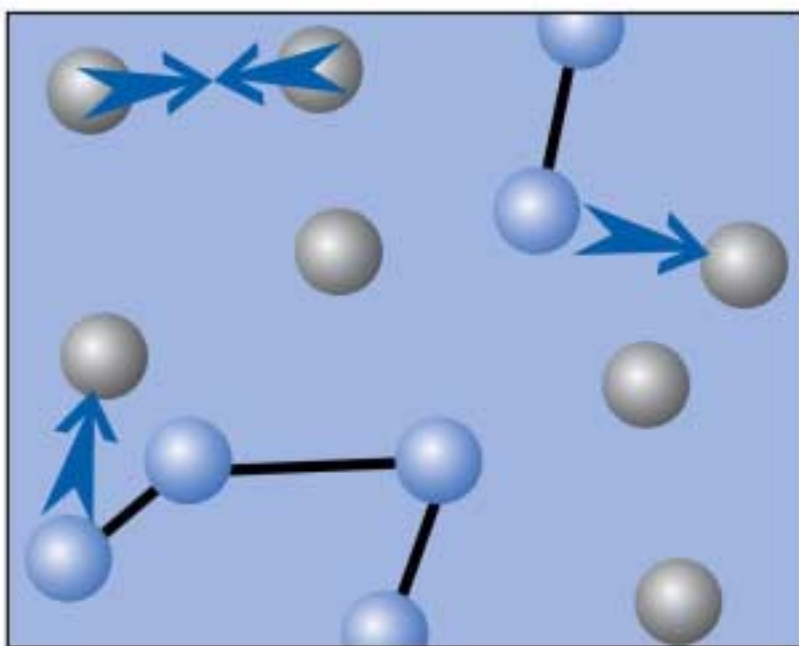


Atmosféra Země

Jak ji vidí fyzikální chemie

Pomocný text k fyzikálně-chemické části 39. ročníku Chemické olympiády
kategorie A



Petr Slaviček
Eva Mrázková

Ústav fyzikální chemie  J. Heyrovského, AV ČR
Centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul

Milá čtenářko, milý čtenáři¹,

tento text je zamýšlen jako podporný materiál při řešení letošních úloh fyzikálně-chemické části chemické olympiády. Původně mělo jít o stručný text, jak to koneckonců žánru didaktického pamfletu přísluší. To se ne zcela povedlo. Abychom ulehčili orientaci, začali jsme kapitoly graficky označovat dle významu

- Kapitoly neoznačené by si měl ambiciózní řešitel chemické olympiády přečíst
- Kapitoly označené hvězdičkou * jsou nadstandardní, určené pro zájemce o širší kontext
- Kapitoly označené symbolem † jsou ty obzvláště významné pro řešení letošních úloh

Pamflet je rozdělen na dva oddíly. V té první se věnujeme atmosféře a její chemii, ve druhé potom metodickému nástroji, kterým atmosféru uchopujeme – chemické kinetice. Po pravdě řečeno, první oddíl vám při řešení úloh moc nepomůže, prakticky celý je označen hvězdičkou. Na závěr jsme přidali několik dodatků, ty opět nejsou "důležité", ale někomu mohou pomoci.

V textu je celá řada příkladů a úloh. Příklady se v našem podání od úloh liší tím, že mají vypracované řešení (úlohy mají uveden tolík výsledk na samém konci textu) a jsou psány jiným fontem.

Nebud'te znepokojeni, pokud nepochopíte vše. Jakkoliv jsme měli snahu napsat text srozumitelný a jasný, je třeba přiznat, že se to nepodařilo. Avšak, jak říkáme my fyzikální chemici, nemusí pršet, stačí když kape. Chtěli bychom zdůraznit, že tento text je pracovní materiál obsahující bezesporu nesčíslně formálních i neformálních chyb. Omlouváme se za ně. V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností nás neváhejte kontaktovat.

Děkujeme Vladimíru Vítovi z Gymnázia Ostrov nad Ohří a našemu kolegovi Tomáši Kubařovi za pečlivé pročtení textu (čímž se nijak nevyhýbáme zodpovědnosti za zbylé chyby).

Petr Slaviček (slavicek@jh-inst.cas.cz)

Eva Mrázková (mrazkova@indy.jh-inst.cas.cz)

¹ V dalším textu vždy, když mluvíme o čtenáři, máme na mysli čtenářku i čtenáře.

Oddíl první: CHEMIE ATMOSFÉRY

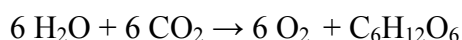
Atmosférou nazýváme plynný obal planet, my se budeme téměř výhradně věnovat Zemi. Jde o velmi tenkou vrstvu plynů, pro život na Zemi však zcela nepostradatelnou. Slouží jako zdroj nezbytných plynů pro život na Zemi, zabraňuje pronikání ultrafialového světla na zemský povrch, ale důležitou roli hraje například i v transportu vody na zemskou kůlu. Zájem lidstva o atmosféru je doložitelný již z doby skoro před 1000 let, kdy hebrejský filozof, vědec a právník Moše Maimonides (1135-1204) v jednom ze svých děl porovnává kvalitu ovzduší ve městě se vzduchem na poušti. Atmosféra vůbec přitahovala pozornost zejména v souvislosti s jejím znečištěním. V 17. století se stále větším problémem stával smog vznikající v důsledku spalování nekvalitních paliv. V té době píše John Evelyn své klasické pojednání o smogu (ve kterém se slovo smog poprvé objevuje) a vzniká také první zákonné emisní omezení (vydané anglickým králem). V roce 1692 píše Robert Boyle knihu *A General History of the Air*, ve které (mimo jiné) dává do souvislosti síru produkovanou spalováním paliv s kyselým charakterem dešťové vody. V 19. století začíná docházet k masivní industrializaci a urbanizaci a v této souvislosti i masivnímu znečištění atmosféry. Objevují se nové typy problémů. Fotochemický smog jako důsledek rozvíjejícího se automobilismu, úbytek stratosferického ozonu a ozonová díra nad Antarktidou jako důsledek masivní produkce freonů, nebezpečí globální změny klimatu jako důsledek produkce skleníkových plynů či lokální znečištění díky nevhodným stavebním materiálům nebo třeba blízkosti hořících skládek. Atmosféra se ve dvacátém století stává výsostně politickým tématem. Je uzavírána celá řada celosvětových dohod, které mají vzniklé problémy řešit.

V průběhu minulého století jsme dokázali nejen atmosféru znečistit, ale také ji porozumět. Studium atmosféry představuje koncert nejrozmanitějších oborů: chemie, fyziky, geologie, meteorologie, biologie, ale i práva a sociologie. Chemie zde ovšem hraje první housle, přičemž fyzikální chemie dává chemii atmosféry řád a smysl.

1.0 Vznik atmosféry*

Jak a kdy vznikla zemská atmosféra? A proč se tolik odlišuje od atmosfér ostatních planet? Právě na tyto otázky se pokusíme nalézt odpovědi v následujícím odstavci.

V době, kdy Země vznikala (před 4,5 miliardy let), byla zemská atmosféra směsí plynů a částic emitovaných především při rozsáhlých sopečných erupcích, takže svým charakterem připomínala spíše hustou mlhu (mezi vulkanické plyny patří zejména CO₂, H₂O, N₂, H₂, CO a sirné sloučeniny). Po ochlazení Země došlo ke kondenzaci vodních par v atmosféře a tato původně atmosferická voda dala vzniknout oceánům. V atmosféře tak zůstal hlavně CO₂ (v koncentracích až 600krát vyšších než v dnešní atmosféře), N₂ a CO. Koncentrace kyslíku v atmosféře začala silně růst až se vznikem fotosyntetizujících organismů v oceánech (život na Zemi vznikal pravděpodobně ve vodním prostředí, dostatečně hluboko, aby už nemohlo pronikat UV záření – ozonová vrstva v této době ještě nebyla zformována – na druhé straně však dostatečně blízko k povrchu, aby intenzita světla postačovala k fotosyntéze). Fotosyntetizující organismy vážou CO₂, kterého bylo v tehdejší atmosféře přehřel, a produkují molekulární kyslík dle sumární rovnice:



Právě zvyšující se koncentrace kyslíku vedla následně ke vzniku ozonové vrstvy ve vrchní části atmosféry, která odstiňuje záření v ultrafialové oblasti, takže mohlo dojít k rozšíření života nejen těsně pod hladinu oceánu, ale i na souš.

Zatímco dle předchozí rovnice se z atmosféry odstraňoval jak CO_2 tak i vodní páry, dusík díky své inertnosti a nízké rozpustnosti ve vodě (rozpustnost N_2 ve vodě je jen 1/70 rozpustnosti CO_2) zůstal v atmosféře téměř ve stejném množství, v jakém byl emitován při vulkanické činnosti, a je tak nejhojněji zastoupeným plynem.

1.1 Složení atmosféry a koncentrační jednotky†

Ve srovnání s atmosférami ostatních planet Sluneční soustavy je zemská atmosféra co do složení zcela unikátní. Dvě nejbližší planety – Venuše a Mars – mají atmosféru složenou především z CO_2 , v atmosférách vzdálenějších planet (Jupiter, Saturn, Uran a Neptun) pak dominuje především CH_4 . V atmosféře Země se oproti tomu vyskytuje hlavně dusík (78,084 %) a kyslík (20,946 %), taktéž nezanedbatelné procento náleží argonu (0,934 %). Procentuální zastoupení jednotlivých plynů je téměř konstantní až do výšky 100 km nad zemský povrch (výjimkou jsou vodní páry, jejichž koncentrace se v různých částech atmosféry mohou lišit až o tři řády).

Tabulka 1.1 Složení atmosféry

Dusík	78,084 %
Kyslík	20,946 %
Argon	0,90 %
Neon	0,002 %
Helium	0,0005 %
Krypton	0,0001 %
Vodík	0,00005 %

Plyny s proměnlivou koncentrací (typické koncentrace)

Vodní pára	0 do 4 %
CO_2	0,035 %
Methan	0,0002 %
Ozon	0,000004 %

V atmosféře je ovšem možné nalézt i celou řadu dalších látek, jejich koncentrace jsou však již tak nízké, že je výhodnější je vyjadřovat raději než v procentech v jednotkách v atmosférické chemii oblíbených, v **ppm** (parts per million, „částic na milion“, tedy na jednu námi sledovanou molekulu připadá 10^6 částic)² či v **ppb** (parts per billion, analogicky „částic na miliardu“)³, eventuálně v **ppt** (parts per trillion).

Kupříkladu koncentrace xenonu v atmosféře je 0,0000087 % (molárních), na jednu miliardu částic vzduchu tak připadá pouhých 87 atomů xenonu (0,0000087 % z miliardy), tedy jeho koncentrace je 87 ppb. Vztah mezi molárním zlomkem dané látky a její koncentrací v ppm či

² V analytické chemii však bývá zvykem jako ppm označovat jinou jednotku, 1 ppm = 1 mg rozpuštěné látky na 1 dm³ roztoku či 1mg rozpuštěné látky na 1 kg roztoku, používá se totiž pro zředěné roztoky, u kterých se uvažuje hustota $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

³ Na tomto místě by mohlo dojít k menšímu nedorozumění, zatímco v USA se jako billion označuje 10^9 , v evropských zemích bývá zvykem 10^9 označovat jako miliardu a jako bilion pak 10^{12} .

v ppb tak představuje pouhé násobení 10^6 (v případě ppm) , 10^9 (v případě ppb) či 10^{12} v případě ppt.

V případě některých látek (např. volných radikálů, jejichž koncentrace jsou řádově menší než jednotky ppb) může být lepší volbou jednotka **molekula.cm⁻³**. S použitím stavové rovnice ideálního plynu lze snadno nalézt vztah mezi ppm a počtem molekul na cm³. Počet molů v jednom litru vzduchu při tlaku $a \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ a teplotě 298 K je

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = 0,0409 \text{ mol.dm}^{-3},$$

kde c je koncentrace, n je látkové množství, V je objem, p je tlak, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Pokud toto číslo vynásobíme Avogadrovou konstantou, získáme počet molekul na cm^{-3}

$$\frac{N}{V} = 2,46 \cdot 10^{19} \text{ molekula.cm}^{-3}.$$

Jestliže molekula, o jejíž koncentraci se zajímáme, má koncentraci 1 ppm, pak každá miliontá částice bude naší molekulou: 1 ppm tedy odpovídá $2,46 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-6} = 2,46 \cdot 10^{13} \text{ molekula.cm}^{-3}$, při tlaku 1 atm a teplotě 298 K.

Příklad

Standard EPA (Environmental Protection Agency) pro NO_2 je 53 ppb při tlaku 101 325 Pa a teplotě 298 K. V létě roku 1995 byla v argentinské Córdobě ve špičce naměřena koncentrace $[\text{NO}_2] = 3,444 \cdot 10^{12} \text{ molekula.cm}^{-3}$. Byl překročen emisní limit?

Řešení

Ze stavové rovnice ideálního plynu víme, že počet molů na dm^{-3} je při daných podmínkách

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = 0,0409 \text{ mol.dm}^{-3}$$

a počet molekul na dm^{-3} získáme vynásobením Avogadrovou konstantou

$$\frac{N}{V} = N_A \cdot 0,0409 = 2,463 \cdot 10^{22} \text{ molekula.dm}^{-3}$$

53 ppb tak odpovídá $210 \cdot 10^{-9} \cdot 2,463 \cdot 10^{22} = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ molekula.dm}^{-3} = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ molekula.cm}^{-3}$, což překračuje standard EPA.

Třetí velmi užitečnou jednotkou je **μg.m⁻³** a ani v tomto případě není složité najít vztahy s již známými jednotkami. Jak jsme již v jednom z předchozích odstavců odvodili, počet molů v jednom litru vzduchu odpovídající tlaku 1 atm (pokud stále uvažujeme teplotu 298 K) je $4,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, tedy $4,09 \cdot 10^1 \text{ mol.m}^{-3}$. Jedna ppm tedy musí obsahovat $4,09 \cdot 10^1 \cdot 10^{-6} =$

$4,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}$ a při molekulové váze polutantu M_g (g.mol^{-1}) je již nasnadě získat vztah mezi $\mu\text{g.m}^{-3}$ a ppm:

$$\mu\text{g.m}^{-3} = \text{ppm} \cdot 4,09 \cdot 10^{-5} \cdot M_g \cdot 10^{-6} = \text{ppm} \cdot 40,9 \cdot M_g$$

Příklad

Jaká je koncentrace SO_2 v atmosféře v jednotkách $\mu\text{g.m}^{-3}$ pro typickou koncentraci $[\text{SO}_2] = 0,04 \text{ ppm}$ při tlaku 101 325 Pa a teplotě 298 K?

Řešení

Při těchto podmínkách je počet molů v 1 litru vzduchu 40,9 mol.m^{-3} , takže 0,04 ppm předstává

$$0,04 \cdot 10^{-6} \cdot 40,9 = 1,636 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$$

a uvažujeme-li molekulovou hmotnost SO_2 $M_g = 64 \text{ g.mol}^{-1}$, odsud již přímočaře získáváme koncentraci v $\mu\text{g.m}^{-3}$:

$$1,636 \cdot 10^{-6} \cdot 64 = 1,05 \text{ g.m}^{-3} = 105 \mu\text{g.m}^{-3}$$

Příklad

Emisní limity pro jednotlivé polutanty se v jednotlivých zemích mohou velmi lišit. V Hong Kongu například je emisní limit pro ozon 240 $\mu\text{g.m}^{-3}$, zatímco v U.S.A. je tento limit 120 ppb. Která země má přísnější emisní limity pokud budeme uvažovat teplotu 298 K a tlak 101 325 Pa?

Řešení

Abychom mohli obě hodnoty srovnat, převedeme 240 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na jednotky ppb. To při molární váze ozonu 48 g.mol^{-1} odpovídá:

$$240 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-3} / 48 \text{ g.mol}^{-1} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Počet molů vzduchu za těchto podmínek je s použitím stavové rovnice ideálního plynu 0,0409 mol.dm^{-3} , molární zlomek ozonu je tedy

$$5 \cdot 10^{-9} / 0,0409 = 1,22 \cdot 10^{-7}$$

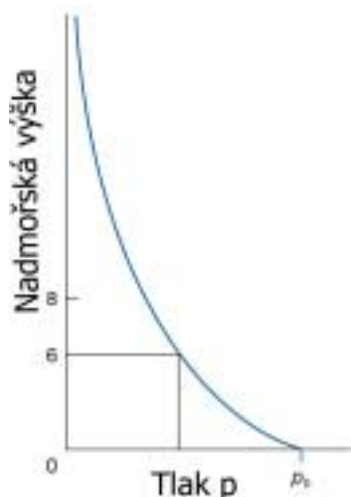
a koncentraci ozonu v jednotkách ppb pak získáme po vynásobení 10^9

$$[\text{O}_3] = 1,22 \cdot 10^{-7} \cdot 10^9 = 122 \text{ ppb}$$

Pro Hong Kong je tak emisní limit pro ozon zcela srovnatelný se Spojenými státy. Naproti tomu například světová zdravotnická organizace World Health Organization (WHO) je daleko přísnější, její limit pro koncentraci ozonu je 80 ppb.

1.2 Struktura atmosféry: Jak se mění teplota a tlak s nadmořskou výškou?

Krom složení jsou pro popis atmosféry důležité i fyzikální vlastnosti atmosféry jako například tlak, hustota či teplota, a především jejich závislosti na nadmořské výšce.



Obr. 1.1 – Závislost tlaku na nadmořské výšce.

Hodnoty tlaku směrem od zemského povrchu exponenciálně klesají a tuto závislost lze vystihnout pomocí **barometrické formule**

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{M_g g}{RT} z\right),$$

kde z je nadmořská výška, M_g je molekulová hmotnost vzduchu, g je tíhové zrychlení Země (s hodnotou $9,81 \text{ m.s}^{-2}$). Tlak v atmosféře tedy opravdu velmi rychle klesá, kupříkladu ve výšce 80 km nad zemským povrchem jsou typické hodnoty tlaku již jen kolem 1/1000 své hodnoty na zemském povrchu, naprostá většina hmoty atmosféry je tedy soustředěna pod touto výškou.

Protože tlak a hustota jsou veličiny na sobě závislé, vertikální profil hustoty je možné popsat zcela analogickým vztahem

$$\rho(z) = \rho(0) \cdot \exp\left(-\frac{M_g g}{RT} z\right).$$

Lze tak nahlédnout, že atmosféra je opravdu jen velmi tenká slupka kolem povrchu Země, kdybyste se rozhodli například pro cestu do vesmíru a mohli jet automobilem přímo vzhůru, netrvalo by vám to skrz atmosféru ani celou hodinku.

Příklad

Pro obsah ozonu v atmosféře se s oblibou užívá Dobsonových jednotek (DU), které vyjadřují tloušťku sloupce ozonu v tisících centimetru, kdyby byl shromážděn jako čistý plyn při tlaku 1 atm a teplotě 0° C . Většina atmosferického ozonu se nachází ve

výšce 10-50 km a typická hodnota dlouhodobého průměru je 250 Dobsonových jednotek. Jaká by byla molární koncentrace ozonu v této části atmosféry, pokud bychom uvažovali, že je ozon rozptýlen rovnoměrně?

Řešení

Z definice víme, že 250 Dobsonových jednotek bude odpovídat 0,25 cm sloupce ozonu. Nyní se pokusíme vypočítat, kolika molům ozonu odpovídá právě tento sloupec. Pokud budeme uvažovat jednotkovou plochu, bude objem ozonové vrstvy $0,25 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, ze stavové rovnice ideálního plynu pak získáme počet molů ozonu za teploty 273 K a tlaku 101 325 Pa:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,25 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 273} = 0,112 \text{ mol}$$

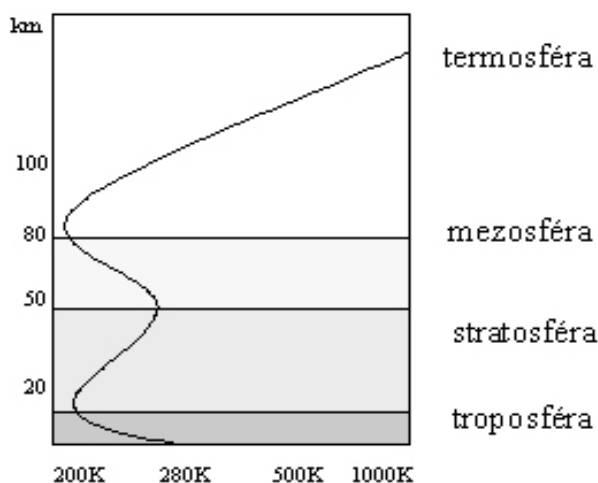
250 Dobsonových jednotek tak odpovídá 0,112 molům ozonu. Protože předpokládáme, že ozon je ve výšce 10-50 km soustředěn rovnoměrně, bude objem, ve kterém počítáme koncentraci ozonu, $V = 40 \cdot 10^6 \text{ dm}^3$ (pracujeme-li stále s jednotkovou plochou jako podstavou).

Koncentrace ozonu je pak:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,112}{40 \cdot 10^6} = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

V atmosféře jsou velmi časté drobné výkyvy tlaku. Ty jsou zodpovědné za cirkulaci vzduchu a tím vlastně za jevy, které bývá zvykem označovat jako počasí.

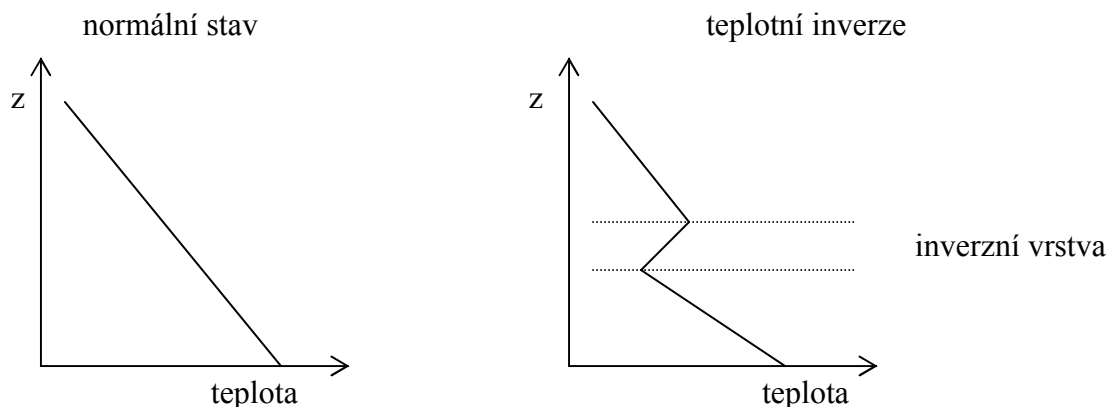
Zatímco závislost tlaku je vystižena pomocí poměrně jednoduchého vztahu, s teplotou je to o mnoho složitější. Právě na základě teplotního profilu bývá zvykem atmosféru dělit na jednotlivé vrstvy (viz obrázek 1.2).



Obr. 1.2 – Teplotní profil atmosféry.

Pro zemskému povrchu nejbližší vrstvu – **troposféru** – je charakteristický pokles teploty s rostoucí nadmořskou výškou. Vzduch, který je v přímém kontaktu s povrchem Země, se ohřívá, a protože má menší hustotu než vzduch chladnější, stoupá vzhůru a na jeho místo se

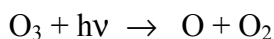
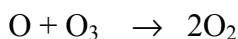
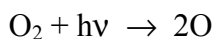
dostává vzduch chladnější. Tato cirkulace vzduch stále promíchává a zabraňuje tím koncentrování polutantů. Avšak vždy tomu tak být nemusí, všichni z vlastní zkušenosti známe případy teplotní inverze, kdy naopak teplota v troposféře s rostoucí nadmořskou výškou roste. Právě vznik tzv. inverzní vrstvy (viz obrázek 1.3) zabraňuje cirkulaci vzduchu, v důsledku čehož se polutanty produkované na zemi koncentrují při povrchu.



Obr. 1.3 – Tvorba inverzní vrstvy.

Druhá vrstva atmosféry se nazývá **stratosféra** a právě tato vrstva je dějištěm celé řady fotochemických reakcí, při kterých jsou hlavními aktéry především molekulární kyslík a ozon, jehož vysoká koncentrace je pro stratosféru charakteristická.

