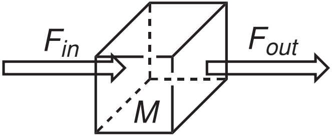
Chemie životního prostředí – seminář

Jaromír Literák

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

7. prosince 2017

Tok



$$F_{out} = k \cdot M$$

F – tok [(jednotka množství) (jednotka času)$^{-1}$]
k – rychlostní konstanta [(jednotka času)$^{-1}$]
M – velikost zdroje [jednotka množství]

Doba setrvání (doba života)

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

Příklad č. 1

Doba setrvání vzduchu v místnosti o objemu 40 m^3 je 3,3 h. Jaký je tok vzduchu z místnosti?

$V = 40\ \mathrm{m}^3$
$\tau = 3{,}3\ \mathrm{h}$

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 6×10^8 kg rok^{-1}. Jaká je doba setrvání COS v atmosféře (v letech)?
Předpokládejme, že objem atmosféry je $V_{atm} = 4{,}3 \times 10^{21}$ dm^3, teplota je $T = 288$ K a $M(\mathrm{COS}) = 60$ g mol^{-1}.

Příklad č. 4

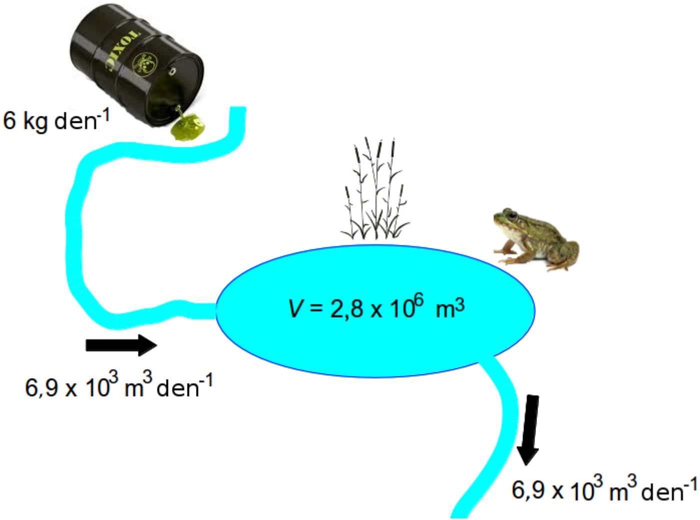
Jaké je celkové množství COS v atmosféře?

Příklad č. 4

Jaká je doba setrvání COS v atmosféře?

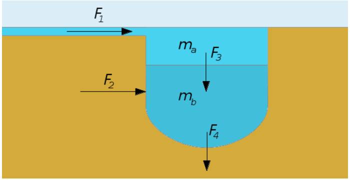
Příklad č. 5

Jak velká je ustálená koncentrace polutantu (v g m^3 a ppm) ve vodě jezera?



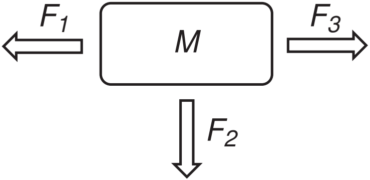
Příklad č. 6

Předpokládejte, že jezero je rozděleno do dvou vrstev vody. Polutant vstupuje do horní vrstvy vody spolu s vodou z řeky rychlostí 35 kg rok^{-1} a tento polutant také vstupuje do spodní vrstvy průsakem z okolní půdy s rychlostí 4 kg rok^{-1}. Hlavní mechanismus úbytku polutantu ze spodní vrstvy je jeho sedimentace, doba setrvání polutantu ve spodní vrstvě je 1,5 roku. Průměrná koncentrace polutantu ve vodě v jezeře je 80 ng dm^{-3}, jezero má objem 10^9 m^3. Systém je v ustáleném stavu.



1. Vypočítejte celkové množství polutantu ve vodě jezera.
2. Sestavte rovnice, které popíší pohyb polutantu v systému a vyjádřete z nich vztah pro dobu setrvání polutantu v horní vrstvě.
3. Vypočtěte také celkovou dobu setrvání polutantu v jezeře.

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. 7

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

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

Oxid uhelnatý se se vzduchem v místnosti mísí rychle.

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

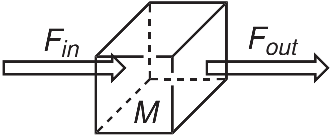
Příklad č. 8

Bylo zjištěno, že stacionární koncentrace kyseliny dusité ve vzduchu je 1,2 ppb. Kyselina dusitá zaniká především fotolýzou za vzniku ·OH radikálu a NO. Pokuste se z následujících údajů odhadnout rychlost vzniku kyseliny dusité při 15 °C (v g m^{-3} s^{-1}). $M(HNO_2) = 47$ g mol^{-1}.

λ/nm	Φ	a/cm^2 molekula^{-1}	I/fotonů cm^{-2} s^{-1}	$\Phi \times a \times I$/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.



