

Chemie životního prostředí – seminář

Jaromír Literák

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

13. října 2017



Chemická kinetika



Potom pro rychlost reakce platí:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \times \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \times \frac{d[D]}{dt}$$

Rychlostní rovnice (experimentálně stanovená rovnice):

$$v = f([A], [B])$$

$$v = k \times [A]^\alpha \times [B]^\beta \dots$$

Pro elementární reakční krok **platí** $\alpha = a$ a $\beta = b$

Pro reakce se složitějším mechanismem obecně rovnost neplatí!

$$\alpha \neq a \text{ a } \beta \neq b!$$

Řády reakce α a β (vzhledem k A a B)

Celkový řád reakce: $\alpha + \beta$

Kinetika prvního řádu – integrovaná rychlostní rovnice



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Doba života:

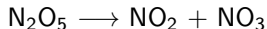
$$\tau = \frac{1}{k}$$

Poločas života:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Příklad č. 1

Oxid dusičitý a $\text{NO}_3\cdot$ vznikají tepelnou disociací N_2O_5 :

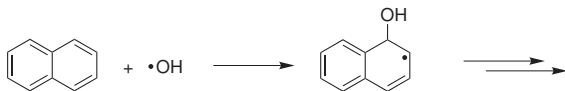


$k = 0,0314 \text{ s}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$

- 1 Vypočtete dobu života N_2O_5 (v sekundách a v hodinách).
- 2 Jak dlouho bude trvat, než koncentrace N_2O_5 klesne na jednu pětinu původní hodnoty (v sekundách)?

Příklad č. 2

Reakce naftalenu s $\cdot\text{OH}$ v atmosféře je bimolekulární proces.



$$k_2 = 24 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

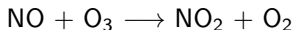
Koncentrace $\cdot\text{OH}$ je **ustálená v čase** ($\cdot\text{OH}$ v atmosféře vzniká i zaniká).

$$[\text{OH}] \approx 9 \times 10^5 \text{ molekul cm}^{-3}$$

Jaká je doba života (doba setrvání – residence time) τ naftalenu v atmosféře (v hodinách)?

Příklad č. 3

Jedna z reakcí, které se podílejí na zániku ozonu:



$$k_2 = 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$x(\text{NO}) = 0,10 \text{ ppb} = 1 \times 10^{-10}$$

$$x(\text{O}_3) = 15 \text{ ppb} = 1,5 \times 10^{-8}$$

Jaký je poločas života NO vzhledem k této reakci v sekundách (při 25 °C a tlaku 1 atm)?

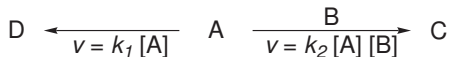
Příklad č. 4

Závisí doba života (residence time) látky na rychlosti jejího vzniku?

Příklad č. 4

Závisí doba života (residence time) látky na rychlosti jejího vzniku?

Předpokládejte, že látka A je přeměňována dvěma konkurenčními reakcemi na produkty C a D. Vyjádřete vztah mezi rychlostními konstantami k_1 a k_2 a dobou života látky A. Předpokládejte, že koncentrace látky B je stálá.



Příklad č. 5

Průměrná atmosferická koncentrace methanu je 1,74 ppm (při 1 atm a 15 °C) a rychlostní konstanta druhého řádu pro reakci methanu s $\cdot\text{OH}$ je $3,6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Jaká je rychlost reakce methanu s $\cdot\text{OH}$? (vyjádřete v Tg rok⁻¹)?
Předpokládejte, že „objem“ atmosféry je $4,3 \times 10^{21} \text{ dm}^3$.