První pokusy modelovat reakce vedoucí ke vzniku ozonu ve stratosféře jsou spjaty se jménem britského geofyzika Sira Sydney Chapmana, který ve 30. letech minulého století navrhl následující mechanismus, označovaný dnes jako Chapmanův cyklus:



V dalších kapitolách se k tomuto cyklu ještě vrátíme a pokusíme se odvodit na základě kinetických úvah, proč se ozon koncentruje právě v tenké vrstvě ve stratosféře – v tzv. ozonové vrstvě.

Na základě tohoto mechanismu je možné taktéž odpovědět na otázku, proč se teplota ve stratosféře zvyšuje. Toto zvýšení má na svědomí především exotermická reakce $\text{O} + \text{O}_2$ a taktéž absorpce světla molekulou O_3 , kdy je přebytečná energie uvolňována ve formě tepla. Nad ozonovou vrstvou koncentrace ozonu již značně klesá, a to je svázáno s poklesem teploty.

A proč je vlastně stratosferický ozon pro člověka tak důležitý? Molekula ozonu velmi silně absorbuje světlo o vlnové délce menší než 290 nm (po absorpci molekula fotodisociuje na elektronicky excitovaný molekulární kyslík a na atomární kyslík). Světlo o kratší vlnové délce již do troposféry (tedy ani na naši pokožku) neprostupuje. Zároveň tak jsou prakticky znemožněny reakce, které by ke svému průběhu potřebovaly světlo o kratší vlnové délce než právě 290 nm.

Stratosféra se příliš nepromíchává s ostatními vrstvami atmosféry, takže kupříkladu po sopečné erupci, kdy se do atmosféry dostává značné množství prachových částic, se ve stratosféře vytváří prachová mračna, která tam mohou existovat i velmi dlouhou dobu (tj. po mnoho let).

Nad stratosférou se ve výšce ~50 až ~80 km nad zemským povrchem nachází **mezosféra**. Teplota v této vrstvě dále klesá právě v důsledku klesající koncentrace ozonu. Nad 85. kilometrem se teplota začíná znovu zvyšovat, v **termosféře**, jak se tato vrstva nazývá, již totiž začínají silně absorbovat molekuly N_2 a O_2 .

Nejvzdálenější vrstva, která vytváří přechod mezi zemskou atmosférou a okolním vesmírem, se nazývá **exosféra**, počítá se tak do výšky 1000 km nad povrchem a není ještě stále do všech detailů popsána.

Zmiňme ještě, že rozhraní mezi troposférou a stratosférou se nazývá tropopausou, rozhraní mezi stratosférou a mezosférou se nazývá stratopausou, rozhraní mezi mezosférou a termosférou pak mesopausou.

1.3 Chemie troposféry a stratosféry *

V této kapitole se budeme zabírat chemií dvou zemského povrchu nejbližších vrstev – troposféry a stratosféry. Právě v těchto vrstvách se totiž odehrává převážná část atmosferických fenoménů, které jsou zajímavé i z hlediska společenské palčivosti, jako kupříkladu problém ozonové díry či kyselého deště.

Po zběžném pohledu na složení atmosféry a na podmínky, které v této části atmosféry (teploty ~185-310 K) panují, by se mohlo zdát, že půjde o zcela nereaktivní systém. Vždyť plyny, které tvoří valnou část atmosféry – N_2 a O_2 – jsou za těchto podmínek inertní a o třetím nejhojněji zastoupeném plynu – argonu – se v souvislosti s vysokou reaktivitou asi nemá smysl zmiňovat. Chemie atmosféry je tak spíše záležitostí plynů o stopové koncentraci a radikálů generovaných fotochemicky, těch atmosféra obsahuje přehršel. Jejich koncentrace ve většině případů sice nepřesahují ~2 ppm, ale i to postačuje k vytvoření unikátního reakčního systému, o kterém se v této sekci poučíme.

Je třeba ještě podotknout, že by bylo jistě zajímavé věnovat pozornost i mezosféře a termosféře, ale chemie těchto vrstev je spíše považována za pole geofyziky a poněkud by překračovala rámec tohoto stručného pamfletu, proto se jí blíže zabývat nebudeme.

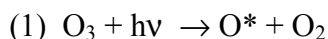
1.3.1 Troposféra a její chemie

1.3.1.1 Reaktivní částice v troposféře

Troposféra je nesmírně rozmanitá reakční soustava obsahující stovky reaktivních částic. V pozadí řady reakcí stojí především silné oxidanty (OH , O_3 či neméně důležitý Cl radikál), jichž si v této části povšimneme jako prvních. Pokusíme se nejprve odpovědět na otázku, odkud se tyto látky v troposféře berou, poté se budeme věnovat jejich reakcím a s nimi souvisejícím atmosferickým fenoménům.

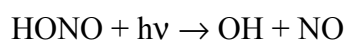
OH radikál

Hlavním zdrojem OH radikálu je v neznečištěné atmosféře fotolýza ozonu, následovaná reakcí elektronicky excitovaného atomu O^* s molekulou vody dle rovnic:



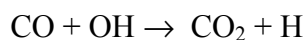
Do 70. let se nepředpokládalo, že by produkce O^* v troposféře mohla být dostačující k vzniku takového množství ozonu a následně OH radikálu, které by stačilo k oxidaci látek emitovaných ze zemského povrchu – CO a methanu. Vždyť nad troposférou je vrstva ozonu, která záření nutné k reakci 1 absorbuje, naznačené reakce 1 a 2 by tedy vlastně vůbec neměly probíhat! Přesto však záření o vlnové délce $\lambda = 300\text{--}320\text{ nm}$ (záření o kratší vlnové délce do troposféry neprostupuje a delší vlnové délky ozon neabsorbuje), které proniká do troposféry, je postačující k vytvoření koncentrace OH radikálu, která je v této části typická. Reakce rozkladu ozonu je sice daleko pomalejší nežli ve stratosféře (díky malé intenzitě záření), ale je třeba si uvědomit, že obsah vodních par v troposféře je mnohem vyšší než ve stratosféře (přibližně 100krát), a tak reakce (2) probíhá rychleji v troposféře. Celkově tak tato sada reakcí opravdu reprezentuje mechanismus vzniku OH radikálu v troposféře.

V silně znečištěné atmosféře se pak k těmto reakcím přidává ještě celá řada dalších, například fotolýza HONO či H_2O_2 :



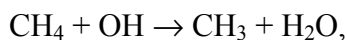
Bystrý čtenář si již jistě povšiml, že všechny výše zmíněné reakce jsou fotolytické, potřebují tedy ke svému průběhu sluneční záření. Je tak nasnadě, že OH radikál bude hlavním oxidantem především ve dne.

Pomocí OH radikálu je z atmosféry odstraňována řada stopových plynů, například toxický CO je oxidován na CO_2 :



A odkud se CO do atmosféry dostává? Na vině je především nedokonalé spalování, při kterém se produkují kromě CO_2 i značná množství CO. Oxid uhelnatý v troposféře setrvává po poměrně krátkou dobu (jeho doba života se pohybuje kolem 2 měsíců), vzduch se tak za tuto dobu nestačí promíchat, takže v silně znečištěných oblastech může docházet k jeho kumulování a v některých místech je jeho koncentrace dokonce až několik ppm, což jsou již hodnoty ohrožující lidské zdraví.

Značnou afinitu má OH radikál k molekulám obsahujícím vodík (tyto reakce jsou poháněny vznikem stabilní molekuly vody), OH je tak hlavním oxidantem nejen skleníkového plynu methanu

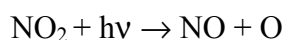


ale i jiných organických látek.

Látek schopných oxidace se v atmosféře vyskytuje velké množství, není se tak čemu divit, že doba života OH se pohybuje v sekundách a jeho koncentrace v různých místech se mohou značně lišit podle koncentrací oxidovatelných látek.

Ozon O_3

Ozon sám o sobě je silným oxidantem a – jak jsme se zmínili už v předchozím odstavci – je navíc i hlavním prekurzorem dalšího oxidantu – OH radikálu a hraje tak klíčovou roli v úvahách o reakcích v troposféře. O jeho zdrojích v troposféře jako první referoval Blacet v roce 1952. Ozon dle tohoto autora vzniká fotolýzou NO_2 :



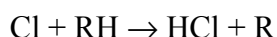


Jak je z rovnic patrné, ozon ke svému vzniku potřebuje oxidy dusíku. Ty se v dostatečné míře do atmosféry dostávají z výfukových plynů a jsou jedním z nejvýznamějších zdrojů tzv. fotochemického smogu. Krom oxidů dusíku hraje svou roli taktéž světlo, mohlo by se tak zdát, že problém tzv. fotochemického smogu, jímž se budeme zabývat v souvislosti s chemií NO_x , zmizí se zapadajícím sluncem. Troposferický ozon má však proti OH radikálu přeci jenom delší dobu života, a tak je nutné s ním počítat taktéž pro úvahy o reakcích v noční troposféře.

Cl radikál

Pokud se věnujeme oxidantům v troposféře, jistě bychom neměli z našich úvah vynechat chlorový radikál. Ten se vyskytuje v poměrně vysokých koncentracích především v přímořských oblastech, ale o mechanismu, kterým se dostává do atmosféry, se toho ještě donedávna mnoho nevědělo. Teprve nedávno se ukázalo, že chlorový radikál vzniká poměrně komplikovaným mechanismem z chloridového aniontu, který je ve velkých koncentracích obsažen v kapičkách vody nad mořem.

Chemie chlorového radikálu je velmi podobná chemii OH radikálu. Pomocí Cl radikálu dochází v troposféře především k oxidaci organických sloučenin obsahujících vodík:



Chlorový radikál se tedy může podílet na iniciaci celé řady radikálových reakcí a přispívat ke vzniku fotochemického smogu.

1.3.1.2 Fenomény troposferické chemie

Chemie dusíku: fotochemický smog a kyselý déšť

Chemie dusíkatých látek v atmosféře je velmi rozmanitá, my si povšimneme dvou s dusíkem spojených jevů: fotochemického smogu a kyselého deště. Dusík se do atmosféry dostává průmyslovými zdroji či automobilovými exhaláty ve formě oxidu dusnatého. Ten může být oxidován na NO_2 . Jeho přítomnost vede za přítomnosti světla ke vzniku ozonu. V noci pak dochází k oxidaci až na dusík v oxidačním čísle V, ve kterém je dusík značně kyselinotvorný.

A) Fotochemický smog

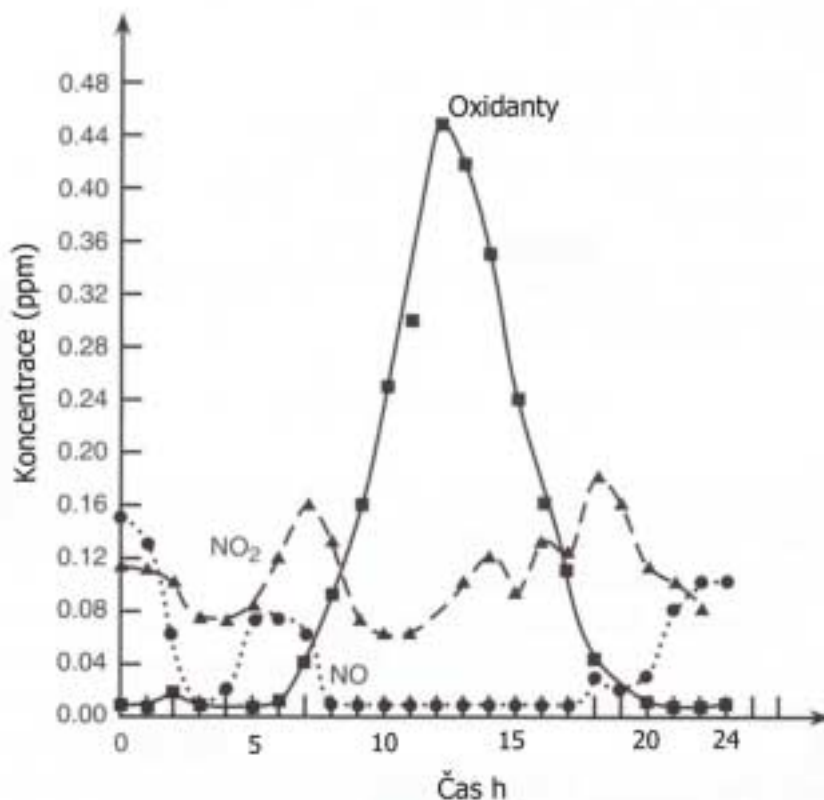
Fotochemický smog byl poprvé pozorován ve 40. letech minulého století v Los Angeles. Především za horkých a slunečných dní se ve městě začaly objevovat silně oxidující, oči dráždivé polutanty, které taktéž značně poškozovaly rostliny. Není tedy divu, že jako první se o tento nový typ znečištění začali zajímat právě rostlinní fyziologové, ti dali tomuto fenoménu název – **losangeleský smog**.

Fotochemický smog, to je především vysoká koncentrace ozonu, pro člověka velmi toxického, a dalších silně oxidujících látek, jako například peroxyacetylnitrátu (PAN). Podívejme se na průběh jednoho smogového dne (konkrétně 25. července 1973, šlo o jednu z nejhorších smogových epizod v Kalifornii). Z obrázku 1.4 můžeme vidět, že

- brzy po ránu stoupá koncentrace NO s maximem okolo osmé hodiny (dopravní špička).
- následně stoupá koncentrace NO_2 .

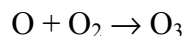
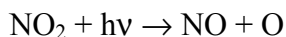
- ozon a další oxidanty mají ráno velmi nízkou koncentraci, ta pak začíná růst a v noci opět rychle klesá.
- v době, kdy je koncentrace ozonu vysoká, je koncentrace NO téměř nulová.

Takovýto graf je velmi typický a otázka je, jaké chemické reakce mohou naše pozorování vysvětlit.

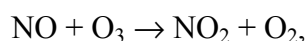


Obr. 1.4 – Vývoj koncentrace polutantů během dne v Pasadeně dne 25.července 1973.

Detailním mechanismem vzniku fotochemického smogu se v 50. letech minulého století zabíral především F. E. Blacet (Photochemistry in the Lower Atmosphere, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1339 (1952)), který ukázal, že ozon vzniká sadou reakcí, kterých se účastní právě oxidy dusíku

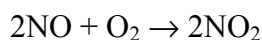


Prvním krokem je rozklad NO₂, k němuž je potřeba slunečního záření, proto losanegeleský smog vzniká především za jasného a slunečního počasí. Vzniklý atomární kyslík pak reaguje s molekulou O₂ za vzniku ozonu. Vznikající ozon pak může reagovat s NO:

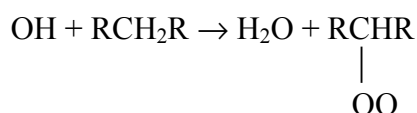


čímž se obnovuje NO₂, a tato reakce je taktéž důvodem, proč nemohou společně existovat NO a O₃ v atmosféře ve vysokých koncentracích (jak je možné si povšimnout z grafu – při vysokých koncentracích oxidantů je koncentrace NO téměř nulová).

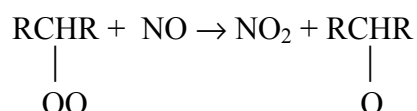
Blacet vysvětlil, jak vysoké koncentrace NO_2 vedou ke vzniku ozonu. K vysvětlení tvorby fotochemického smogu je ovšem třeba najít uspokojivou cestu, jak vznikne NO_2 z NO . Ve výfukových zplodinách je totiž především NO . Jak tedy k oxidaci NO na NO_2 dochází? Zkušený chemik by jistě mávl rukou, přeci termální oxidací NO kyslíkem podle rovnice:



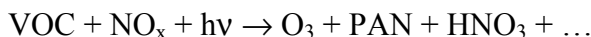
V laboratorních podmínkách přece téměř okamžitě vidíme hnědé zabarvení reakční směsi, které neklamně potvrzuje přítomnost NO_2 . Jenže celá věc má háček! Rychlost této reakce totiž velmi silně závisí na koncentraci NO a když si uvědomíme, v jakých koncentracích se NO vyskytuje v atmosféře (jednotky ppb), můžeme tuto reakci produkce NO_2 ze svých úvah definitivně vyloučit, reakce je totiž tak pomalá, že by v žádném případě v reálném čase nemohlo dojít ke vzniku významné koncentrace NO_2 . Jaký je tedy mechanismus oxidace NO ? Klíčové jsou zde těkavé organické sloučeniny⁴ (VOC), které v atmosféře rychle reagují s OH radikálem:



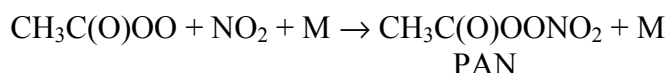
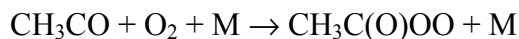
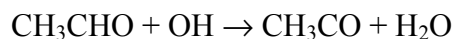
A produkty vzniklé oxidací dále reagují právě s NO za vzniku NO_2 dle rovnice:



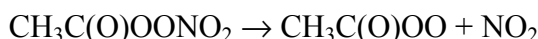
Teprve zahrnutí těkavých organických sloučenin vede k vysvětlení vzniku fotochemického smogu. Celkově tak můžeme vznik fotochemického smogu popsat následujícím schematem:



Naší pozornosti by pak neměl uniknout ani již zmíněný **PAN** (peroxoacetylnitrát), který je vedle ozonu dalším tzv. sekundárním polutantem. PAN je fytotoxický, oči dráždící a pro některé bakteriální kmeny i mutagenní. A jak tato toxická látka vzniká? Při oxidaci organických sloučenin v troposféře může vznikat celá řada volných radikálů a některé z nich se pak stávají právě prekurzorem PAN, jako je tomu například v případě acetaldehydu:



Ke koncentrování PAN ale v troposféře nedochází. Za běžných podmínek panujících v této části atmosféry totiž dochází k jeho termálnímu rozkladu:



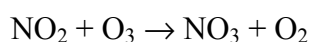
⁴ V anglosaské literatuře se tyto sloučeniny označují jako Volatile Organic Compounds VOC, odtud tedy pochází zkratka, kterou budeme používat i my.

Tato reakce je však silně teplotně závislá, a tak ve velmi chladných oblastech již probíhá velmi pomalu, proto je většina oxidů dusíku v Antarktidě vázána právě ve formě PAN. Transportem vzdušné masy se pak část PAN z těchto oblastí může dostat i do vzdálených míst, kde je teplota vyšší; tímto mechanismem se tak může objevit znečištění oxidy dusíku i v místech bez vlastního zdroje znečištění.

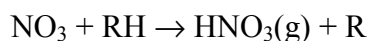
B) Chemie NO_x v noci: kyselý déšť

Co se děje s oxidy dusíku ve dne, se nám tedy podařilo zjistit, jak to ale bude vypadat po setmění, kdy tento sled reakcí nemůžeme brát v úvahu?

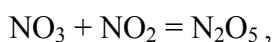
Pro chemii noční troposféry je charakteristický především radikál NO_3 . Ten ve vzduchu ve dne nenajdeme, protože podléhá fotodisociaci. NO_3 vzniká reakcí NO_2 s ozonem



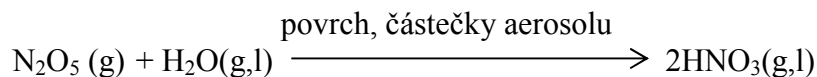
a jeho koncentrace se v noci pohybují až kolem několika stovek ppt. A jaká je role NO_3 v troposféře? Tato látka je prekurzorem HNO_3 a to hned pomocí několika mechanismů. Jednak jsou silným oxidantem reaguje s VOC (tato reakce probíhá v plynné fázi):



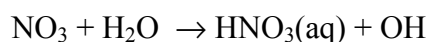
potom také reakcí s NO_2 za vzniku N_2O_5



který je důležitým zdrojem HNO_3 v noci. N_2O_5 totiž rychle hydrolyzuje na vlhkých površích a v částicích aerosolů



a v neposlední řadě dochází i k solvataci samotného NO_3 :



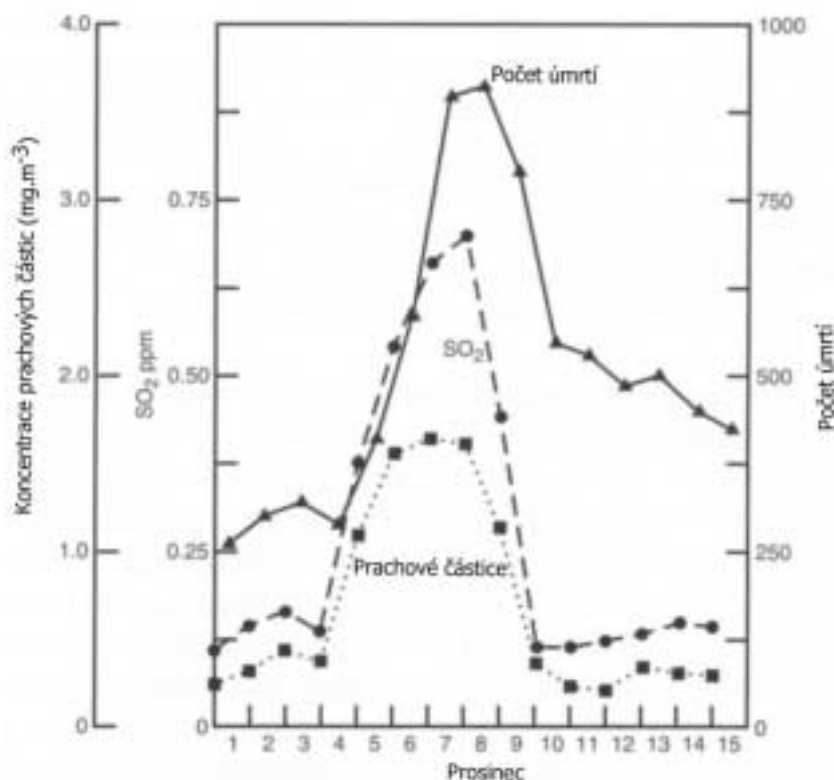
Kyselina dusičná z plynné fáze se velmi rychle absorbuje na povrchy, zvláště pokud obsahují vodu, nebo tvoří komplexy s molekulami vody přímo v plynné fázi. Oběma cestami tak vlastně dochází k jejímu odstraňování z atmosféry a tímto způsobem přispívají oxidy dusíku ke vzniku tzv. **kyselého deště**.

Chemie síry v troposféře

O sloučeninách síry v atmosféře existují první zmínky již ze 17. stol., kdy John Evelyn publikoval traktát o značném znečištění vzduchu v Londýně, což přičítal na vrub spalování nekvalitního uhlí s vysokým obsahem síry. Pro tento typ kombinace kouře a husté mlhy (v angličtině „smoke“ a „fog“) se vžil název **smog** a podle místa svého původu dostal pak přívlastek „**Londýnský**“.

Čím je vlastně tento typ smogu způsoben? Jak zcela správně předpovídal J. Evelyn, na vině je spalování nekvalitního uhlí. Do ovzduší se totiž uvolňuje značné množství SO_2 a prachových

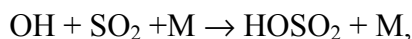
částic, což v kombinaci s hustými podzimními mlhami a teplotní inverzí, která brání cirkulaci vzduchu, vede ke koncentrování polutantů. Právě SO₂ a prachové částice mají vliv nejen na zhoršení viditelnosti ve městech, ale především na lidské zdraví (o tom se můžeme přesvědčit kupříkladu z grafu 1.5, kde je vynesena závislost koncentrace polutantů v Londýně v průběhu prosince v roce 1952, a zároveň počet mrtvých lidí, u nichž byla příčina smrti se smogem svázána)



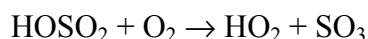
Obr. 1.5 – Koncentrace polutantů a počet umrtí v Londýně během měsíce prosince roku 1952.

Přítomnost oxidů síry v atmosféře má však ještě jeden aspekt. Konečným produktem oxidace SO₂, produkovaného na zemi, je totiž H₂SO₄, která v kondenzované fázi jako silná kyselina snižuje pH, a tak tedy vzniká dobře známý **kyselý déšť**. Celá záležitost je však velmi komplikovaná, jak například dochází k oxidaci SO₂ na SO₃? Chemický průmysl si s touto reakcí poradit umí – využívá totiž katalýzy, ale jak je tomu v atmosféře, kde se žádné podobné katalyzátory nevyskytují?

