

# Chemie životního prostředí – seminář

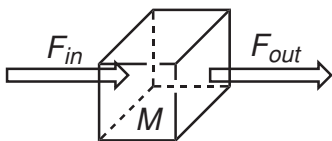
Jaromír Literák

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

17. prosince 2015



## Tok



$$F = k \cdot M$$

$F$  – tok [(jednotka množství) (jednotka času)<sup>-1</sup>]

$k$  – rychlostní konstanta [(jednotka času)<sup>-1</sup>]

$M$  – velikost zdroje [jednotka množství]

### Doba setrvání (doba života)

$$\tau = \frac{1}{k} \quad [\text{jednotka času}] \quad \tau = \frac{M}{F}$$

# Příklad č. 1

Doba setrvání vzduchu v místnosti o objemu  $40 \text{ m}^3$  je  $3,3 \text{ h}$ . Jaký je tok vzduchu z místnosti?

$$V = 40 \text{ m}^3$$

$$\tau = 3,3 \text{ h}$$

## Příklad č. 2

Jak je možné stanovit dobu setrvání vzduchu v místnosti?

## Příklad č. 3

Koncentrace karbonyl sulfidu (COS) v atmosféře je **0,51 ppb**. Hlavním původcem emisí této sloučeniny do atmosféry jsou oceány, z nichž uniká rychlostí  **$6 \times 10^8 \text{ kg rok}^{-1}$** . Jaká je doba setrvání COS v atmosféře (v letech)?

Předpokládejme, že objem atmosféry je  **$V_{atm} = 4,3 \times 10^{21} \text{ dm}^3$**

## Příklad č. 4

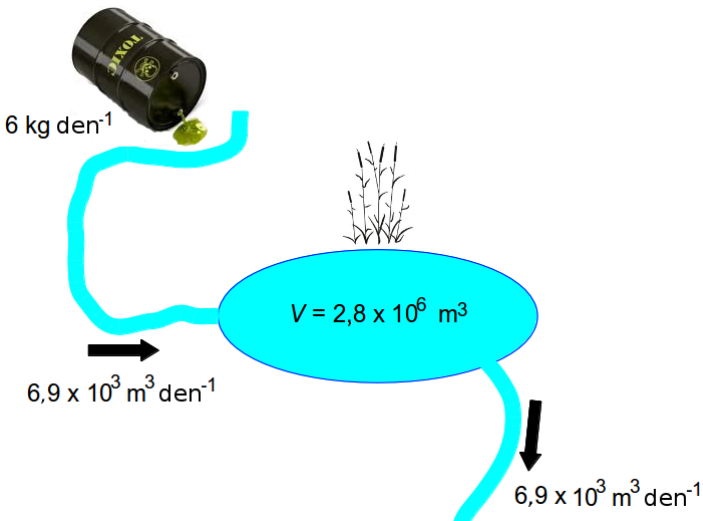
Jaké je celkové množství COS v atmosféře?

## Příklad č. 4

Jaká je doba setrvání COS v atmosféře?

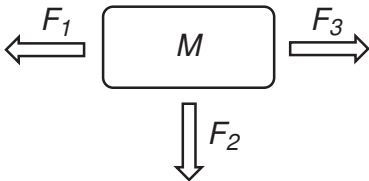
# Příklad č. 5

Jak velká je ustálená koncentrace polutantu (v  $\text{g m}^{-3}$  a ppm) ve vodě jezera?





# Systém s více toky



$$F_{tot} = F_1 + F_2 + F_3$$

$$M \cdot k_{tot} = M \cdot k_1 + M \cdot k_2 + M \cdot k_3$$

$$k_{tot} = k_1 + k_2 + k_3$$

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3}$$

## Příklad č. 6

Špatně seřízený ohřívač vody je umístěn v místnosti o objemu  $V = 40 \text{ m}^3$  a uvolňuje CO rychlostí  $11 \text{ g h}^{-1}$ . Oxid uhelnatý je eliminován dvěma procesy:

- míšením s čistým vzduchem, který se dostává dovnitř a naopak znečištěný vzduch uniká vně ( $\tau_{air} = 3,3 \text{ h}$ )
- chemický rozklad CO ( $k_{co} = 5,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

Oxid uhelnatý se se vzduchem v místnosti mísí rychle.

Jaká je ustálená koncentrace CO ( $\text{v g m}^{-3}$ ) v místnosti?

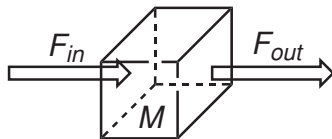
## Příklad č. 6

Bylo zjištěno, že stacionární koncentrace kyseliny dusité ve vzduchu je **1,2 ppb**. Kyselina dusitá zaniká především fotolýzou za vzniku  $\cdot\text{OH}$  radikálu a  $\text{NO}$ . Pokuste se z následujících údajů odhadnout rychlost vzniku kyseliny dusité při **15 K** ( $\text{v g m}^{-3} \text{ g}^{-1}$ ).