$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} \neq 0$$

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = F_{in} - F_{out} = F_{in} - k\,M$$

$$\frac{\mathrm{d}M}{F_{in} - k\,M} = \mathrm{d}t$$

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

Časový vývoj

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

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

$$M_{max} = \frac{F_{in}}{k}$$

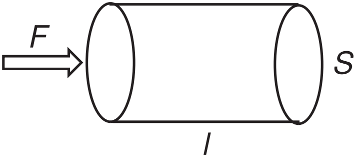
Příklad č. 9

Zahradník nastartoval motorovou sekačku v uzavřeném přístřešku, který má vnitřní objem 8 m^3. Motor sekačky produkuje 0,7 g CO za minutu. Rychlostní konstanta výměny vzduchu je 0,2 h^{-1}. Za předpokladu, že vzduch uvnitř přístřešku je dobře promícháván a na počátku uvnitř nebyl žádný oxid uhelnatý, vypočtěte, jak dlouho bude trvat, než CO ve vzduchu dosáhne objemového zlomku 8.000 ppm. Teplota je 15 °C, $M(\mathrm{CO}) = 28\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$.

Příklad č. 10

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

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
ν – rychlost

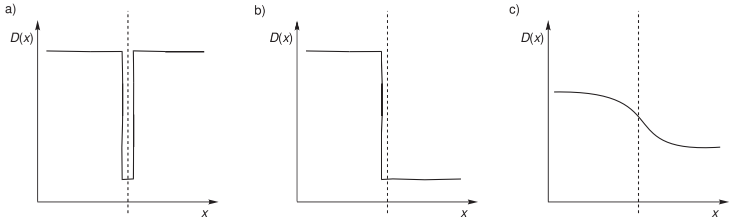
Příklad č. 11

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

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

Pohyb látky přes rozhraní

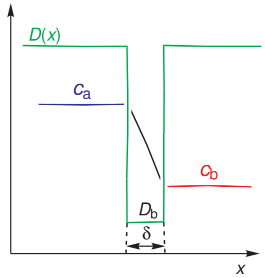
vodivost – snadnost přenosu látky je přímo úměrná D
odpor – obrácená hodnota vodivosti



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.

$$j(x) = -D(x)\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

Rozhraní s jednou zónou odporu

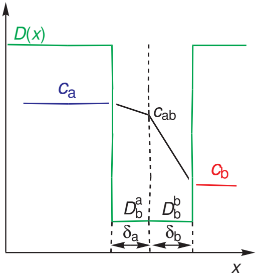
$$\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{zona} = \frac{c_b - c_a}{\delta}$$

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

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:

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

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 ($1/v$):

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

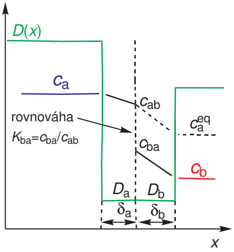
Celkový odpor proti přenosu látky přes rozhraní tvořené více zónami je sumou odporů v jednotlivých zónách (analogie se sériovým uspořádáním elektrických odporů).

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:

$$K_{ba} = \frac{c_{ba}}{c_{ab}} \qquad \rightarrow \qquad c_{ba} = K_{ba} \cdot c_{ab}$$

$$j_a = -\frac{D_a}{\delta_a} \cdot (c_{ab} - c_a) = -v_a \cdot (c_{ab} - c_a)$$

$$j_b = -\frac{D_b}{\delta_b} \cdot (c_b - c_{ba}) = -v_b \cdot (c_b - c_{ba}) = -v_b \cdot (c_b - K_{ba} c_{ab})$$

$$j_a = j_b = j$$

Odtud vyjádříme c_{ab}:

$$c_{ab} = \frac{v_a c_a + v_b c_b}{v_a + v_b K_{ba}}$$

Rozhraní mezi dvěma různými medii

Po dosazení:

$$j = -\frac{v_a v_b K_{ba}}{v_a + v_b K_{ba}} \cdot \left(\frac{c_b}{K_{ba}} - c_a \right) = -v_{tot} \cdot \left(\frac{c_b}{K_{ba}} - c_a \right)$$

Kde

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

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

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

Rozhraní voda/vzduch

Vzduch:

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

Kde:
u je rychlost pohybu vzduchu (rychlost větru) [m s^{-1}]
M je molární hmotnost přenášené látky [g mol^{-1}]

Voda:

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

Kde: u je rychlost pohybu vzduchu (rychlost větru) [m s^{-1}]
M je molární hmotnost přenášené látky [g mol^{-1}]

Příklad č. 12

Odhadněte hustotu toku *p*-dichlorbenzenu z jezera do vzduchu nad jezerem (v jednotkách ng m^{-2} h^{-1}), pokud je koncentrace této látky ve vodě 10 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 g mol^{-1}. Průměrná rychlost větru nad jezerem je 2,3 m s^{-1}.