Příklad č. 6

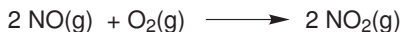
Nejdůležitější reakce vedoucí k zániku $\cdot\text{OH}$ radikálu ve vzduchu jsou jeho reakce s methanem a oxidem uhelnatým. Objemové zlomky CH_4 a CO a příslušné rychlostní konstanty bimolekulárních reakcí těchto plynů s $\cdot\text{OH}$:

Látka	φ	k
CO	0,1 ppm	$3,1 \times 10^{11} \exp(-300 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CH_4	1,74 ppm	$2,85 \times 10^{13} \exp(-2500 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

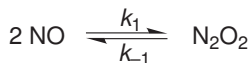
Předpokládejte, že koncentrace všech reagujících látek jsou stacionární. Odhadněte dobu života $\cdot\text{OH}$ radikálu s ohledem na tyto dvě reakce při teplotě 300 K.

Příklad č. 7

Oxidaci NO ve vzduchu popisuje rovnice:



Navržený mechanismus oxidace:



Odvodte rychlostní rovnici pro reakci probíhající tímto mechanismem.

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = f([\text{NO}], [\text{O}_2])$$

Nápověda: aproximace stacionárního stavu (Bodenstein).

Příklad č. 7

Experimentální pozorování:



Laboratorní příprava oxidu dusnatého:

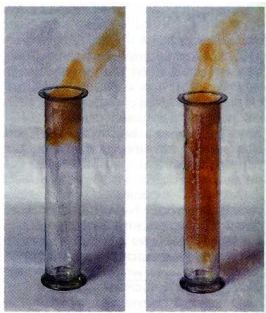
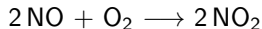
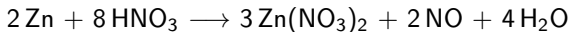


Table 2.1. Residence times of some atmospheric gases*
(in many cases only very rough estimates are possible)

Gas	Residence Time
Nitrogen (N ₂)	1.6 × 10 ⁷ a
Helium (He)	10 ⁹ a
Oxygen (O ₂)	3,000–10,000 a
Carbon dioxide (CO ₂)	3–4 a
Nitrous oxide (N ₂ O)	150 a
Methane (CH ₄)	9 a
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	>80 a
CFC-11 (CFCl ₃)	~80 a
Hydrogen (H ₂)	4–8 a
Methyl chloride (CH ₃ Cl)	2–3 a
Carbonyl sulfide (COS)	~2 a
Ozone (O ₃)	100 days
Carbon disulfide (CS ₂)	40 days
Carbon monoxide (CO)	~60 days
Water vapor ^b	~10 days
Formaldehyde (CH ₂ O)	5–10 days
Sulfur dioxide (SO ₂)	1 day
Ammonia + Ammonium (NH ₃ + NH ₄)	2–10 days
Nitrogen dioxide (NO ₂)	0.5–2 days
Nitrogen oxide (NO)	0.5–2 days
Hydrogen chloride (HCl)	4 days
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	1–5 days
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	1 day
Dimethyl sulfide (CH ₃ SCH ₃)	0.7 days

*The residence time (or lifetime) is defined as the amount of the chemical in the atmosphere divided by the rate at which the chemical is removed from the atmosphere. This time scale characterizes the rate of adjustment of the atmospheric concentration of the chemical if the emission rate is changed suddenly.

^bThe residence time of liquid water in clouds is ~6h.

Příklad č. 7

NO je důležitým biologickým regulátorem:



Příklad č. 7

NO je důležitým biologickým regulátorem:

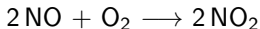


Příklad č. 7

Ale jak lze sledit pozorovanou rychlou oxidaci NO na NO₂ s dobou života NO v atmosféře nebo v organismu?

Příklad č. 7

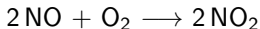
Ale jak lze sledit pozorovanou rychlou oxidaci NO na NO₂ s dobou života NO v atmosféře nebo v organismu?



Doba života (residence time) – podíl množství chemikálie v atmosféře a **rychlosti**, se kterou je chemická látka odstraňována z atmosféry.