$\lambda/\text{nm}$	$\Phi$	$a/\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$	$I/\text{fotonů cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\Phi \times a \times I/\text{s}^{-1}$
295–305	1,0	$0,3 \times 10^{-19}$	$0,2 \times 10^{14}$	
305–320	1,0	$0,9 \times 10^{-19}$	$1,8 \times 10^{14}$	
320–335	1,0	$2,2 \times 10^{-19}$	$4,4 \times 10^{14}$	
335–350	1,0	$2,6 \times 10^{-19}$	$5,1 \times 10^{14}$	
350–365	1,0	$4,7 \times 10^{-19}$	$6,0 \times 10^{14}$	
365–380	1,0	$2,6 \times 10^{-19}$	$6,3 \times 10^{14}$	
380–395	1,0	$1,8 \times 10^{-19}$	$7,5 \times 10^{14}$	

# Časový vývoj

Situace, kdy do systému začne proudit nová látka, která je následně eliminována.



$$\frac{dM}{dt} \neq 0$$

$$\frac{dM}{dt} = F_{in} - F_{out} = F_{in} - k M$$

$$\frac{dM}{F_{in} - k M} = dt$$

$$\left[ \frac{\ln(F_{in} - kM)}{-k} \right]_0^M = [t]_0^t$$

# Časový vývoj

$$\ln \left( \frac{F_{in} - kM}{F_{in}} \right) = -kt$$

$$M = \frac{F_{in}}{k} (1 - e^{-kt}) = M_{max} (1 - e^{-kt})$$

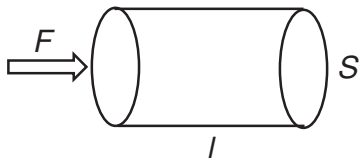
## Příklad č. 7

Zahradník nastartoval motorovou sekačku v uzavřeném přístřešku, který má vnitřní objem  $8 \text{ m}^3$ . Motor sekačky produkuje  $0,7 \text{ g CO}$  za minutu. Rychlostní konstanta výměny vzduchu je  $0,4 \text{ h}^{-1}$ . Za předpokladu, že vzduch uvnitř přístřešku je dobře promícháván a na počátku uvnitř nebyl žádný oxid uhelnatý, vypočtete, jak dlouho bude trvat, než CO ve vzduchu dosáhne objemového zlomku  $8.000 \text{ ppm}$ . Teplota je  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Příklad č. 8

Dostali jste za úkol stanovit objem malého jezera. Do vody jste nalili  $5,0 \text{ dm}^3$  roztoku barviva o koncentraci  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Barvivo je ve vodě nestálé, hydrolýza se řídí kinetikou pseudo-prvního řádu. Poločas reakce je  $3 \text{ dny}$ . Po jednom týdnu, kdy dojde k promísení barviva s vodou, odeberete vzorek a stanovíte koncentraci barviva ve vodě na  $2,9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočtete objem vody v jezeře. Předpokládejte, že za týden voda z jezera nebyla.

# Hustota toku



Hustota toku je tok vztažený na plochu, kterou prochází a která je kolmá vůči směru proudění.

$$j = \frac{F}{S} = \frac{M}{t \cdot S} = \frac{c \cdot V}{t \cdot S} = \frac{c \cdot S \cdot l}{t \cdot S} = \frac{c \cdot l}{t} = \nu \cdot c \quad [\text{množství plocha}^{-2} \text{ čas}^{-1}]$$

$t$  – čas

$\nu$  – rychlost



## Příklad č. 9

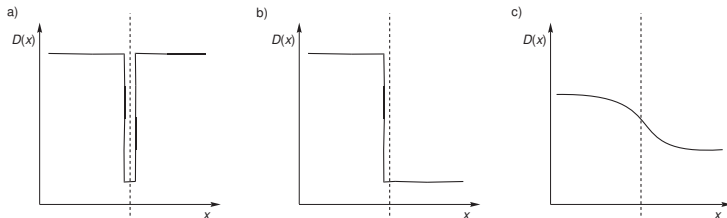
Průměrná koncentrace olova ve vzduchu nad jezerem je  $11 \text{ ng m}^{-3}$  a roční tok olova do jezera ze vzduchu je  $21.000 \text{ kg rok}^{-1}$ . Plocha jezera je  $2,57 \times 10^{10} \text{ m}^2$ .

Vypočtěte rychlost, se kterou dochází k depozici olova do jezera (v  $\text{cm s}^{-1}$ ).

# Pohyb látky přes rozhraní

**vodivost** – snadnost přenosu látky je přímo úměrná  $D$

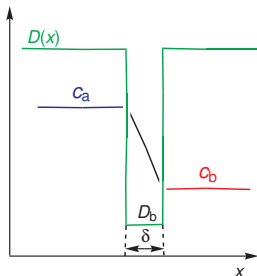
**odpor** – obrácená hodnota vodivosti



Typicky:

- a) voda/vzduch
- b) voda/sediment
- c) kontakt mobilní a imobilní vrstvy spodní vody

# Rozhraní s jednou zónou odporu



- Gradient koncentrace látky pouze v zóně (díky výrazně nižšímu  $D$ ).
- Předpokládáme, že koncentrace  $c_a$  a  $c_b$  jsou stacionární.

