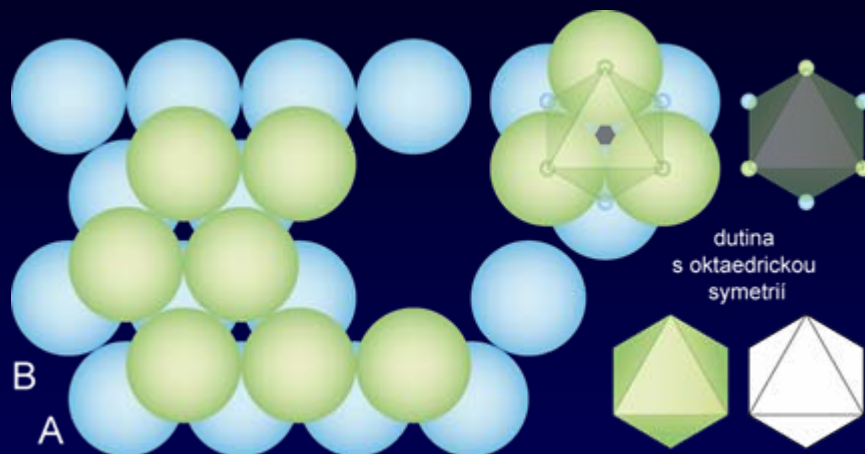


Uspořádání – 2 vrstvy

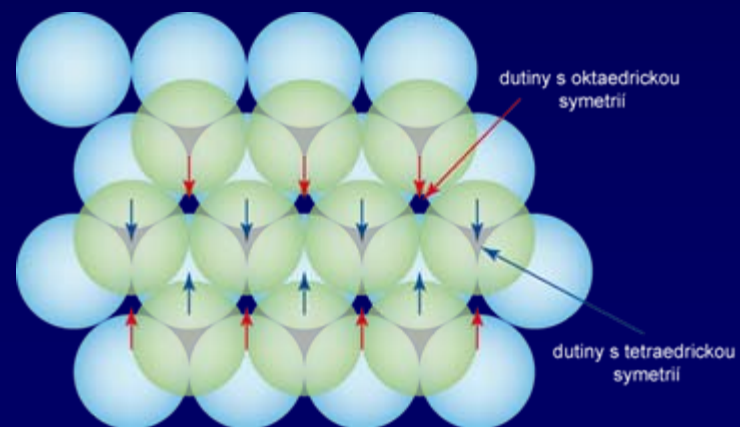
O4 6



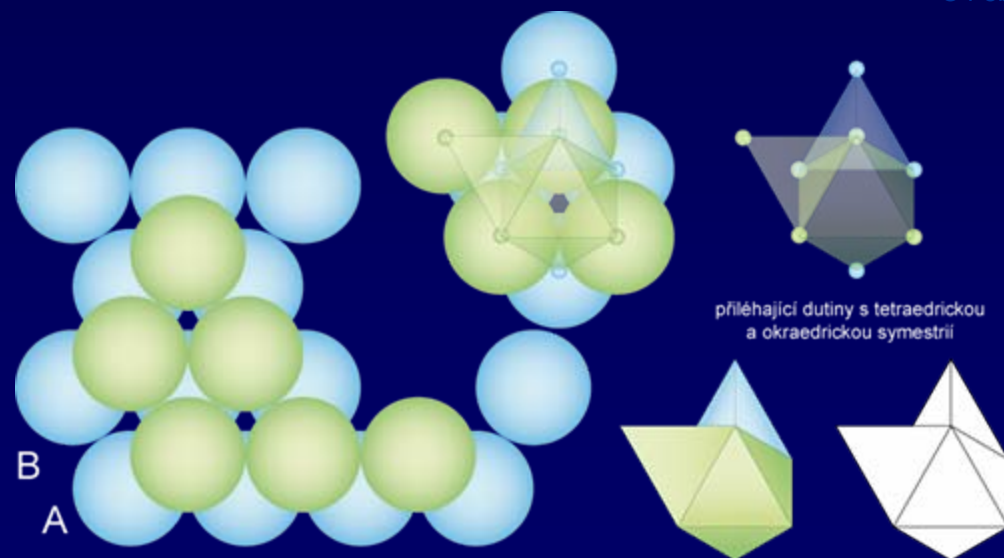
O4 8a



O4 8c

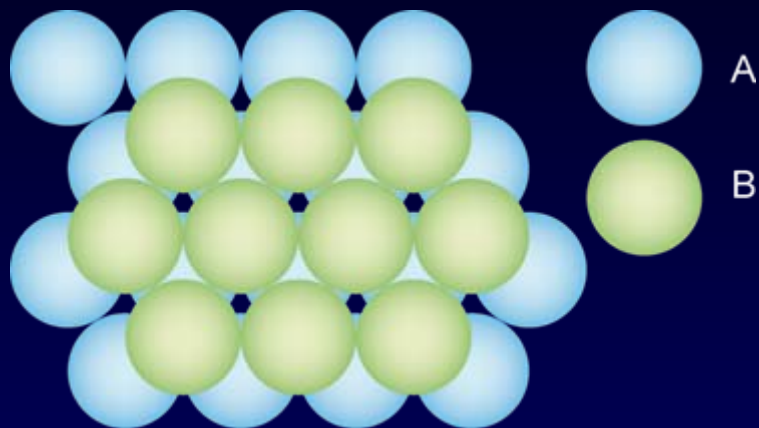


O4 8b

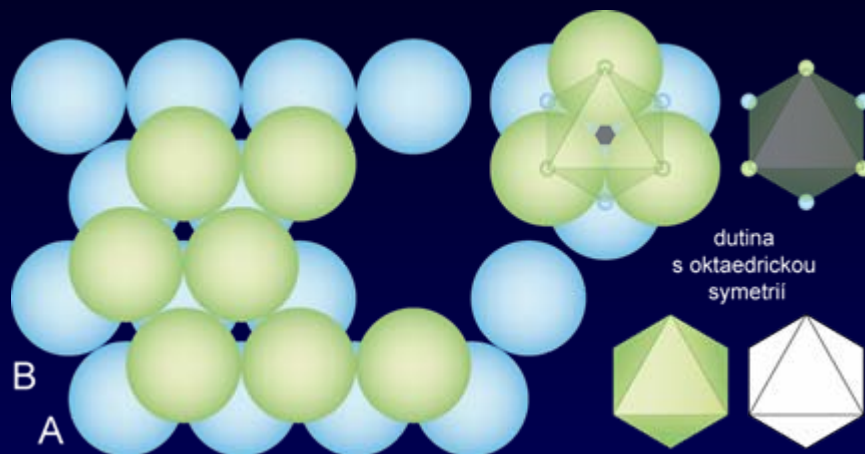


Uspořádání – 2 vrstvy

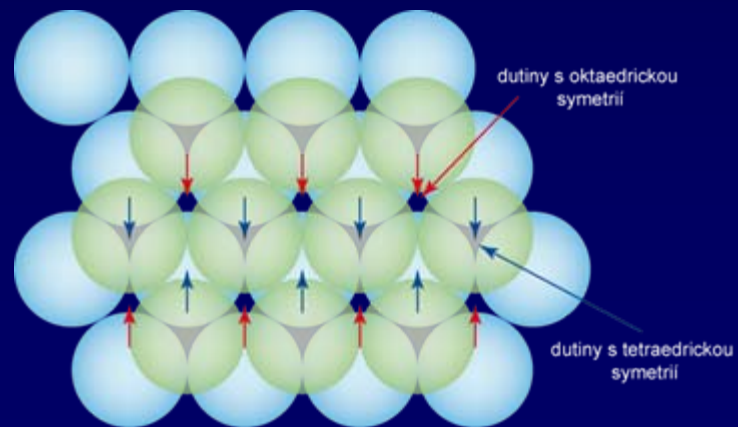
O4 6



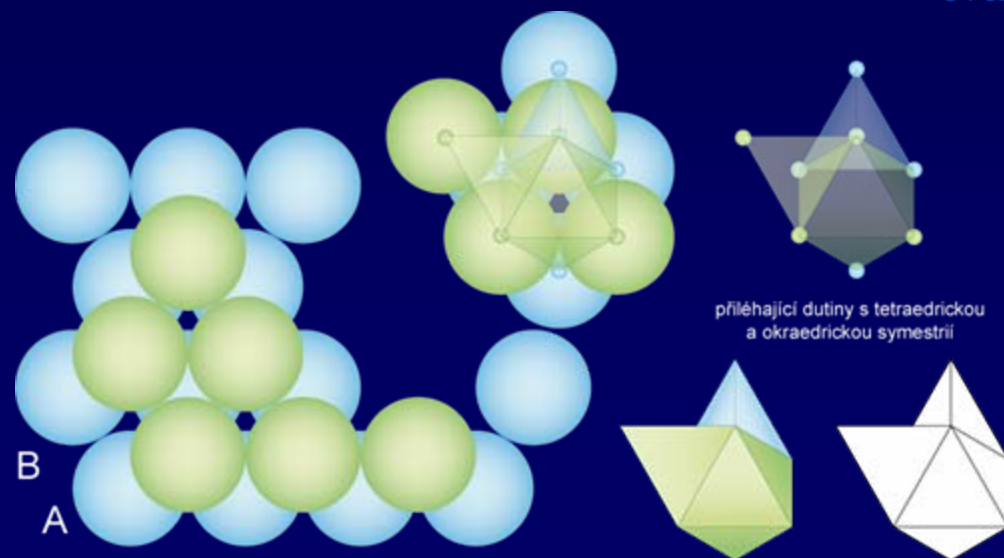
O4 8a



O4 8c

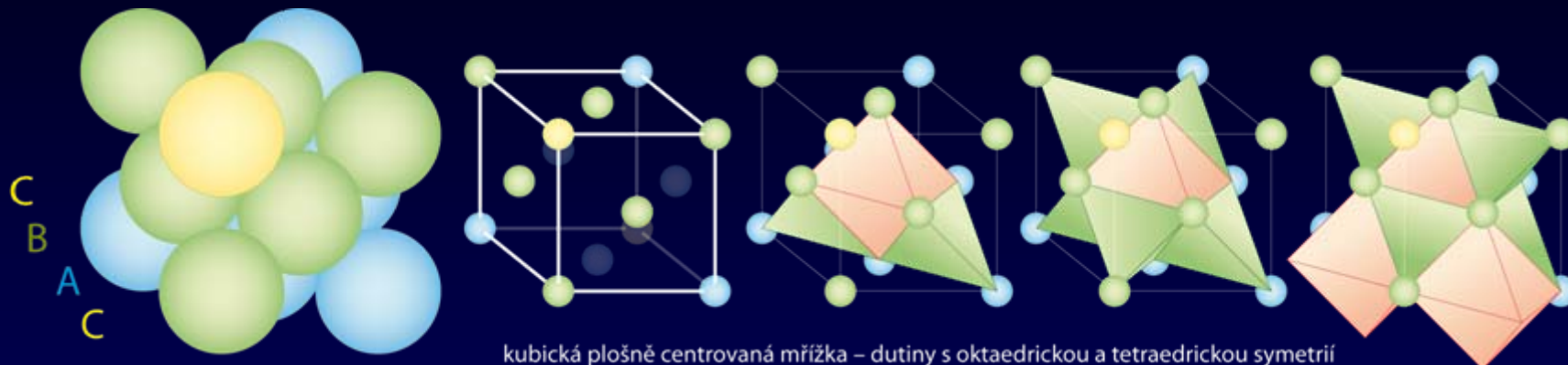


O4 8b

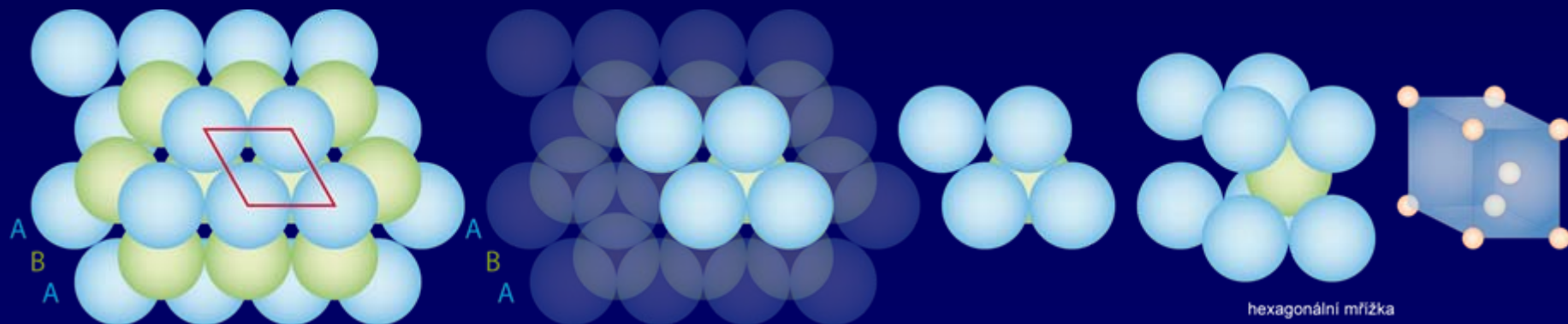


Uspořádání – 3 vrstvy

O4 11a

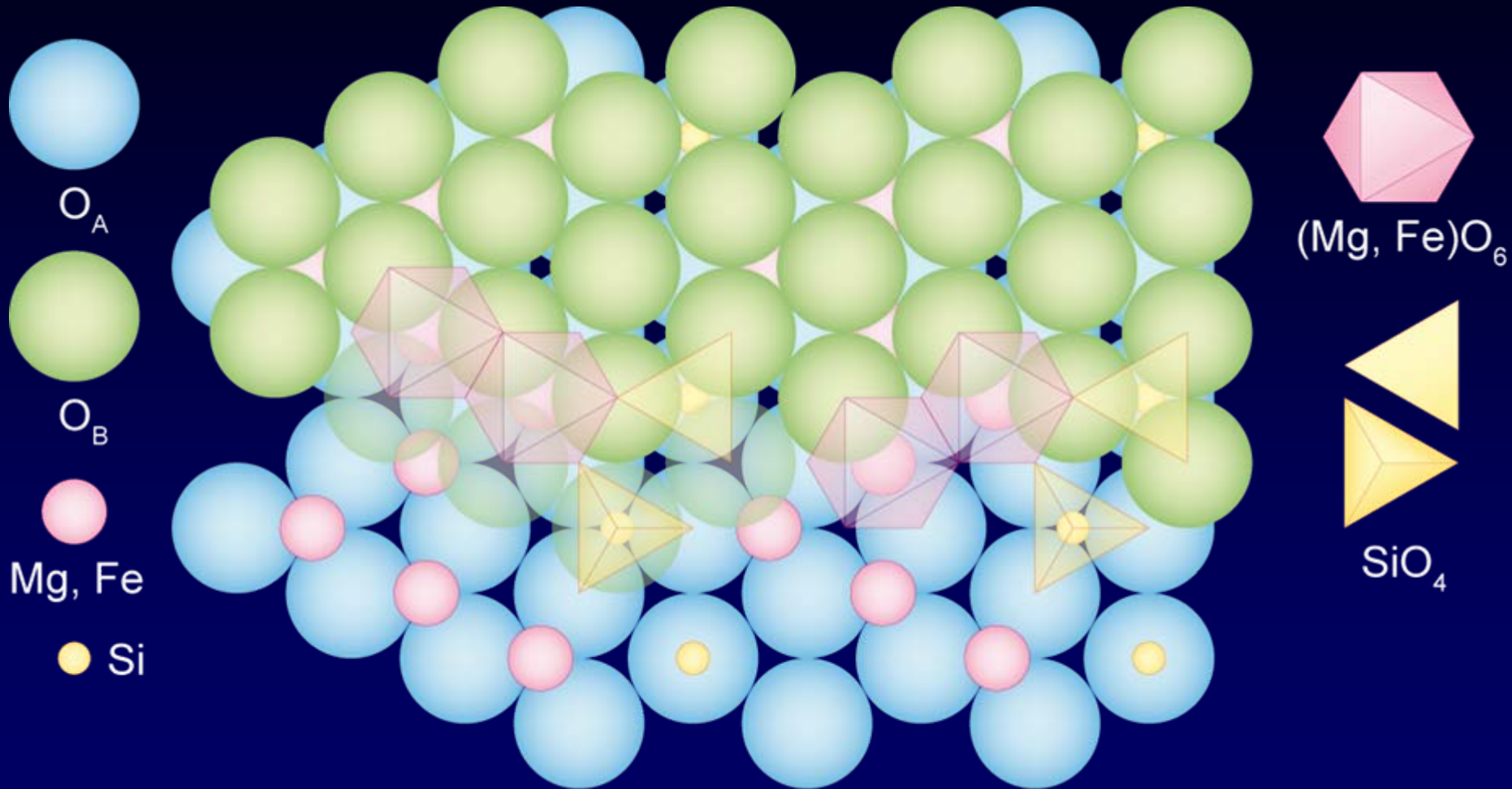


O4 12



Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

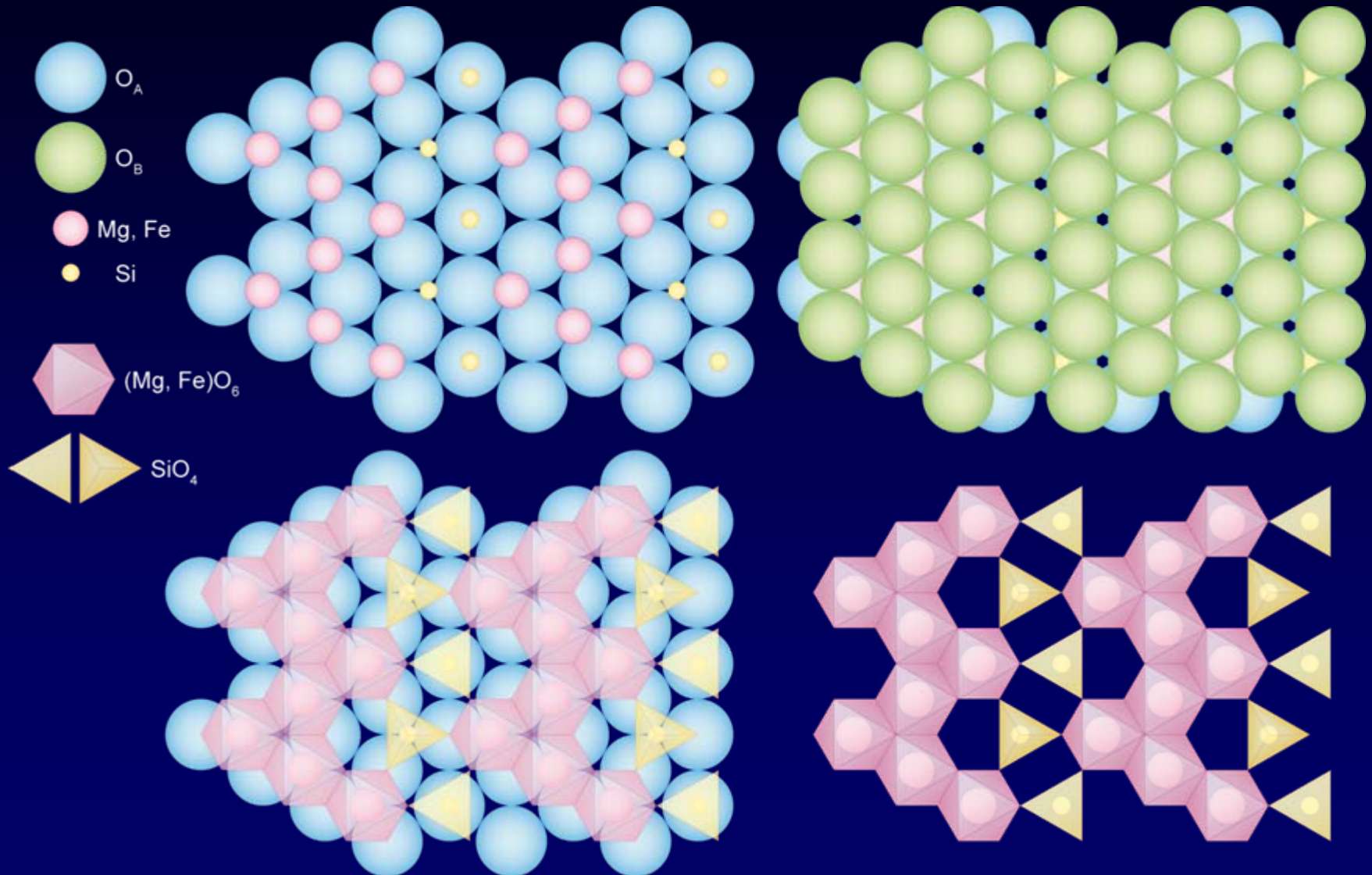
O4 13a



Mezi vrstvou A a B jsou střídavě obsazovány oktaedrické (Mg-Fe) a tetraedrické dutiny (Si).