Příklad č. 7

Ale jak lze sledit pozorovanou rychlou oxidaci NO na NO₂ s dobou života NO v atmosféře nebo v organismu?

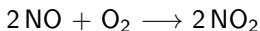


Doba života (residence time) – podíl množství chemikálie v atmosféře a **rychlosti**, se kterou je chemická látka odstraňována z atmosféry.

$$v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_2 \times k_1}{k_{-1}} \times [\text{O}_2] \times [\text{NO}]^2$$

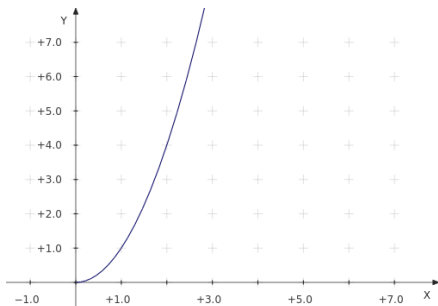
Příklad č. 7

Ale jak lze sledit pozorovanou rychlou oxidaci NO na NO₂ s dobou života NO v atmosféře nebo v organismu?



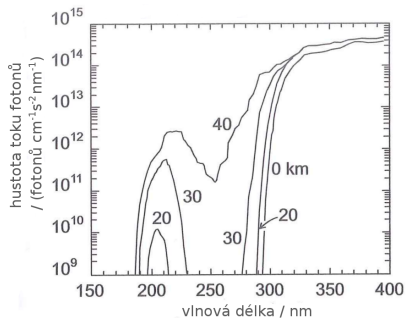
Doba života (residence time) – podíl množství chemikálie v atmosféře a **rychlosti**, se kterou je chemická látka odstraňována z atmosféry.

$$v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_2 \times k_1}{k_{-1}} \times [\text{O}_2] \times [\text{NO}]^2$$

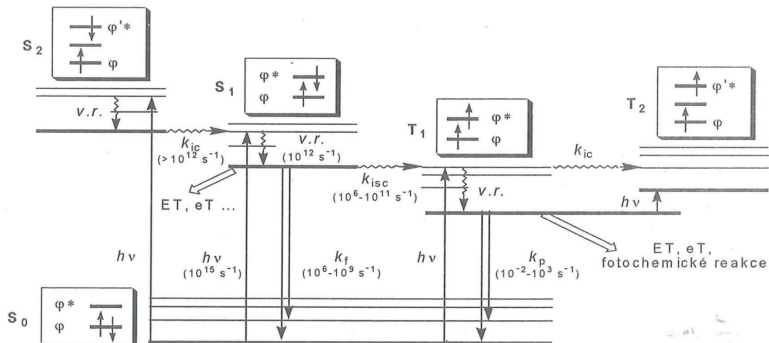


Fotochemické reakce

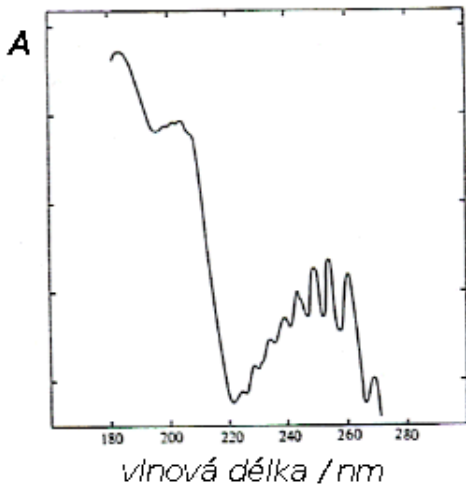
Oblast spektra	λ/nm	Druh excitace
RTG záření	0,001–10 nm	Elektrony vnitřních slupek atomu
Ultrafialové (UV)	100–400 nm	Valenční elektrony
Viditelné světlo	400–700 nm	Valenční elektrony
Infračervené (IR)	2,5–50 μm	Molekulární vibrace
Mikrovlnné	0,1–100 cm	Molekulární rotace