Ke vzniku SO₃ vedou dva hlavní mechanismy – v prvním případě dochází k oxidaci v plynné fázi reakcí s OH radikálem



kdy vzniklý adukt reaguje dále s molekulou O₂ za vzniku SO₃



a vzniklý SO₃ pak již velmi rychle tvoří s vodou H₂SO₄.⁵

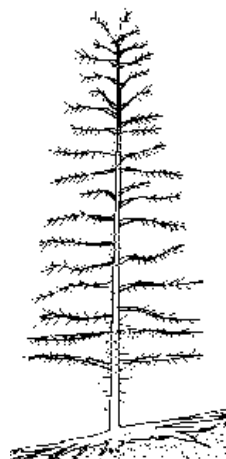
⁵ Na tomto místě jsme se dopustili značného zjednodušení. Ukazuje se totiž, že při vzniku H₂SO₄ dochází nejprve ke vzniku aduktu s jednou molekulou vody, tento komplex pak následně reaguje s druhou molekulou vody a tvoří cyklický meziprodukt, který se rozpadá právě na H₂SO₄:



Druhým mechanismem pak je disociace SO_2 ve vodě a oxidace v kondenzované fázi. SO_2 je po disociaci v kapičkách přítomen ve třech formách – jako adukt $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, jako HSO_3^- a taktéž ve formě SO_3^{2-} (v následujícím textu budeme používat S(IV) jako souhrnné označení pro všechny formy). Detailní mechanismus solvatace je velmi složitý, nejprve musí dojít k transportu SO_2 na povrch kapičky, následně pak k ustavení rovnováhy nejprve mezi plynnou a kapalnou fází a poté i mezi jednotlivými formami v kapalině. Hlavními oxidanty v kapalně fázi jsou ozon, peroxid vodíku a molekula O_2 (v kapičkách se mohou nacházet i ionty některých kovů a reakce s O_2 tak může být katalyzována). S výjimkou reakce s H_2O_2 jsou rychlostní konstanty oxidace značně závislé na pH. Při pH kolem 6 jsou všechny mechanismy téměř rovnocenné (rychlostní konstanty mají téměř stejnou hodnotu), se snižujícím pH se pak hodnoty rychlostních konstant reakcí s O_3 a s O_2 značně snižují a při $\text{pH} < 4$ je pak dominantním mechanismem oxidace S(IV) peroxidem vodíku.⁶

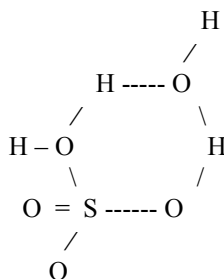
Podrobný popis všech reakcí by však už přesahoval svým rozsahem i složitostí rámec tohoto pamfletu, zvědavého čtenáře tak musíme odkázat na podrobnější literaturu (viz seznam literatury).

O vlivu kyselých deštů na životní prostředí se pak všichni můžeme přesvědčit na vlastní oči – například v případě jehličnatých stromů dochází k opadávání jehlic a posléze i k jejich smrti (viz obrázek „mrtvého“ stromu).



Lokální znečištění atmosféry

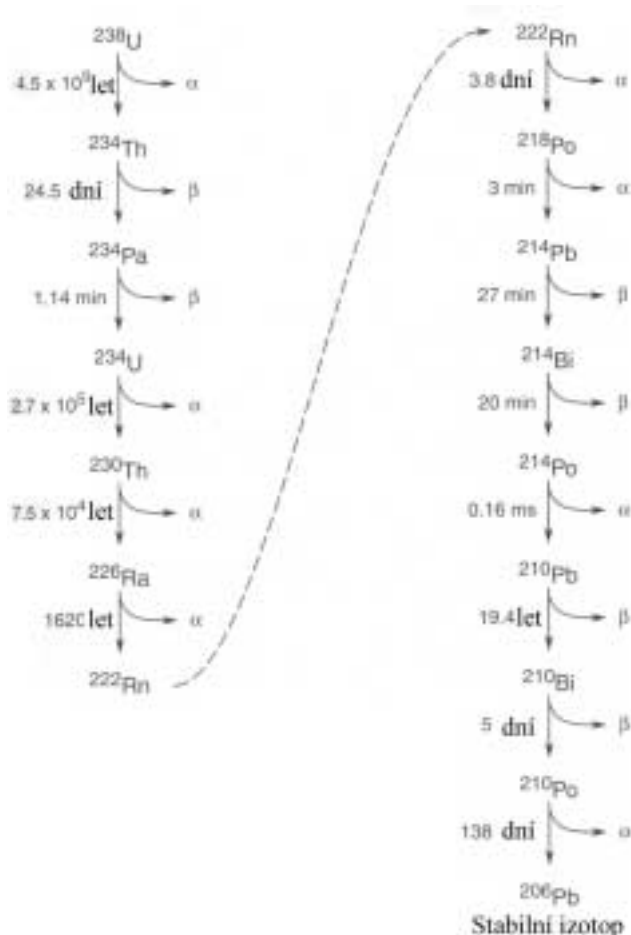
Se značným znečištěním vzduchu se však taktéž můžeme setkat na omezeném prostoru, například uvnitř budov. Koncentrace polutantů v místnostech mohou být i vyšší než vně v důsledku přítomnosti vnitřních zdrojů znečištění.



⁶ Oxidace ozonem je důležitá především v kapičkách mořské vody, které mají $\text{pH} \sim 8$. Vznikající H_2SO_4 je však okamžitě neutralizována (mořská voda obsahuje kupříkladu uhličitany) a tak je pH udržováno stále na své původní hodnotě. Teprve až když už nedochází k neutralizaci, pH značně klesá a k oxidaci SO_2 ozonem už téměř nedochází. V mořské vodě jsou však obsaženy i chlorové a bromové radikály, které se mohou vedle ozonu taktéž podílet na oxidaci SO_2 .

Kupříkladu v budovách postavených na pozemcích, kde půda obsahuje velké množství uranu ^{238}U , může být ve vzduchu poměrně vysoká koncentrace radonu. Ten vzniká jako jeden z produktů rozpadu uranu a protože hovoříme o plynu, je vcelku jasné, že může docházet k jeho volnému difundování do místností. Důvodem, proč se jeho koncentrace v místnostech bedlivě sledují, je jeho negativní vliv na lidské zdraví.

Radon sám o sobě je nereaktivní vzácný plyn, může být tedy snadno vdechován i vydechován, avšak některé z jeho dceřiných produktů se vyskytují jako pozitivně nabitě ionty a jako takové přitahují vodní páry a absorbují se do částic aerosolů. Tyto částice se pak po vdechnutí ukládají v dýchacím ústrojí a stávají se zdrojem radioaktivních emisí přímo v plicích a mohou způsobovat rakovinu plic.



Obr. 1.6 – Naznačení rozpadové řady uranu ^{238}U .

Ve vzduchu v místnostech může být také daleko vyšší koncentrace NO_x nežli ve vnější atmosféře. Zdrojem bývají především plynové sporáky a ohřívače vody, svůj podíl pak má i cigaretový kouř. Ve zplodinách po spalování se pak dále mohou objevit v nezanedbatelných koncentracích i CO a SO_2 . Opomínat bychom neměli ani celou řadu organických látek; některé z nich jsou obsaženy v cigaretovém kouři, jiné se do vzduchu dostávají z rozmanitých nátěrových hmot či ze syntetických polymerů. Navíc u těchto látek dochází k jejich depozici především ve tkaninách a v nábytku a jejich uvolňování je pak velmi pomalé, jsou tak vlastně jakýmsi dlouhodobými zdroji znečištění.

Skleníkový efekt a globální změny klimatu

Myšlenka ovlivnění globálního klimatu změnami ve složení atmosféry je stará již přes 100 let a je spjata se jménem J. Fouriera. V roce 1861 pak J. Tyndall ukázal, že zatímco O_2 , N_2 ani H_2 infračervené světlo neabsorbují, u CO_2 a N_2O je tomu právě naopak a právě tyto plyny tak mohou způsobovat tzv. skleníkový efekt.

Jak vlastně ke skleníkovému efektu dochází? Sluneční záření dopadající na Zemi je částečně absorbováno již ve vyšších vrstvách atmosféry. Především ultrafialová část spektra je absorbována již ve stratosféře, v troposféře je pak právě díky tzv. skleníkovým plynům – CO_2 , N_2O , H_2O , CH_4 – absorbována a následně emitována infračervená část spektra. Při těchto procesech dochází k přeměně části zářivé energie na energii tepelnou a v důsledku toho se troposféra ohřívá – lze tak tedy mluvit o jakémsi „přírodním“ skleníkovém efektu. Například v oblasti kolem rovníku lze tak předpokládat nejvyšší teplotu, právě tam je totiž nejvyšší vlhkost.

Vše by tak bylo v pořádku, pokud by se koncentrace plynů, které silně absorbují v infračervené oblasti – tzv. skleníkových plynů – neměnila. Za posledních několik století se však jejich koncentrace v troposféře značně zvýšily a taktéž se do atmosféry dostávají i jiné skleníkové plyny, jako například organohalogenové sloučeniny (ty mají navíc v troposféře velmi dlouhou dobu života), díky čemuž se teplota v troposféře stále zvyšuje.

Toto zvyšování teploty by mohlo vést ke globálním změnám klimatu, proto byl v japonském Kjótu v roce 1997 podepsán tzv. **Kjótský protokol**, ve kterém se všechny země zavazují snížit emisi skleníkových plynů. Jedná se tak vlastně o první globální zákonné omezení průmyslu fosilních paliv, který se podílí největší měrou na produkci zmíněných skleníkových plynů.

1.3.2 Stratosféra a její chemie

Chemie stratosféry se velmi odlišuje od té troposferické, v této vrstvě totiž dochází k absorpci záření o vlnové délce $\lambda < 200$ nm, takže v ní může probíhat celá řada fotochemických reakcí, které by v troposféře nebylo možné inicializovat. Vzniká tak nesmírně komplexní reakční systém, který vzbuzuje zájem nejen ve vědeckých kruzích (právě za objevy v oblasti stratosferické chemie byla v roce 1995 udělena Nobelova cena – M. J. Molina, P. J. Crutzen, F. S. Rowland – viz obrázek 1.7), ale i u laické veřejnosti



M. J. Molina



P. J. Crutzen

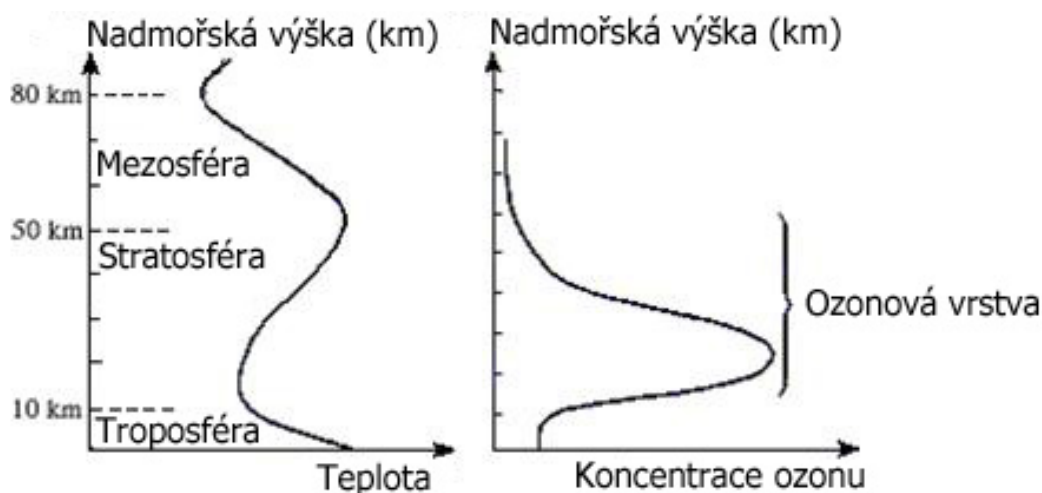


F. S. Rowland

Obr.7 – Nositelé Nobelovy ceny (1995) za objevy v oblasti chemie atmosféry, zvláště pak za objasnění problémů týkajících se ozonové vrstvy.

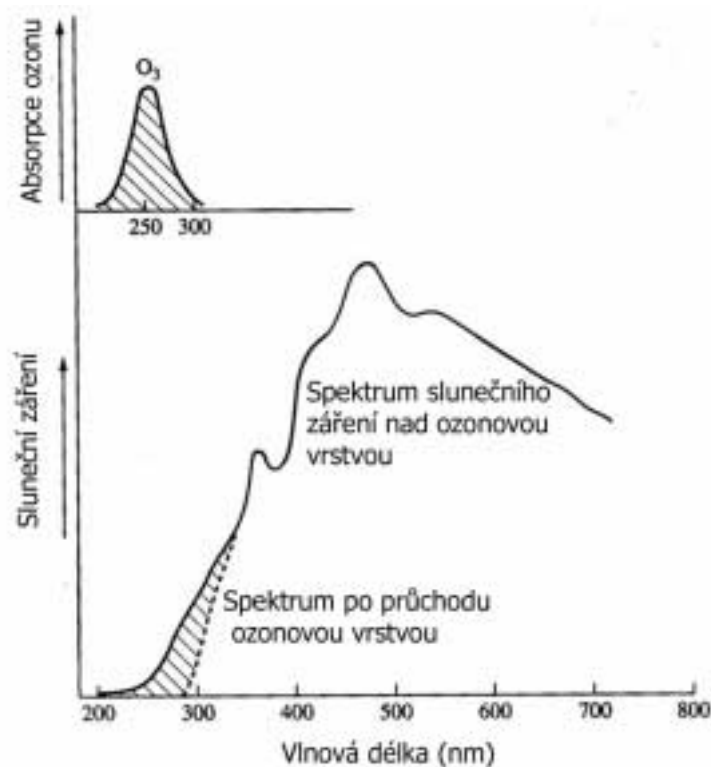
1.3.2.1 Chemie čisté stratosféry

O stratosferické chemii se mluví především v souvislosti s ozonovou vrstvou, která je pro tuto část atmosféry charakteristická. Na obrázku 1.8 je ozonová vrstva reprezentovaná koncentračním profilem ozonu. Koncentrace ozonu je poměrně nízká v troposféře, mechanismus jeho vzniku jsme objasnili již v předchozím oddíle. V nadmořské výšce kolem 25 km dosahuje koncentrace ozonu maxima, s rostoucí nadmořskou výškou koncentrace ozonu klesá a v mezosféře je již zanedbatelná.



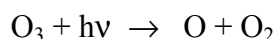
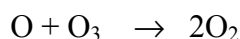
Obr. 1.8 Koncentrační profil ozonu.

Přestože koncentrace ozonu je velmi nízká, stačí k absorpci významné části tvrdého UV záření ze slunečního spektra. Toto UV záření je s životem neslučitelné a snížení koncentrace ozonu tak může vést například u člověka k rakovině kůže či oslepnutí. Na obrázku 1.9 vidíme spektrum slunečního záření před a po průchodu ozonovou vrstvou, v části je pro srovnání absorpční spektrum ozonu.



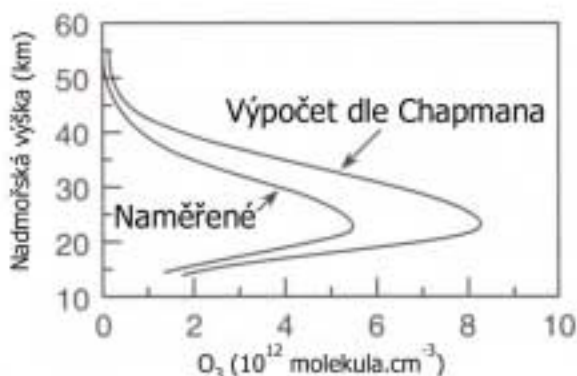
Obr. 1.9 – Spektrum slunečního záření před a po průchodu ozonovou vrstvou a absorpční spektrum ozonu.

O mechanismu vzniku ozonu jsme se již v jednom z předchozích oddílů zmínili – jedná se o tzv. **Chapmanův cyklus**:



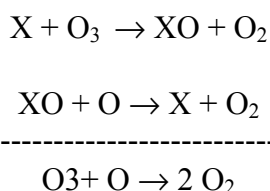
Z Chapmanova mechanismu je zjevné, proč se ozon ve zvýšené koncentraci vyskytuje v úzké vrstvě v určité části atmosféry. Klíčem k pochopení je rychlost první reakce, kterou jedinou se do atmosféry dostávají reaktivní kyslíkové částice. Aby reakce probíhala rychle, je třeba co možná nejvyšší koncentrace kyslíku a tvrdých UV fotonů. Zatímco koncentrace kyslíku s rostoucí nadmořskou výškou klesá (viz barometrická formule), tok fotonů roste. V nízkých nadmořských výškách tak chybí dostatečné množství fotonů, které by fotolyzovaly molekuly kyslíku, ve vysokých nadmořských výškách je fotonů habaděj, nemají však již co fotolyzovat. Ideální prostředí pro vznik ozonu je tak někde mezi těmito oblastmi.

Ukazuje se však, že tento mechanismus je neúplný, značně totiž nadhodnocuje stacionární koncentraci ozonu, ta je ve skutečnosti o mnoho nižší (viz obrázek 1.10).

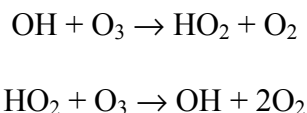


Obr. 1.10 – Srovnání koncentrace ozonu ve stratosféře s vypočtenou hodnotou dle Chapmanova cyklu.

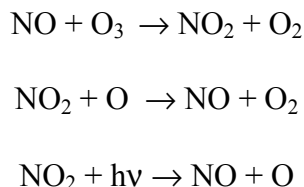
Kam se tedy ozon ztrácí? Ukazuje se, že ozon je z atmosféry odstraňován katalytickými cykly typu



Už v 50. letech bylo navrženo, že při destrukci ozonu může hrát roli tzv. **HOx cyklus**, kde X v našem mechanismu je OH radikál:



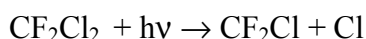
Tento mechanismus se uplatňuje především ve vyšší stratosféře. V 70. letech pak Paul J. Crutzen ukázal, že důležitými chybějícími kroky v Chapmanově cyklu jsou reakce oxidů dusíku, vznikajících z přírodně produkovaného N_2O (**NOx katalytický cyklus**):



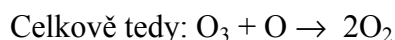
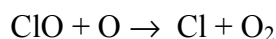
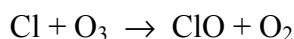
Pokud tak budeme brát v úvahu i tento destrukční cyklus měla, by koncentrace ozonu vypočítaná pomocí kinetického modelování odpovídat naměřeným hodnotám. V neznečištěné atmosféře by tomu tak skutečně přibližně bylo, nesmíme však zapomínat, že na destrukci ozonu se může podílet i řada látek, které se do ovzduší dostávají činností člověka.

1.3.2.2 Chemie znečištěné stratosféry

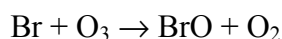
Nadzvuková letadla při svém provozu produkují velké množství oxidu dusnatého, čímž dochází ke zvýšenému úbytku ozonu. Nebezpečnější pro stratosferický ozon je průmyslová produkce **fluorochlorouhlovodíků (CFC), tzv. freonů**. Ty se s oblibou používaly jako chladicí media či jako hnací plyny ve sprejích pro svou inertnost a netoxičnost. Právě díky své inertnosti mají tyto sloučeniny v troposféře velmi dlouhou dobu života – nedochází k jejich významnému úbytku reakcemi s OH radikálem, ozonem, ani s NO₃, navíc v troposféře ani nemohou fotodisociovat, protože neabsorbují záření o delších vlnových délkách než 290 nm (světlo o vlnové délce menší 290 nm v troposféře nenajdeme, je totiž absorbováno již ve stratosféře molekulami O₃). CFC tak mají dostatečně dlouhou dobu na to, aby mohlo dojít k jejich transportu do stratosféry, kde již mohou fotodisociovat za vzniku chlorového radikálu⁷:



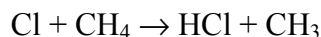
Chlorový radikál vzniklý z CFC se následně stává hlavním aktérem v katalytickém destrukčním cyklu (**ClO_x cyklus**) dle rovnic:



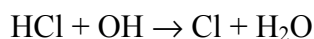
V průběhu jednoho cyklu zničí jeden radikál chlóru nejen molekulu ozonu, ale také kyslíkový radikál O, ze kterého by další molekula ozonu mohla vzniknout. Hlavně se ale v cyklu navíc sám obnovuje, jeho doba života ve stratosféře tak může být i velmi dlouhá. Samozřejmě, tento katalytický cyklus se uplatňuje také v neznečištěné stratosféře, ale v daleko menší míře. Stejnou roli vedle chlorového radikálu pak ve stratosféře může hrát i bromový radikál:



K terminaci těchto cyklů dochází pak reakcí chlorového či bromového radikálu s methanem – těmto reakcím vděčíme za to, že nám ještě nějaký ozon zbývá:



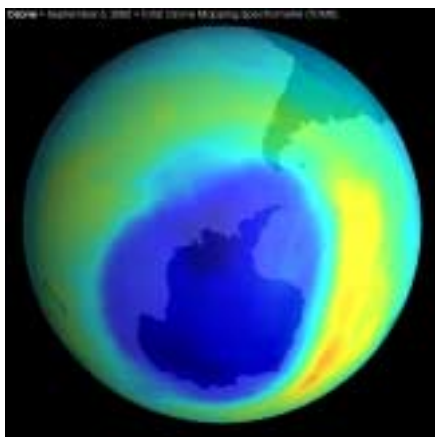
Chlorovodík je ve stratosféře velmi nereaktivní, i když i on může sloužit jako zásobárna chlorových radikálů reakcí s OH radikálem:



V průměru má však HCl dosti času, aby se dostal zpět do troposféry, kde je poté pohlcen deštěm. Vyjímkou jsou extrémní podmínky Antarktidy a o tom si něco povíme v příští odstavci.

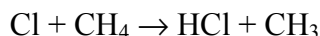
⁷ Zvědavého čtenáře teď jistě napadlo, jestli fotolýzou CFC vznikají i fluorové radikály. V principu mohou, ale vazebná energie C-Cl je v porovnání s energií C-F přeci jenom nižší (pro C-Cl je vazebná energie 76 kcal/mol a pro C-F je 110 kcal/mol), takže přednostně disociuje labilnější C-Cl vazba.

Mohli bychom předpokládat, že k největšímu úbytku ozonu by mělo docházet v oblastech, které jsou silně znečištěny – tam se do ovzduší dostávají v dostatečné míře CFC i oxidy dusíku. To však vůbec neodpovídá zjištění, že nejmasivnější úbytek ozonu, tzv. **ozonová díra**, byl zjištěn nad Antarktidou. Stalo se tak v 80. letech, kdy satelitní měření ukázala, že od roku 1979 dochází každý říjen (tj. na jaře!) k významnému poklesu množství ozonu, přičemž oblast, kde dochází k poklesu, se rok od roku zvětšovala. Na obrázku 1.11 je možné zřít největší ozonovou díru pozorovanou nad Antarktidou. Jak je však možné, že nejvíce postižená je oblast bez vlastního zdroje znečištění? Navíc žádný z kinetických modelů nedokázal vysvětlit úbytek ozonu na základě dosud uvažovaných reakcí v plynné fázi. Zapoměli jsme snad při našem přemítání na nějaké důležité kroky?

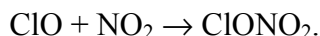


Obr. 1.11– Ozonová díra nad Antarktidou. Tmavější šed' (resp. modré zbarvení) odpovídá nižším koncentracím ozonu. Černé (resp. tmavě modré) zbarvení vymezuje Antarktidu.