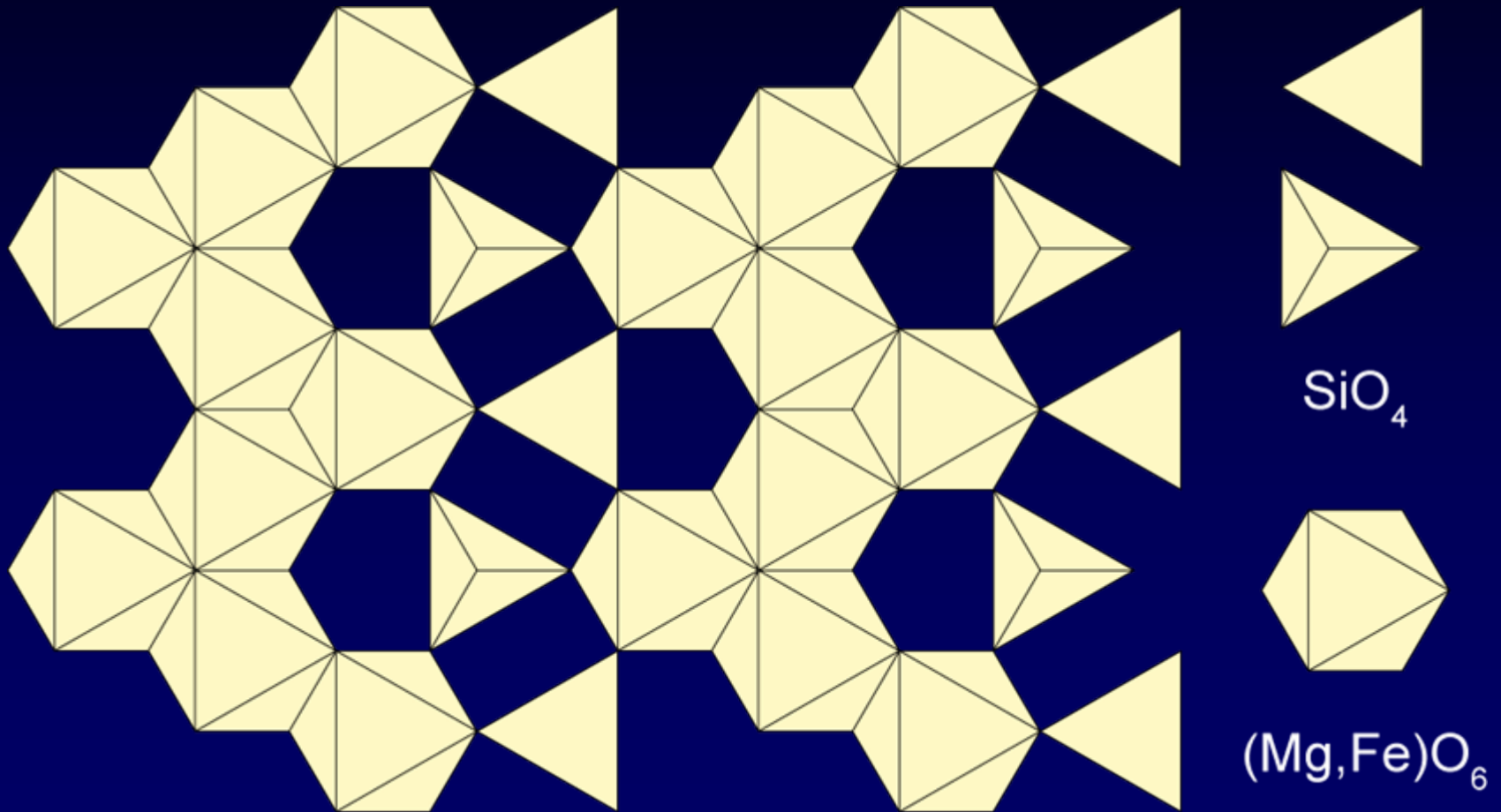
Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

O4 13



Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

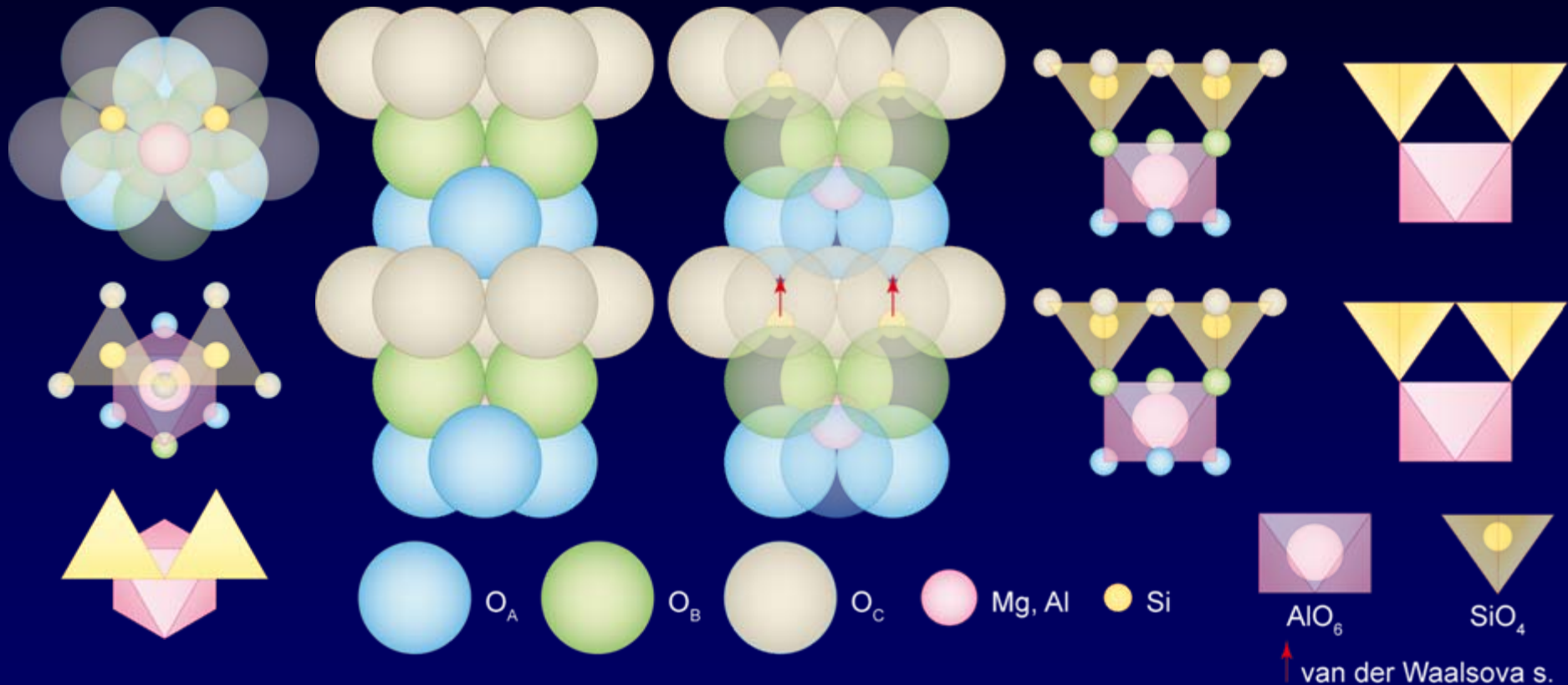
O4 14



Fylosilikáty

O4 19 1a

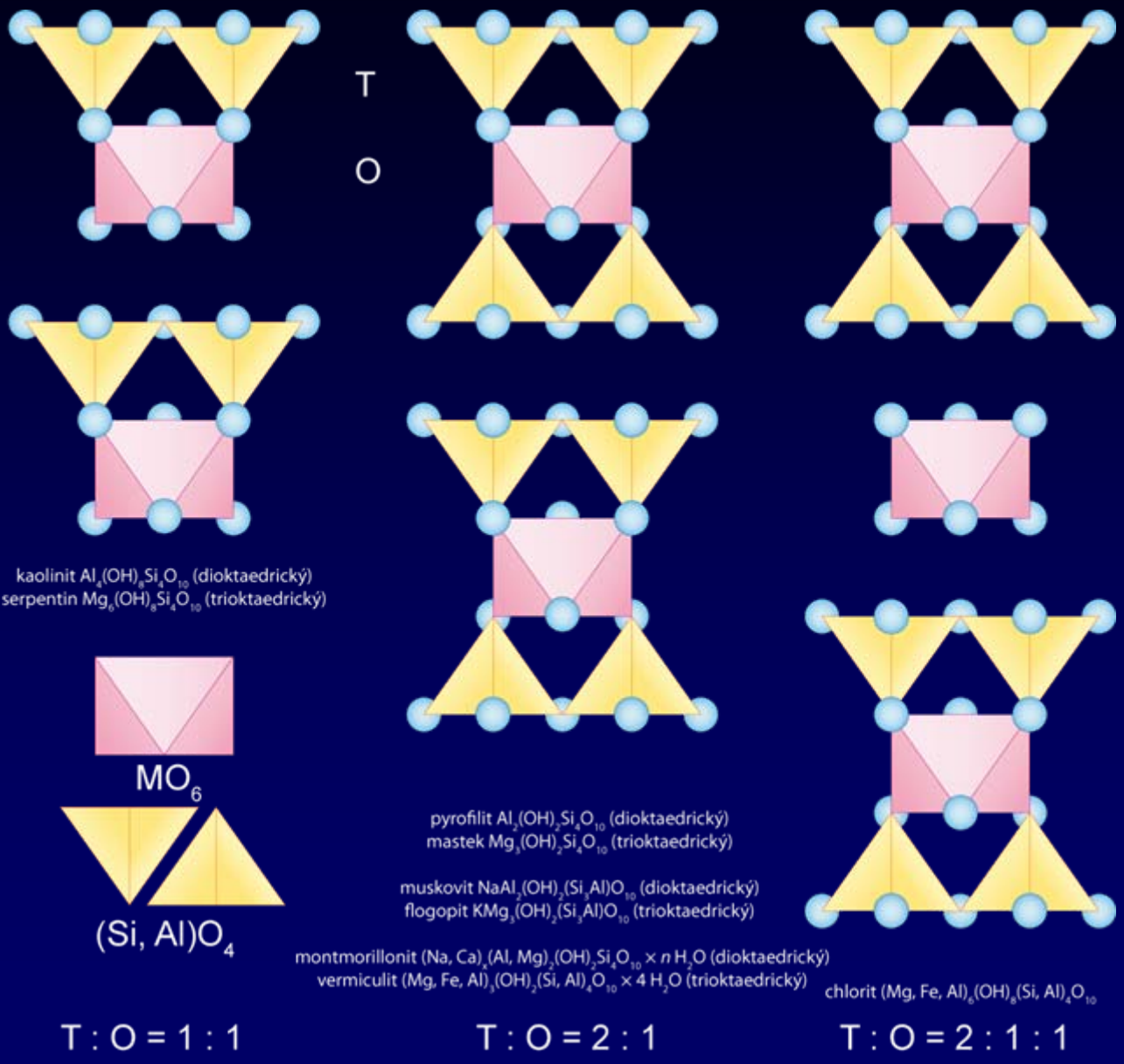
O4 19a



kaolinit $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ (dioktaedrický), serpentín $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$ (trioktaedrický)

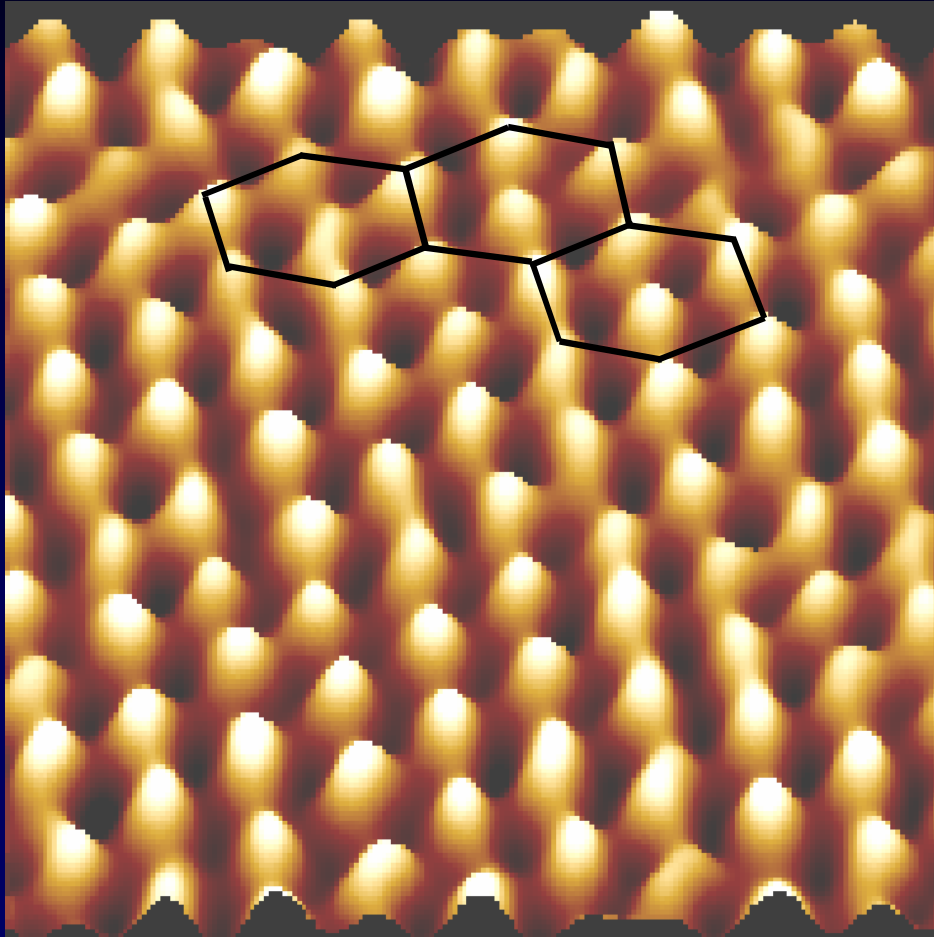
Fylosilikáty

O4 19

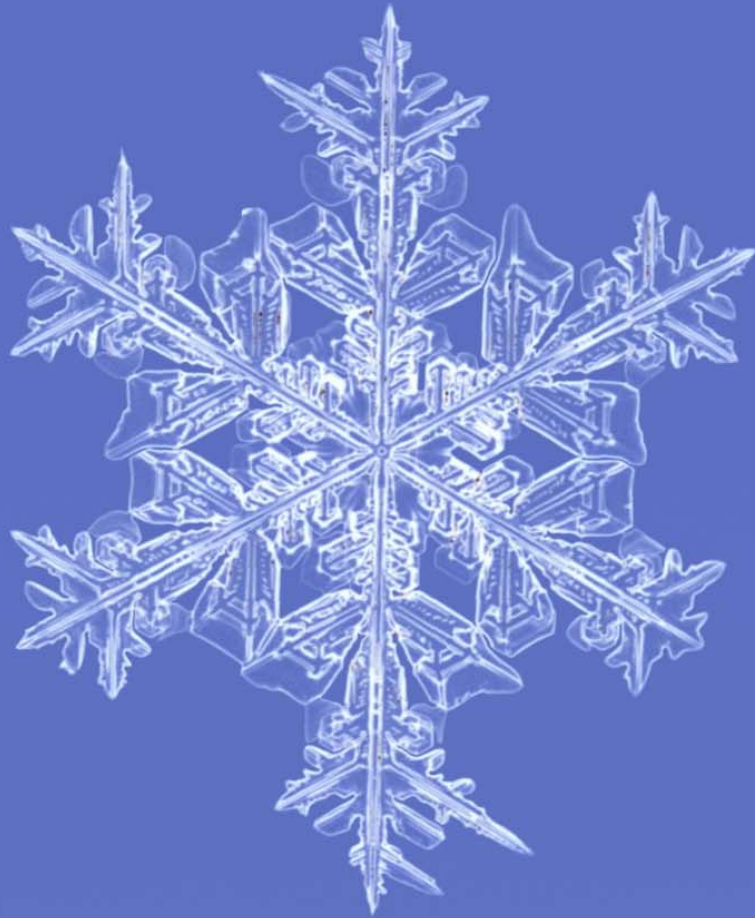


Povrchy – hustoty e STEM

O4 25



Atomic-scale imaging of mica is one of the standard resolution tests for ambient SPMs. Even though the SPM tip is many atoms wide, atomic-scale resolution is possible due to the periodic arrangement of the atoms. Images were taken in air in constant-height mode using Microlevers. Purdue University.