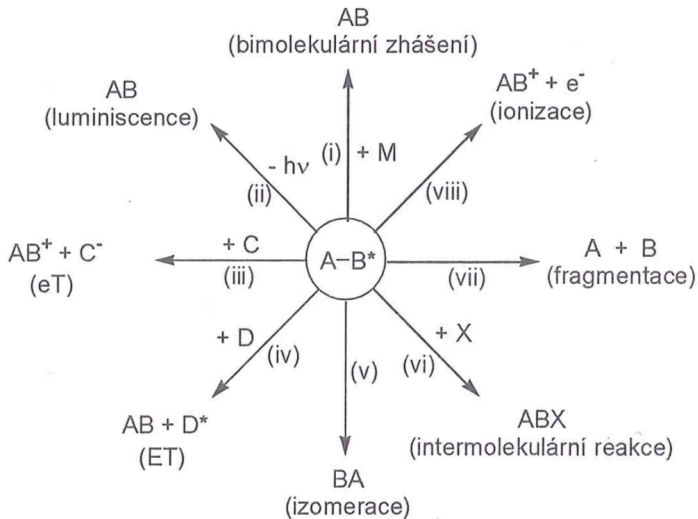
Jabloňského diagram



Absorpční spektrum benzenu



Světlem vyvolané procesy



Popis interakce světla s látkou

Kvantový výtěžek

$$\Phi = \frac{\text{počet molekul produktu reakce}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

Popis interakce světla s látkou

Kvantový výtěžek

$$\Phi = \frac{\text{počet molekul produktu reakce}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

Jaké je rozmezí hodnot Φ ?

Popis interakce světla s látkou

Kvantový výtěžek

$$\Phi = \frac{\text{počet molekul produktu reakce}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

Jaké je rozmezí hodnot Φ ?

Absorpce záření

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-a c d)$$

T – transmitance

I – intenzita prošlého záření [(počet fotonů) (jednotka plochy)⁻¹ (jednotka času)⁻¹]

I_0 – intenzita dopadajícího záření [(počet fotonů) (jednotka plochy)⁻¹ (jednotka času)⁻¹]

c – koncentrace [(jednotka množství) (jednotka objemu)⁻¹]

d – délka optické dráhy [jednotka délky]

a – účinný průřez [(jednotka plochy) (jednotka množství)⁻¹]

Popis interakce světla s látkou

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = a c d$$

Popis interakce světla s látkou

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = a c d$$

Lambertův-Beerův zákon

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c d$$

A – absorbance

Popis interakce světla s látkou

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = a c d$$

Lambertův-Beerův zákon

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon c d$$

A – absorbance

Rychlostní konstanta fotochemické reakce

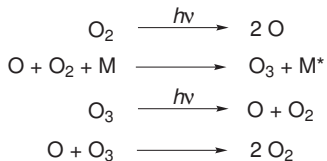
$$k = \int_{\lambda} \Phi(\lambda) a(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

$$k \approx \sum_{\lambda} \Phi(\lambda) a(\lambda) I(\lambda)$$

Za jakého předpokladu platí v celém objemu?

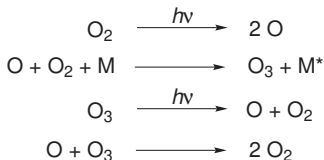
Příklady fotochemických reakcí

Chapmanův mechanismus vzniku O_3 :



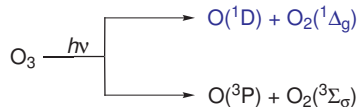
Příklady fotochemických reakcí

Chapmanův mechanismus vzniku O₃:



Vznik ·OH radikálu:

- Kvantový výtěžek rozkladu O₃ 0,9–1,0.