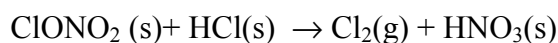
K vysvětlení ozonové díry bylo třeba, aby spojily své síly chemie s meteorologií. Okamžitě po objevení této ozonové díry se objevila řada teorií, bylo ale prokázáno, že hlavní příčina úbytku je spojena s reakcemi, které probíhají na rozhraní fází, a ústřední roli tady hrají tzv. polární stratosferická mračna. Během zimy (červen až září) se ve stratosféře vytváří velmi studený (-80°C) vír, v jehož středu se vytváří právě tato polární stratosferická mračna. Jakmile přijde jaro a zvyšuje se teplota, tato mračna postupně mizí. Ovšem v době zimy mohou sloužit jako ohromný chemický reaktor, ve kterém se odehrává prapodivná chemie. Co se tedy děje? Jak jsme již řekli, chlorový radikál je vázán reakcí s methanem:



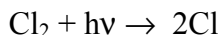
Analogicky se váže radikál ClO reakcí s NO_2 :



Za velmi nízkých teplot se HCl i ClONO_2 (tedy naše zásobárny chlorových radikálů) mnohem lépe adsorbují na povrchu částic aerosolů, kde spolu reagují za vzniku Cl_2 :



(reakce vedoucí ke vzniku Cl_2 je na povrchu ledových částic velmi rychlá, pravděpodobnost srážky je totiž mnohem větší než v plynné fázi). Jakmile se objeví sluníčko, začne docházet ve velké míře k fotolýze Cl_2 :



a vznikají tak zpět reaktivní chlorové radikály. Antarktida má navíc zcela specifické klima, vzduch za polárním kruhem je relativně izolován od vnější atmosféry, a tak nic nebrání značnému koncentrování fotochemicky aktivních polutantů.⁸ Vzniká ozonová díra také v Arktidě? Kupodivu ne, přestože existují náznaky, že i tam se uplatňuje podobná chemie jako v Antarktidě. Terénní měření však ukazují jen malý, několikaprocentní pokles koncentrace ozonu, o mnoho méně než se pozoruje v Antarktidě. Důvody jsou pravděpodobně meteorologické.

Můžeme tedy nějak zabránit dalšímu úbytku ozonu? Jednu z možností představuje omezení používání sloučenin obsahujících chlor, které mohou fotodisociovat, tedy CFC. Toto omezení výroby CFC bylo náplní tzv. **Montrealského protokolu** ze září 1987. Přesto však koncentrace chlorových radikálů zůstávají stále vysoké (kvůli dlouhé době života CFC), je tedy třeba hledat i jiné cesty vedoucí k odstranění chlorových radikálů z atmosféry.

Pokud by se nám povedlo například CFC zreaktivnit, docházelo by k jejich rozkladu již v troposféře, čímž by mohl být ozon zachráněn. Nahrazení jednoho atomu halogenu vodíkem v CFC by takovéto zreaktivnění představovalo, značně by se tak totiž zvýšila rychlost reakce s OH radikálem, který se v troposféře vyskytuje v dostatečné koncentraci.

Porozumění mechanismu úbytku ozonu nám tak v tomto případě dává možnost, jak problém snižující se koncentrace ozonu a ozonové díry řešit.

⁸ Dlužno ještě podotknout, že celý mechanismus včetně tvorby polárních stratosferických mračen je velmi složitý, ale doufáme, že nám laskavý čtenář jistě zjednodušení problému odpustí.

Oddíl druhý: CHEMICKÁ KINETIKA

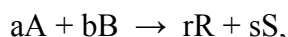
Tak jako má aperitiv povzbudit chuť k tomu, co bude následovat, tak také první oddíl měl povzbudit další zvědavost a ospravedlnit studium jisté části fyzikální chemie (špatně zvolený aperitiv má pochopitelně přesně opačný účinek). Po přečtení první části nám jistě vytanou na mysli otázky:

- Jak poznáme, které reakce jsou důležité pro studovaný atmosferický jev?
- Dají se vypočítat koncentrace reaktivních atmosferických částic jako je OH radikál či ozon ?
- Jaká je doba života polutantů v atmosféře?
- Jak se mění atmosféra a její chemie s nadmořskou výškou či zeměpisnou šířkou?
- Jak se mění atmosféra v průběhu dne, roků či staletí?
- Jaká je budoucnost atmosféry a jak ji můžeme ovlivnit?

Jakmile si začneme klást tyto otázky, ocitáme se na půdě fyzikální chemie, která má základní nástroje na jejich zodpovězení. Částečnou odpověď nám poskytne chemická termodynamika: ta říká, které chemické procesy mohou proběhnout a jaké by bylo složení reakční směsi (v našem případě atmosféry) za rovnováhy. To je samozřejmě cenná informace: pokud termodynamika řekne, že reakce neproběhne, můžeme ji ze svých úvah vyloučit. Předpověď termodynamiky, že dotyčná reakce může probíhat, však z praktického hlediska mnoho neznamena. Důležité totiž je, jak rychle daná reakce probíhá. Časový aspekt je zásadní právě při studiu chemie atmosféry, neboť její vnější podmínky nejsou stálé, s časem se mění teplota, tlak či intenzita slunečního záření. K ustavení chemické rovnováhy tak často nedojde a o koncentracích látek v atmosféře tak rozhoduje právě rychlost, s jakou probíhají chemické reakce. Část fyzikální chemie, která se zabývá rychlostí chemických reakcí, se nazývá chemická kinetika.

2.1 Chemická reakce a její rychlost

Uvažujme reakci



kde a molů látky A reaguje s b moly látky B za vzniku r molů látky R a s molů látky S . Sloučeniny A a B nazýváme reaktanty nebo též introdukty, sloučeniny R a S pak produkty. Čísla a , b , r a s nazýváme stechiometrickými koeficienty. Ty by měly být správně udávány jako nejmenší možné přirozené číslo, tj. neměly by být voleny jako zlomky.

Stojíme nyní před otázkou, jak vhodným způsobem definovat **rychlost chemické reakce**. Koncentrace A , B , R a S se s časem mění a bylo by proto přirozené definovat rychlost reakce jako změnu koncentrace některého z reaktantů nebo produktů za jednotku času. V tom případě by ovšem naše definice byla závislá na volbě sloučeniny, dle které bychom rychlost měřili, například pro reakci $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ úbytek jednoho molu dusíku je doprovázen úbytkem 3 molů vodíku. Je třeba proto definovat rychlost jako úbytek koncentrace některého z reaktantů nebo přírůstek koncentrace některého z produktů (tak, aby rychlost byla vždy kladná) dělený stechiometrickým koeficientem referenční sloučeniny

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{s} \frac{d[S]}{dt},$$

kde $[A]$ znamená molární koncentraci složky A. Rychlost chemické reakce se tak obvykle udává v $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Příklad

Napište definici rychlosti reakce $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ pomocí koncentrace jednotlivých reaktantů a produktů!

Řešení

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}.$$

2.2 Rychlostní rovnice

2.2.1 Definice†

Reakční rychlost závisí jednak na vnějších parametrech (jako je teplota), a také na koncentraci reaktantů a produktů v systému. Obecnou závislost rychlosti chemické reakce na koncentraci jednotlivých složek reakční soustavy (ne nutně pouze reaktantů a produktů, rychlost reakce ovlivní třeba koncentrace katalyzátoru) nazýváme **rychlostní rovnicí**:

$$v = v([A],[B],[R],[S],\dots,[\text{KAT}],\dots).$$

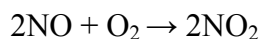
Rychlostní rovnice je ústřední pojem chemické kinetiky. Tvar funkce v můžeme buďto změřit anebo odvodit z reakčního mechanismu (o tom bude řeč později).

Dost často platí, že se reakční rychlost zvyšuje s koncentrací reaktantů. To dává dobrý smysl, je-li k dispozici málo reaktantů, nedochází k jejich vzájemným srážkám a rychlost se snižuje. Rychlostní rovnice se velmi často dá zapsat ve tvaru součinu

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

kde k je takzvaná rychlostní konstanta, veličina α je nazývána řádem reakce vzhledem ke složce A, β řádem reakce vzhledem ke složce B, součet řádů reakce vzhledem k jednotlivým složkám se pak nazývá celkovým řádem reakce. Zdůrazněme, že o řádu reakce můžeme mluvit právě jen v případě, kdy rychlostní rovnice může být vyjádřena výše zmíněnou mocninnou závislostí. Rozměr rychlostní konstanty závisí na celkovém řádu reakce.

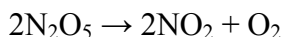
Uveďme si několik příkladů. Reakci



lze popsat rychlostní rovnicí:

$$v = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

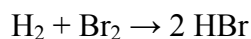
Řád reakce vůči oxidu dusnatému je 2, vůči kyslíku 1, celkově jde o reakci třetího řádu. Reakce



je charakterizována rychlostní rovnicí

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Reakce je tedy reakcí prvního řádu vůči oxidu dusičnému. Všimněme si, že řád reakce nyní nesouhlasí se stechiometrickým koeficientem. Rychlostní rovnice pro syntézu bromovodíku z prvků dle rovnice

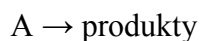


má tvar

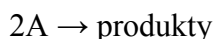
$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}.$$

V tomto případě pojem řádu reakce nemá smysl, neboť rychlostní rovnice není v mocninném tvaru. Všimněme si, že u této reakce se v rychlostní rovnici vyskytuje i koncentrace produktu a to ve jmenovateli. S přibývajícím koncentrací produktu se bude rychlost reakce snižovat, jde o tzv. inhibici produktem.

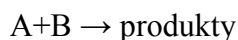
Jakkoliv rychlostní rovnice může nabývat rozmanitou matematickou formu, existují dobré důvody, proč se zabývat rychlostními rovnicemi v mocninném tvaru. Tak kupříkladu reakce typu:



se dosti často řídí kinetikou prvního řádu $v = k[\text{A}]$. Podobně reakce typu

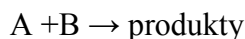


či



jsou často reakcemi druhého řádu ($v = k[A]^2$ a $v = k[A][B]$). Stechiometrický koeficient ovšem není vždy roven řádu reakce vůči dané složce, ale pro důležitou třídu tzv. **elementárních reakcí** toto pravidlo platí. V oddíle 2.3 vysvětlíme, proč tomu tak je.

Uvažme nyní příklad, kdy reaguje látka A s látkou B:



s rychlostní rovnicí

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B].$$

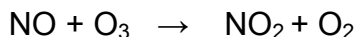
Je-li koncentrace látky B je v průběhu reakce konstantní, je výhodné definovat si **rychlostní konstantu pseudoprvního řádu**

$$k_{\text{pseudo}} = k [B]_{\text{const.}}$$

Rychlostní konstanta pseudoprvního řádu je pak ovšem závislá na koncentraci zbylých složek. Předpoklad, že druhý z reaktantů je v průběhu reakce přítomen v konstantní koncentraci, je splněn například je-li B ve významném nadbytku nebo je-li B adaptivně doplňováno vnějším mechanismem (tak koncentraci atmosfericky významných částic, jako je molekula O_3 , můžeme často považovat za konstantní).

Příklad

Bimolekulární rychlostní konstanta pro reakci:



má hodnotu $k_{bi} = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molekula}^{-1}$ při teplotě $T = 273 \text{ K}$. Jaká je rychlostní konstanta pseudoprvního řádu vůči O_3 při koncentraci $[O_3] = 15 \text{ ppb}$, tlaku 1 atm a teplotě 273 K ?

Řešení

Rychlostní rovnici úbytku ozonu touto reakcí lze napsat ve tvaru

$$v = k_{bi} [NO][O_3].$$

Pokud budeme uvažovat, že je koncentrace ozonu konstantní, je konstanta pseudoprvního řádu vůči O_3 definována jako

$$k_{\text{pseudo}} = k_{bi} [O_3].$$

Před přímým dosazením je však ještě třeba převést koncentraci ozonu na jednotky $\text{molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$. 15 ppb ozonu odpovídá koncentraci $4,04 \cdot 10^{11} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$ (pozor,

nyní uvažujeme teplotu 273 K, nikoliv 298 K), teď už tedy můžeme dosadit do předchozího vztahu a vypočítat požadovanou rychlostní konstantu

$$k_{pseudo} = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 4,04 \cdot 10^{11} = 7,27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Poznamenejme, že při dosazení jsme nejdříve převedli bimolekulární rychlostní konstantu na jednotky $\text{cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2.2 Jak se mění koncentrace v průběhu reakce: integrace rychlostních rovnic†

Předpokládejme na chvíli, že známe tvar rychlostní rovnice, ať již z experimentu nebo z reakčního mechanismu. Známe tedy závislost rychlosti chemické reakce na koncentraci složek nebo také závislost změny koncentrace jedné ze složek na koncentraci všech ostatních. Bylo by jistě zajímavé vědět, jak se koncentrace kupříkladu látky A mění s časem, tj. funkci $[A](t)$. Žádaná informace je ukryta v rychlostní rovnici. Jest to rovnice diferenciální a funkce $[A](t)$ je jejím řešením⁹. Podívejme se nyní na několik příkladů. Předpokládejme přitom vždy reakci typu

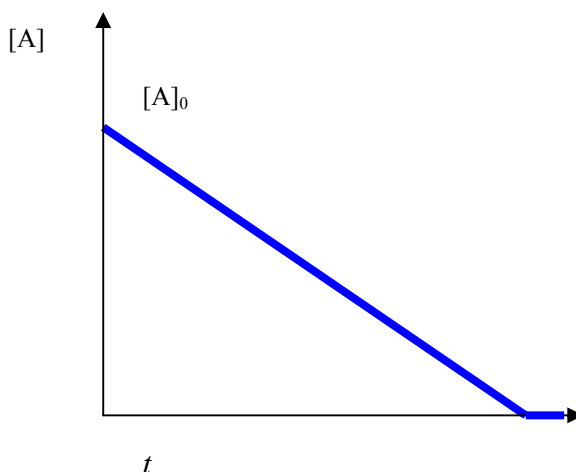


• Reakce nultého řádu

Pro reakci nultého řádu platí

$$\frac{d[A]}{dt}(t) = -k.$$

Změna koncentrace za jednotku času tudíž nezávisí na čase. Snadno nahlédneme, že takovou podmínku splňuje funkce lineární se směrnici $-k$ (viz obrázek 2.1).



Obr. 2.1 – Závislost koncentrace na čase pro reakce řídící se kinetikou nultého řádu.

⁹ Nenechte se pojmem diferenciální rovnice znechutit, na samotném pojmu není nic obtížného. Jako v případě obyčejné algebraické rovnice (třeba kvadratické) hledáme číslo, které splňuje určité podmínky, tak v případě diferenciální rovnice hledáme funkci splňující dané podmínky. Kořenem algebraické rovnice je tedy číslo, zatímco „kořenem“ rovnice diferenciální je funkce (v našem případě funkce času).

Ona je tedy řešením rychlostní rovnice!

$$[A](t) = -kt + C,$$

kde C je zatím libovolná konstanta. Rychlostní rovnice je sice splněna pro libovolnou hodnotu konstanty C , my však máme ještě jednu omezující podmínku. Víme, jaká byla koncentrace látky A na počátku reakce, označme si tuto koncentraci $[A]_0$. Po dosazení do předchozí rovnice dostaneme konečné řešení

$$[A](t) = [A]_0 - kt.$$

Důležitou veličinou je **poločas reakce**, obvykle ji značíme symbolem $t_{1/2}$. Je to doba, za kterou klesne koncentrace reaktantu na polovinu. Implementujeme-li tuto definici do výrazu pro $[A](t)$, dostaneme

$$[A](t_{1/2}) = [A]_0 - kt_{1/2},$$

odkud potom snadno získáme

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k.$$

Vídíme tedy, že poločas reakce pro reakci nultého řádu je přímo úměrný počáteční koncentraci.

• Reakce prvního řádu

Pro tyto reakce platí:

$$\frac{d[A]}{dt}(t) = -k[A](t).$$

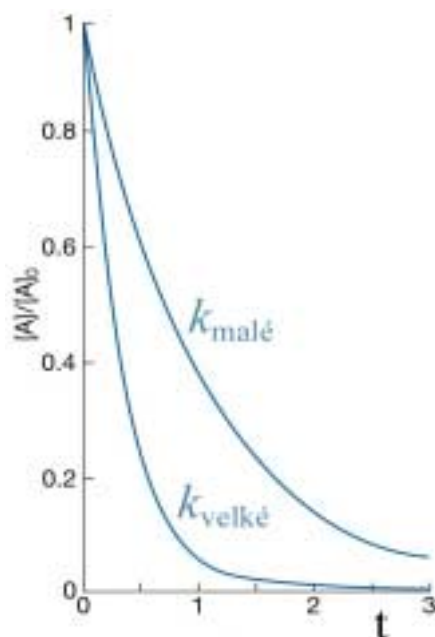
Je dobré mít představu, co takováto rovnice znamená. Úbytek koncentrace za jednotku času je přímo úměrný koncentraci. Je-li tam hodně reaktantu, reaktant ubývá rychle, je-li ho tam málo, ubývá pomalu. Molekula se s určitou pravděpodobností přemění na produkt a pravděpodobnost přeměny mnoha molekul se tak kumuluje. Reakce prvního řádu jsou velmi obvyklé, kupříkladu se touto kinetikou řídí všechny radioaktivní rozpady.

Hledejme tedy řešení: hledáme funkci, jejíž změna je rovna funkci samé (až na konstantu k). Řešení ovšem prozradíme, je to funkce exponenciální¹⁰:

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-kt).$$

Laskavému čtenáři přenecháváme jako cvičení důkaz, že toto řešení splňuje počáteční podmínku $[A](0) = [A]_0$.

¹⁰ Vyzýváme čtenáře, aby si dosazením ověřil, že exponenciální funkce je opravdu řešením příslušné diferenciální rovnice. Zvědavé čtenáře jistě dosazení uhadnutého řešení neuspokojí, řešení rychlostních rovnic lze nalézt v libovolné učebnici fyzikální chemie.



Obr 2.2. – Konverzní křivka pro reakci prvního řádu pro velké a malé hodnoty k .

Jak je dán poločas reakce pro reakci prvního řádu? To snadno zjistíme dosazením.

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \exp(-kt_{1/2}).$$

Po zlogaritmování a troše algebraických úprav pak dostáváme

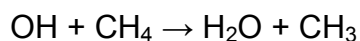
$$t_{1/2} = \ln 2/k.$$

Poločas reakce (v případě radioaktivních rozpadů mluvíme obvykle o poločasu rozpadu) u reakcí prvního řádu nezávisí na počáteční koncentraci. V atmosferické chemii se mimo poločasu reakce začasté používá i pojmu **doba života** molekuly A, používáme symbolu τ . Doba života je průměrná doba, po kterou "žije" molekula A (proběhnutí reakce znamená „smrt“ molekuly A). Dá se ukázat, že pro reakci prvního řádu platí vztah:

$$\tau = 1/k.$$

Příklad

Typickou reakcí OH radikálu v troposféře je reakce s methanem



s rychlostní konstantou $k = 6,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Koncentrace OH radikálu se v troposféře pohybují kolem $10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$.

a) Vypočítejte efektivní rychlostní konstantu pro úbytek methanu reakcí s OH radikálem, uvažujete-li zadanou koncentraci OH.

b) Vypočítejte dále dobu života methanu v troposféře, stále při dané koncentraci OH.

Řešení

a) Efektivní rychlostní konstanta pro úbytek methanu touto reakcí je vlastně konstanta pseudoprvního řádu, která je definována v tomto případě jako:

$$k_{ef} = k[OH]$$

při koncentraci OH radikálu $10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$ pak pro tuto rychlostní konstantu získáváme po přímém dosazení hodnotu:

$$k_{ef} = 6,3 \cdot 10^{-16} \cdot 10^6 = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$$

b) Pokud uvažujeme, že methan z atmosféry ubývá pouze touto reakcí a že hodnoty koncentrace OH radikálu jsou konstantní, pak dobu života OH radikálu v troposféře τ můžeme vypočítat pomocí efektivní rychlostní konstanty jako:

$$\tau = \frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ s} = 50,7 \text{ let}$$

• Reakce druhého řádu

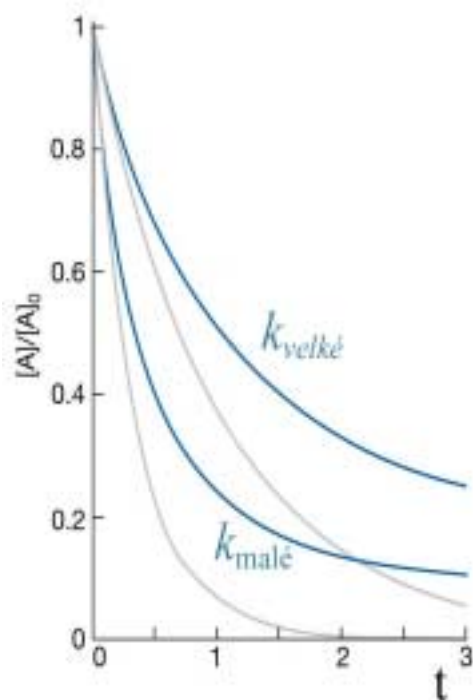
Zcela analogicky můžeme postupovat pro reakce druhého řádu. Rychlostní rovnice má tvar

$$\frac{d[A]}{dt}(t) = -k[A]^2(t).$$

Řešení, které opět neodvodíme, má tvar

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} = -kt.$$

Dosazením do rychlostní rovnice snadno dokážeme, že jsme skutečně "uhodli" správné řešení a dosazením pro čas $t = 0$ bychom ukázali, že naše řešení splňuje počáteční podmínku $[A](0)=[A]_0$.



Obr. 2.3 – Konverzní křivky pro reakce druhého řádu pro velké a malé hodnoty k (šedě je pro srovnání konverzní křivka pro reakci prvního řádu se stejnou počáteční koncentrací $[A]_0$ opět pro velké a malé hodnoty k)

Pro poločas reakce pak máme vztah:

$$t_{1/2} = 1/k \cdot [A]_0$$

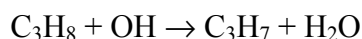
Rychlostní rovnice v diferenciálním i integrálním tvaru spolu s výrazy pro poločas reakce jsou shrnuty v následující tabulce 2.1. Přidán je také výraz pro obecný řád n .

řád	rychlostní rovnice	integrovaná rovnice v linearizovaném tvaru	poločas reakce
0	$v = k$	$[A](t) = [A]_0 - kt$	$[A]_0/2k$
1	$v = k[A]$	$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - kt$	$\ln 2/k$
2	$v = k[A]^2$	$1/[A]_0 - 1/[A](t) = -kt$	$1/k[A]_0$
n	$v = k[A]^n$	$1/[A]_0^{n-1} - 1/[A](t)^{n-1} = -(n-1)kt$	$(2^{n-1} - 1)/((n-1) [A]_0^{n-1})$

Tabulka 2.1 – Výrazy pro rychlostní rovnice v integrálním a v diferenciálním tvaru a pro poločasy příslušných reakcí.

Úloha 1

OH radikál v troposféře rychle reaguje se sloučeninami, které obsahují vodík, například s propanem:



Této reakci přísluší rychlostní konstanta $k = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Využijte údajů z předchozí úlohy (pro koncentraci OH radikálu v troposféře) a pokuste se vypočítat konstantu pseudoprvního řádu pro tuto reakci.
- Vypočítejte také dobu života propanu v troposféře a srovnajte ji s dobou života methanu.

Úloha 2

Atmosferická chemie se zabývá také lokálním znečištěním ovzduší. V poslední době se hojně diskutují zvýšené koncentrace radioaktivního radonu v některých stavbách. Radioaktivní rozpady se řídí kinetikou prvního řádu a koncentrace radioaktivních částic se často udává v jednotkách aktivity, tj. jako počet rozpadů daného jádra za jednotku času. Základní jednotkou je 1 becquerel tj. $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$. Ovšem stále se ještě často používá starší jednotka curie, přičemž 1Ci je definováno jako aktivita jednoho gramu ^{226}Ra . Doporučený hygienický limit Mezinárodní komise pro radiologickou ochranu je pro koncentraci radonu v obydlích roven $16 \text{ pCi} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jestliže poločas rozpadu ^{226}Ra je 1620 let a poločas rozpadu ^{222}Rn je 3,8 dne, vypočítejte, jaká je hodnota tohoto limitu

- v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$
- v jednotkách $\text{atom} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Úloha 3

Při teplotě 300°C se oxid dusičitý rozkládá kinetikou druhého řádu. Rychlostní konstanta této reakce je $k = 0,54 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Převeďme do 200 ml baňky 0,1 mol NO_2 a reakční soustavu zahřejme na 300°C .