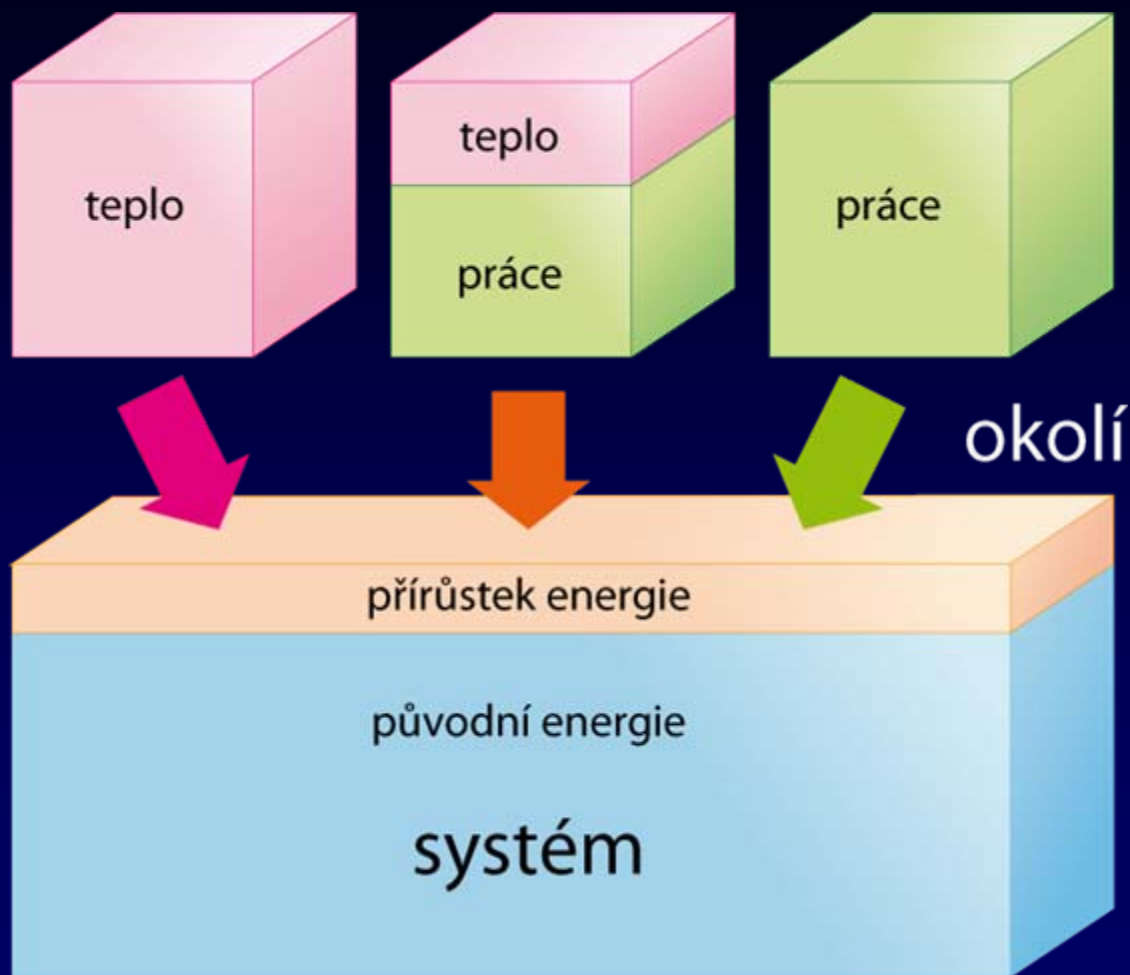
Základy termodynamiky

Stabilita a dynamika přírodních
systémů

Principy

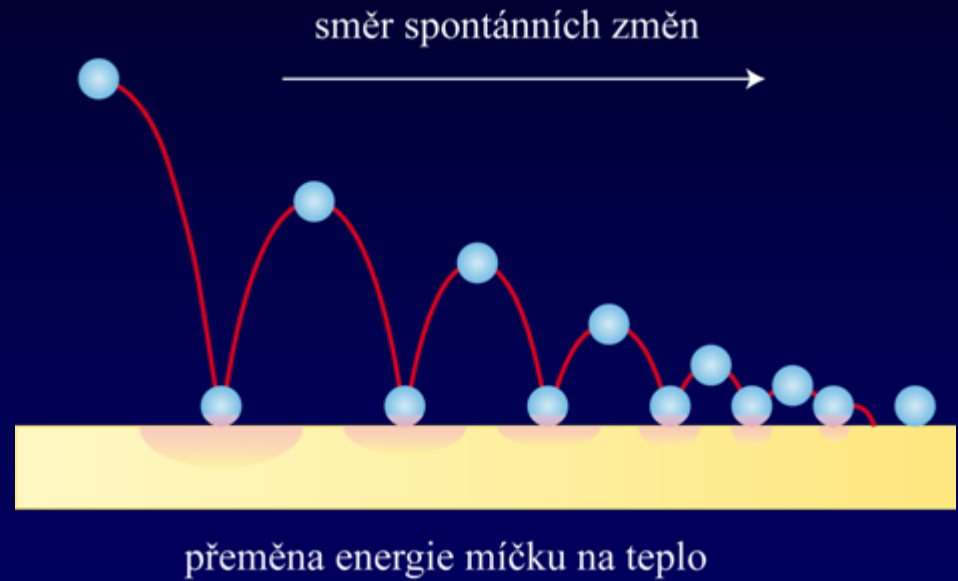
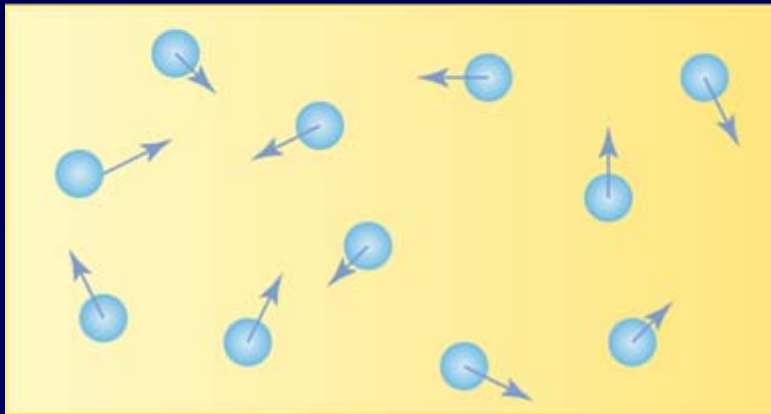
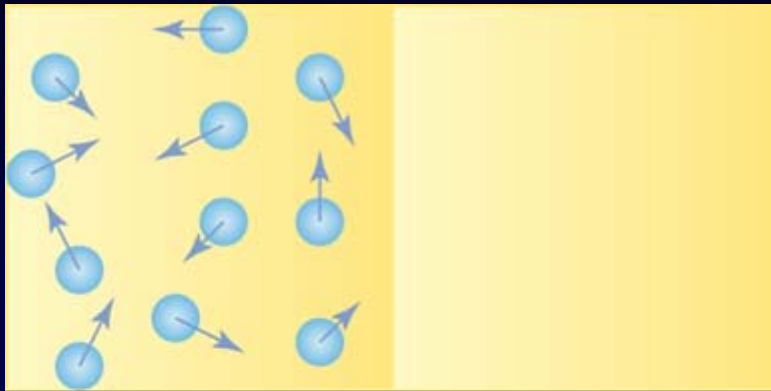
- Celá termodynamika vychází ze dvou empiricky zjištěných principů, které není možné odvodit ze žádných „základnějších“ vztahů nebo zákonů. Není zřejmé, proč tomu tak je, proč „Příroda“ tyto principy dodržuje.
- Tyto dva principy, označované jako zákony, jsou formulovány následovně:
 - energie systému zůstává konstantní pokud není změněna prací nebo přenosem tepla (princip „konzervace“ nebo „zachování“ energie)
 - celková neuspořádanost v průběhu procesů roste

První zákon



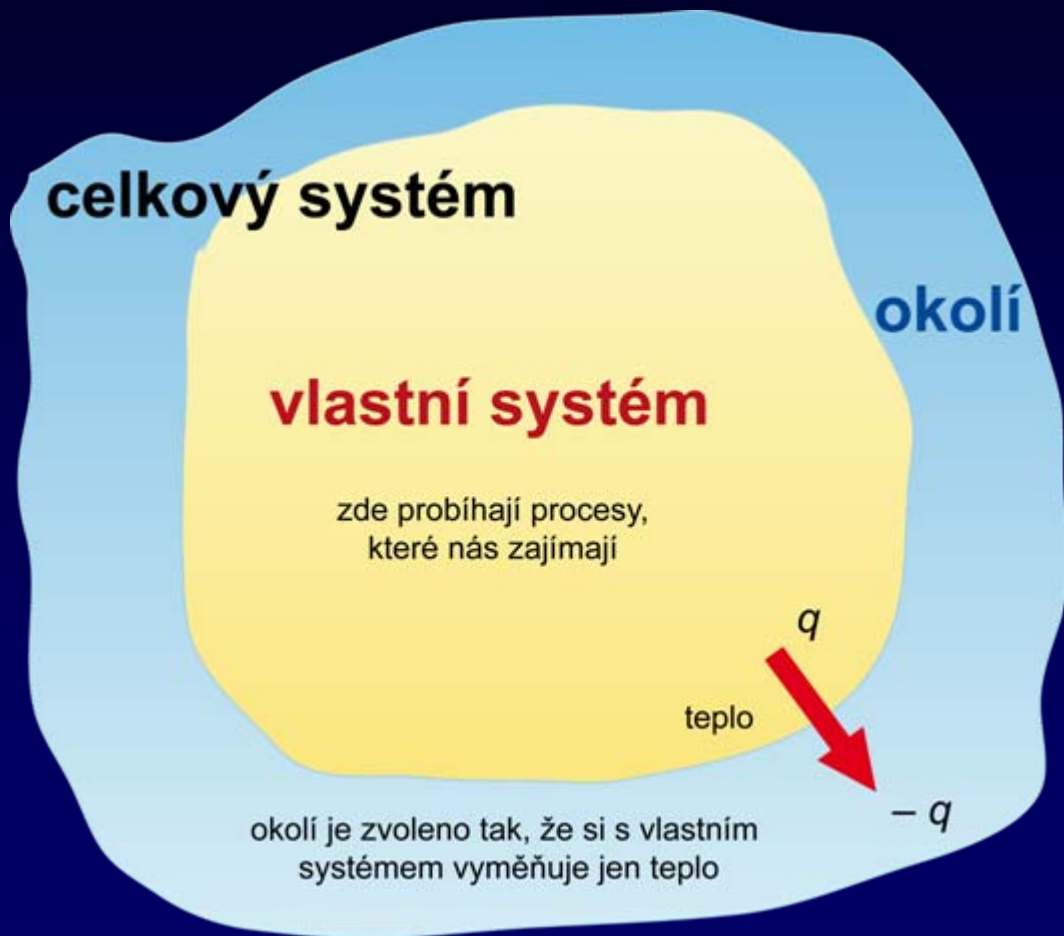
Je jedno, v jaké podobě systém přijme energii, zda jako teplo, nebo jako práci, nebo jako jejich libovolnou kombinaci. Přírůstek energie je vždy roven jejich součtu. Zpětně už není možné identifikovat, v jaké podobě energie do systému doputovala.

Druhý zákon



Entropie

System a jeho okolí



$$\Delta S_{\text{celk}} > 0$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto dq_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto \frac{1}{T_{\text{okolí}}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{q_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

Gibbsova funkce

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

$$TdS_{\text{celková}} = TdS_{\text{systém}} - dH_{\text{systém}}$$

$$-TdS_{\text{celková}} = dH_{\text{systém}} - TdS_{\text{systém}}$$

$$dG_{\text{systém}} = -TdS_{\text{celková}}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dS_{\text{celková}} = -\frac{dG_{\text{systém}}}{T}$$

Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (p = \textit{konst.})$$

$$dG = dH - TdS \quad (T = \textit{konst.})$$

Přirozený proces

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dG < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$dG = 0$$

e27

e27a

e28

Závislost Gibbsovy funkce na podmínkách

obecná závislost G na podmínkách

e46

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

chemický potenciál

e47

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

chemický potenciál pro látku A

e48

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial n_A \bar{G}_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \bar{G}_A$$

závislost G na p , T a složení

e49

$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

Stabilita a procesy

Stabilita

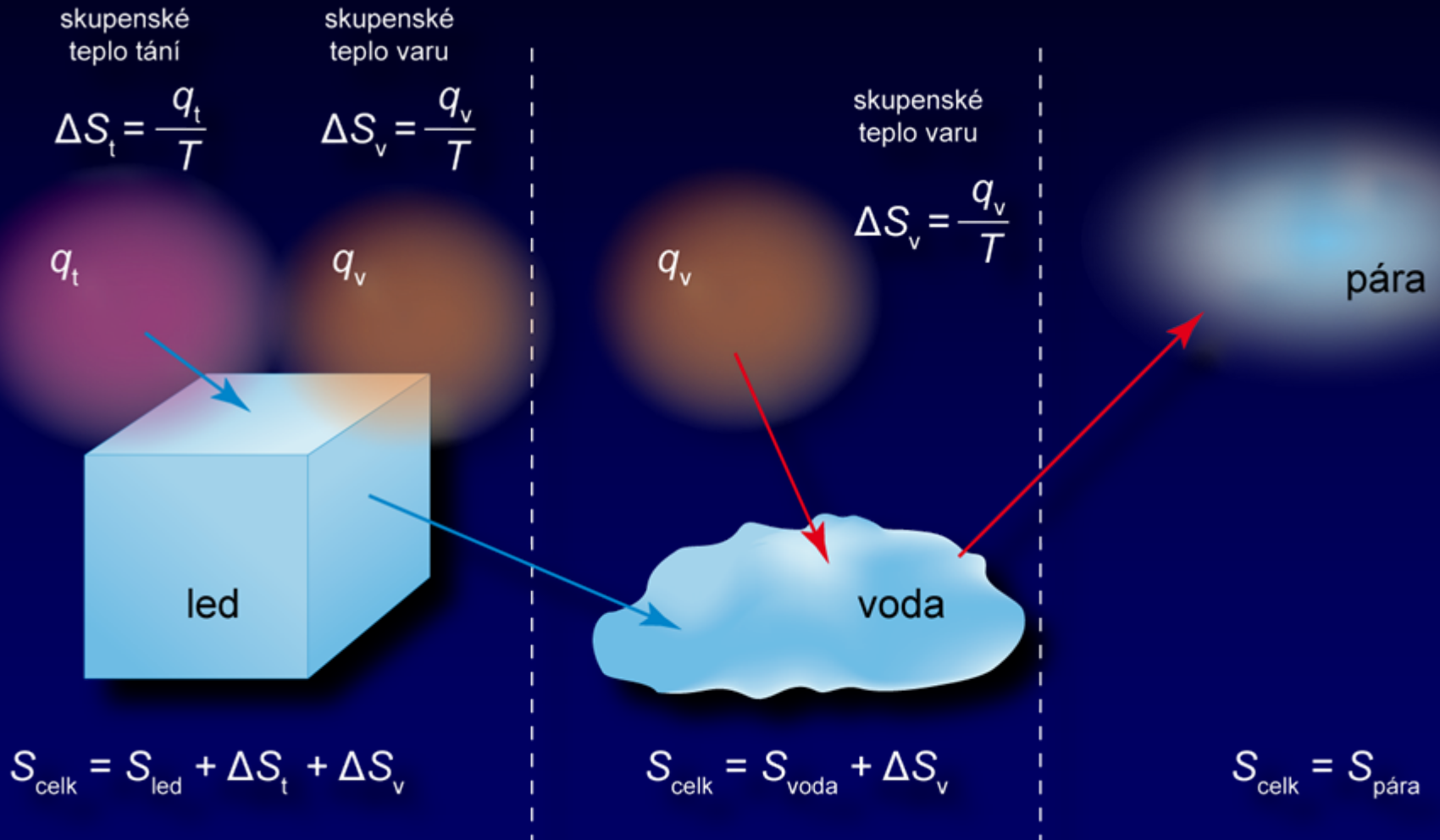
- za daných podmínek se systém snaží dosáhnout maximální celkové entropie, tedy minimální hodnoty Gibbsovy funkce
- za rovnováhy jsou hodnoty molárních Gibbsových funkcí tedy chemických potenciálů jednotlivých složek v celém systému stejné bez ohledu na to, v jakých fázích se vyskytují

Pokud za daných podmínek (T , p a složení) existuje stav s nižší hodnotou Gibbsovy funkce, snaží se Příroda systém do tohoto stavu převést, protože tím zvýší celkovou entropii. Systém bude za daných podmínek nestabilní.

Pokud dosáhl systém za daných podmínek stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií), vedla by změna stavu systému ke zvýšení hodnoty Gibbsovy funkce a tedy ke snížení celkové entropie. Takové změny Příroda nepřipouští. Systém bude za daných podmínek stabilní.

Porovnání celkových entropií

Principiální uchopení



Složky entropií systému s H₂O v různých stavech.

Závislost stability fází a teplotě a tlaku

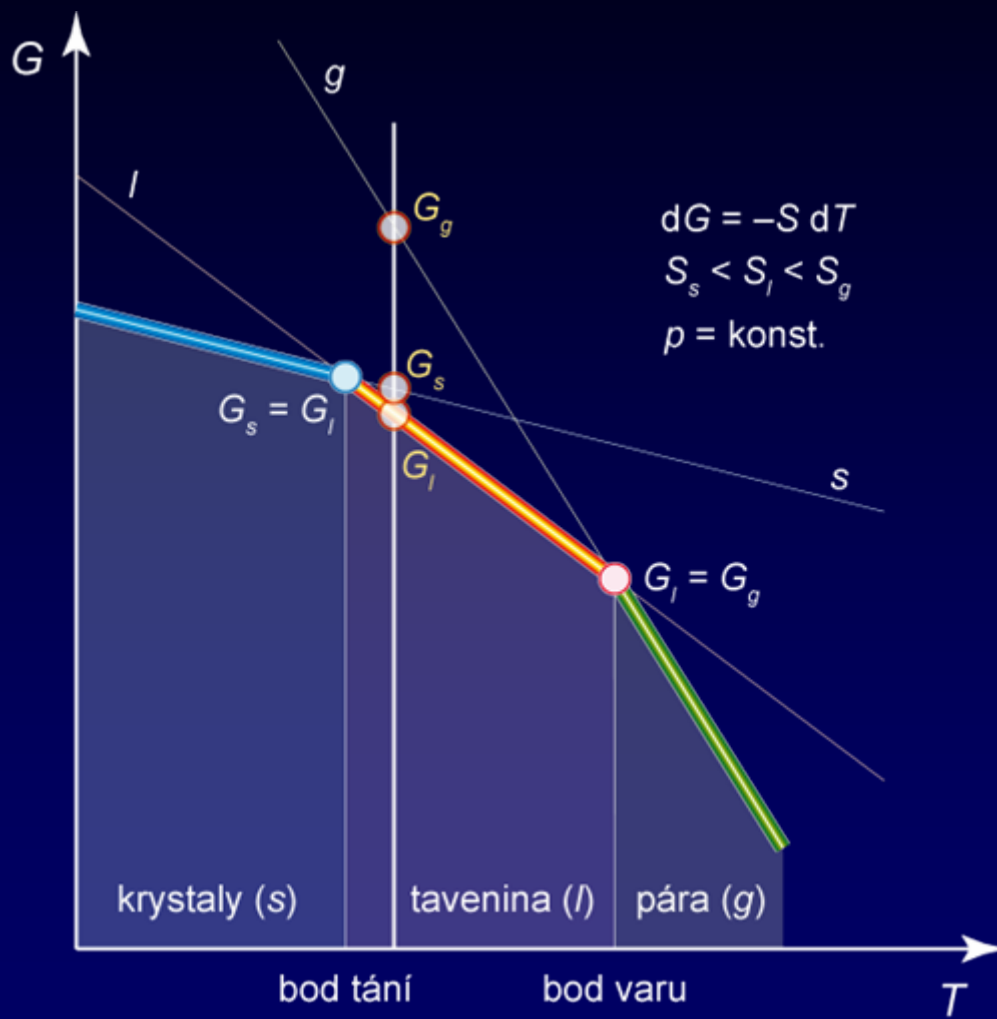
Může se měnit teplota, tlak a složení zůstávají konstantní.

T

e149 $dG = -SdT + Vdp$

e150 $dG = -SdT$

e151 $G = G^{\circ} - S(T - T^{\circ})$



o42

O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek T a p systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).
S rostoucí teplotou klesá Gibbsova funkce přímo úměrně záporné hodnotě vlastní entropie systému. Pro krystalické fáze klesá nejpomaleji (nízká hodnota entropie), pro plynné fáze klesá nejrychleji (nejvyšší hodnota entropie). Proto dostávají při vysokých teplotách přednost nejméně uspořádané fáze.