$$j(x) = -D(x) \frac{dc}{dx}$$

# Rozhraní s jednou zónou odporu

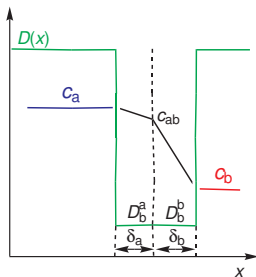
$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{zóna} = \frac{c_b - c_a}{\delta}$$

$$j(x) = -\frac{D_b}{\delta}(c_b - c_a) = -v_b(c_b - c_a)$$

kde rychlost výměny  $v_b$ :

$$v_b = \frac{D_b}{\delta}$$

# Rozhraní s více zónami odporu



$$j_a = -D_b^a \cdot \frac{C_{ab} - C_a}{\delta_a} \qquad j_b = -D_b^b \cdot \frac{C_b - C_{ab}}{\delta_b}$$

Za ustáleného stavu:

$$j_a = j_b$$

# Rozhraní s více zónami odporu

$$-D_b^a \cdot \frac{c_{ab} - c_a}{\delta_a} = -D_b^b \cdot \frac{c_b - c_{ab}}{\delta_b}$$

Pro rychlost pohybu jednotlivými zónami platí:

$$v_b^a = \frac{D_b^a}{\delta_a} \quad v_b^b = \frac{D_b^b}{\delta_b}$$

Po dosazení:

$$j = j_a = j_b = - \left( \frac{v_b^a \cdot v_b^b}{v_b^a + v_b^b} \right) \cdot (c_b - c_a)$$

$$j = -v_{tot} \cdot (c_b - c_a)$$

# Rozhraní s více zónami odporu

Odpor proti přenosu látky ( $1/v$ ):

$$\frac{1}{v_{tot}} = \frac{1}{v_b^a} + \frac{1}{v_b^b}$$

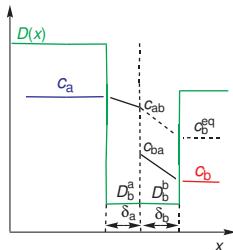
Celkový odpor proti přenosu látky přes rozhraní tvořené více zónami je sumou odporů v jednotlivých zónách (analogie se sériovým uspořádáním elektrických odporů).

# Rozhraní mezi dvěma různými medii

- Mezi dvěma stejnými medii nedochází k celkovému toku látky, když platí  $c_a = c_b$ .
- Dvě různá media:

$$K_{ba} = \frac{c_b}{c_a}$$

$$c_a^{ekv} = \frac{c_b}{k_{ba}}$$





# Rozhraní mezi dvěma různými medii

Mezi jednou a druhou fází není rovnováha, ale existuje rovnováha na bezprostředním rozhraní:

$$k_{ba} = \frac{c_{ba}}{c_{ab}}$$

$$j = -\frac{D_b^a}{\delta_a} \cdot (c_{ab} - c_a) = -\frac{D_b^b}{\delta_b} \cdot (c_b - c_{ba})$$

$$j = -\frac{D_b^a}{\delta_a} \cdot (c_{ab} - c_a) = -\frac{D_b^b}{\delta_b} \cdot (c_b - K_{ba}c_{ab})$$

Po dosazení  $c_b = c_a^{ekv} \cdot K_{ba}$  a úpravě:

$$j = -v_{tot} \cdot \left( \frac{c_b}{K_{ba}} - c_a \right) = -v_{tot} \cdot (c_a^{ekv} - c_a)$$

Kde

$$\frac{1}{v_{tot}} = \frac{1}{v_a} + \frac{1}{v_b K_{ba}}$$

# Rozhraní voda/vzduch

Vzuch:

$$v_a = (0,2u + 0,3) \cdot \sqrt{\frac{18 \text{ g mol}^{-1}}{M}} \quad [\text{cm s}^{-1}]$$

Kde:

$u$  je rychlost pohybu vzduchu (rychlost větru)  $[\text{m s}^{-1}]$

$M$  je molární hmotnost přenášené látky  $[\text{g mol}^{-1}]$

Voda:

$$v_w = 4 \times 10^{-4} (0,1u^2 + 1) \cdot \sqrt{\frac{32 \text{ g mol}^{-1}}{M}} \quad [\text{cm s}^{-1}]$$

Kde:  $u$  je rychlost pohybu vzduchu (rychlost větru)  $[\text{m s}^{-1}]$

$M$  je molární hmotnost přenášené látky  $[\text{g mol}^{-1}]$

# Příklad č. 10

Odhadněte hustotu toku *p*-dichlorbenzenu z jezera do vzduchu nad jezerem (v jednotkách  $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), pokud je koncentrace této látky ve vodě  $10 \text{ ng dm}^{-3}$ , její koncentrace ve vzduchu je zanedbatelně nízká. Pro *p*-dichlorbenzen platí  $K_{aw} = 0,14$ . Molární hmotnost *p*-dichlorbenzenu je rovna  $146 \text{ g mol}^{-1}$ . Průměrná rychlost větru nad jezerem je  $2,3 \text{ m s}^{-1}$ .