- Jaká bude koncentrace NO_2 po 50 sekundách ?
- V jakém čase bude koncentrace NO_2 poloviční a v jakém čase bude čtvrtinová oproti počáteční koncentraci?

2.2.3 Jak získáme rychlostní konstantu a řád reakce z experimentu?

Závislost rychlosti reakce na koncentraci zúčastněných částic je svou podstatou empirická funkce a její formu je třeba získat z experimentu. V tomto oddíle popíšeme některé způsoby, jak extrahovat parametry rychlostní rovnice ze sady experimentálních údajů.

Omezme se na rychlostní rovnice v mocninném tvaru

$$v = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta,$$

tj. hledejme rychlostní konstantu a řád reakce. Pro začátek se omezme na reakce s pouze jedním reaktantem

A → produkty.

Hledáme potom rychlostní rovnici typu

$$v = k[A]^\alpha.$$

Z experimentu přitom obvykle získáme hodnoty koncentrací látky A pro různé časy, tj. funkci $[A](t)$. Mluvíme o tzv. **konverzní křivce**.

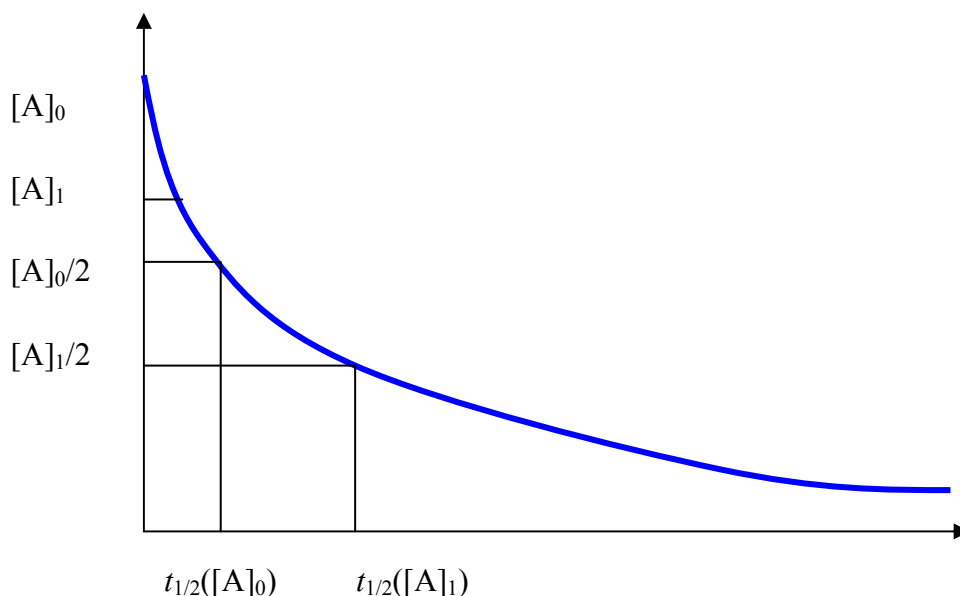
A. Integrální metoda

Nejpřímochařejším způsobem analýzy experimentálních údajů je přímé porovnání konverzní křivky s integrovanou formou rychlostní rovnice. Je přitom velmi výhodné pracovat s linearizovanou formou integrované rychlostní rovnice (viz tabulka 2.1). Studujeme-li například reakci, o které máme podezření, že se řídí kinetikou prvního řádu, vyneseme si do grafu závislost logaritmu koncentrace látky A ($\ln[A]$) na čas. Je-li reakce opravdu reakcí prvního řádu, pak tato závislost je lineární. Obdobně, nalezneme-li lineární závislost reciproké koncentrace ($1/[A]$) na čase, jde o reakci druhého řádu. Je-li samotná koncentrace lineární v čase, jde o reakci nultého řádu. Podívejme se na příklad reakce prvního řádu

$$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - kt.$$

Vidíme, že směrnice závislosti $\ln[A](t)$ je rychlostní konstanta. Poznamenejme, že řád reakce je parametr, který můžeme fitovat¹¹ s použitím rychlostní rovnice pro obecné n (viz tabulka 2.1).

S integrální metodou můžeme mít problémy, jsou-li naše experimentální údaje omezeného rozsahu. V takovém případě není možné kvalifikovaně rozhodnout, která ze závislostí je lineární. Musíme navíc mít stále na paměti, že experimentální údaje jsou zatíženy šumem a výsledek tak není nikdy dokonalý.



Obr 2.4 – Odečítání poločasů reakce pro různé počáteční koncentrace z jedné konverzní křivky.

¹¹ Máme sadu experimentálních bodů a chceme jimi co možná nejpřesněji proložit určitou funkci. Ta obsahuje nějaké parametry (například u exponenciely $[A]_0$ a k). Cílem je nalezení těchto parametrů. Mluvíme o fitování těchto parametrů.

B. Metoda poločasů

V této metodě zkoumáme závislost poločasu reakce na počáteční koncentraci látky A. Připomeňme, že poločas reakce je doba, za kterou koncentrace látky A klesne na polovinu své počáteční hodnoty. Pro reakci prvního řádu je poločas reakce nezávislý na počáteční koncentraci A, u reakce nultého řádu nacházíme přímou úměru $t_{1/2}$ na $[A]_0$ a u reakcí druhého řádu jde pak o úměru nepřímou (viz tabulka 2.1). Jako výchozí hodnotu $[A]_0$ můžeme použít libovolnou hodnotu koncentrace na konverzní křivce, pro kterou ještě najdeme odpovídající hodnotu $[A]_0/2$, jak je vidět na obrázku 2.4.

C. Diferenciální metoda

Máme-li konverzní křivku naměřenou dostatečně hustě, můžeme provést numerickou derivaci a vypočítat rychlostní konstantu a řád reakce přímo z definice rychlostní rovnice. Mějme sadu koncentrací pro časy $t_1, t_2, \dots, t_i, t_{i+1}, \dots, t_n$. Potom rychlost v čase t_i je přibližně dána jako

$$v_{ti} = \frac{[A](t_{i+1}) - [A](t_i)}{t_{i+1} - t_i}.$$

Rychlost je tak dána jako (z praktických důvodů konečná) změna koncentrace A za jednotku času. Každému času je přiřazena koncentrace a této koncentraci je výše uvedeným vztahem přiřazena rychlost. Máme tak sadu experimentálních bodů pro závislost

$$v_t = k[A]_t^\alpha.$$

Již několikrát jsme se přesvědčili, jak vhodné je experimentální závislost převést na lineární tvar. Učiníme tak logaritmováním, takže dostaneme

$$\ln v_t = \ln k + \alpha[A]_t.$$

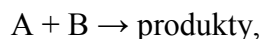
Směrnice této závislosti je řádem reakce, úsek na ose y je roven logaritmu rychlostní konstanty. Nevýhodou diferenciální metody je, že prováděním numerické derivace vnášíme do stanovení další chybu¹².

Obvykle užívanou variantou diferenciální metody je **metoda počátečních rychlostí**. Při této metodě nederivujeme celou konverzní křivku, ale připravíme si sadu měření s různou počáteční koncentrací látky A a měříme toliko počáteční rychlost. Výhodou je, že na počátku známe koncentraci velmi přesně (podle toho, jak jsme reakční soustavu namíchali) a navíc při stanovování změny koncentrace činíme nejmenší chybu, jelikož změna koncentrace je na počátku největší.

D. Zobecnění na obecnou reakci: izolační metoda

Vrátíme se nyní k obecné reakci

¹² To by bylo dočista jedno, kdyby experimentální výsledky nebyly zatíženy šumem.



pro kterou hledáme rychlostní rovnici ve tvaru

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

Mohli bychom postupovat stejnými metodami jako v bodech A, B a C. Mohli bychom třeba nalézt integrální tvar příslušné rychlostní rovnice a porovnat s konverzními křivkami $[A](t)$, $[B](t)$. Nebo vypočítat rychlost pro dvourozměrnou síť počátečních koncentrací A a B. Popsané způsoby nejsou příliš praktické, analýza výsledků se záhy stane nepřehlednou, nám se dobře pracuje s křivkami spíše než s plochami.

Můžeme si ale experiment naplánovat chytře. Použijme nejdříve silný nadbytek látky B. V takovém případě se pak koncentrace B v průběhu experimentu dá považovat za konstantní. Uvažme třeba situaci, kdy koncentrace B je tisíckrát větší než koncentrace A. Potom i po skončení celé reakce v soustavě zůstává stále 99,9 % látky B. Je-li ovšem $[B]$ konstantní, pak nám nikdo nemůže zabránit, abychom výraz $k[B]^\beta$ označili jako konstantu k'

$$k' = k[B]^\beta.$$

Rychlostní rovnice nabývá pak tvaru

$$v = k'[A]^\alpha$$

a my můžeme směle použít všech již osvojených metod v částech A, B a C k výpočtu rychlostní konstanty k' a řádu reakce α .

Nyní můžeme použít nadbytku A a celou analýzu provést obráceně. Nebo stačí udělat sadu experimentů s různou hodnotou nadbytku B. Řád reakce β najdeme pak snadno z linearizovaného tvaru rovnice

$$\ln k' = \ln k + \beta [B]_{\text{nadbytek}}.$$

Příklad

Při vzniku fotochemického smogu hrají důležitou roli těkavé organické sloučeniny, které, jsou-li vhodně inicializovány, podstupují radikálové řetězové reakce, v jejímž průběhu se NO oxiduje na NO_2 . V přímořských oblastech může být tímto iniciátorem chlorový radikál Cl, který vzniká z mořských aerosolů obsahujících NaCl. Pokusme se tedy vypočítat rychlostní konstantu pro jednu z možných inicializačních reakcí:



P. Beichert et al. (*J. Phys. Chem.* **99**, 13156 (1995)) měřili tuto reakci pomocí izolační metody. Zaznamenávali fluorescenční signál, který je úměrný koncentraci chlorových radikálů, přičemž použili výrazně vyšších koncentrací alkanů, takže se $[\text{RH}]$ v průběhu reakce prakticky nemění. Reakce druhého řádu se tak efektivně mění na reakci prvního řádu pro úbytek atomu chloru. Efektivní rychlostní konstanta prvního řádu však závisí na koncentraci RH. Pro n-butan byly naměřeny následující hodnoty:

$$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}] = 2,05 \cdot 10^{11} \text{ molekula.cm}^{-3}$$

Čas [ms]	10	20	30
I / I_0	0,660	0,425	0,280

$$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}] = 2,50 \cdot 10^{11} \text{ molekula.cm}^{-3}$$

Čas [ms]	10	20	30
I / I_0	0,600	0,350	0,220

$$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}] = 3,40 \cdot 10^{11} \text{ molekula.cm}^{-3}$$

Čas [ms]	10	20	30
I / I_0	0,470	0,230	0,100

- rychlostní rovnici pro tuto elementární reakci.
- Na jedné ze tří výše uvedených tabulek ukažte, že úbytek chloru se řídí kinetikou prvního řádu.
- Vypočítejte efektivní rychlostní konstanty prvního řádu pro tři výše uvedené koncentrace n-butanu a korespondující poločasy reakce a doby života chlorových radikálů za daných podmínek.
- Vypočítejte rychlostní konstantu k_1 .

Řešení

- Vzhledem k tomu, že reakce je elementární, můžeme s jistotou psát

$$v = k_a[\text{RH}][\text{Cl}]$$

- Intenzita měřeného signálu je „převlečená“ koncentrace. Řídí-li se tedy ubývání atomového chloru kinetikou prvního řádu, měl by platit vztah:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k_{\text{eff}} t,$$

kde k_{eff} je efektivní konstanta prvního řádu. Můžeme tedy například ukázat, že nepříliš záleží, ve kterém čase provedeme výpočet. Například v případě vzorku s koncentrací n-butanu $2,05 \text{ molekula.cm}^{-3}$ jsou hodnoty efektivních konstant 41,6 ; 42,8 a $42,4 \text{ s}^{-1}$ počítáno z intenzit při 10, 20 a 30 ms.

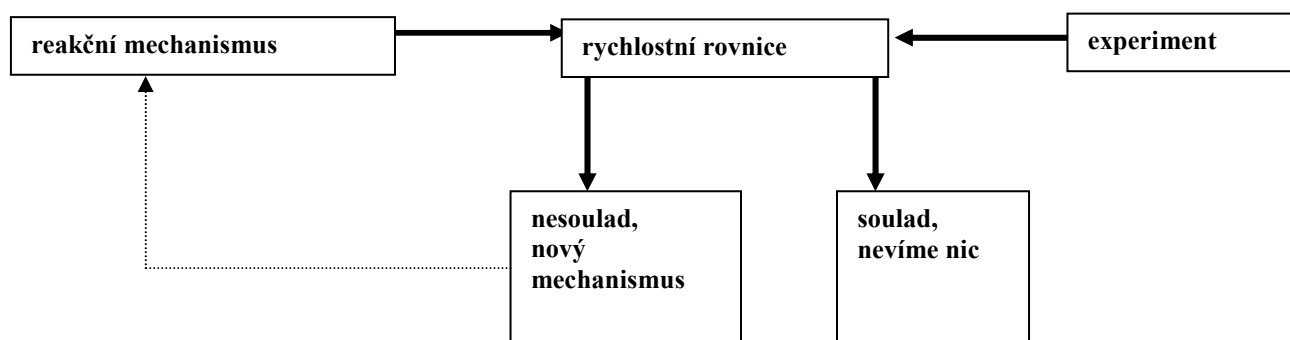
- Poločas reakce pro reakce prvního řádu je dán jako $t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{eff}}$ a doba života jako $\tau = 1 / k_{\text{eff}}$. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce

$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}] \cdot 10^{11} \text{ molekula.cm}^{-3}$	$k_{\text{eff}} [\text{s}^{-1}]$	$t_{1/2} [\text{ms}]$	$\tau [\text{ms}]$
2,05	42,3	16,4	23,7
2,50	51,3	13,5	19,5
3,40	75,2	9,2	13,3

- d) Efektivní monomolekulární konstanta je přímo úměrná koncentraci n-butanu s konstantou úměrnosti k_a : $k_{\text{eff}} = k_a [\text{n-C}_4\text{H}_{10}]$. Bimolekulární konstantu k_a tak získáme z tabulky vypočítané v otázce c) tohoto příkladu. Výsledek je $21,09 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3 Mechanismus chemické reakce

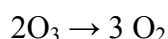
Rychlostní rovnice získáme z experimentu. Cílem kapitoly 2.3 je ukázat, jak s pomocí znalosti detailů chemických reakcí můžeme odvodit rychlostní rovnici, povíme si o cestě od reakčního mechanismu k rychlostní rovnici. Pokud z našeho mechanismu získáme rychlostní rovnici, která souhlasí s experimentem, pak námi navržený mechanismus může být správně. Může, ale nemusí. Pokud se vyskytne nesouhlas, musíme navrhnout mechanismus nový¹³. Celý postup lze vyjádřit následujícím obrázkem.



Obr. 2.5 – Vztah mechanismu a experimentu

2.3.1 Co to je mechanismus, co jsou reakce elementární a reakce složené?†

Základním pojmem v diskuzi o mechanismu chemické reakce je pojem **elementární** chemická reakce. To je taková reakce, která odpovídá jednomu elementárnímu aktu, jedné srážce. V průběhu této srážky zanikají chemické vazby a nové se tvoří, eventuálně dochází k přenosu elektronu mezi reaktanty. Dá-li se reakce rozložit do více elementárních kroků, mluvíme o reakci **složené**. Sled elementárních chemických reakcí odpovídajících celkové (složené) reakci nazýváme **mechanismem** chemické reakce¹⁴. Jako příklad uveďme tepelný rozklad ozonu na kyslík¹⁵:

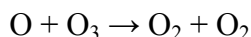
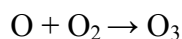
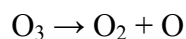


Tato reakce neprobíhá srážkou dvou molekul ozonu, jak by to na první pohled mohlo vypadat ze zápisu reakce, nýbrž následujícím sledem molekulových srážek:

¹³ Navzdory heslu „Nesouhlasí-li teorie s přírodou, tím hůře pro přírodu“.

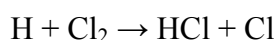
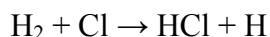
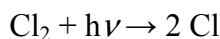
¹⁴ Pojem mechanismu chemické reakce má zřejmě jen docela volný vztah k pojmu mechanismus, jak je používán v organické chemii.

¹⁵ Pod pojmem tepelný rozklad máme na mysli, že k rozkladu dochází vlivem mezimolekulových srážek, tento fakt explicitně zdůrazňujeme k odlišení od kupříkladu fotochemického rozkladu.

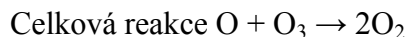
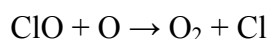
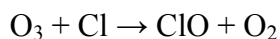


Tuto posloupnost reakcí nazýváme mechanismem. Kyslíkový radikál O se vyskytuje v našem reakčním mechanismu, nejde však ani o reaktant ani o produkt, mluvíme o reakčním intermediátu (meziproduktu).

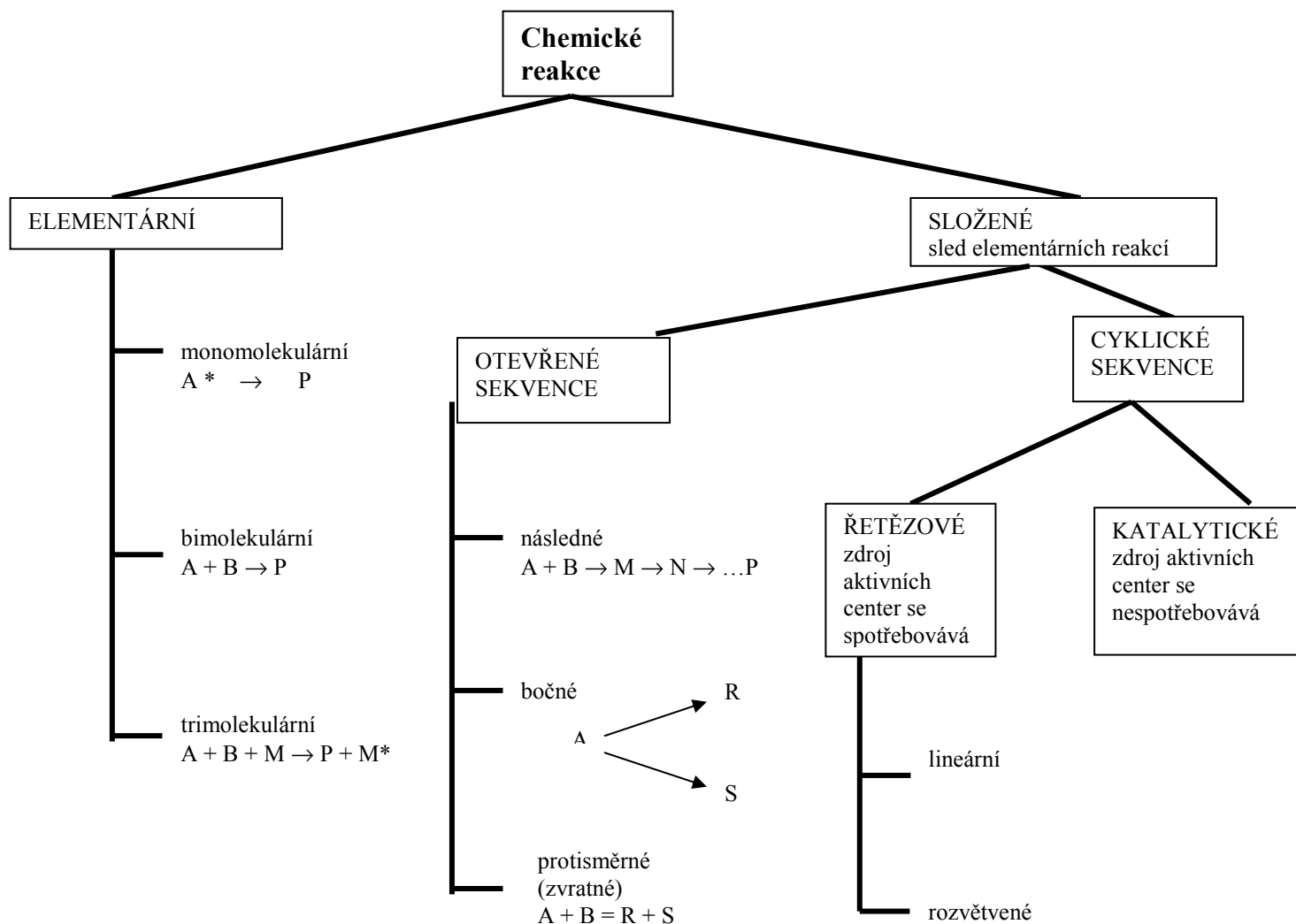
Reakce elementární i složené můžeme z kinetického hlediska dále dělit (viz obrázek 2.6). Elementárními reakcemi se budeme do detailu zabývat v příštím oddílu. Podívejme se nyní na typy složených reakcí. Tyto reakce mohou být otevřeným sledem chemických reakcí, zde rozlišujeme reakce **následné** či konsektivní (reaktant se sérií meziproduktů mění na produkt), **bočné** či konkurenční (kdy reaktant podléhá paralelně několika reakcím) a reakce **protisměrné**, kdy zároveň probíhá přeměna reaktantů na produkty a produktů na reaktanty. Druhým hlavním typem reakčních mechanismů jsou reakce, kdy se reaktivní meziprodukty v průběhu reakce cyklicky obnovují. V rámci této množiny reakcí rozlišujeme reakce **řetězové** a reakce **katalytické**. Tyto dva typy reakcí se odlišují podle toho, zda se v průběhu reakce spotřebovávají zdroje aktivních center. Příkladem řetězového mechanismu může být fotochemická syntéza chlorovodíku z prvků:



Aktivním centrem je v tomto případě chlorový radikál. Ten vzniká fotodisociací molekuly chloru, další dvě reakce představují cyklus, ve kterém se atom chloru periodicky obnovuje. Samotná molekula chloru se v průběhu reakce spotřebovává. Kvalitativně rozdílný je katalytický cyklus. Jako příklad si uveďme veledůležitý cyklus rozkladu ozonu s chlorovým radikálem jako katalytickou částicí:



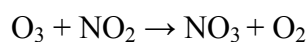
Jak již víme, jde o katalytický rozkladný cyklus ozonu uplatňujícího se ve stratosféře. Všimněme si, že zdroj radikálu Cl (což je ve stratosféře kupříkladu molekula CF_2Cl_2) se reakcí nespotebovává. Díky tomu stačí i jeho nepatrná přítomnost v atmosféře k masivnímu úbytku ozonu.



Obr. 2.6 – Rozdělení chemických reakcí z hlediska chemické kinetiky

2.3.2 Elementární reakce†

V případě elementárních reakcí zavádíme pojem **molekularity** reakce. Reakce je **bimolekulární**, jestliže elementární akt odpovídá srážce dvou molekul. To je asi vůbec nejčastější případ, příroda má binární interakce ráda. Takovou reakcí je třeba vznik radikálu NO_3 oxidací NO_2 ozonem:



Méně obvyklé jsou reakce **trimolekulární**, kdy dochází ke srážce tří molekul. Snadno nahlédneme, že pravděpodobnost srážky tří částic je zřetelně nižší než pravděpodobnost srážky

částic dvou. Trimolekulární reakce jsou však častější, než by se mohlo zdát. Tak například při reakci radikálu OH s oxidem siřičitým (důležitý krok při atmosferické oxidaci oxidu siřičitého) musí asistovat ještě libovolná jedna další molekula (takovou molekulu potom značíme písmenem M), aby odnesla přebytečnou energii:

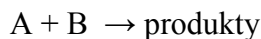


Molekula M tak do reakce vstupuje a zase z ní vystupuje, ovšem s vyšší energií. Hypotézu, že reakce je trimolekulární, můžeme snadno testovat. Zvyšujeme-li tlak reakční soustavy, aniž bychom měnili koncentraci reaktantů, a pozorujeme-li lineární závislost reakční rychlosti na tlaku (tj. na koncentraci všech částic), můžeme si být jisti, že reakce je reakcí trimolekulární

O **monomolekulární** reakci mluvíme, jestliže si k elementárnímu aktu vystačí jedna samotná molekula¹⁶. Jako příklad z atmosferické chemie uveďme tepelný rozklad peroacetylnitrátu (PAN), substance, jež je významná především jako zásobárna oxidů dusíku v nižší atmosféře:



V případě elementárních reakcí známe rychlostní rovnici! Vskutku je tomu tak. Vezměme si za příklad bimolekulární reakci



Potom rychlost této reakce musí být dána vztahem

$$v = k[\text{A}][\text{B}].$$

Pravděpodobnost srážky dvou částic totiž musí být úměrná jejich počtu v reakčním systému. Jestliže výše uvedený vztah neplatí, reakce není reakcí elementární (opačné tvrzení ale neplatí). Toto pravidlo platné pro elementární reakce se nazývá van't Hoffovo pravidlo.