Závislost stability fází a teplotě a tlaku

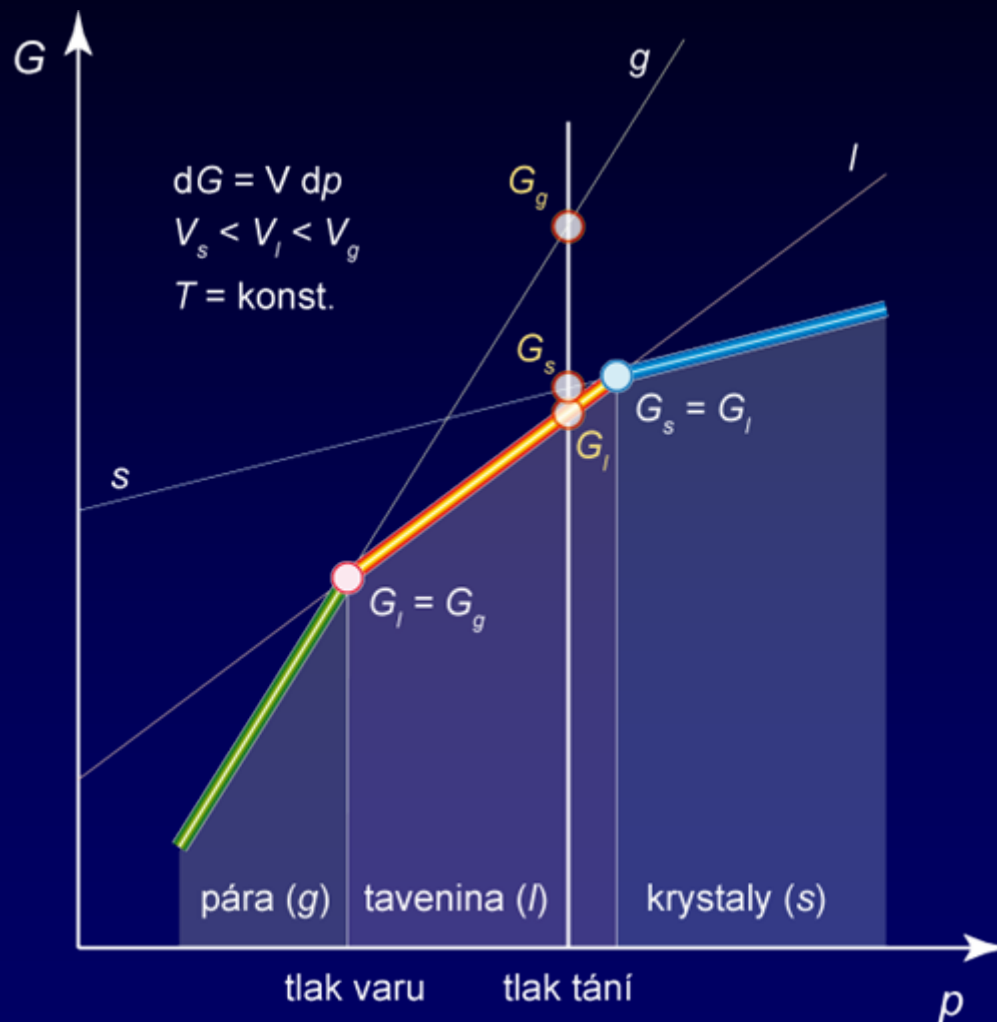
Může se měnit tlak, teplota a složení zůstávají konstantní.

p

e149 $dG = -SdT + Vdp$

e152 $dG = Vdp$

e153 $G = G^0 + V(p - p^0)$



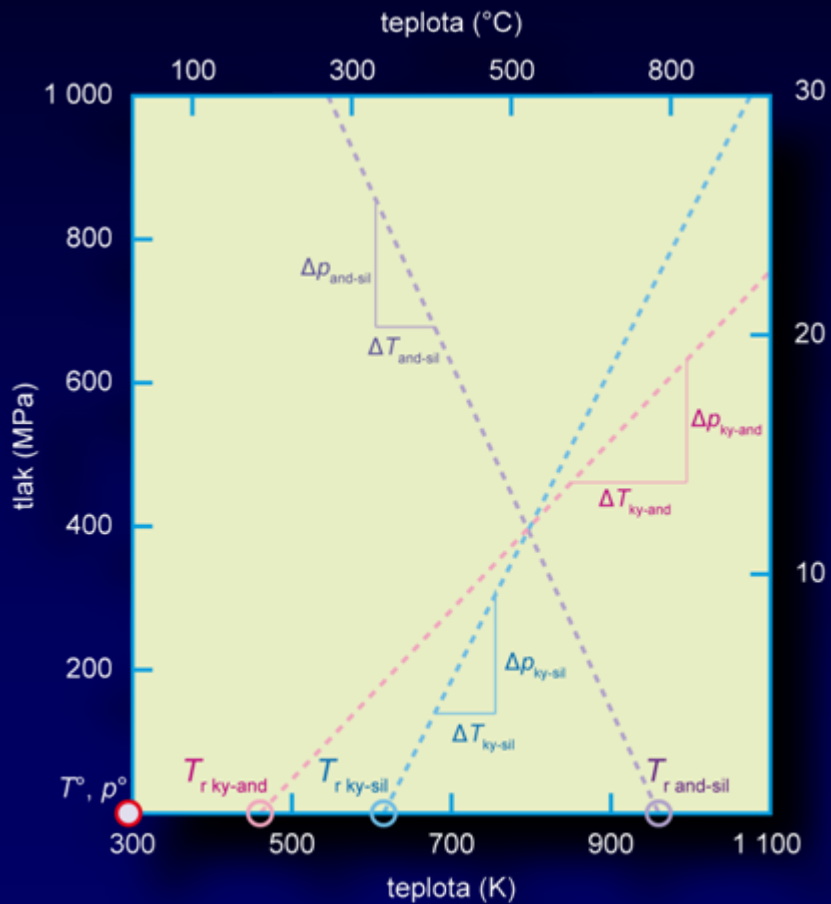
o43

O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek T a p systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).

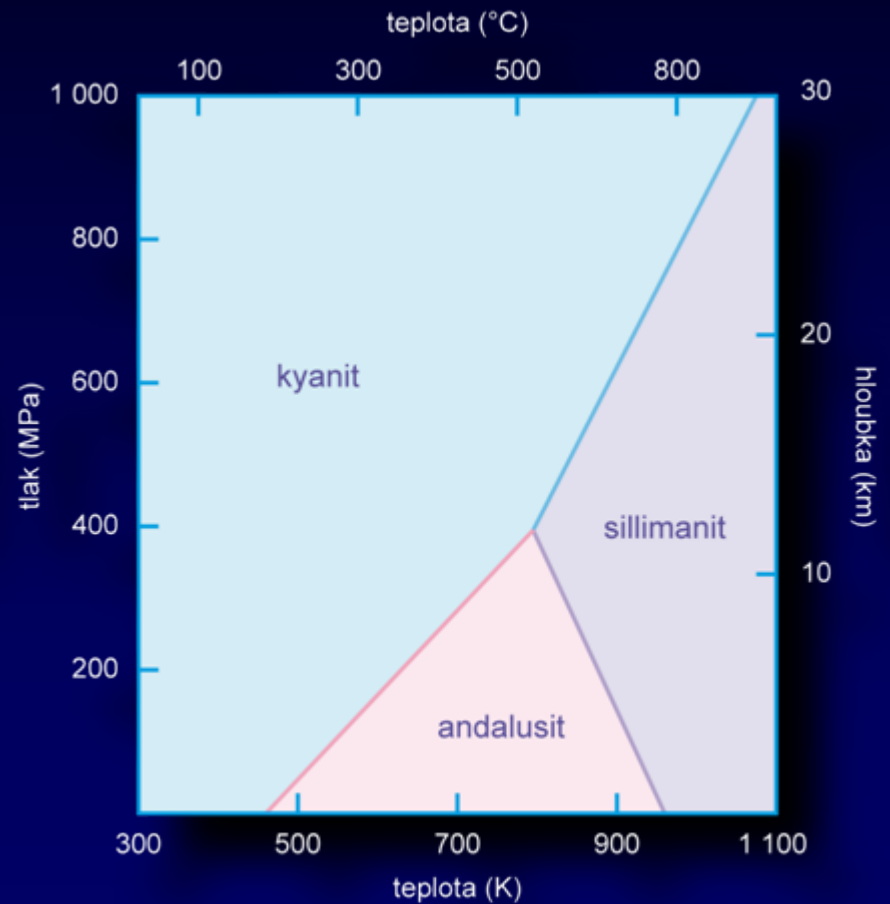
S rostoucím tlakem roste Gibbsova funkce přímo úměrně vlastnímu objemu látek. Pro plyny roste nejrychleji, pro pevné látky nejpomaleji. Proto dostávají za vysokých tlaků přednost stav s nejmenším objemem (nejnižší hodnota Gibbsovy funkce).

Konstrukce fázového diagramu

linie a pole



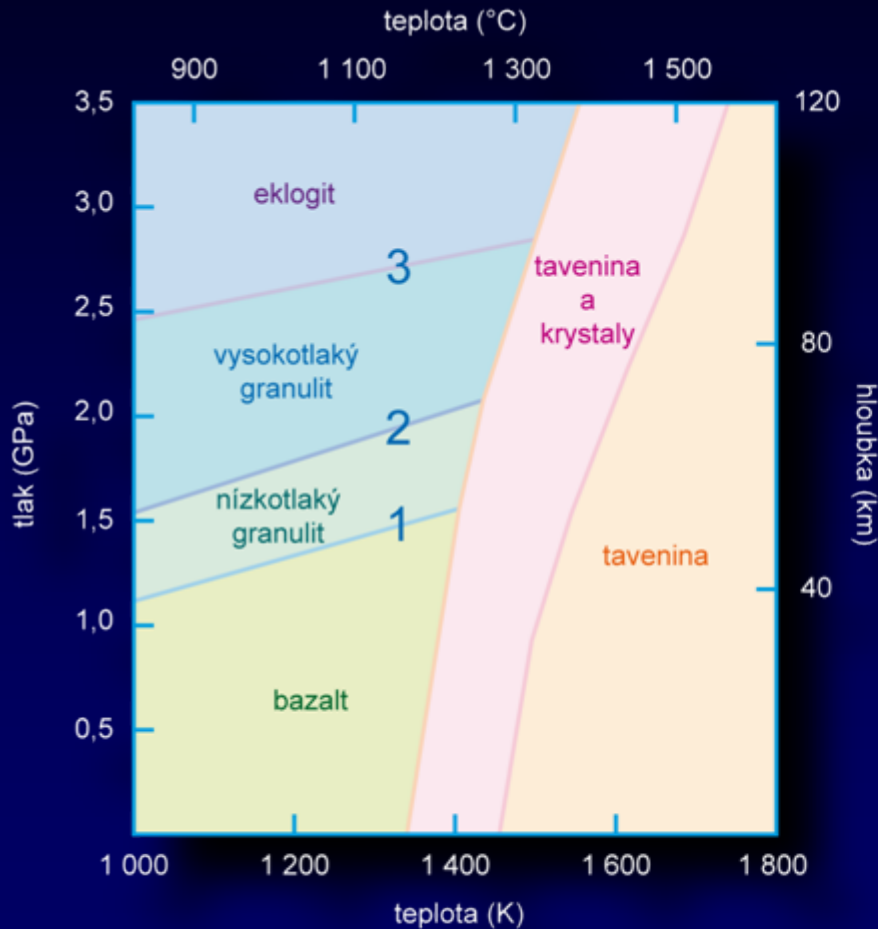
výsledný diagram



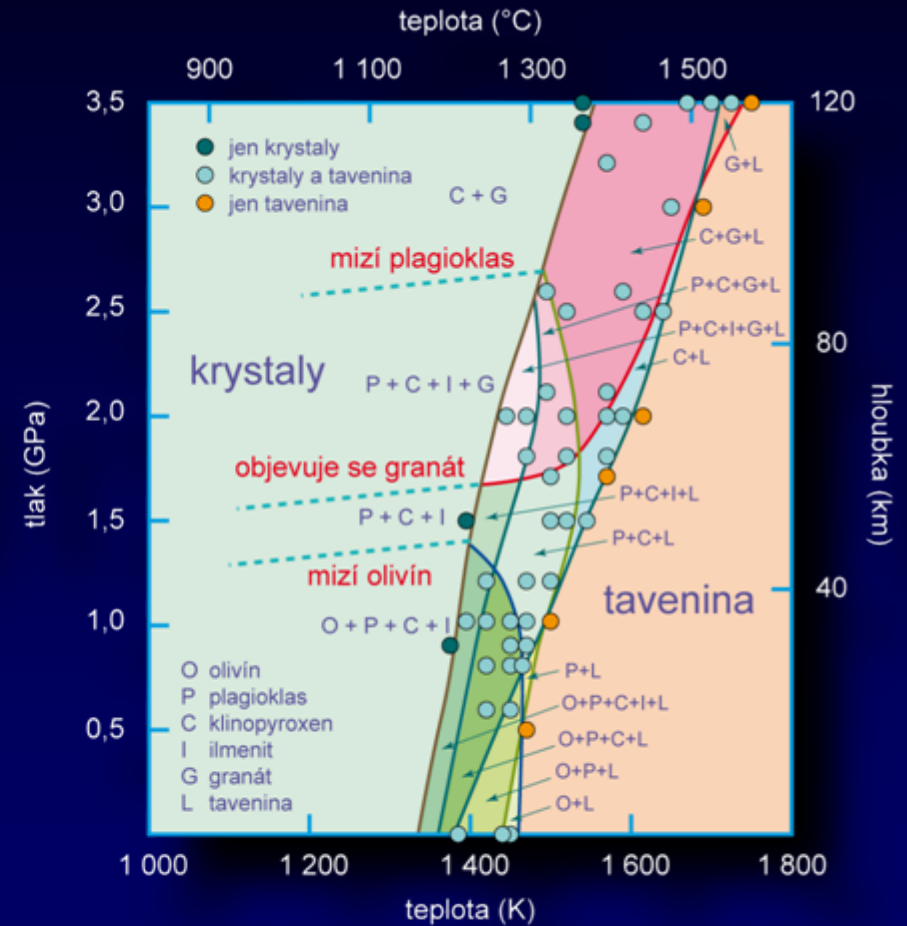
Konstrukce fázového diagramu

Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází (fázové přeměny čistých látek)

Fázový diagram vypočítaný z termodynamických dat

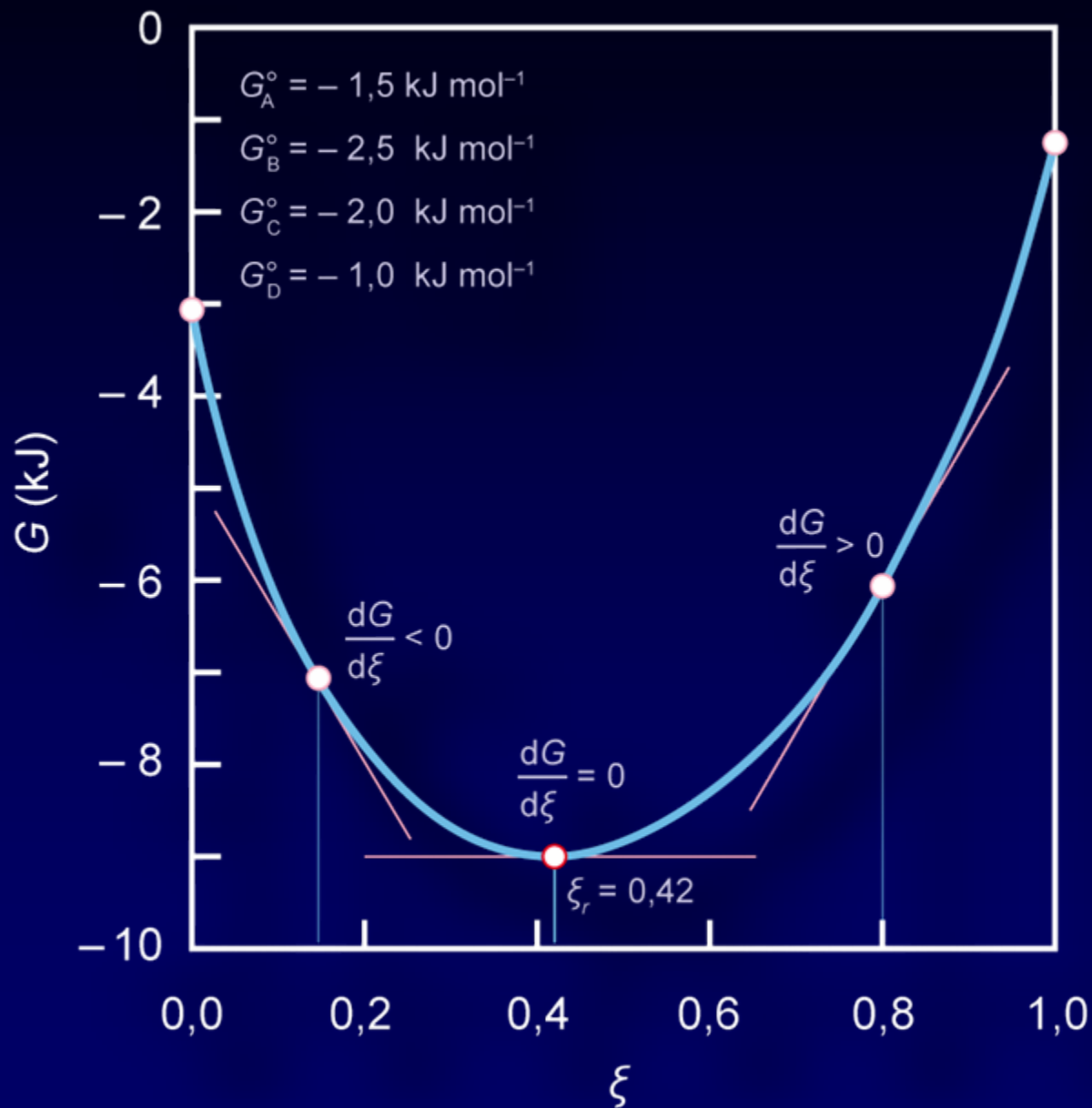


Experimentálně zjištěná krystalizace bazaltové taveniny



Zpracováno podle dat: Thompson, R. N. (1972): Melting behavior of two Snake River lavas at pressures up to 35 kb. Annual Report, Director of Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Yearbook 71.

Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce

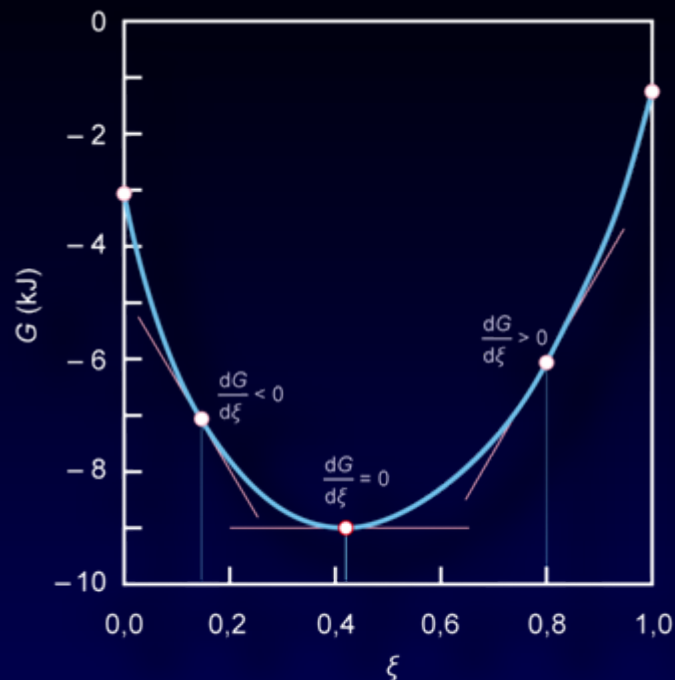


Za rovnováhy

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r = 0$$

$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2} = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$



Význam

Za rovnováhy je reakční Gibbsova funkce rovna nule, systém má tendenci v tomto stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce setrvávat. Reakční kvocient Q se za těchto podmínek stává rovnovážnou konstantou K . Rovnovážná konstanta je jednoznačně určena rozdílem standardních hodnot Gibbsovy funkce látek, které se zúčastňují reakce.

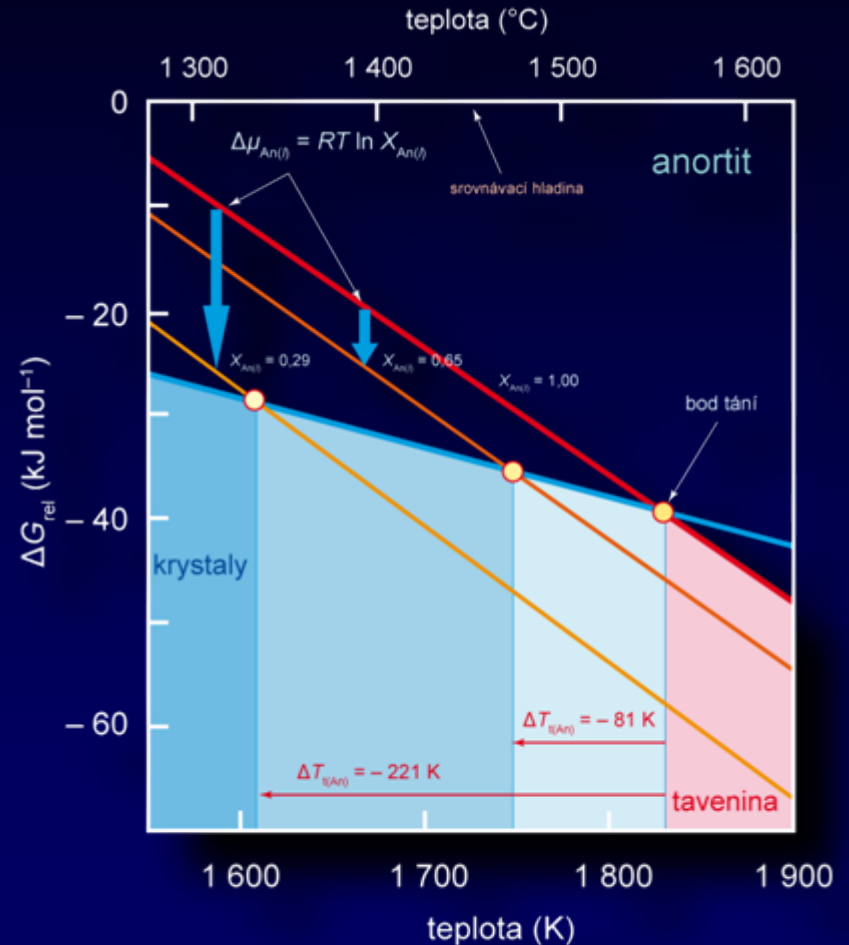
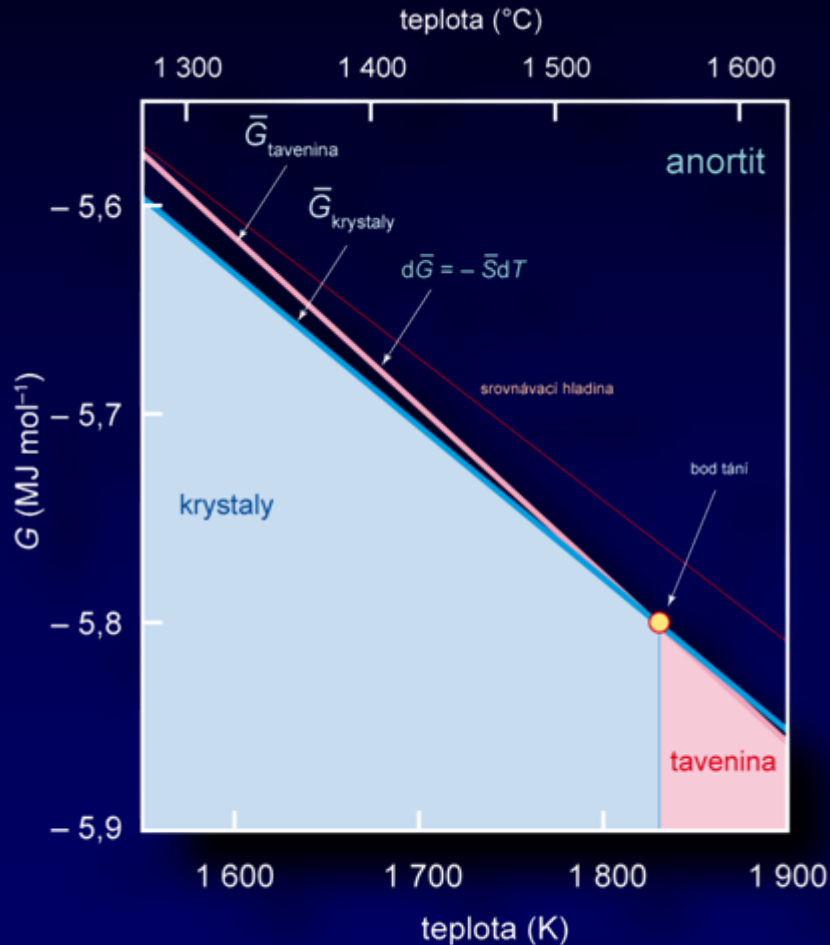
Tento klíčový vztah platí pro jakékoliv přeměny, jejichž výsledkem je změna koncentrací některých nebo všech složek systému. V podstatě změny hodnoty Gibbsovy funkce systému není samotné „spojování“ a „rozpojování“ složek systému (atomů, iontů, molekul), ale změna jejich koncentrací v důsledku tohoto „spojování“ a „rozpojování“, tedy změna zředění a s tím spojená změna Gibbsovy funkce příslušné složky v podobě členu $RT \ln a$.

