

Chemie životního prostředí – seminář

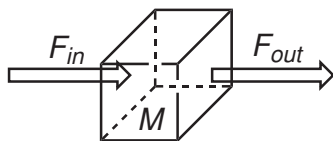
Jaromír Literák

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

22. listopadu 2018



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)

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

Příklad č. 1

Doba setrvání vzduchu v místnosti o objemu 40 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 $V_{atm} = 4,3 \times 10^{21} \text{ dm}^3$, teplota je $T = 288 \text{ K}$ a $M(\text{COS}) = 60 \text{ g mol}^{-1}$.

Příklad č. 4

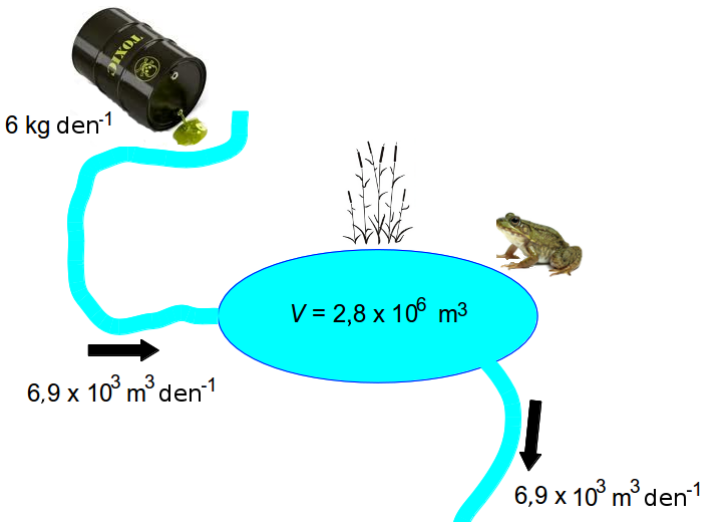
Jaké je celkové množství COS v atmosféře?

Příklad č. 4

Jaká je doba setrvání COS v atmosféře?

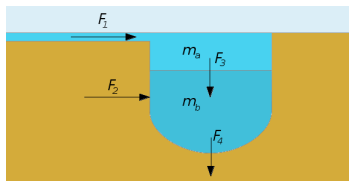
Příklad č. 5

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



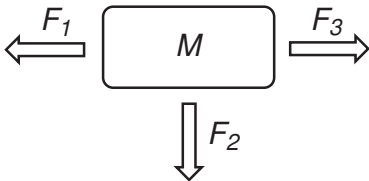
Příklad č. 6

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 $1,5 \text{ roku}$. 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 Vypočtete 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 $V = 40 \text{ m}^3$ a uvolňuje CO rychlostí 11 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 (v g m^{-3}) v místnosti?

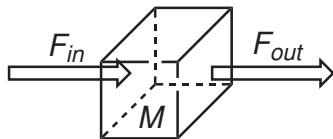
Příklad č. 8

Bylo zjištěno, že stacionární koncentrace kyseliny dusité ve vzduchu je **1,2 ppb**. Kyselina dusitá zaniká především fotolýzou za vzniku $\cdot\text{OH}$ radikálu a NO . Pokuste se z následujících údajů odhadnout rychlost vzniku kyseliny dusité při **15 °C** (v $\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$). $M(\text{HNO}_2) = 47 \text{ g mol}^{-1}$.

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



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

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

$$\frac{dM}{F_{in} - kM} = dt$$

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

Časový vývoj

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

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

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

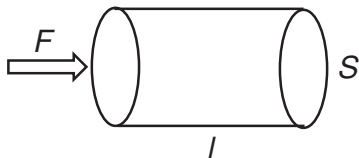
Příklad č. 9

Zahradník nastartoval motorovou sekačku v uzavřeném přístřešku, který má vnitřní objem 8 m^3 . Motor sekačky produkuje $0,7 \text{ g CO}$ za minutu. Rychlostní konstanta výměny vzduchu je $0,2 \text{ h}^{-1}$. 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 $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}$.

Příklad č. 10

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 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

ν – rychlost

Příklad č. 11

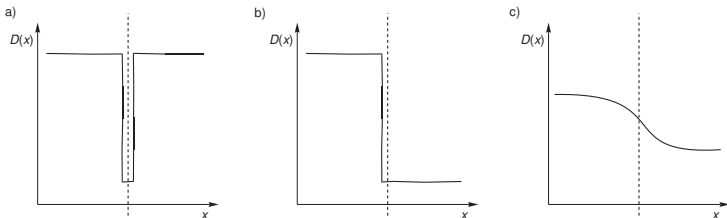
Průměrná koncentrace olova ve vzduchu nad jezerem je 11 ng m^{-3} a roční tok olova do jezera ze vzduchu je $21.000 \text{ kg rok}^{-1}$. Plocha jezera je $2,57 \times 10^{10} \text{ m}^2$.

Vypočtete 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

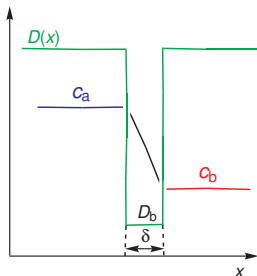
odpor – obrácená hodnota vodivosti



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.

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

Rozhraní s jednou zónou odporu

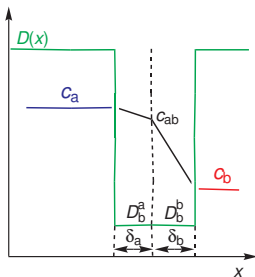
$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{zóna} = \frac{c_b - c_a}{\delta}$$

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

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 ($1/v$):

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

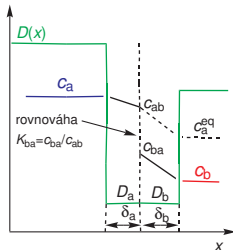
Celkový odpor proti přenosu látky přes rozhraní tvořené více zónami je **sumou odporů v jednotlivých zónách** (analogie se sériovým uspořádáním elektrických odporů).

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 medií

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

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

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

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

$$j_a = j_b = j$$

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:

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

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. 12

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 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 $2,3 \text{ m s}^{-1}$.