Příklad

O reakci $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$ je známo, že je reakcí elementární.

- a) Napište výraz pro rychlost úbytku NO.
- b) Napište výraz pro rychlost vzniku NO₂.

Řešení

- a) Protože reakce je elementární, můžeme pro její rychlost okamžitě psát

$$v = k[\text{NO}][\text{NO}_3].$$

Rychlost, s jakou tedy touto reakcí ubývá NO je pak

¹⁶ Zvědavý čtenář musí být diskuzí o molekularitě reakce zmaten. Musí se nutně ptát, jak je možné, že existují jiné reakce než trimolekulární. Kde vezme molekula při předpokládaném monomolekulárním průběhu dostatečnou energii k překonání aktivační bariéry. Jak se zbaví molekula produktu přebytečné energie při bimolekulární reakci? Jedna z možností, jak vysvětlit obě paradoxy je redistribuce energie v rámci jedné molekuly.

$$v = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}][\text{NO}_3].$$

- b) Při jednom reakčním obrátu však vznikají 2 molekuly NO_2 , takže rychlost vzniku NO_2 je oproti rychlosti zániku NO dvojnásobná

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k[\text{NO}][\text{NO}_3].$$

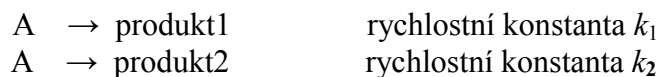
2.3.3 Složené reakce

Bočné reakce†

Soustředíme pozornost k nejjednodušším mechanismům, k základním typům složených reakcí. Začneme situací, kdy jedna molekula může reagovat více způsoby:



Mluvíme o bočných reakcích. Poznamenejme, že B i C mohou eventuelně představovat jednu molekulu. V nejjednodušším případě se schema redukuje na



Obě reakce jsou reakcemi elementárními. Rychlostní rovnici pro jednotlivé reakční kanály tedy známe. Víme, že

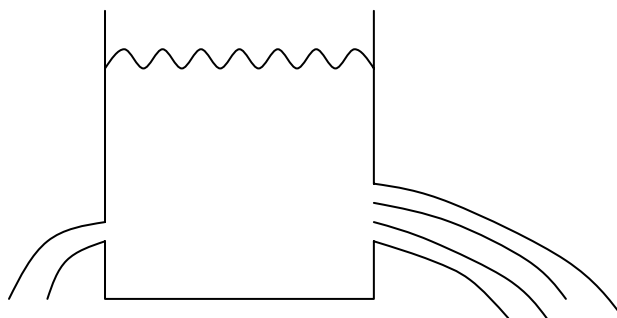
$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{A}] \\ &\text{a} \\ v_2 &= k_2[\text{A}], \end{aligned}$$

kde v_1 je rychlost první reakce definovaná jako přírůstek produktu 1, přiměřeně pro v_2 . Pro rychlost složené reakce, kterou definujeme jako úbytek koncentrace molekuly A, pak zjevně platí:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}] = (k_1 + k_2)[\text{A}].$$

Celková rychlost reakce je dána jako součet rychlostí jednotlivých elementárních reakcí. Není těžké z této rovnice vyjádřit závislost koncentrace látky A na čase, zjišťujeme totiž, že tato koncentrace se řídí kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou $k_1 + k_2$. Poměr produktů 1 a 2 je dán poměrem rychlostních konstant k_1 a k_2 . Můžeme použít analogii s nádobou s kapalinou, která má dva otvory (viz obrázek 2.7). Rychlost poklesu hladiny je dán součtem velikostí prvního i druhého otvoru, zatímco poměr tekutiny najímané prvním a druhým otvorem je dán poměrem velikostí otvorů. Je-li jeden otvor výrazně větší nežli otvor druhý, je pokles hladiny kapaliny dán prakticky jen velikostí otvoru většího. Podobně je tomu u chemických reakcí. **Rychlost určujícím krokem u bočných reakcí je nejrychlejší reakce.**

Koncepce rychlost určujícího kroku hraje v atmosferické chemii zásadní roli. Při kinetickém modelování v atmosféře hrají potenciálně roli tisíce reakcí a je třeba pozorně vybírat jen ty, které opravdu mají význam pro pozorované fenomény.



Obr. 2.7– Analogie bočných reakcí s vytékáním kapaliny z nádoby.

Příklad

K odstraňování propanu z troposféry nedochází pouze reakcí s OH radikálem, propan může reagovat i s řadou dalších oxidantů, jako jsou například ozon či NO_3 . Tyto reakce mají odpovídající rychlostní konstanty $k_{\text{OH}} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{O}_3} = 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_{\text{NO}_3} = 9,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Uvažujte typické atmosferické koncentrace těchto oxidantů $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[\text{O}_3] = 100 \text{ ppb}$ a $[\text{NO}_3] = 50 \text{ ppt}$.

- Vypočítejte dobu života propanu vůči jednotlivým reakcím.
- Vypočítejte celkovou dobu života propanu.
- Vyjádřete procenty, z jaké části probíhají reakce s jednotlivými oxidanty, tj. z kolika procent probíhá oxidace reakcí s ozonem, reakcí s NO_3 a z kolika procent reakcí s OH?

Řešení

- Pro výpočet doby života propanu vůči jednotlivým reakcím je nutné znát rychlostní konstanty pseudoprvního řádu, odkud pak příslušné doby života získáme jako převrácené hodnoty těchto rychlostních konstant. Pro OH radikál se hodnota rychlostní konstanty pseudoprvního řádu získá pouhým dosazením

$$k_{\text{pseudoOH}} = k_{\text{OH}} [\text{OH}] = 2,6 \cdot 10^{-11} \cdot 5 \cdot 10^6 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

V případě reakcí s ozonem a NO_3 zbývá před dosazením ještě převést koncentrace ozonu a NO_3 na jednotky $\text{molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$[\text{O}_3] = 100 \text{ ppb} = 2,46 \cdot 10^{12} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$[\text{NO}_3] = 50 \text{ ppt} = 1,23 \cdot 10^9 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$$

S použitím těchto koncentrací mají příslušné rychlostní konstanty pseudoprvního řádu hodnoty

$$k_{\text{pseudoO}_3} = k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] = 10^{-17} \cdot 2,46 \cdot 10^{12} = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{pseudoNO}_3} = k_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3] = 9,5 \cdot 10^{-15} \cdot 1,23 \cdot 10^9 = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Příslušné doby života jsou pak

$$\tau_{\text{OH}} = \frac{1}{k_{\text{pseudoOH}}} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 7692 \text{ s} = 128,2 \text{ min}$$

$$\tau_{\text{O}_3} = \frac{1}{k_{\text{pseudoO}_3}} = \frac{1}{2,46 \cdot 10^{-5}} = 40650 \text{ s} = 11,3 \text{ hod}$$

$$\tau_{\text{NO}_3} = \frac{1}{k_{\text{pseudoNO}_3}} = \frac{1}{1,16 \cdot 10^{-5}} = 86206 \text{ s} = 24,0 \text{ hod}.$$

b) Pro tuto sadu tří bočných reakcí platí, že celková rychlostní konstanta úbytku propanu je dána součtem všech tří rychlostních konstant pseudoprvního řádu:

$$k_{\text{celk}} = k_{\text{pseudoOH}} + k_{\text{pseudoO}_3} + k_{\text{pseudoNO}_3} = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

a celková doba života propanu je pak

$$\tau_{\text{celk}} = \frac{1}{k_{\text{celk}}} = \frac{1}{1,66 \cdot 10^{-4}} = 6024 \text{ s} = 100 \text{ min}.$$

c) Z kolika procent probíhá daná rovnice získáme celkem jednoduše jako poměr dílčí rychlostní konstanty pseudoprvního řádu a celkové rychlostní rovnice:

$$\frac{k_{\text{pseudoOH}}}{k_{\text{celk}}} = 0,78$$

$$\frac{k_{\text{pseudoO}_3}}{k_{\text{celk}}} = 0,15$$

$$\frac{k_{\text{pseudoNO}_3}}{k_{\text{celk}}} = 0,07.$$

Přestože tedy existují i jiné mechanismy odstraňování propanu z troposféry, dominantním mechanismem je reakce s OH radikálem.

Úloha 1:

Alkyljodidy jsou z atmosféry odstraňovány třemi hlavními cestami – reakcí s OH radikálem, reakcí s chlorovým radikálem či fotolýzou. My si povšimneme etyljodidu, pro který jsou dané rychlostní konstanty (rychlostní konstantu fotolýzy značíme j , ostatní jsou rychlostní konstanty pseudoprvního řádu)

$$\begin{aligned} j &= 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{OH}} &= 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad \text{při typické globální koncentraci } [\text{OH}] = 10^6 \text{ molekula.cm}^{-3} \\ k_{\text{Cl}} &= 0,08 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad \text{při typické globální koncentraci } [\text{Cl}] = 5 \cdot 10^3 \text{ molekula.cm}^{-3} \end{aligned}$$

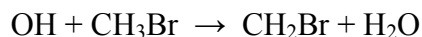
- Která reakce je pro etyljodid dominantní? Vypočítejte, z kolika procent probíhají reakce jednotlivými cestami.
- Vypočítejte doby života vůči jednotlivým reakcím a celkovou dobu života etyljodidu v atmosféře.

Měření na východním pobřeží USA ale ukazují, že koncentrace chlorového radikálu v těchto přímořských oblastech může být i mnohem vyšší. V časných ranních hodinách byla naměřena dokonce koncentrace $[\text{Cl}] = 10^5 \text{ molekula.cm}^{-3}$ (Spicer, C. W.; Chapman, E., G.; Finlayson-Pitts, B., *J. Nature*, **394**, 353, (1998)).

- Jak se při této koncentraci chlorových radikálů změní, z jaké části probíhá reakce tímto reakčním kanálem?

Úloha 2

Bromované sloučeniny se do ovzduší dostávají celou řadou způsobů, jak přírodně tak i antropogenním vlivem. Nejčastější sloučeninou bromu je pak methylbromid CH_3Br , kterého se hojně užívá jako konzervantu při lodní přepravě ovoce a taktéž k hubení termitů. Hlavní cestou, kterou je CH_3Br z troposféry odstraňován, je reakce s OH radikálem dle rovnice:



s rychlostní konstantou $k = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Jaká je doba života methylbromidu vzhledem k reakci s OH radikálem, jehož průměrná koncentrace v atmosféře je $5 \cdot 10^5 \text{ radikál.cm}^{-3}$?

Colman a jeho spolupracovníci v roce 1998 (Colman, J. J. et al *Science*, **281**, 392, (1998)) však prováděli serii měření a zjistili, že skutečná doba života CH_3Br v atmosféře je 0,8 roku, tedy musí nutně existovat i jiné cesty, jimiž je CH_3Br z atmosféry odstraňován. A opravdu tomu tak je, část metylbromidu se ukládá v půdě a zčásti dochází i k hydrolýze.

- Jaka je celková rychlostní konstanta odstraňování CH_3Br z atmosféry?

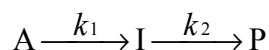
- c) Pokuste se vyjádřit, z kolika procent probíhá oxidace CH_3Br radikálem OH a z jaké části je CH_3Br odstraňován hydrolýzou. (Uvažujte průměrnou koncentraci OH radikálu $5 \cdot 10^5 \text{ radikal.cm}^{-3}$)

Koncentrace OH radikálu je však v různých částech atmosféry značně proměnná, v některých silně znečištěných oblastech může být dokonce i o několik řádů vyšší.

- d) Která cesta odstranění CH_3Br z atmosféry by byla dominantní v případě, že by koncentrace OH radikálu byla o dvakrát vyšší nežli v otázce a)?

Následné reakce†

Jiným významným typem mechanismů jsou **následné** (konsekutivní) reakce. Ty probíhají dle následujícího schématu:



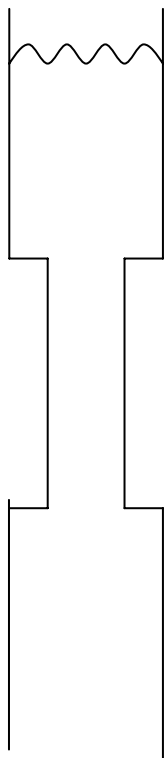
Tak jako v předchozím případě se ptáme, jaká je rychlostní rovnice složené reakce a v posledku jak závisí koncentrace látek A, I a P na čase. Můžeme postupovat hrubou silou a napsat příslušné rovnice pro změnu koncentrace A, I a P

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_1[A] - k_2[I] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2[I],\end{aligned}$$

kde těmito rovnicím musíme rozumět tak, že koncentrace látky A se snižuje toliko první reakcí (rychlostí $v_1 = k_1[A]$), látka I přibývá první reakcí a ubývá reakcí druhou (rychlostí $v_2 = k_2[I]$), zatímco koncentrace látky P narůstá prostřednictvím druhé reakce. Tři výše uvedené rovnice představují soustavu diferenciálních rovnic pro funkce $[A](t)$, $[I](t)$ a $[P](t)$. Jakkoliv pro tento reakční mechanismus není zásadně obtížné tuto soustavu vyřešit (třeba úbytek molekul A je dán kinetikou prvního řádu, jak vidíme z první rovnice), je vidět, že tudy cesta pro složitější mechanismy nevede. Matematická komplexita řešených problémů by totiž přesahovala snesitelné meze. Je třeba zapojit chemickou intuici. Vraťme se nyní ke koncepci rychlost určujícího kroku. Čím je dána rychlost celkové reakce u následných reakcí? **Nejpomalejší reakcí!** Následujícím obrázkem se opět vrátíme k naší hydrodynamické analogii, obrázek 2.8 je jistou (uměleckou) reprezentací potrubí stejné šířky. Průtok tekutiny bude modulován nejuzší částí tohoto potrubí. Podobně v našem případě, bude-li první reakce velmi pomalá a druhá reakce vůči první velmi rychlá, pak rychlost celkové reakce bude dána jako $v = k_1[A]$. Molekula I se totiž velmi rychle přemění na finální molekulu P. Druhý případ, totiž když rychlost první reakce je výrazně vyšší než rychlost reakce druhé, je ještě jednodušší. Látka A se velmi rychle přemění na látku I a my na celou složenou reakci můžeme poté nahlížet jako na proces



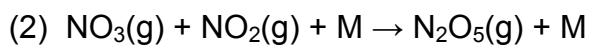
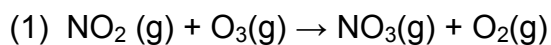
s počáteční podmínkou $[I](t = 0) = [A](t = 0)$.



Obrázek 2.8 – Analogie následných reakcí s potrubím různé šíře.

Příklad

V mracích vzniká N_2O_5 oxidací oxidu dusičitého ozonem. Byl navržen následující mechanismus

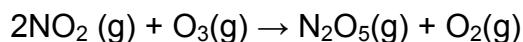


- Napište celkovou rovnici reakce.
- Co je v této reakci meziprodukt?
- Napište rychlostní rovnici pro elementární reakce (1) a (2).
- Co usuzujete o rychlosti reakcí (1) a (2), jestliže experimentálně změřená rychlostní rovnice složené reakce je:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$$

Řešení

a) Rovnice celkové reakce je



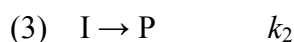
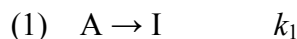
b) Meziproduktem je radikál NO_3

c) $v_1 = k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]$ a $v_2 = k[\text{NO}_3][\text{NO}_2][\text{M}]$

d) Můžeme tak soudit, že první reakce je výrazně pomalejší než reakce druhá, jde o typické následné reakce.

Následné reakce s rychle se ustavující rovnováhou

Pohledme ještě na jeden často se vyskytující mechanismus, na reakci s rychle se ustavující rovnováhou. Tento typ mechanismu, jenž je vlastně rozšířením následné reakce z minulého odstavce, se dá vyjádřit následující soustavou chemických rovnic:



První reakce tedy probíhá oběma směry. Nyní předpokládáme, že první a druhá reakce je výrazně rychlejší reakce třetí. Mluvíme o rychle se ustavující rovnováze. Je-li narušena levá či pravá strana reakce (1) resp. (2), pak reakce (1) a (2) jsou schopny tuto nerovnováhu velmi rychle vyrovnat tak, aby byla zachována hodnota rovnovážné konstanty (o rovnovážné konstantě více v sekci 2.5)

$$K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{[\text{I}]}{[\text{A}]}$$

Rychlost reakce s rychle se ustavující rovnováhou je dána třetí, nejpomalejší reakcí.

$$v = v_3 = k_3[\text{I}].$$

Koncentrace I určíme z rovnovážné konstanty jako

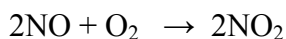
$$[\text{I}] = K[\text{A}]$$

a tedy

$$v = k_3K[\text{A}].$$

Úloha 1

Experimentální rychlostní rovnice pro reakci:



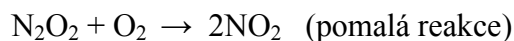
má tvar

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Ukažte, že mechanismus:



je konzistentní s experimentálně zjištěnou rychlostní rovnicí a že i alternativní mechanismus:



taktéž odpovídá rychlostní rovnici.

2.3.4 Rychlostní rovnice reakcí se složitějším mechanismem: aproximace stacionárního stavu

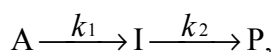
V předchozím oddíle jsme si ukázali, že přesné řešení reakčních schemat je značně obtížné již pro velmi jednoduché mechanismy. Demonstrovali jsme některé jednoduché mechanismy, ze kterých jsme byli schopni odvodit rychlostní rovnici celkové reakce. Vycházeli jsme přitom z jistých předpokladů o relativních rychlostech jednotlivých elementárních kroků. V této sekci se naučíme odvozovat rychlostní rovnice reakcí se složitějším mechanismem aniž bychom *a priori* museli mít znalost relativních rychlostí jednotlivých reakčních kroků.

Předpokládejme, že náš reakční mechanismus je nějakou (libovolně komplikovanou) formou následné reakce. Naprostá většina reakcí vykazuje mechanismus tohoto typu. V takovémto případě se ovšem v reakčním mechanismu objevuje jedna nebo více molekul meziproduktu (intermediátu) I. O interemediátu můžeme dobře předpokládat, že jde o molekulu nestabilní, velmi reaktivní a jeho koncentrace přitom bude malá. Je-li koncentrace I malá, můžeme o změně koncentrace I v čase předpokládat, že bude přímo zanedbatelná a tedy že platí přibližný vztah

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} \approx 0.$$

Tato úvaha je základním bodem **aproximace stacionárního stavu**, zvané též po svém autorovi **Bodensteinova aproximace**.

K čemu je nám to dobré? Ukažme si, jak nám aproximace stacionárního stavu pomůže vyřešit nejjednodušší následný mechanismus



kterým jsme se zabývali již v předchozí kapitole. Definujme si rychlost reakce jako přírůstek koncentrace produktu P za jednotku času. Potom platí

$$v = v_2 = k_2 [I],$$

neboť produkt může přibývat toliko druhou reakcí. Potíž je, že v rychlostní rovnici se nám objevuje koncentrace meziprojektu I. To nemůžeme potřebovat, jelikož dle definice se v rychlostní rovnici mohou vyskytovat pouze koncentrace reaktantů a produktů. Využijeme však nyní aproximaci stacionárního stavu. Potom

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] = 0$$

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

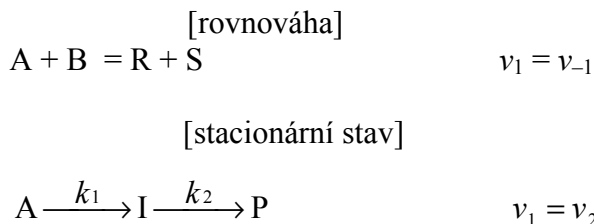
a pro rychlost tak

$$v = k_1[A].$$

Výsledek je to očekávaný, v tomto schematu základní předpoklad aproximace stacionárního stavu, totiž veliká reaktivnost meziprojektu, je ekvivalentní tvrzení, že první reakce je rychlost řídící reakcí. Přesto je poučné se nad dosaženým výsledkem zamyslet. Předně koncentrace I je přímo úměrná koncentraci A s konstantou úměrnosti k_1/k_2 . Dle předpokladu o velké reaktivnosti molekuly meziprojektu platí zjevně $k_1 \ll k_2$. Z toho vyplývá, že koncentrace I je výrazně menší než koncentrace reaktantu A. Všimněme si ještě jednoho, na první pohled paradoxního aspektu aproximace stacionárního stavu. Přestože jsme předpokládali, že změna koncentrace I se s časem nemění, jako výsledek dostáváme časovou závislost koncentrace molekuly I! Vskutku, víme totiž, že časová závislost koncentrace reaktantu A se řídí kinetikou prvního řádu

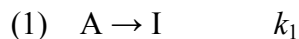
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

a koncentrace I je koncentraci A přímo úměrná. Stacionární stav je nutno chápat tak, že rychlost vzniku meziprojektu je rovna rychlosti jeho zániku za předpokladu, že se rychlost vzniku (tedy koncentrace A) nemění, pokud se koncentrace A zmenší, zmenší se téměř okamžitě i koncentrace I. Je tak třeba rozlišovat rovnovážný a stacionární stav. V rovnovážném stavu jsou si rovny rychlosti protisměrných reakcí a složení soustavy se již dále nemění. Po dosažení stacionárního stavu jsou si rovny rychlosti následných reakcí a složení soustavy se nadále mění.

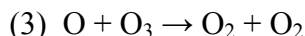
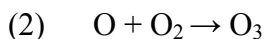
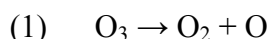


Zopakujme, koncentraci I nelze obecně považovat za konstantu, přestože předpokládáme, že změna koncentrace molekuly I je přibližně rovna nule. Můžeme opět použít analogie s napouštěnou vanou, po určité době napouštění se ustaví stacionární stav, rychlost přítoku a odtoku se vyrovná. Hladina vody se může měnit, avšak toliko pokud měníme přítok. Poznamenejme ještě, že aproximace stacionárního stavu selhává v počáteční fázi reakce, kdy koncentrace intermediátu nabíhá z nuly na svou stacionární hodnotu.

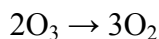
Probereme nyní mechanismus, který již není triviální. Půjde o mechanismus s jedním meziproduktem, kde první reakce bude zvrtná:



Sada reakcí je totožná s tou, kterou jsme zapsali pro reakci s rychle se ustavující rovnováhou. Nyní však nečiníme předpoklad o relativní rychlosti jednotlivých reakcí, jen postulujeme, že molekula I je reaktivnější než molekula A. Pro konkrétnost pracujme na nám již známém případě tepelného rozkladu ozónu.