Pokud by modelová reakce neprobíhala v prostředí, kde alespoň některé složky vytvářejí roztok – nedocházelo by ke změně koncentrace, hodnoty Gibbsovy funkce by zůstávaly konstantní. Za daných podmínek teploty a tlaku by dostala jednoznačně přednost kombinace látek, které mají při dané teplotě a tlaku nižší hodnotu Gibbsovy funkce (A a B nebo C a D). Jen změnou vnějších podmínek (teploty, tlaku nebo obou) lze dosáhnout stavu, kdy mohou být uvedené látky ve vzájemné rovnováze. V případě, že dané látky vytvářejí roztok, pak může systém dosáhnout minima Gibbsovy funkce i vnitřními změnami v systému změnou koncentrace složek v důsledku chemických reakcí, rozpouštění nebo tavení a krystalizace.

Diopsid-anortit

Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) a anortit ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$) vytvářejí homogenní taveninu, v krystalické fázi se nemísí a složky krystalizují jako čisté.

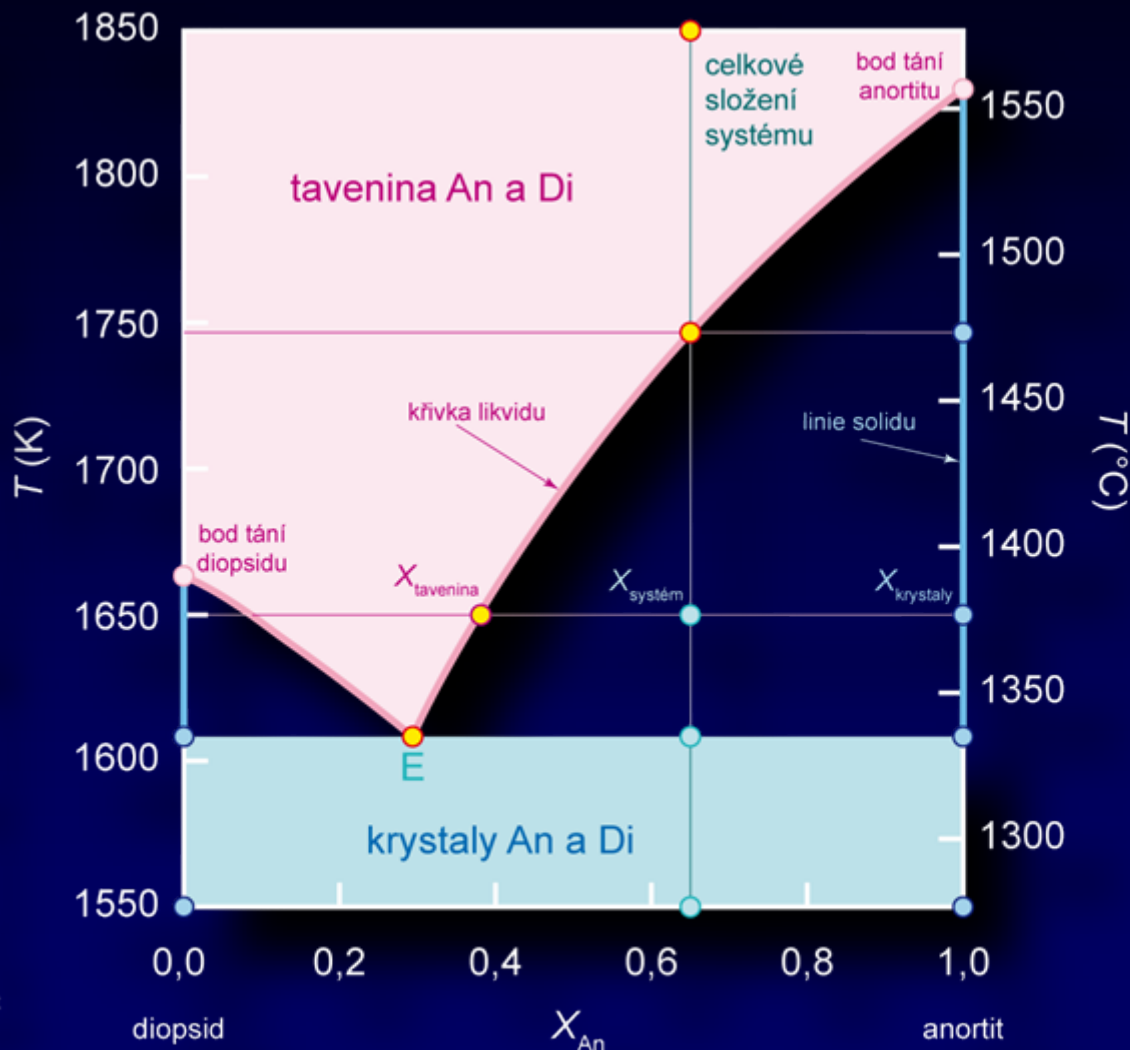
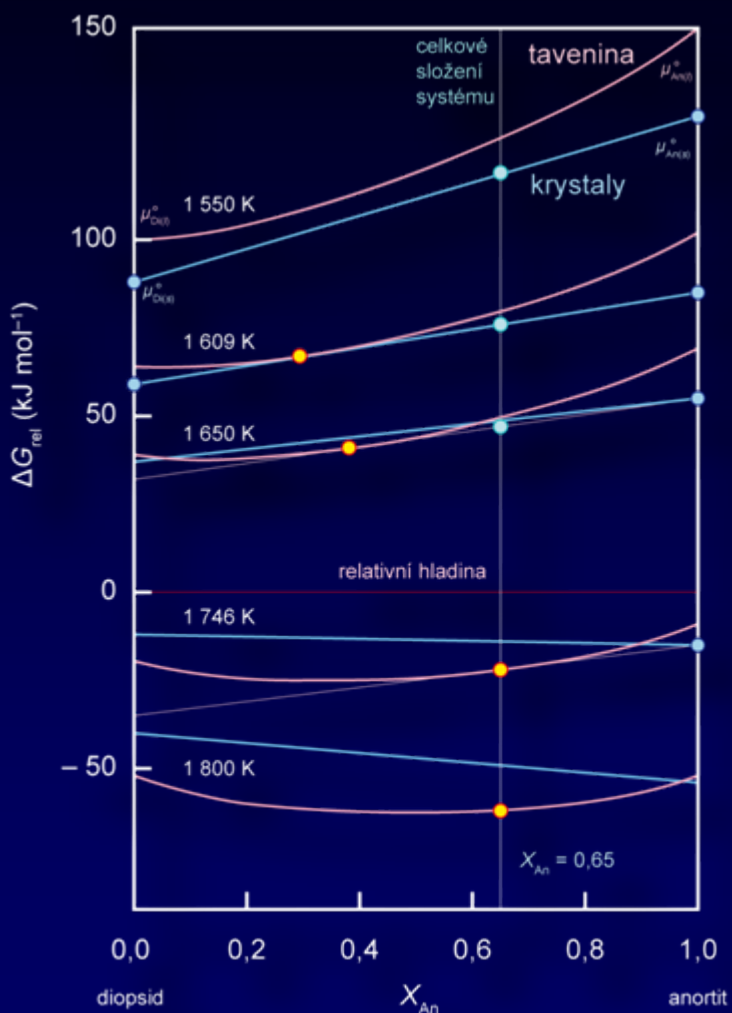
Závislost Gibbsovy funkce anortitu a jeho taveniny na teplotě



Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro anortitovou složku o hodnotu $RT \ln X_{\text{An}(\ell)}$.

Diopsid-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení a teplotě (krystaly a tavenina) a fázový diagram.



Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je možné přímo vypočítat složení taveniny, která je v rovnováze s krystaly (zároveň je to stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému).

Diopsid-anortit

Linie likvidu

$$X_{\text{An}(l)} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)}$$

$$X_{\text{Di}(l)} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Di}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Di}}} \right)}$$

e265

e266

V eutektiku musí platit

$$X_{\text{An}(l)} = 1 - X_{\text{Di}(l)}$$

e266a

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)} = 1 - e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Di}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Di}}} \right)}$$

e266b

Složení systému při 1650 K

$$X_{\text{An}(l)} = 0,38$$

$$X_{\text{An}(s)} = 1,00$$

e266c

$$X_{\text{An}(\text{sys})} = 0,65$$

e266d

$$M_{\text{kristaly}} = \frac{S}{C} \quad M_{\text{tavenina}} = \frac{L}{C}$$

e266e

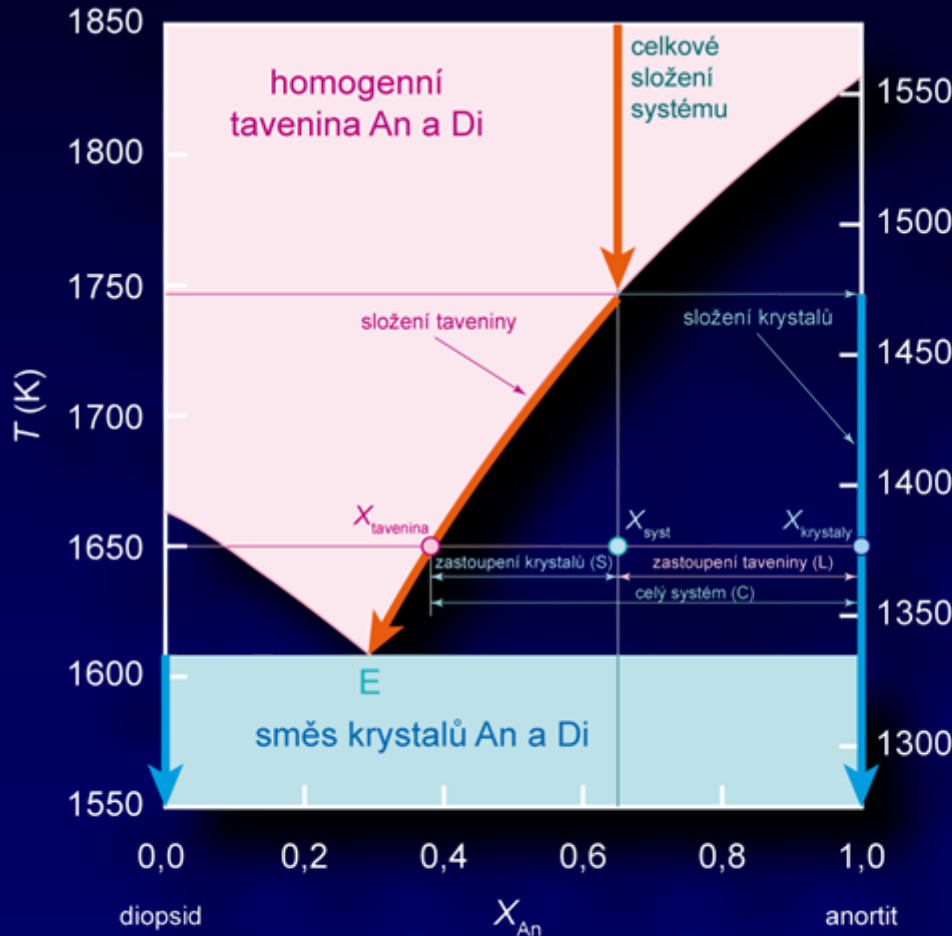
e266f

Kontrola

e266g

$$X_{\text{An}(\text{sys})} = M_{\text{tavenina}} X_{\text{An}(l)} + M_{\text{kristaly}} X_{\text{An}(s)}$$