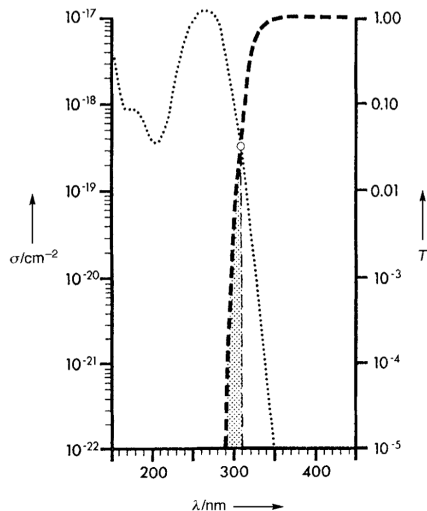


- V troposféře O(¹D) nevzniká při λ > 310 nm.
- Pouze O(¹D) poskytuje ·OH radikál:



Příklady fotochemických reakcí

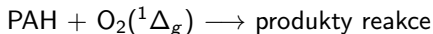
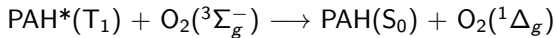
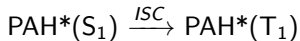
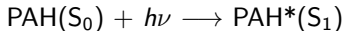
Vznik $\cdot\text{OH}$ radikálu:



Příklady fotochemických reakcí

Oxidace PAHs:

Hlavní mechanismus zániku čtyř- až šestičlenných PAHs:



Příklad č. 1

Disociační energie (DE) vazby O–O v molekule O₂ je $4,92 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.
Jaká je maximální vlnová délka světla, které je ještě schopno rozštěpit molekulu kyslíku?

Příklad č. 1

Disociační energie (DE) vazby O–O v molekule O₂ je $4,92 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.
Jaká je maximální vlnová délka světla, které je ještě schopno rozštěpit molekulu kyslíku?

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s molekula}^{-1}$$

Příklad č. 1

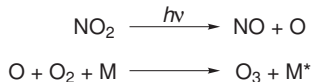
Disociační energie (DE) vazby O–O v molekule O₂ je $4,92 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.
Jaká je maximální vlnová délka světla, které je ještě schopno rozštěpit molekulu kyslíku?

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s molekula}^{-1}$$

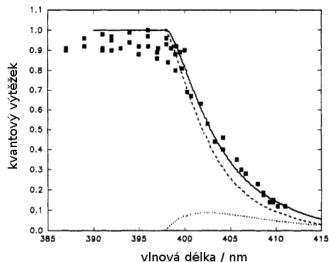
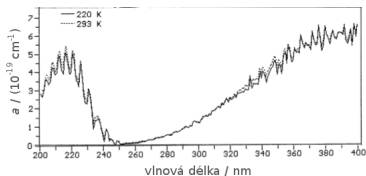
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Příklad č. 2

Oxid dusičitý absorbuje světlo až do 650 nm. Fotolýza světlem o $\lambda < 420$ nm vede ke vzniku atomárního kyslíku, který reakcí s O_2 poskytuje O_3 .



Pokuste se odhadnout rychlostní konstantu rozkladu NO_2 při 298 K. Jaká je doba života oxidu dusičitého za těchto podmínek?



Příklad č. 2

λ/nm	Φ	$a/(\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1})$	$I/(\text{fotonů cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$\Phi \times a \times I/\text{s}^{-1}$
300–320	1,0	$1,9 \times 10^{-19}$	$0,6 \times 10^{14}$	
320–340	1,0	$3,4 \times 10^{-19}$	$7,3 \times 10^{14}$	
340–360	1,0	$4,7 \times 10^{-19}$	$9,1 \times 10^{14}$	
360–380	1,0	$5,7 \times 10^{-19}$	11×10^{14}	
380–400	0,9	$6,2 \times 10^{-19}$	13×10^{14}	
400–410	0,4	$6,0 \times 10^{-19}$	21×10^{14}	
410–420	0,1	$5,9 \times 10^{-19}$	24×10^{14}	