Nejdříve musíme definovat rychlost reakce. Celková reakce je



a my si můžeme rozmyslet, zda definujeme rychlost pomocí úbytku koncentrace reaktantu nebo jako přírůstek koncentrace produktu. Zvolme třeba druhou možnost

$$v = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}.$$

Jaký je přírůstek koncentrace kyslíku za jednotku času? Jedna molekula kyslíku vzniká první reakcí, druhou reakcí jedna molekula kyslíku zaniká a třetí reakcí dvě molekuly kyslíku

$$\frac{d[O_2]}{dt} = v_1 - v_2 + 2v_3 = k_1[O_3] - k_2[O_2][O] + 2k_3[O_3][O].$$

vznikají. Tedy platí

Koncentraci kyslíkového radikálu vyjádříme pomocí aproximace stacionárního stavu. Učiníme bilanci koncentrace atomu O a změnu jeho koncentrace položíme rovnu nule. Radikál O vzniká první a zaniká druhou a třetí reakcí. Potom

$$\frac{d[O]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_1[O_3] - k_2[O_2][O] - k_3[O_3][O] = 0$$

a

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}.$$

Po dosazení do rovnice a po provedení několika nudných algebraických úkonů (když si tak procvičíme elementy základoškolné matematiky jako je převádění na společného jmenovatele) získáme vztahy

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$

a

$$v = \frac{k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}.$$

Toto je také tvar, který byl nalezen při experimentálním studiu této reakce v širokém rozmezí tlaků (a tedy koncentrací). Jestliže budeme předpokládat, že platí

$$k_2[O_2] \gg k_3[O_3],$$

tj. druhou reakci budeme považovat za podstatně rychlejší reakce třetí, získáme rychlostní rovnici ve tvaru (zanedbáme člen $k_3[O_3]$ ve jmenovateli)

$$v = \frac{k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2]} = Kk_3 \frac{[O_3]^2}{[O_2]},$$

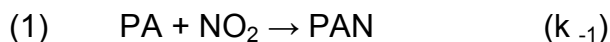
kde K je rovnovážná konstanta reakce $O_3 = O_2 + O$. To je přesně stejný výsledek, jaký jsme dostali za předpokladu rychle se ustavující rovnováhy první reakce. Nyní tak vidíme, co je podstatou rychle se ustavující rovnováhy. Správnost našeho mechanismu můžeme potvrdit experimentem prováděným za extrémně vysokých koncentrací ozonu.

Úloha 1

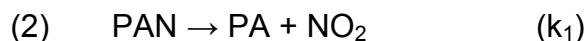
Jak bude vypadat rychlostní rovnice rozkladu ozonu za těchto podmínek? Jaký bude řád reakce vůči ozonu? A vůči kyslíku?

Příklad

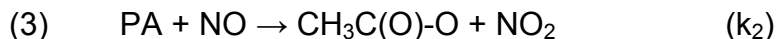
PAN (peroxoacetylnitrát) je jedním z polutantů, který vzniká při tvorbě fotochemického smogu reakcí NO_2 z peroxoacetylového radikálu (označme jej pracovně jako PA) reakcí:



Za vyšší teploty se pak PAN rozpadá zpět na peroxoacetylový radikál a oxid dusičitý:



Experimentální studium tepelného rozpadu PAN je komplikováno zpětnou syntézou (reakce (1)). Aby se tomu zabránilo, přidává se k reakční soustavě oxid dusnatý NO. Ten reaguje se vznikajícím peroxyacetylovým radikálem dle schématu:



a odčerpává tak vznikající peroxyacetylový radikál. Uvažujte nyní reakci sestávající z reakcí (1), (2) a (3) a předpokládejte, že se peroxyacetylový radikál nachází ve stacionárním stavu.

- Vyjádřete podmínku stacionarity koncentrace peroxyacetylového radikálu!
- Najděte rychlostní rovnici reakce rozkladu PAN (tj. závislost rychlosti rozpadu na koncentraci PAN, NO a NO₂).
- Ukažte, že pro [NO] >> [NO₂] se rozklad PAN v tomto reakčním systému řídí kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou k_1 .

Řešení

- Ve stacionárním stavu požadujeme, aby se rychlost vzniku PA rovnala rychlosti jeho zániku. PA vzniká pouze reakcí (2), odčerpávání je ale reakcí (1) a (3). Podmínku stacionarity PA lze pak vyjádřit následující rovnicí

$$\frac{d[\text{PA}]}{dt} = k_1[\text{PAN}] - k_{-1}[\text{PA}][\text{NO}_2] - k_2[\text{PA}][\text{NO}] = 0$$

- Změna koncentrace PAN se dle uvedeného mechanismu nechá vyjádřit jako

$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = -k_1[\text{PAN}] - k_{-1}[\text{PA}][\text{NO}_2]$$

Koncentraci PA můžeme vyjádřit z podmínky pro stacionární stav PA, kterou jsme odvodili již v předchozí otázce

$$[\text{PA}] = \frac{k_1[\text{PAN}]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]}$$

Po dosazení za koncentraci PA pak získáme vztah

$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = \frac{k_{-1}k_1[\text{PAN}][\text{NO}_2]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} - k_1[\text{PAN}] = -\frac{k_1k_2[\text{PAN}][\text{NO}]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]}$$

- Z poslední rovnice vyplývá, že za podmínky $k_2[\text{NO}] \gg k_{-1}[\text{NO}_2]$ přibližně platí

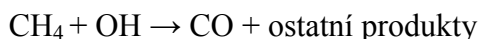
$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = -k_1[\text{PAN}]$$

což bylo ukázati.

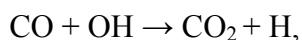
2.3.5 Stacionární koncentrace atmosferických částic†

Aproximace stacionárního stavu představuje základní koncepci v kinetickém modelování a její význam pro atmosferickou chemii nelze přecenit. Nepoužívá se však ani tak k odvozování rychlostních rovnic, jako k výpočtu stacionárních koncentrací reaktivních molekul za předpokladu znalosti koncentrace stabilních molekul a sady reakcí, kterými reaktivní molekuly vznikají a zanikají. Situace je trochu odlišná od tradiční experimentální chemické kinetiky, kdy máme na začátku definované množství reaktantu. Jeho koncentrace s časem ubývá a na konci máme pouze produkt. V atmosferické chemii se koncentrace reaktantů nemění, bývá dána vnějšími parametry. Tak například koncentrace kyslíku či dusíku je dána nadmořskou výškou (a snadno ji vypočítáme z barometrické formule s použitím stavové rovnice ideálního plynu). V atmosféře je také vnějším parametrem hodnota rychlostních konstant. To zní na první pohled jako nesmysl, máme však na mysli rychlostní konstanty fotochemických reakcí, které závisí na toku fotonů (viz oddíl 2.6) a ten zase závisí na denní době a nadmořské výšce. Pomocí aproximace stacionárního stavu můžeme modelovat koncentrační profily důležitých reaktivních molekul jako je ozon či denní variace koncentrace polutantů ve vzduchu na základě znalosti mechanismu. Srovnáním s terénními měřeními pak zjistíme, zdali reakce, které jsme zahrnuli do našich úvah, vystihují sledovaný atmosferický jev, například úbytek ozonu. Na základě znalosti mechanismu můžeme poté racionálně navrhnout řešení problémů, které považujeme za palčivé. Kinetickému modelování v chemii atmosféry je věnována jedna z následujících sekcí.

Vezměme si za příklad koncentraci CO v atmosféře. Zdrojem oxidu uhelnatého v troposféře je reakce methanu s OH radikálem:



Rychlostní konstanta této reakce je $k_{\text{CH}_4} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. CO je z atmosféry odstraňován reakcí s OH radikálem dle rovnice



jejíž rychlostní konstanta je $k_{\text{CO}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Koncentrace methanu v atmosféře je zhruba 1,5 ppm. Jaká je stacionární koncentrace CO v troposféře? Přírůstek koncentrace CO musí být pro stacionární koncentraci nulový, tedy musí být splněna podmínka

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_{\text{CH}_4} [\text{CH}_4] [\text{OH}] - k_{\text{CO}} [\text{CO}] [\text{OH}] = 0.$$

Z této podmínky snadno získáme hodnotu koncentrace oxidu uhelnatého: 37,5 ppb.

Úloha 1

Jedním z hlavních oxidantů v troposféře je bezesporu OH radikál. Jako zajímavá možnost, jak nepřímo určit jeho koncentraci nejen v současné atmosféře, ale i v minulosti, se jeví

měření koncentrace formaldehydu a methanu v grónských ledovcích. Proč právě koncentrace formaldehydu a methanu? A proč právě v ledovcích?

Složení ledu v ledovcích totiž vcelku věrně odráží složení atmosféry, tedy při postupném růstu ledovce se uchovávají i cenné informace ohledně atmosféry v dané době. Pro analytické chemiky je pak určení koncentrací jednotlivých látek v ledu již hračkou a my se tak můžeme dozvědět mnohé nejen o koncentracích látek v atmosféře v minulosti, ale i lecos o koncentracích velmi reaktivních látek, k jejichž depozici nedochází, jako například u OH radikálu.

V arktických podmínkách jsou koncentrace methanu, CH_2O a OH radikálu velmi úzce spjaty, jediným zdrojem CH_2O v atmosféře je totiž oxidace methanu OH radikálem (odpovídající rychlostní konstanta $k_2 = 2 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1700/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Hlavní cestou, kterou pak CH_2O v těchto podmínkách ubývá, je fotolýza (rychlostní konstanta fotolýzy $j_1 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Pokud bychom tedy znali koncentrace CH_2O a methanu, mohli bychom odpovídající koncentraci OH radikálu vcelku snadno dopočítat, a právě o to se teď pokusíme.

- Pokuste se vyjádřit, jak závisí koncentrace CH_2O na koncentraci methanu a OH radikálu, když budeme uvažovat, že CH_2O je ve stacionárním stavu.
- V následující tabulce jsou naměřené hodnoty koncentrací methanu a CH_2O (v jednotkách ppb) v současnosti a hodnoty, které odpovídají koncentracím v 16. stol. (tedy v „pre-industriální“ éře) a 18 000 let před naším letopočtem, tedy v poslední době ledové.

	methan [ppb]	formaldehyd [ppb]	T [K]
Současnost	1700	0,10	260
Pre-industriální éra (16. stol)	740	0,05	260
Doba ledová 18000 př.n.l.	410	0,01	250

Vypočítejte koncentraci OH radikálu (v jednotkách $\text{molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$) v jednotlivých érách.

- Jak je možné vysvětlit rozdíl v koncentracích OH radikálu v pre-industriální době a dnes?
- Jednou z možností, jak vysvětlit rozdílné koncentrace v době ledové a v pre-industriální éře, by mohl být vliv stratosferického ozonu, jehož koncentrace byla v době ledové mnohem vyšší nežli v několika posledních staletích.
Pokuste se objasnit, jak tato zvýšená koncentrace ozonu ovlivňuje koncentraci OH radikálu.

2.4 Jak závisí rychlost chemické reakce na teplotě: Arrheniův vztah†

Rychlost chemické reakce obvykle vykazuje značnou závislost na teplotě. Moudrost starých chemiků praví, že zvýšení teploty reakční směsi o 10°C zvýší rychlost chemické reakce dvakrát. Je snadné kvalitativně porozumět obecné tendenci zvyšující se rychlosti reakce se zvyšující se teplotou. Molekuly mají k dispozici větší kinetickou energii a lépe se jim tak překonává bariéra mezi reaktanty a produkty. Svante **Arrhenius** našel pro závislost rychlostní konstanty na teplotě kvantitativní vyjádření ve formě

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

kde veličinu E_a interpretoval jako aktivační energii, bariéru oddělující údolí reaktantů od údolí produktů, R je univerzální plynová konstanta a A je tzv. frekvenční faktor; detailnější analýza ukazuje, že tento faktor udává frekvenci srážek molekul, zatímco exponenciála udává pravděpodobnost překonání energetické bariéry.

Je velmi užitečné sázet se s Arrheniovým vztahem tak intimně, jak jen je to možné. Mnohokrát se vám vyjeví nutnost stanovit hodnotu arrheniovských parametrů z experimentálních hodnot rychlostní konstanty při různých teplotách. Když už se taková věc stane, je chytré nejdříve Arrheniův vztah linearizovat, učiníme tak zlogaritmováním

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Vyneseme-li nyní závislost $\ln k$ na $1/T$, měla by tato být lineární a ze směrnice této závislosti hravě určíme aktivační energii.

Příklad

Pro reakci



byla získána následující experimentální data závislosti rychlostní konstanty na teplotě:

T [K]	k [s ⁻¹]
338	$4,87 \cdot 10^7$
328	$1,50 \cdot 10^7$
318	$4,98 \cdot 10^6$
308	$1,35 \cdot 10^6$
298	$3,46 \cdot 10^5$
273	$7,87 \cdot 10^3$

Vynesením $\ln k$ proti $1/T$ určete aktivační energii reakce E_a a frekvenční faktor A .

Řešení

Při řešení využijeme linearizovaného tvaru Arrheniovy rovnice:

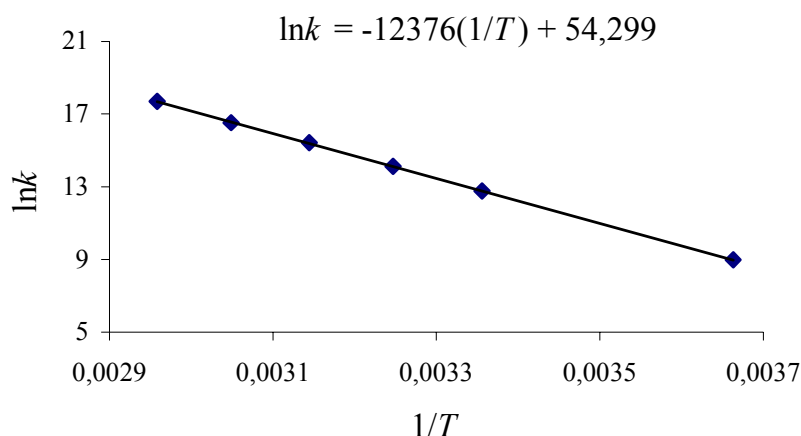
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Pokud by se nám podařilo po vynesení $\ln k$ proti $1/T$ zjistit rovnici dané přímky, ze srovnání obou rovnic bychom zjistili požadované hodnoty jak aktivační energie této reakce, tak i frekvenčního faktoru.

Nejprve tedy vypočítejme hodnoty $1/T$ a $\ln k$, ty jsou shrnuty v následující tabulce:

T [K]	$1/T$ [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	$\ln k$ [s ⁻¹]
338	0,00296	$4,87 \cdot 10^7$	17,7012
328	0,00305	$1,50 \cdot 10^7$	16,5236
318	0,00314	$4,98 \cdot 10^6$	15,4209
308	0,00325	$1,35 \cdot 10^6$	14,1156
298	0,00336	$3,46 \cdot 10^5$	12,7542
273	0,00366	$7,87 \cdot 10^3$	8,97081

Po vynesení bodů do grafu a proložení přímkou získáme rovnici přímky ve tvaru:



Z porovnání rovnice přímky a linearizovaného tvaru Arrheniovy rovnice plyne, že:

$$-\frac{E_a}{R} = -12376 \text{ K}$$

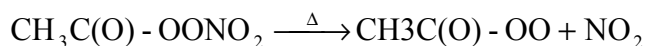
Aktivační energie této reakce je tak $E_a = 102,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hodnotu frekvenčního faktoru získáme opět z porovnání linearizovaného tvaru Arrheniovy rovnice a naší rovnice přímky:

$$\ln A = 54,299$$

$$A = 3,82 \cdot 10^{23}$$

Sluší se připomenout, že teplotní závislost rychlostní konstanty je nezbytné zahrnout do úvah o chemických dějích v atmosféře. Jako příklad uveďme teplotní závislost rychlostní konstanty rozkladu peroxyacetylnitrátu (PAN, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-OONO}_2$). Tato molekula vzniká syntézou z oxidu dusičitého a peroxyacetylového radikálu $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-OO}\cdot$. PAN má zajímavé fyziologické účinky, člověku je dráždivý, je fytotoxický a mutagenní pro některé bakteriální kmeny. Může se zpětně rozpadat na NO_2 a peroxyacetylový radikál dle schématu



Rychlost této reakce je silně teplotně závislá. Molekula PAN tak působí jako rezervoár oxidů dusíku. Za nižší teploty dojde k syntéze PAN a oxidy dusíku jsou pak uvolněny, dojde-li ke zvýšení teploty buďto v rámci denních výkyvů nebo transportem vzdušnou masou. Dusíkaté exhalace se tímto mechanismem mohou ocitnout v oblastech bez vlastních zdrojů znečištění. Závislost rychlostní konstanty rozkladu molekuly PAN se dá reprezentovat arrheniovským tvarem

$$k(s^{-1}) = 1,58 \cdot 10^{16} e^{-\frac{112,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}}.$$

Za pokojové teploty (25° C) je hodnota rychlostní konstanty $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, což odpovídá době života ($t = 1/k$) 55 minut, zatímco při teplotě 0° C je doba života molekuly PAN 57 hodin!

Příklad

Reakcí, kterou je methan odstraňován z troposféry, jsme se již zabývali. Za pozornost však jistě stojí i studium teplotní závislosti této reakce. Ukazuje se totiž, že rychlostní konstanta této reakce na teplotě velmi silně závisí.



T. Gierczak se svými kamarády (*J. Phys. Chem. A*, **101**, 3125, (1997)) získali pro tuto reakci hodnotu arrheniovských parametrů: $A = 1,13 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $E_a = 14,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. S použitím těchto hodnot se pokuste vypočítat dobu života methanu na zemském povrchu, kde se teploty pohybují kolem 30°C, a ve výšce 8 km nad zemským povrchem, kde teplota klesá pod -10°C. Uvažujte, že koncentrace OH radikálu je v tomto rozmezí konstantní a má hodnotu $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Řešení

Nejprve vypočítáme rychlostní konstanty pro výše zmíněné teploty. K tomu nám dobře poslouží Arrheniův vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Po dosazení tak dostáváme pro teplotu 30° C = 303 K hodnotu rychlostní konstanty

$$k_{303} = 4,19 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

a pro teplotu -15° C = 258 K hodnotu

$$k_{258} = 1,58 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pro danou koncentraci OH radikálu pak budou příslušné rychlostní konstanty pseudoprvního řádu

$$k_{\text{pseudo}303} = 6,28 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

a

$$k_{\text{pseudo258}} = 2,37 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}.$$

Odpovídající doby života jsou pak pro teplotu 303 K

$$\tau_{303} = 5,05 \text{ roku}$$

$$\tau_{258} = 13,37 \text{ roku.}$$

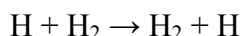
Jak je tedy vidět, ve výšce 8 km je doba života methanu přibližně 2,5 krát vyšší než na zemském povrchu.

Úloha 1

V úvodu této kapitoly jsme se zmínili o “moudrosti starých chemiků”, jež káže, že některé reakce probíhají dvakrát rychleji, když se zvýší teplota o $\sim 10^\circ \text{C}$ nad pokojovou teplotu (20°C). Jaká je aktivační energie těchto reakcí?

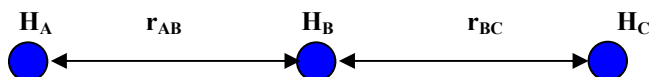
2.5 Chemická kinetika a molekulové srážky*

Arrheniův vztah by byl důležitým byt' by byl pouhým empirickým pozorováním, popisujícím závislost rychlostní konstanty na teplotě. Jak jsme však již zmínili, parametry této rovnice se dají fyzikálně interpretovat. V příští kapitole ukážeme cestu, kterou Arrhenius dospěl ke svému vztahu. Bude přitom zřejmé, že při odvozování musel mít základní představu o podstatě molekulárních srážek. Řekněme si o tomto tématu něco! Pro názornost budeme uvažovat o reakci

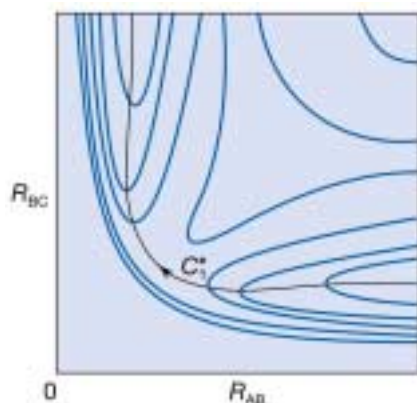


Což sice z chemického hlediska není příliš zajímavá reakce, ale nám dobře poslouží k vysvětlení některých pojmů.

Geometrie soustavy tří atomů H_A , H_B a H_C je plně určena třemi vzdálenostmi $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$, $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{C}$ a $\text{H}_\text{B}-\text{H}_\text{C}$. Každé geometrii těchto tří atomů přísluší určitá energie (tu můžeme kupříkladu vypočítat řešením Schrödingerovy rovnice). Máme tedy co činit s funkcí tří proměnných $E = E(r_{\text{HA-HB}}, r_{\text{HA-HC}}, r_{\text{HB-HC}})$. Mluvíme o tzv. **hyperploše potenciální energie**. Omezme naše další úvahy na kolineární uspořádání atomů H_A , H_B a H_C , tedy předpokládejme, že při reakci atom vodíku naráží „čelem“ na molekulu vodíku. Výhodou je, že při tomto omezení je hyperplocha obyčejnou trojrozměrnou plochou, a o té se nám dobře přemýšlí.

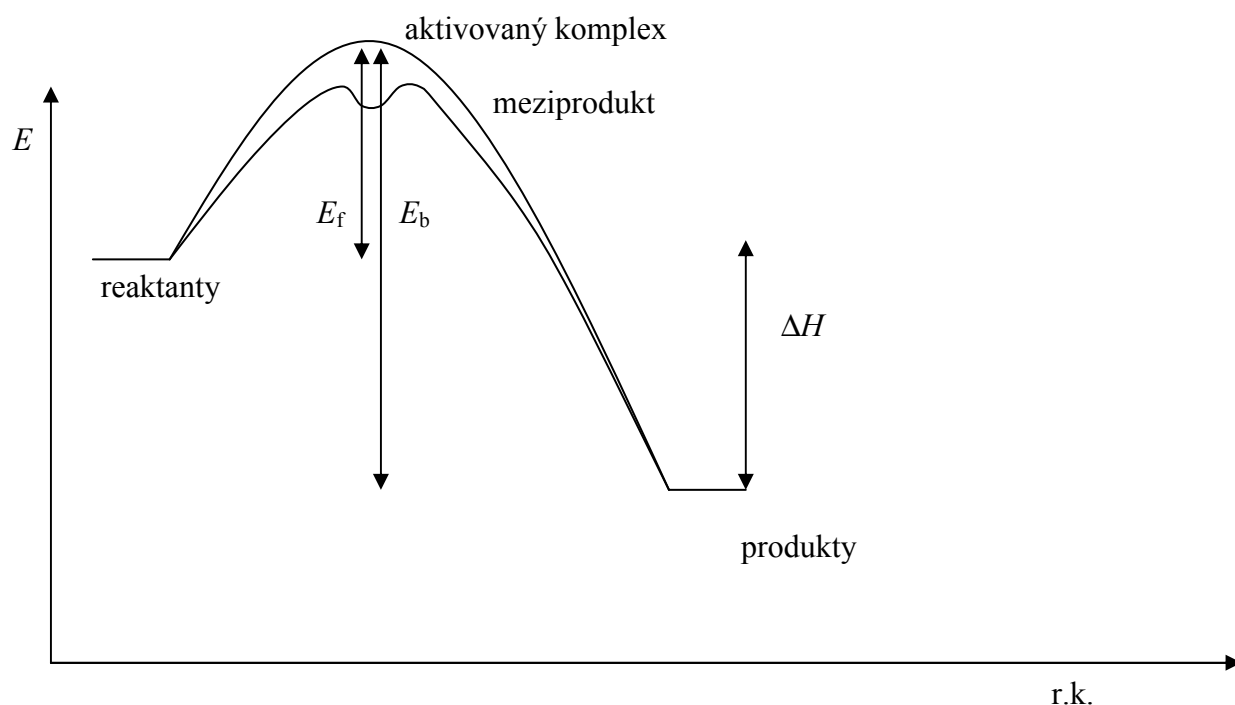


Obr. 2.9 – Geometrie systému $\text{H}+\text{H}_2$ v kolineárním uspořádání.



Obr. 2.10 – Hyperplocha potenciální energie. Čáry spojují body o stejné potenciální energii, představují tedy energetické "vrstevnice".