e266h

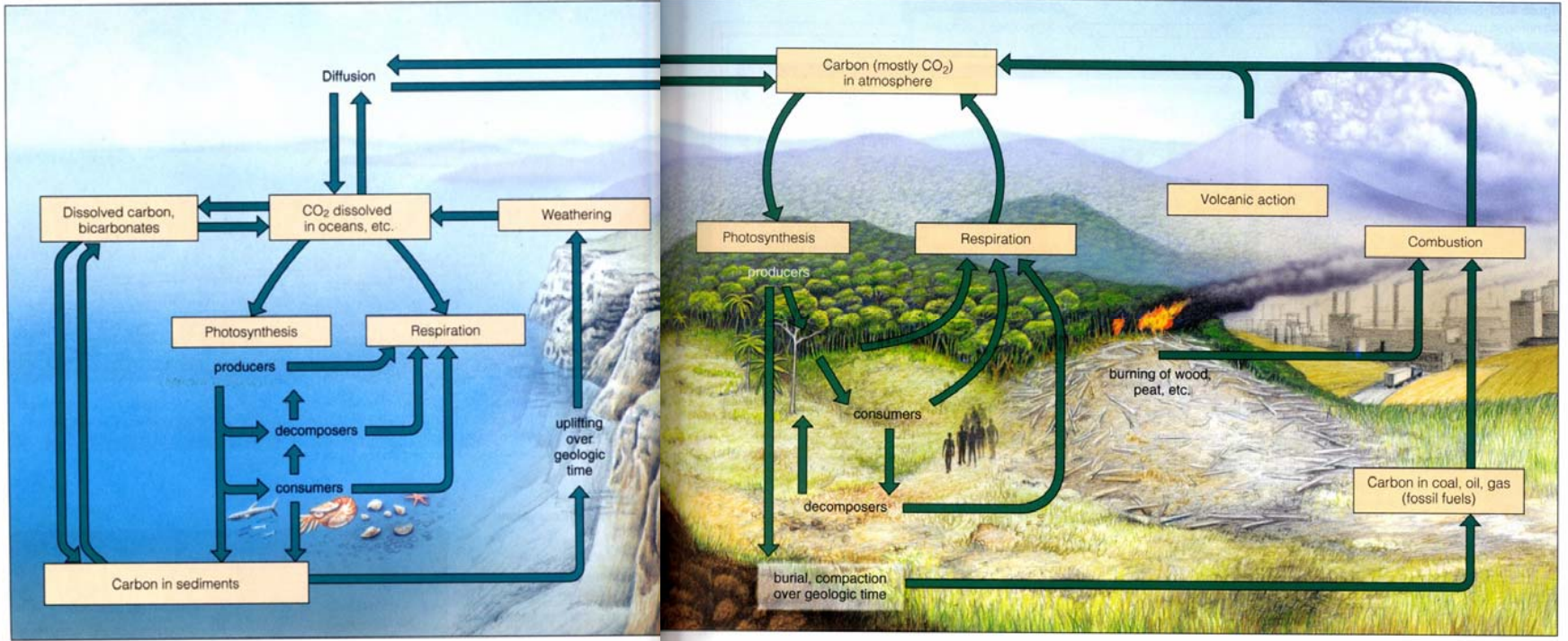


Země – komplexní systém

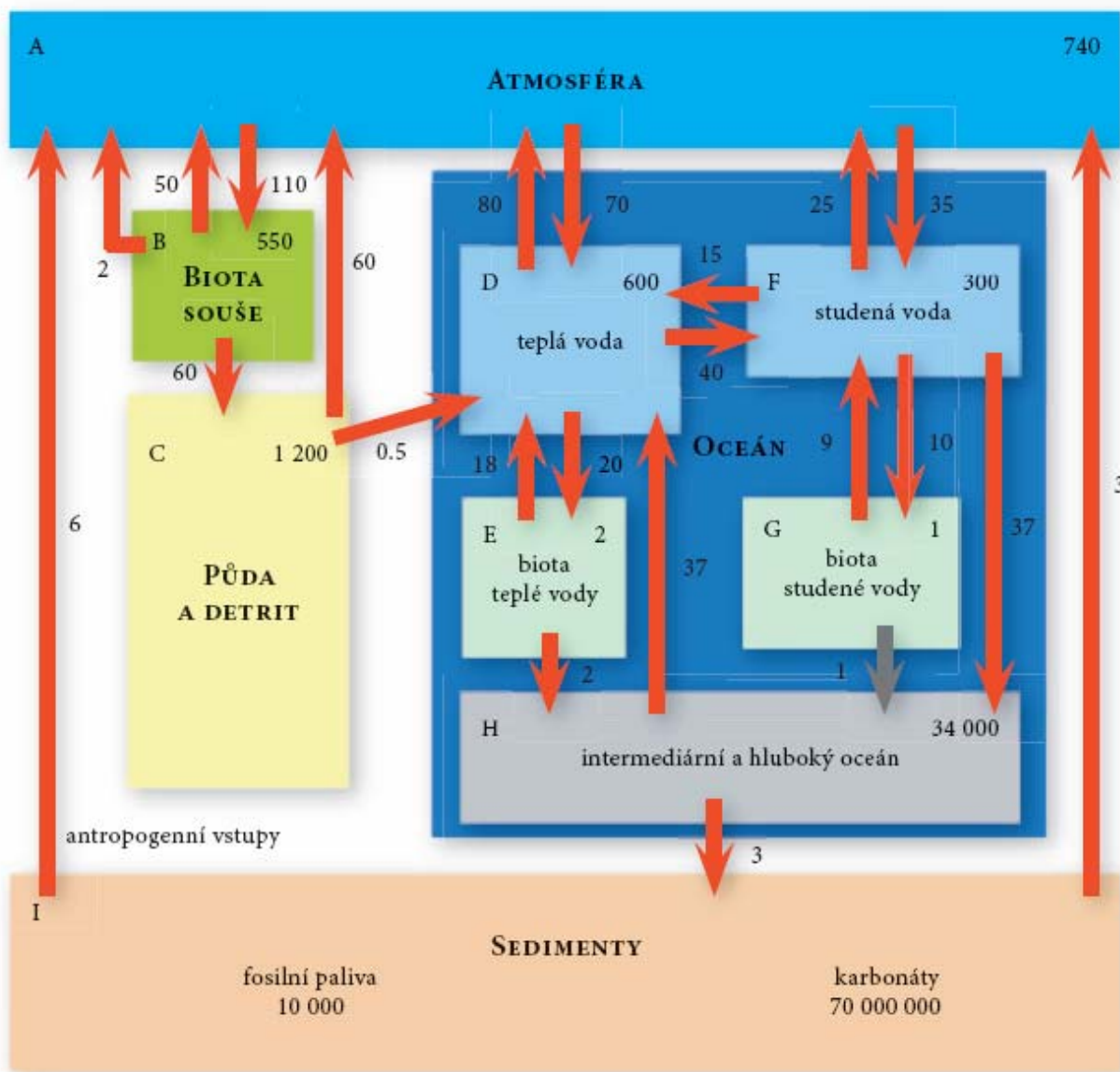


Biogeochemické cykly

Cyklus uhlíku

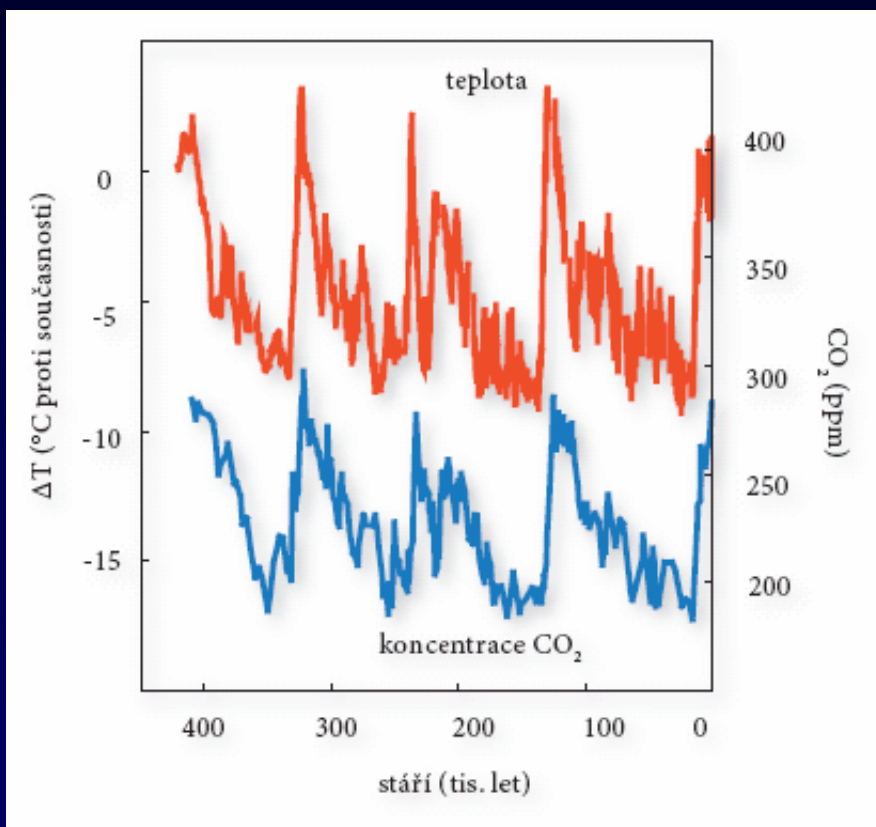


Obsah CO₂ v atmosféře – globální cyklus

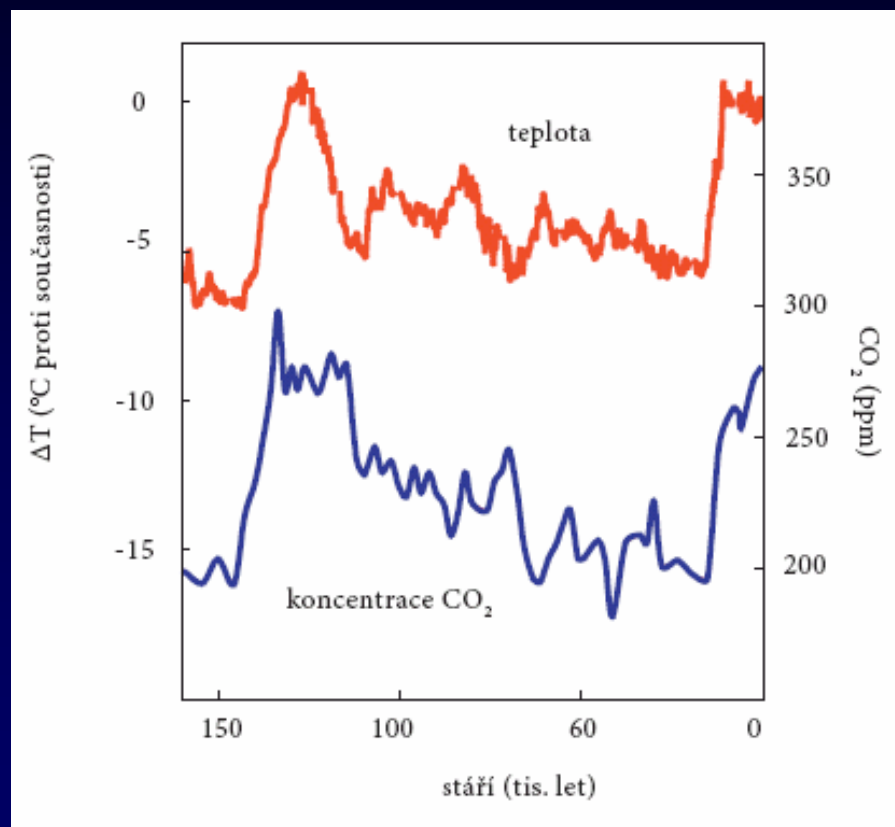


Globální biogeochemický cyklus uhlíku v podobě „krabičkového“ modelu. Krabičky představují jednotlivé rezervoáry uhlíku (různě vázaný uhlík), šipky znázorňují toky uhlíku mezi rezervoáry. Čísla uvnitř krabiček značí odhadované množství uhlíku v Gt (10^{15} g C). Čísla u jednotlivých toků jsou odhadované toky uhlíku mezi rezervoáry v Gt C za rok. Jednotlivé odhady se velmi liší a dosud neexistuje všeobecně přijímaný model. Odhadované antropogenní ovlivnění globálního cyklu je znázorněno v levé části diagramu a představuje spalování fosilních paliv a vypalování pralesů. Pro konstrukci modelu globálního uhlíkového cyklu byla modifikována data Siegenthalera a Sarmienta (1993) a Kwona a Schnoora (1995).

Vývoj obsahů CO₂ v historii

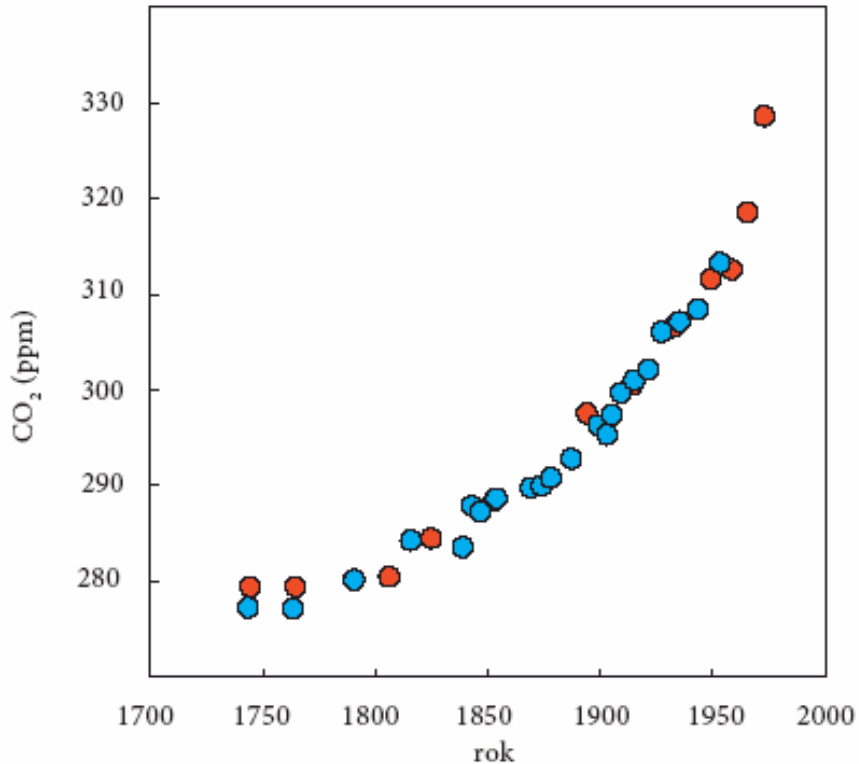


Vývoj globální teploty a koncentrací CO₂ v průběhu posledních 420 tisíc let, jak byly zjištěny z plyných uzavřenin v ledovcích Antarktidy z 3 623 m s periodou zhruba 100 tisíc let. Po prudkém nárůstu dochází k postupnému klesání obou hodnot. V současnosti by se globální atmosféra měla nacházet za jedním z vrcholů na sestupné větvi závislosti. Vyneseno z dat publikovaných Petittem et al. (1999).

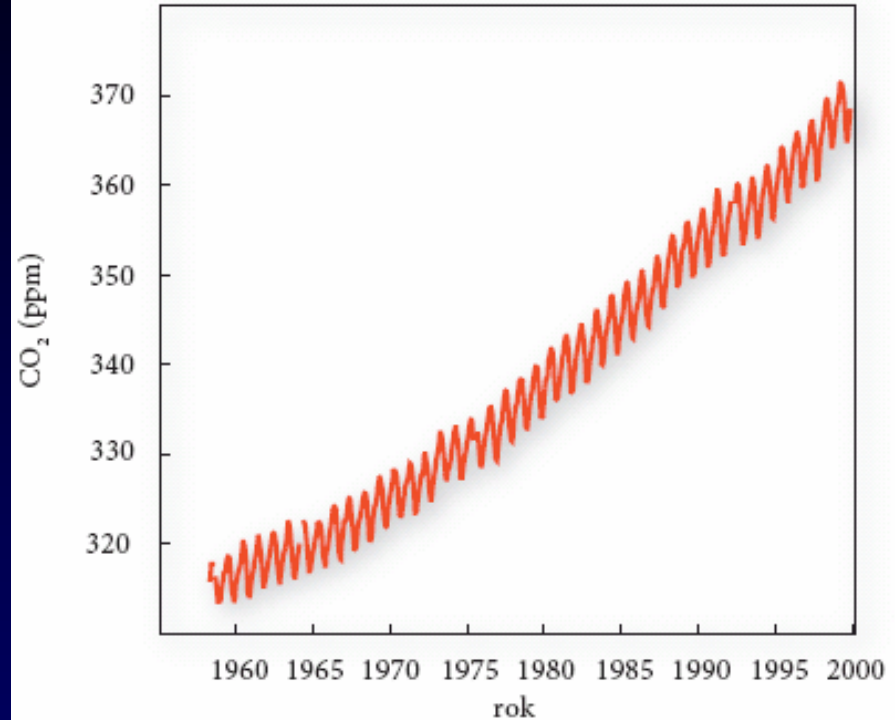


Vývoj globální teploty a koncentrací CO₂ v průběhu posledních 160 tisíc let, jak byly zjištěny z plyných uzavřenin v ledovcích Antarktidy. Vyneseno z dat publikovaných Barnolou et al. (1987).

Vývoj obsahů CO₂ v historii



Koncentrace CO₂ v atmosféře Země za posledních více než 200 let, jak byly zjištěny v plynných uzavřeninách v ledovém jádře 200 m hlubokého vrtu u stanice Siple v západní Antarktídě. Vyneseno z dat publikovaných Nefteltem et al. (1985) a Friedlim et al. (1986).



Záznam koncentrací CO₂ v atmosféře na Mauna Loa, Hawajské ostrovy, ukazuje sezónní cykly, které souvisejí s fotosyntetickou aktivitou rostlin na severní polokouli. Nejvyšších koncentrací je obvykle dosahováno v květnu (předchází nízká fotosyntetická aktivita a dlouhé období tlení), minimum se obvykle vyskytuje v říjnu (předchází období vysoké fotosyntetické aktivity). Dlouhodobý trend ukazuje strmý růst koncentrace CO₂ v atmosféře a také mírně se zvětšující amplitudu sezónních změn. Data představují nejdelší známou do-sud měřenou řadu koncentrací oxidu uhličitého v atmosféře. Vyneseno z dat publikovaných Keelingem a Whorfem (2000)

Ledové doby

Ledové doby

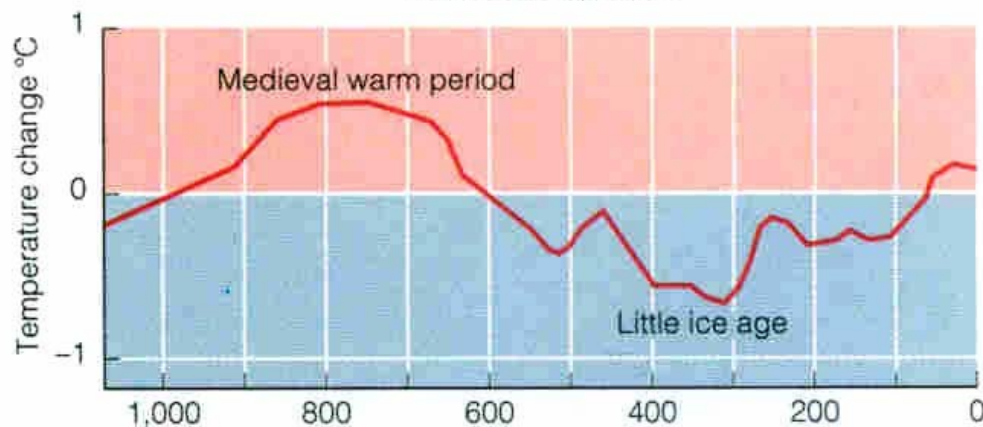
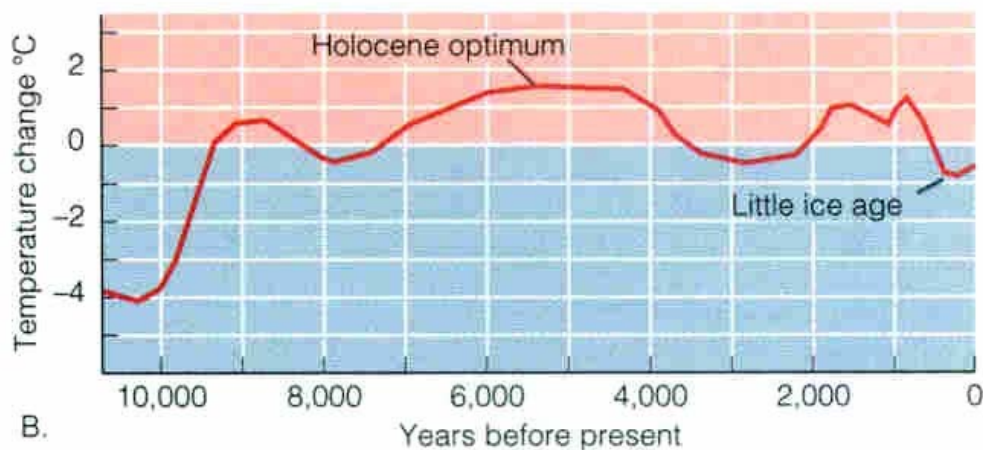
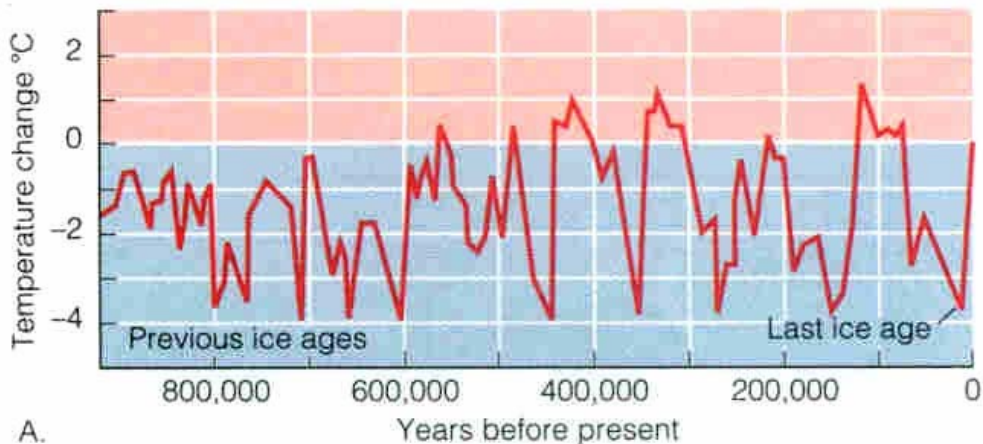
Minulých několik milionů let – početné cykly ochlazení a teplení superponovány na celkové chladnutí Glaciace – pokles teploty o několik stupňů na dlouhou dobu – rozšíření ledovců – doby ledové

Teplejší období – doby meziledové – interglaciály

Pleistocén (1,6 mil. let) – více než 20 cyklů s opakováním 20 000 až 40 000 let s extrémními minimy každých 100 000 let

Ledové doby se odehrávaly už před 2,3 miliardami let.

Dnes zabírají ledovce kolem 10 % povrchu (z toho 84 % v Antarktidě). V minulosti až 29 % povrchu.



Regulace oxidu uhličitého - biota

- fotosyntéza



- dýchání, tlení



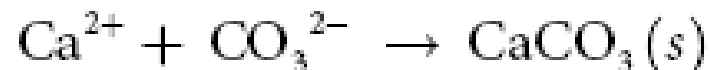
- přirozený rozklad
v horninách



- disproporcionace

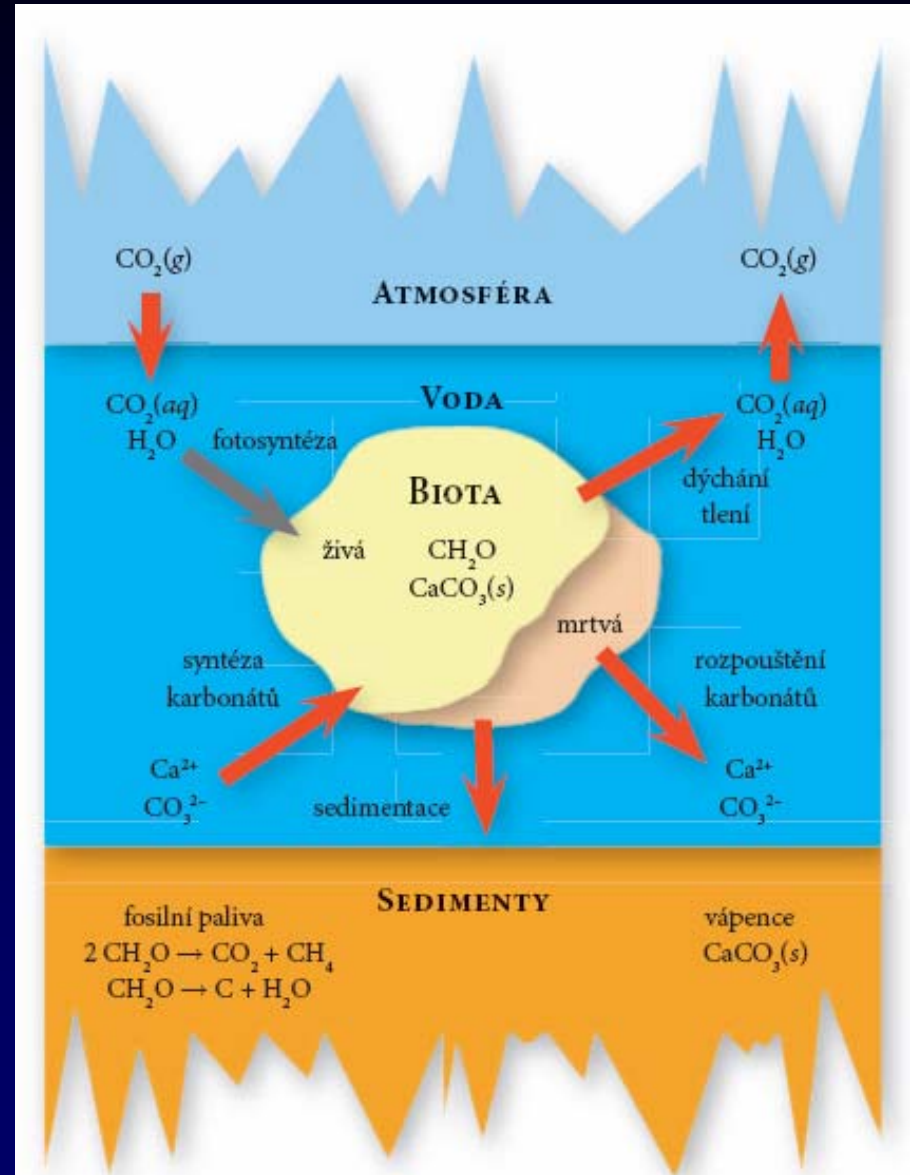


- vázání v horninách

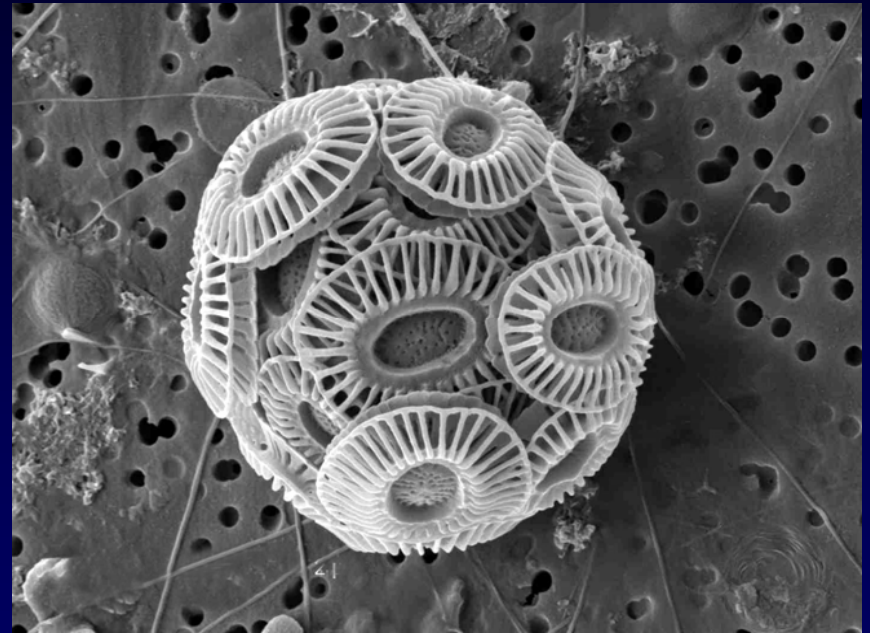
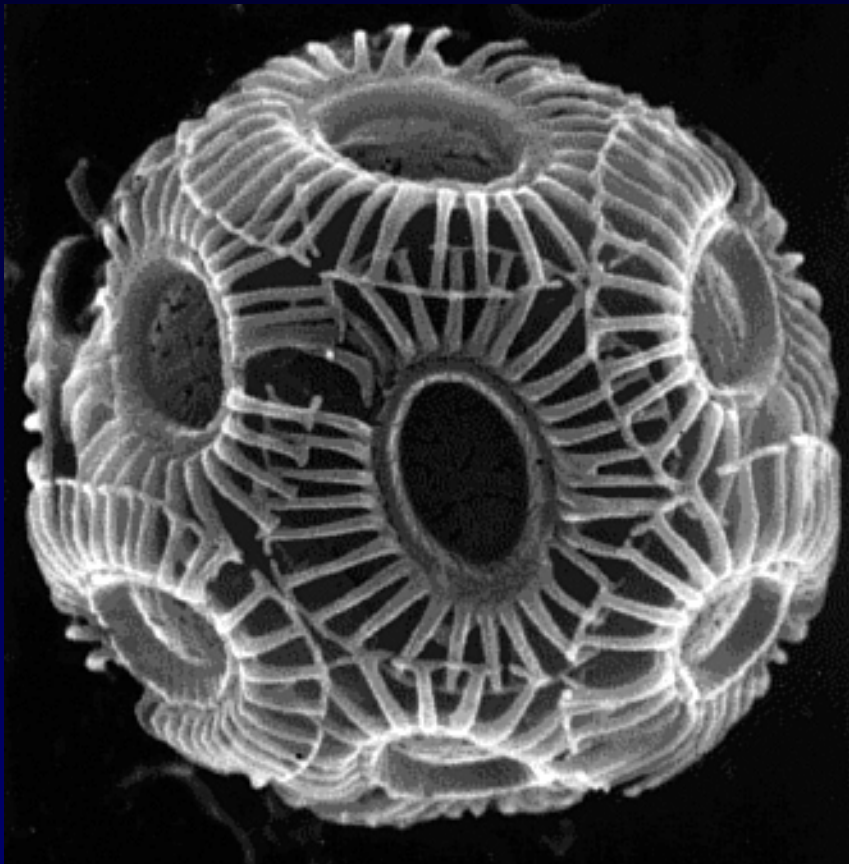


Reakce karbonátového systému

- Nejdůležitější regulátor pH přírodních vod
- Rovnováha voda-atmosféra: pH ~ 5,5
- Rovnováha voda-atmosféra-karbonáty: pH ~ 8,3
- Vytváří stabilní a příznivé podmínky pro živé organismy

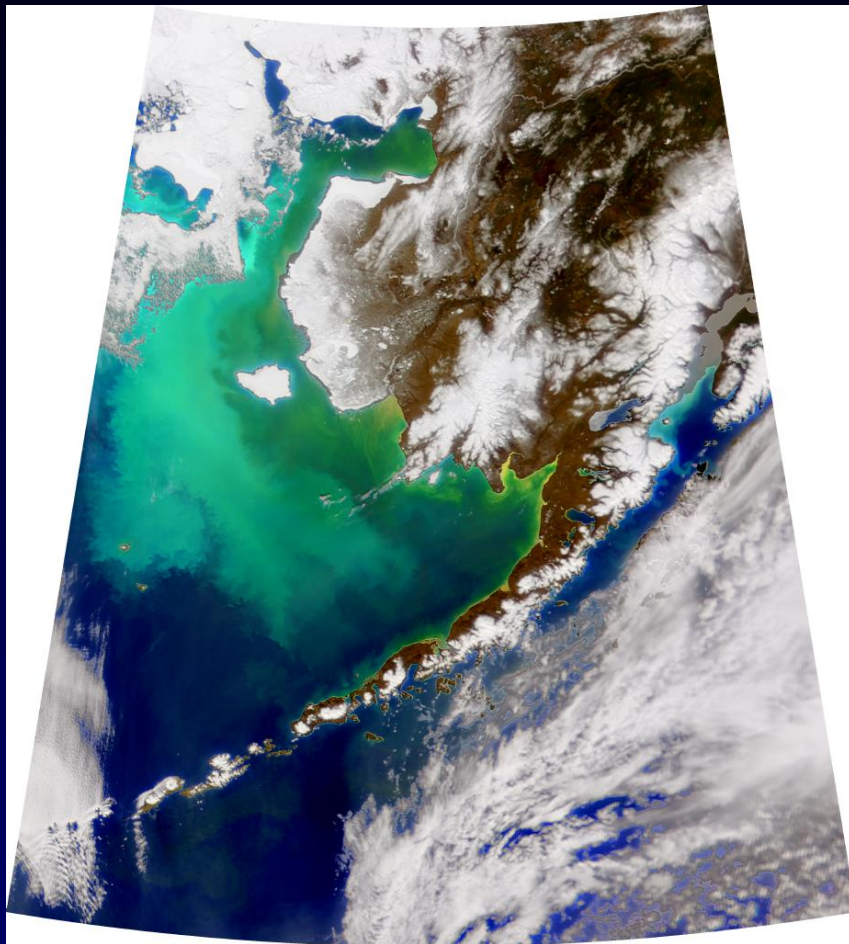


Emiliana huxleyi - fytoplankton

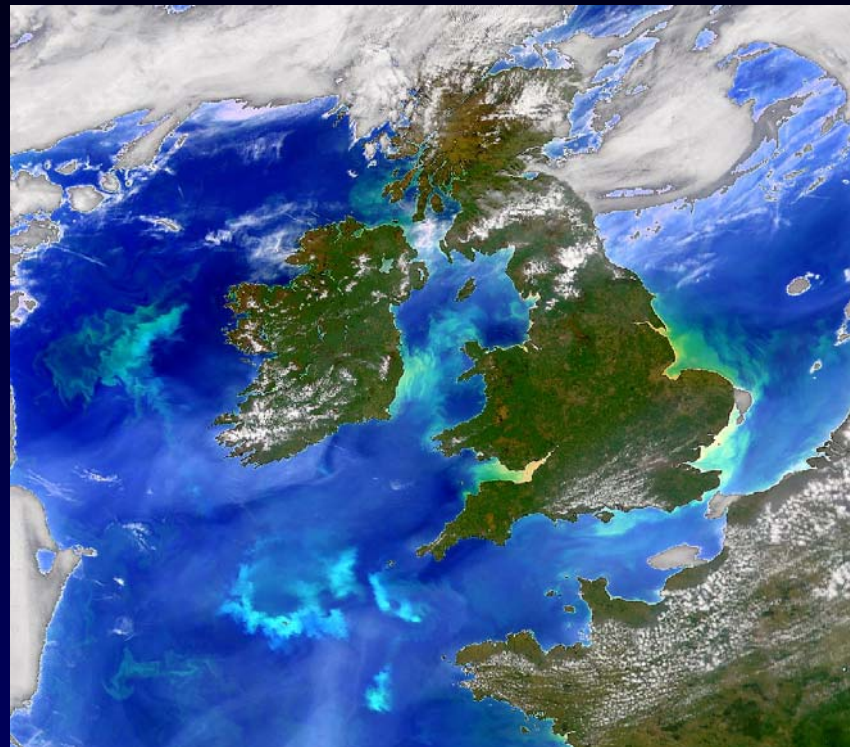


Dva obrázky velmi kompaktních a soudržných kokolitosfér *Emiliana huxleyi*, pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem. Foto: Jeremy Young.

Fytoplankton

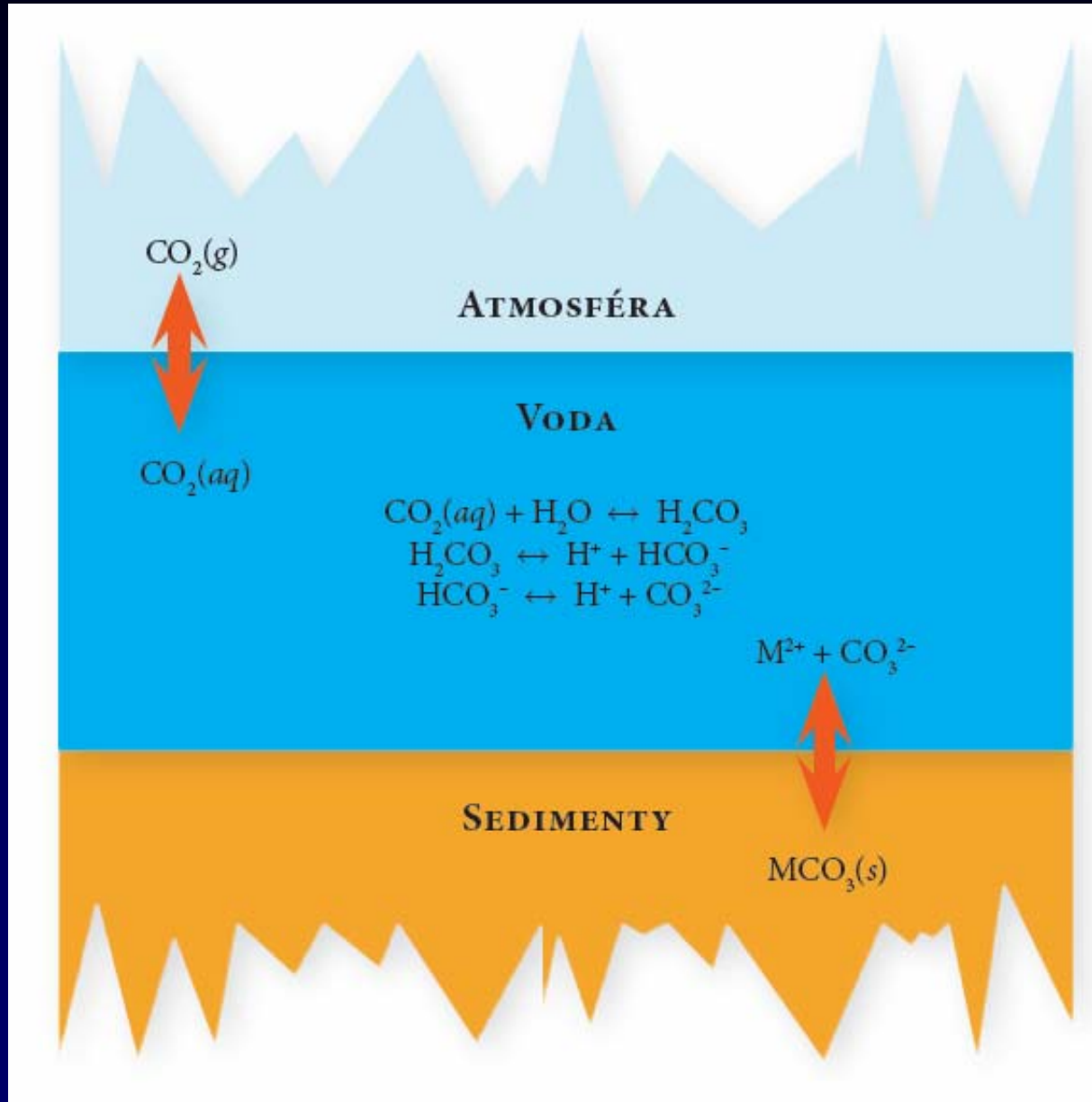


Výkvět kokolitofor v Beringově moři 25. dubna 1998. Foto: SeaWiFS Project, NASA/God-dard Space Flight Center a ORBIMAGE



Výkvět kokolitofor v Keltském moři 18. května 1998. Foto: SeaWiFS Project, NASA/God-dard Space Flight Center a ORBIMAGE

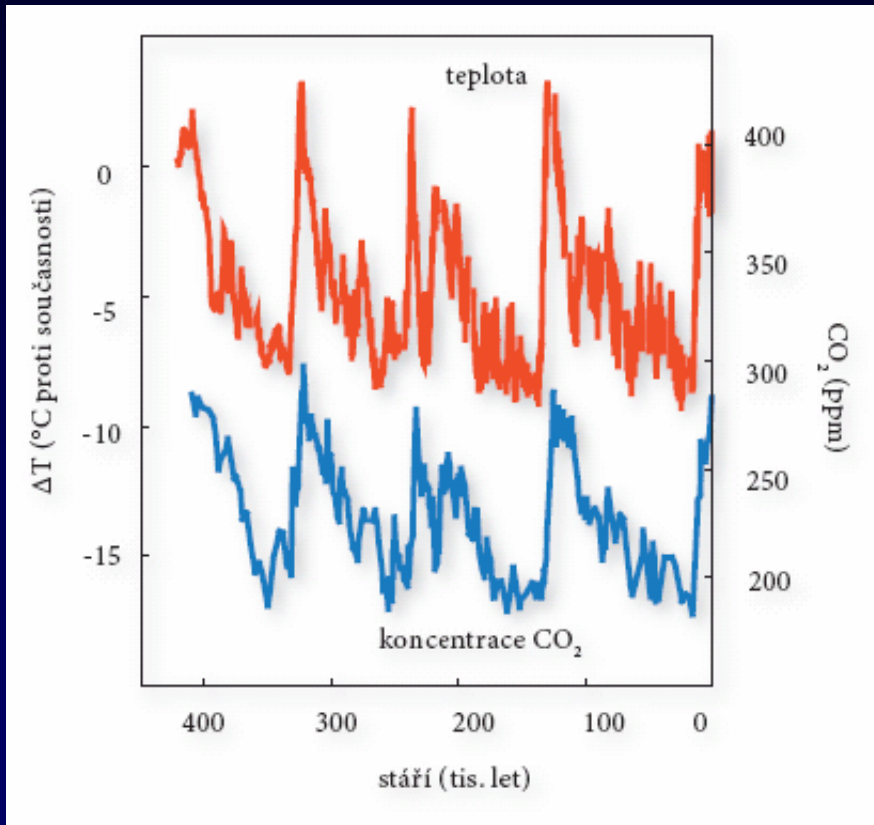
Rozpuštěný oxid uhlíčitý



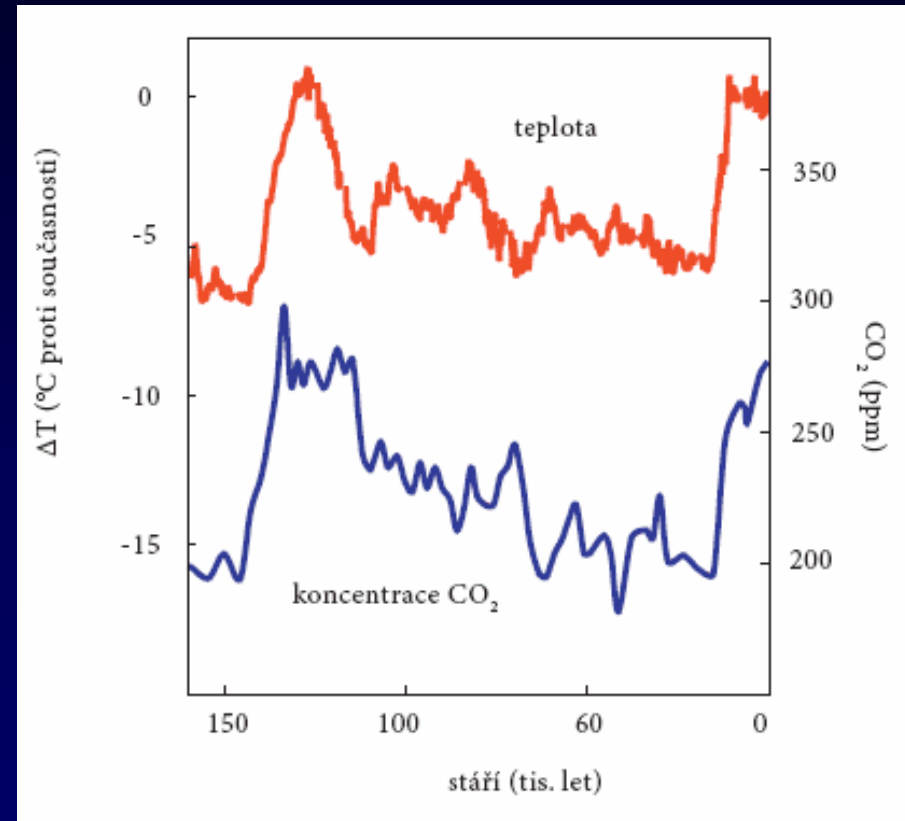
Kalcit a aragonit = vazba CO_2
v horninovém prostředí = CaCO_3



Vývoj obsahů CO_2 v historii a teplota



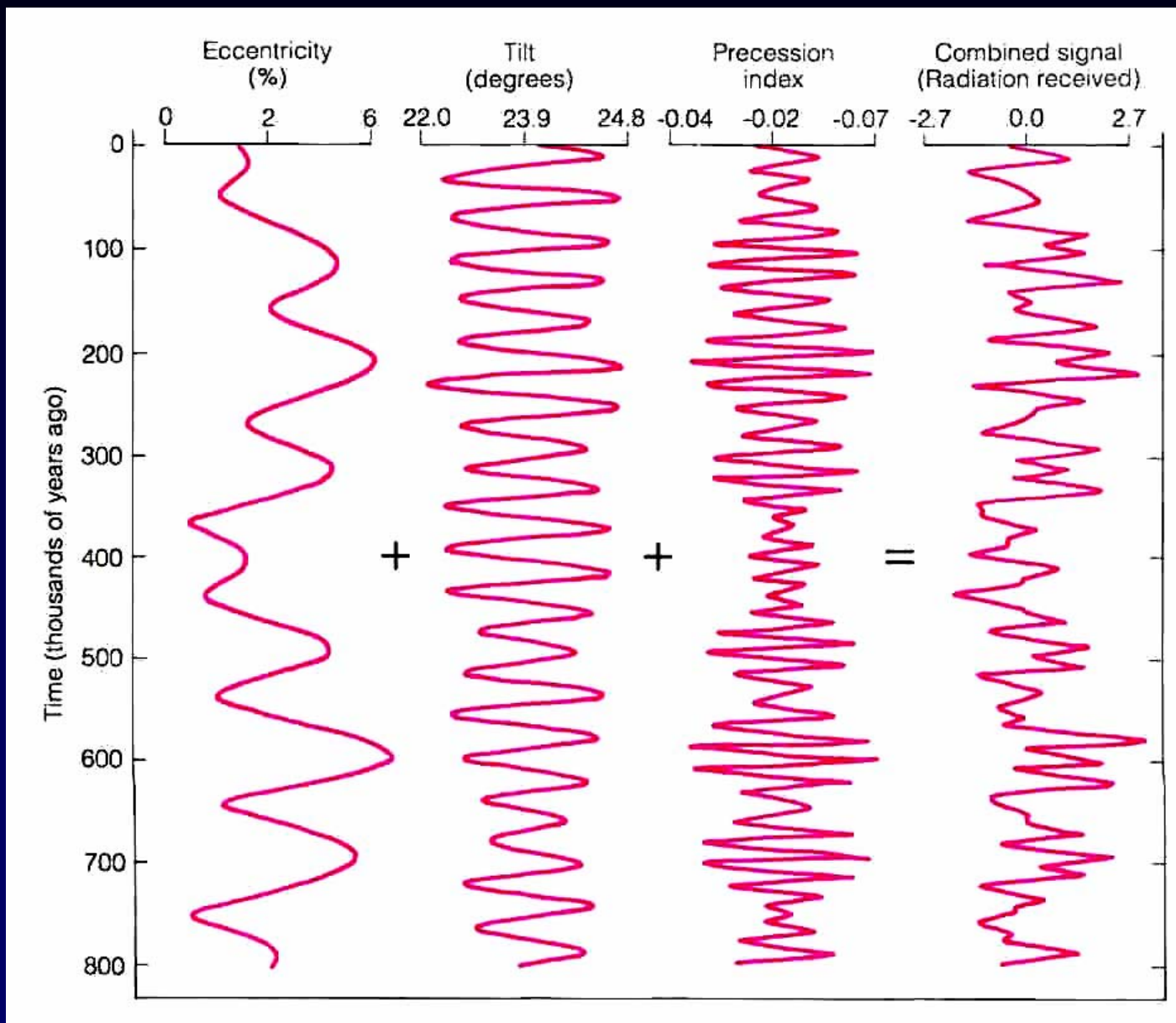
Vývoj globální teploty a koncentrací CO_2 v průběhu posledních 420 tisíc let, jak byly zjištěny z plyných uzavřenin v ledovcích Antarktidy z 3 623 m s periodou zhruba 100 tisíc let. Po prudkém nárůstu dochází k postupnému klesání obou hodnot. V současnosti by se globální atmosféra měla nacházet za jedním z vrcholů na sestupné větvi závislosti. Vyneseno z dat publikovaných Petittem et al. (1999).



Vývoj globální teploty a koncentrací CO_2 v průběhu posledních 160 tisíc let, jak byly zjištěny z plyných uzavřenin v ledovcích Antarktidy. Vyneseno z dat publikovaných Barnolou et al. (1987).

Příčiny změny teploty

Příčiny
Excentricita
Precese

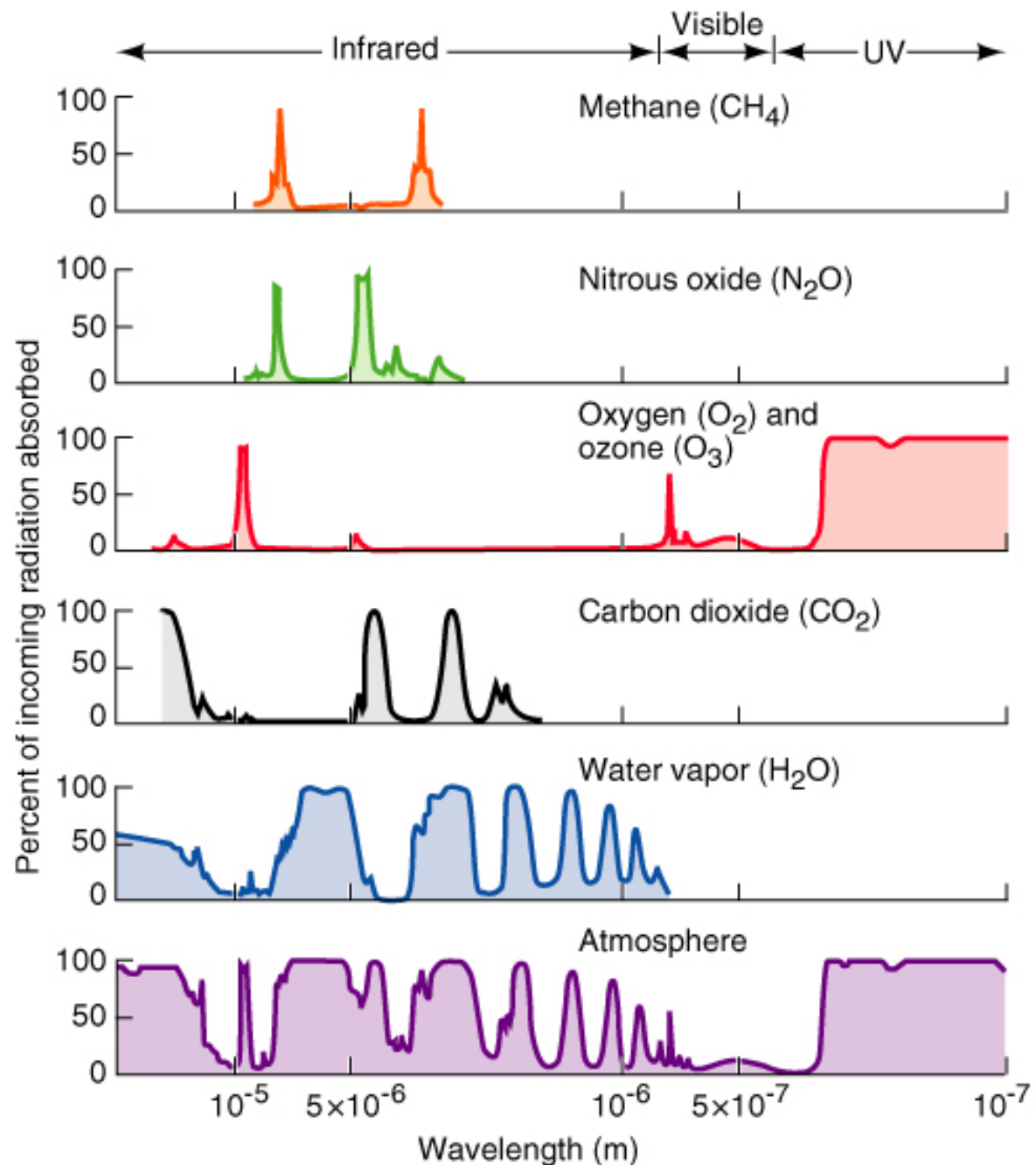


Ovlivnění člověkem - skleníkové plyny

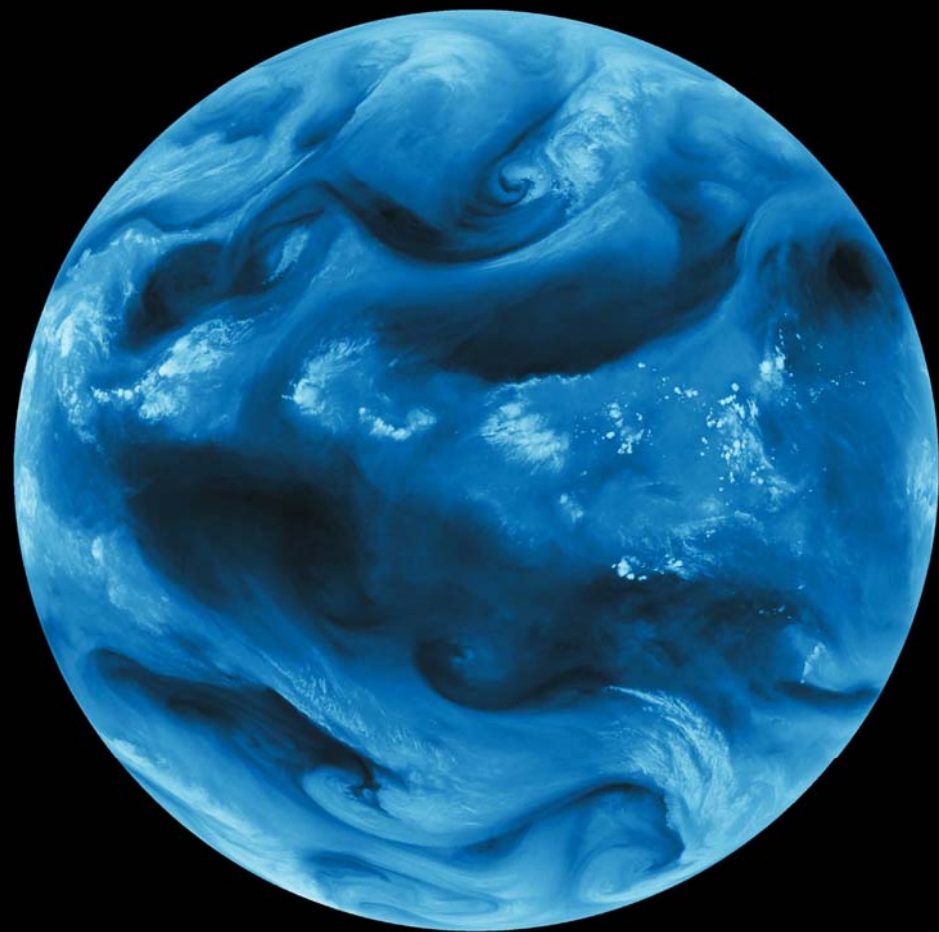
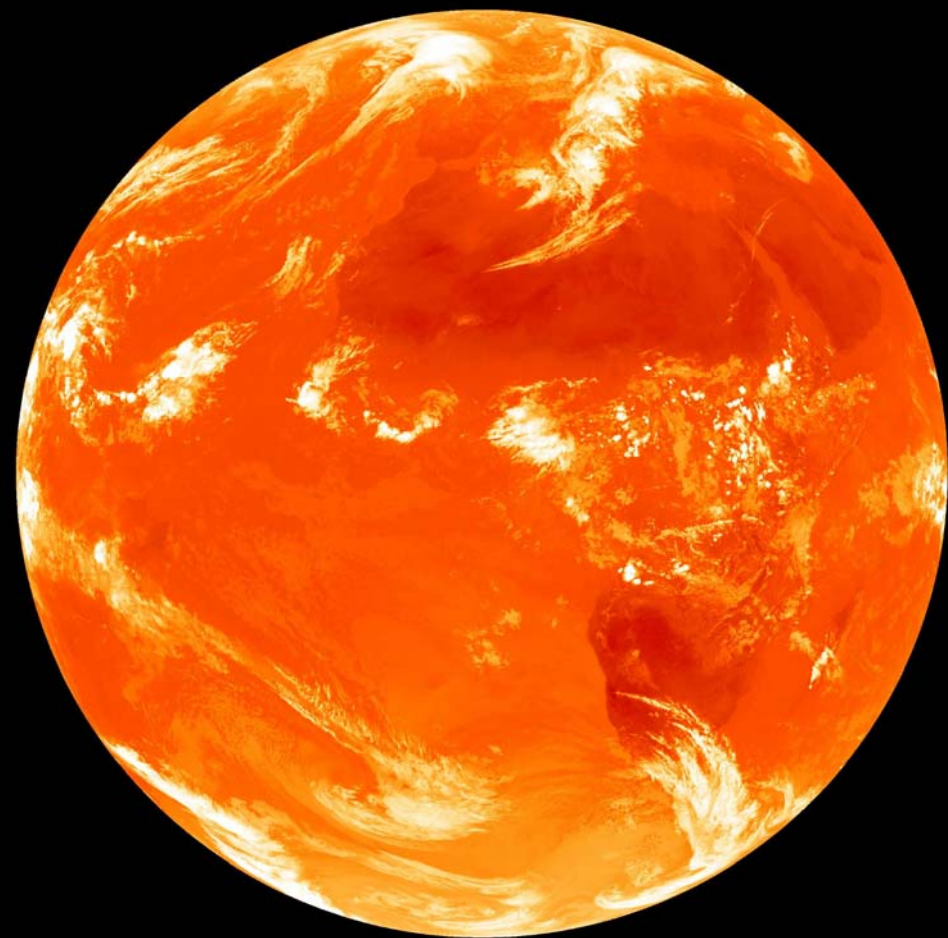
- Vodní pára
- Oxid uhličitý
- Metan
- Oxid dusný
- Chloro-fluorované uhlovodíky

Od roku 1800 u CO_2 zvýšení o cca 60 %, u ostatních o zhruba 10 %

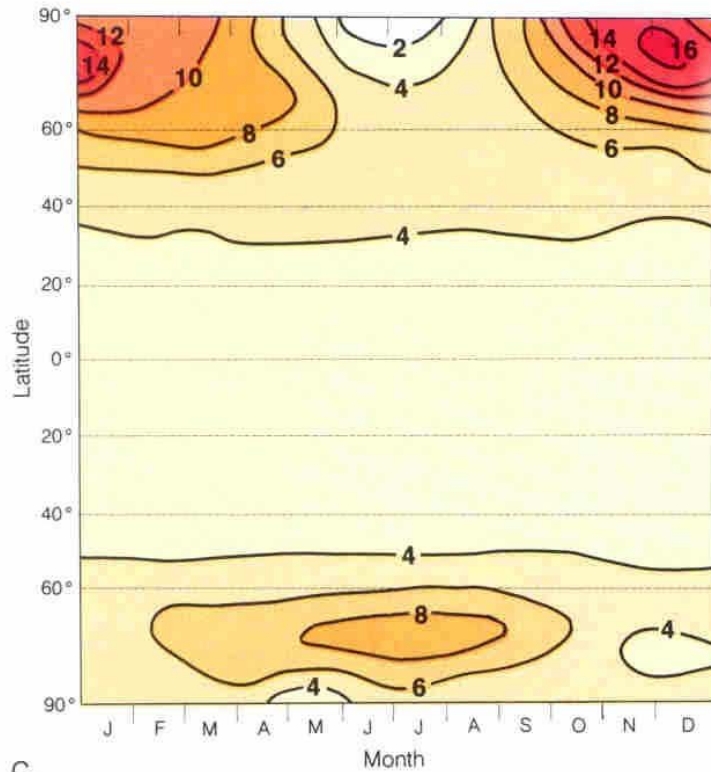
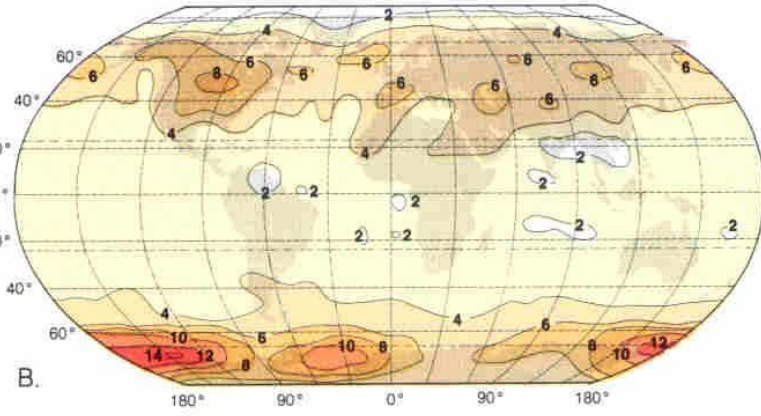
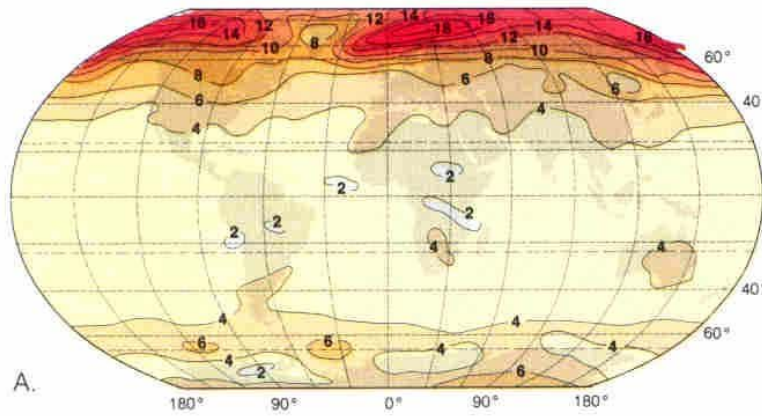
Absorpční spektra



Vodní pára v atmosféře



Modelování - problémy



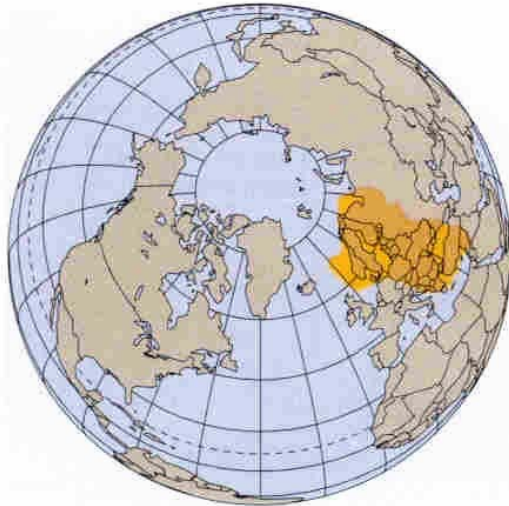
**Vliv zdvojnásobení
obsahu CO₂**

Zima, léto, řez

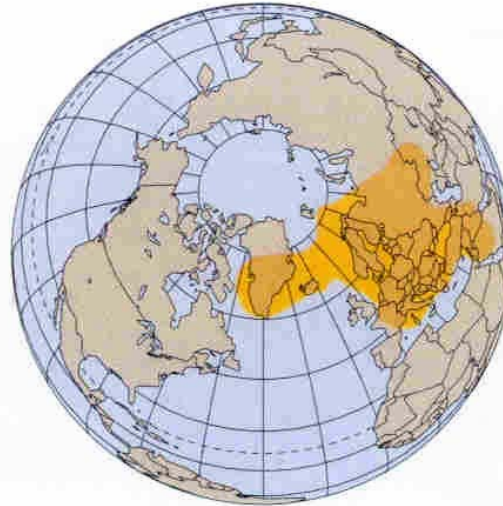
Globální vlivy

lokální zdroj = globální vliv

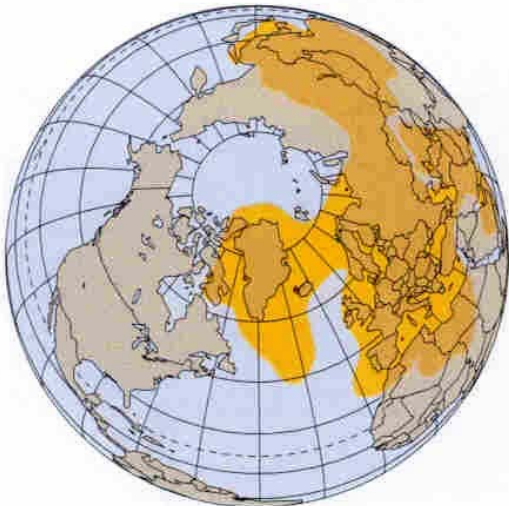
Černobyl, havárie 24.
dubna 1986



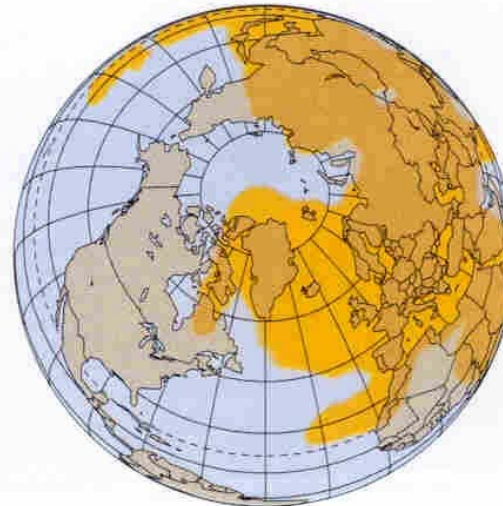
April 27



April 29



May 1



May 3

Cesty

- Porozumět přírodním procesům
- Co nejméně do nich zasahovat
- Závažná rozhodnutí činit až po důkladném zvážení důsledků (jak při využívání přírody, tak při nápravě škod)



Přeji hezký den.