Důležitá jsou minima této funkce, jedno minimum odpovídá reaktantům, jiné produktům. Jdeme-li z minima, které odpovídá reaktantům, směrem k produktům, energie se zvyšuje až dosáhneme sedlového bodu, poté se snižuje, tak jak postupujeme k produktům. Křivku, která spojuje minimum reaktantů s minimem produktů, nazýváme **reakční koordinátou** (není to libovolná cesta, volíme cestu, která je nejméně náročná). Reakční koordináta je sada souřadnic ($r_{\text{HA-HB}}$, $r_{\text{HB-HC}}$), vidíme, že chceme-li se dostat z údolí reaktantů do údolí produktů, nejdříve snižujeme vzdálenost atomu vodíku A od molekuly vodíku a následně oddalujeme vodík B od nově vzniklé molekuly vodíku. Každému bodu reakční koordináty můžeme zjevně přiřadit určitou energii, mluvíme o energetickém profilu reakce (viz obrázek 2.11). Geometrické uspořádání, která odpovídá maximu energie energetického profilu reakce nazýváme **aktivovaným komplexem**. Aktivovaný komplex nelze v žádném případě zaměňovat s **reakčním meziproduktem**, reakční meziprodukt představuje lokální minimum na energetickém profilu, reálně existující, třebaže nestabilní molekulu. Rozdíl energií aktivovaného komplexu a reaktantu nazýváme **aktivační energií**, rozdíl energií aktivovaného komplexu a produktu je pak aktivační energií zpětné reakce. Při přemítání o pojmu reakční koordináta se můžeme uchýlit k turistické analogii. Představme si, že chceme přejít z jednoho údolí do druhého. Přejít budeme přes sedlo. Máme tedy co činit s nadmořskou výškou jako funkcí dvou proměnných x a y . Také na mapě se tato funkce obvykle značí pomocí vrstevnic. Nyní zakresleme do naší mapy spojnicí výchozího a cílového bodu naší cesty a to tak, abychom se co nejméně zapotili. Nakreslili jsme právě reakční koordinátu!



Obr. 2.11 – Energetický profil elementární reakce a reakce s meziproduktem .

Otázka zní, co má energetický profil reakce společného s chemickou kinetikou, tedy s časem, když, jak jsme ukázali, reakční koordináta je pojem ryze geometrický. Molekuly na sebe s určitou frekvencí narážejí a při dané teplotě mají jisté rozdělení kinetické energie. Je-li aktivační energie velká, je pravděpodobnost jejího překonání malá a reakce tak probíhá pomalu. Zvýšíme-li teplotu, zvyšujeme tím pravděpodobnost překonání této bariéry.

Je úkolem teorie chemické kinetiky předpovídat rychlostní konstanty bez použití jakéhokoliv měření. Takovouto teorií je kupříkladu **srážková teorie** či **teorie aktivovaného komplexu**. Rozbor teorií chemické kinetiky jde nad rámec našeho povídání, dodejme jen, že každá teorie chemické kinetiky se musí vyrovnat s prokázanou arrheniovskou závislostí rychlostní konstanty na teplotě.

2.6 Kinetika a rovnováha: jaký je mezi nimi vztah?*

Chemická kinetika se zabývá časovým vývojem, chemická termodynamika pak stavy v rovnováze. Chemická kinetika a chemická termodynamika ovšem nejsou izolovanými ostrovy bez vzájemných hranic. Chemická kinetika musí v nekonečném čase poskytnout tu samou výpověď o přírodě jako termodynamika, zabývající se rovnováhou. Podívejme se stručně, zdali nalezneme tento předpokládaný a požadovaný soulad.

Uvažujme obecnou reakci $aA + bB \rightarrow rR + sS$. Termodynamická analýza ukazuje, že pro takovou reakci je poměr koncentrací reaktantů a produktů, umocněných na odpovídající stechiometrické koeficienty, konstantní (za dané teploty a tlaku)¹⁷

¹⁷ Místo koncentrace bychom měli použít veličinu zvanou aktivita. Koncentrace je často dobrým přiblížením pro tuto veličinu.

$$K = \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b},$$

kde konstantu K nazýváme rovnovážnou konstantou. Zvýšíme-li koncentraci reaktantů, reakce systému vede ke snižování koncentrace reaktantů a zvyšování koncentrace produktů. Čtenář zběhlý v uvažování o chemické kinetice není překvapen. Rovnováha, toť rovnost rychlostí reakcí přímé a zpětné

$$v_f = v_b$$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [R]^r [S]^s$$

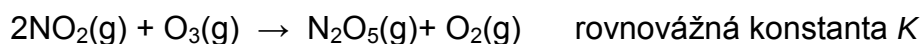
a tedy

$$\frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_f}{k_b} = K,$$

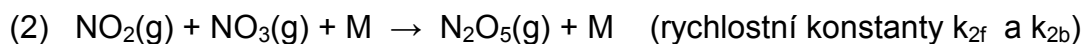
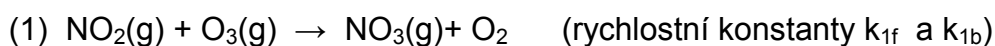
kde poměr dvou konstant k_f a k_b jsme bez obav označili jako konstantu K . Dosáhli jsme pěkného souladu, jenže za cenu podvodu. Předpokládali jsme mlčky, že řád reakce vzhledem ke složce X je roven stechiometrickému koeficientu. To je ovšem obecně pravda jen pro elementární reakce, rychlostní rovnice složené reakce může nabývat tvarů libovolně podivuhodných. Termodynamické úvahy přitom při odvození výrazu pro rovnovážnou konstantu omezení na elementární reakce nepotřebují. Je tedy veta po kinetice? Nikoliv, pokud bychom znali tvar rychlostních rovnic pro reakci zprava doleva i zleva doprava a uvážili bychom jejich rovnost za rovnováhy, získali bychom opět rovnovážnou konstantu. Tato ovšem poté není obecně rovna poměru rychlostních konstant přímé a zpětné reakce. Poslední rovnice musí ovšem platit pro každou z elementárních reakcí, jež je součástí reakčního mechanismu. Tento tzv. princip detailní rovnováhy umožňuje odvodit vztah mezi rovnovážnou konstantou složené reakce a rychlostními konstantami elementárních reakcí, které tvoří její mechanismus.

Příklad

Pro reakci oxidu dusičitého s ozonem



byl nalezen mechanismus



Vyjádřete rovnovážnou konstantu K pomocí k_{1f} , k_{1b} , k_{2f} a k_{2b} .

Řešení

Dle předpokladů musí platit pro obě elementární reakce vztahy

$$k_{1f}[\text{NO}_2][\text{O}_3] = k_{1b}[\text{NO}_3][\text{O}_2]$$

a

$$k_{2f}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_{2b}[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Snadno pak ukážeme, že platí

$$\frac{k_{1f}k_{2f}}{k_{1b}k_{2b}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5][\text{O}_2]}{[\text{NO}_2][\text{O}_3]}.$$

Výraz na pravé straně je ovšem definicí rovnovážné konstanty, takže výraz na levé straně je námi žádaný výsledek.

Podívejme se nyní na vztah termodynamiky a chemické kinetiky z pohledu energetického. Zamysleme se proto hlouběji nad energetickým profilem reakce. Z obrázku 2.11 snadno nahlédneme, že platí

$$\Delta_{\text{R}}H = E_{\text{b}} - E_{\text{f}},$$

kde $\Delta_{\text{R}}H$ je změna reakční entalpie, v podstatě tepelné zabarvení reakce a E_{f} a E_{b} jsou aktivační energie přímé a zpětné reakce. Výše uvedený obrázek zřejmě reprezentuje elementární reakci, bylo by totiž v opačném případě přítomno lokální minimum na cestě mezi reaktanty a produkty. Platí pak vztah $K = k_{\text{f}}/k_{\text{b}}$. O rovnovážné konstantě toho však mnoho víme z termodynamiky. Třeba víme, jak závisí na teplotě. Tato závislost je vyjádřena (za jistých předpokladů) pomocí tzv. **van't Hoffovy rovnice**. Je snadné tuto rovnici odvodit, ještě snazší je však této rovnici uvěřit¹⁸. Zde je:

$$\ln \frac{K_1}{K_0} = \frac{\Delta_{\text{R}}H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right).$$

K_1 je rovnovážná konstanta při teplotě T_1 , přiměřeně pro K_2 , R je univerzální plynová konstanta. Souběžnou platnost rovnic následujících můžeme splnit kupříkladu předpokladem exponenciální závislosti jak rychlostní konstanty k_{f} tak k_{b} na reciproké teplotě (důkaz přenecháváme jako domácí cvičení):

$$k_{\text{f}} = A_{\text{f}} e^{-\frac{E_{\text{f}}}{RT}}$$

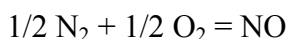
$$k_{\text{b}} = A_{\text{b}} e^{-\frac{E_{\text{b}}}{RT}}.$$

Tyto rovnice ovšem nepředstavují nic než arrheniovskou závislost rychlostní konstanty na teplotě. Arrheniovu rovnici jsme postulovali v minulé kapitole, nyní se nám však vyjevuje

¹⁸ Necháváme na laskavém čtenáři obě možnosti na výběr.

zcela přirozeně jako důsledek platnosti rychlostních rovnic pro chemickou rovnováhu. Dlužno poznamenat, že Svante Arrhenius při „uhodnutí“ své rovnice postupoval přesně jako my nyní. Můžeme tak shrnout, že rozjímání o vztahu termodynamiky a chemické kinetiky je inspirující pro oba obory. Z historického hlediska aparát chemické kinetiky pomohl formulovat základní principy chemické rovnováhy a naopak teplotní závislost rovnovážné konstanty vedla k Arrheniově rovnici.

Vraťme se k počátku této kapitoly, kde jsme zmínili, že termodynamika musí dávat stejné výsledky jako chemická kinetika v limitě nekonečného času. Je přirozené se tázat, zdali při popisu chemie atmosféry máme užívat aparátu chemické termodynamiky nebo je třeba dělat kinetickou analýzu (k čemuž potřebujeme více informací). Snažíme-li se vypočítat koncentraci nějaké částice, můžeme hledat její rovnovážnou hodnotu či hledat její hodnotu stacionární. Zásadní rozdíl mezi těmito dvěma pojmy je vysvětlen v kapitole 2.3.4. Prozradíme již nyní, že atmosféra je silně nerovnovážný systém a proto také je pro nás chemie atmosféry záminkou ke studiu chemické kinetiky a nikoliv chemické termodynamiky. Uveďme si příklad rovnováhy mezi dusíkem a kyslíkem na straně jedné a oxidu dusnatého na straně druhé:



Hodnota rovnovážné konstanty K_p (na definici K_p pohled' na Dodatek 4) je dána teplotní závislostí

$$K_p = 4,69 \exp\left(-\frac{90370}{RT}\right),$$

kde R je univerzální plynová konstanta $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ptáme se, jaká je rovnovážná hodnota koncentrace NO ve vzduchu. Platí vztahy

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{y_{\text{NO}}}{y_{\text{N}_2}^{1/2} y_{\text{O}_2}^{1/2}} (p)^{(1-1/2-1/2)}$$

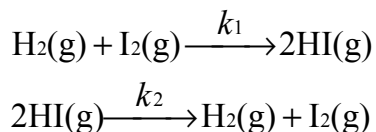
$$y_{\text{N}_2} = 0,79$$

$$y_{\text{O}_2} = 0,21,$$

kde p_{NO} je parciální tlak oxidu dusnatého, y_{NO} je molární zlomek NO a p je celkový tlak (hodnota tlaku v jednotkách atm, což je tady jedno, neboť tlak z výrazu zmizí). Z těchto rovnic vyjádříme molární zlomek NO, měli bychom dostat $2,74 \cdot 10^{-16}$. Tato hodnota odpovídá koncentraci $2,74 \cdot 10^{-10}$ ppm. Typické hodnoty koncentrace NO v městské atmosféře jsou od 0,05 do 1 ppm, v čisté troposféře pak mezi 0,01 a 0,05 ppm. Vidíme řádový nesouhlas mezi realitou a termodynamickou předpovědí. V atmosféře existuje několik zdrojů NO. Oxid dusnatý je například primární polutant produkovaný spalováním. Je tak produkován jinými mechanismy než přímou syntézou, a to v poměrně velkém množství. Disociace NO probíhá nesmírně pomalu, a tak se v realitě rovnováha mezi NO a N_2 a O_2 nikdy neustaví, neboť v době, kdy by se ustavila už je vyprodukováno mnoho nového NO. Přesto je koncentrace NO v atmosféře víceméně konstantní, tato koncentrace je však dána jako stacionární, nikoliv rovnovážná koncentrace.

Úloha 1

V tomto příkladu se budeme věnovat syntéze jodovodíku z jodu a vodíku dle rovnice



U této reakce byly naměřeny rychlostní konstanty syntézy (k_1) i rozkladu (k_2) jodovodíku při různých teplotách. Výsledky jsou zaznamenány v následující tabulce:

teplota T/K	556	629	666	781
$k_1/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	81
$k_2/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,4

a) Vypočítejte hodnoty aktivační energie pro syntézu a rozklad jodovodíku

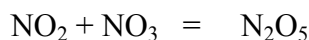
b) Vypočítejte reakční teplo syntézy jodovodíku

c) Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 700 K.

(Tato úloha je převzata z fyzikálně-chemické části chemické olympiády školního roku 1998-1999)

Úloha 2

Elementární reakce



je možným zdrojem kyseliny dusičné v kapičkách deště, rychlostní konstanty pro reakci tam a zpětnou jsou $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Jaká je rovnovážná konstanta této reakce?

2.7 Světlo jako reaktant: pár poznámek k fotochemii

Většina atmosferických molekul patří mezi stabilní species (molekuly dusíku, kyslíku, oxidu uhličitého či atom argonu, viz oddíl 1.1). Teplota ve spodních vrstvách atmosféry se pohybuje v rozmezí 210-280 K. V první aproximaci je tak atmosféra nereaktivním systémem, neboť zmiňované molekuly jsou za těchto teplot chemicky v podstatě inertní. Zajímavá chemie se odehrává prostřednictvím volných radikálů, které iniciují další řetězové a katalytické reakce. Jak dochází ke vzniku volných radikálů?

Molekula může absorbovat elektromagnetické záření a rozpadnout se na atomové nebo molekulové fragmenty, mluvíme v takovém případě o **fotodisociaci**. To je právě způsob, kterým vznikají volné radikály. Může se však také stát, že naopak nestabilní molekula se za vyzáření elektromagnetického záření transformuje na stabilnější molekulu. Chemické reakce, kterých se účastní elektromagnetické záření (přesněji elektromagnetické záření ve viditelné a UV oblasti), nazýváme reakcemi **fotochemickými**. V tomto oddíle si tak o světle povíme několik základních informací.

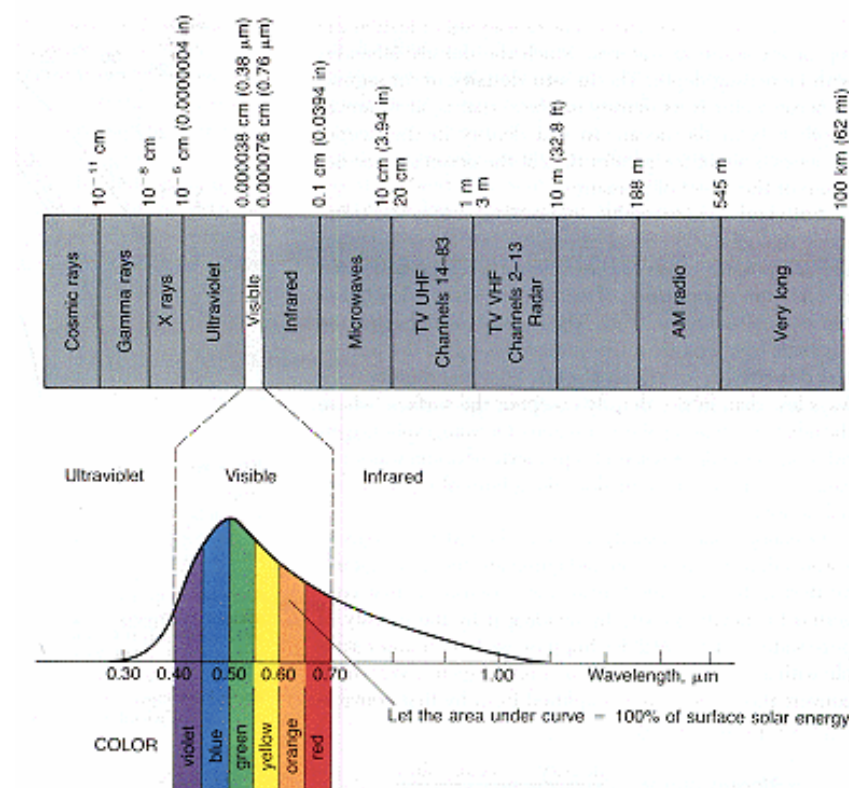
Elektromagnetické záření (nadále pak budeme mluvit již jen o světle) projevuje dualistický charakter: může být nahlíženo jako vlna šířící se prostorem nebo jako částice o určité energii.

Z vlnového pohledu je světlo charakterizováno vlnovou délkou – vzdáleností mezi dvěma po sobě následujícími maximy měnícího se elektrického (nebo magnetického) pole, nebo také frekvencí (což je počet maxim, které projde za jednotku času daným bodem v prostoru). Jednotkou vlnové délky je metr, často ovšem používáme nanometry, jednotkou frekvence pak s^{-1} nebo též hertz (Hz). Vlnová délka a frekvence jsou svázány vztahem, v němž vystupuje rychlost světla:

$$c = v\lambda,$$

kde c je rychlost světla (přibližně $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), v je frekvence (s^{-1}) a λ je vlnová délka (v m).

Na obrázku 2.12 je pak znázorněno spektrum elektromagnetického záření:



Obr. 2.12 – Spektrum elektromagnetického záření (v jazyce anglickém)

Na světlo můžeme pohlížet také jako na proud částic, které jsou emitovány nebo pohlcovány molekulou nebo přeměňovány v jiné formy energie. Tyto částice – kvanta elektromagnetického záření – nazýváme fotony. Platí nesmírně důležitý vztah mezi vlnovou délkou elektromagnetického záření a energií fotonů toto záření reprezentujících

$$E = h\nu,$$

kde h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) a E je energie příslušného fotonu. Důležité je, že molekula může absorbovat (nebo emitovat) foton jedině tehdy, pokud energie fotonu je rovna změně energie molekuly při daném procesu.

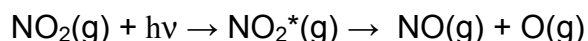
Ve fotochemii nás často zajímá energie jednoho molu fotonů (vše v chemii totiž vztahujeme na 1 mol). 1 mol fotonů (**1 einstein**) má pak energii

$$E = N_A h \nu,$$

kde N_A je Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23}$).

Příklad

Vlivem slunečního záření dochází ve vzduchu k disociaci molekuly NO_2 dle schematu:



oxid dusičitý tedy pohlcuje foton o energii $h\nu$, dochází k excitaci vlivem světla (fotoexcitaci) a následné disociaci na oxid dusnatý a kyslíkový atom. Jestliže reakční entalpie této reakce (a tedy disociační energie vazby N-O v oxidu dusičitém) je $304 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, jaká je minimální vlnová délka světla, které způsobí fotodisociaci?

Řešení

Uvažujme disociaci jednoho molu NO_2 . Potom energie 1 molu fotonů o dané frekvenci musí být minimálně rovna disociační energii NO_2 . Tedy být splněna podmínka

$$N_A h \nu \geq 304 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Zároveň $\nu = c/\lambda$. Po dosazení dostáváme maximální hodnotu $\lambda = 0,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, tj. 390 nm.

Fotodisociace molekuly na reaktivní fragmenty po absorpci slunečního záření je nejdůležitějším, byť zdaleka ne jediným, fotochemickým procesem v atmosféře. Sluneční záření může být charakterizováno jako záření absolutně černého tělesa o teplotě $T = 5900 \text{ K}$, s největší intenzitou náležející do intervalu vlnových délek mezi 300 a 2500 nm. Celkový výkon přicházející ze Slunce na Zemi (integrál přes všechny vlnové délky) je zván solární konstantou (její hodnota je $1368 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$). Atmosferické částice absorbují při různých vlnových délkách, přičemž absorpce záření a její závislost na hloubce atmosféry je dána Lambert-Beerovým zákonem (viz Dodatek 5)

$$\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) c z,$$

kde ε je konstanta zvaná absorpční koeficient, c je koncentrace absorbující částice a z je hloubka atmosféry¹⁹.

¹⁹ Dopustili jsme se samozřejmě podvodu, předpokládali jsme, že v atmosféře je jen jedna absorbující částice a její koncentrace se nemění s výškou atmosféry. Pro hnidopichy tedy uvádíme správný vztah, ve kterém se počítá přes všechny částice a integruje přes výšku resp. hloubku atmosféry

$$\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \int_{z_0}^{\infty} c_i(z) dz.$$

Vraťme se nyní ještě na chvíli k příkladu fotodisociace oxidu dusičitého. Reakce se na straně reaktantů účastní toliko jedna molekula, jde tedy o monomolekulární reakci. Reakce se účastní ovšem také foton. Napišme si rychlostní rovnici pro tuto reakci

$$v = k[\text{NO}_2]^m[\text{h}\nu]^n,$$

kde experimentálně zjištěné hodnoty řádů reakce jsou $m=n=1$ a k je rychlostní konstanta. Rychlost fotochemických reakcí ovšem velmi silně závisí na použité vlnové délce a samozřejmě na proudu fotonů. Abychom se vyhnuli možným komplikacím uvažujeme konstantní proud fotonů s danou distribucí vlnových délek. Rychlostní rovnici pak píšeme ve tvaru

$$v = j[\text{NO}_2],$$

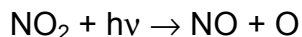
kde j je rychlostní konstanta pseudoprvního řádu.

Příklad

Typická hodnota j pro fotolytický rozklad oxidu dusičitého ve středních nadmořských výškách v okamžiku, kdy se slunce nachází v nadhlavníku je $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Pokud by tato reakce byla jediným zdrojem odbourávání NO_2 , jaká by byla střední doba života molekuly NO_2 v atmosféře?

Řešení

Molekula NO_2 fotodisociuje dle rovnice:

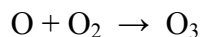


Uvažujeme-li, že světelné záření je opravdu konstantní, můžeme rychlostní konstantu j ztotožnit s rychlostní konstantou pseudoprvního řádu, dobu života NO_2 pak získáme pouhým převrácením $1/j$

$$\tau = \frac{1}{j} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-3}} = 200 \text{ s.}$$

Úloha 1

Fotodisociace molekuly O_2 je jednou z klíčových reakcí vzniku ozonu ve stratosféře dle rovnic:



Energie vazby O-O je $492,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, jaká je tedy vlnová délka potřebná k rozštěpení této vazby?

Úloha 2

Molekula CF_2Cl_2 byla fotolýzována světlem o vlnové délce $\lambda = 345 \text{ nm}$. Vazebné energie jsou pro C-F $473 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro C-Cl $347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jaké produkty fotodisociace lze očekávat?

2.8 Chemická kinetika v komplexním systému: atmosféra

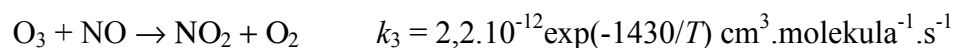
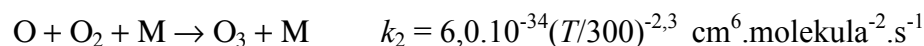
Pokud jste dočetli až po toto místo a alespoň částečně jste textu porozuměli, máte k dispozici prakticky vše, co potřebujete ke kinetickému modelování složitých, komplexních systémů. Takovou soustavou je třeba atmosféra. V prvním oddíle tohoto pamfletu jsme přiblížili mnoho atmosferických fenoménů a nyní nastal čas, abychom se na některé z nich podívali do detailu.

2.8.1 Fotochemický smog

Můžeme se nyní vrátit k mechanismu vzniku fotochemického smogu, specificky se budeme věnovat tvorbě ozonu v městském prostředí. Připomeňme, že jde o „špatný ozon“, ten, který žene zbohatlíky z Prahy do Jevan. Naše diskuze bude značně neúplná, půjde nám spíše o typy reakcí, které hrají roli, než o kvantitativní popis.

Základní ingredience: NO, NO₂, O₃, hv

Připomeňme nejjednodušší cyklus vedoucí ke vzniku ozonu v troposféře:



Tato reakční sekvence je zahájena absorpcí světla molekulou NO₂, která disociuje na NO a O. Ozon pak vzniká reakcí O₂ s atomárním kyslíkem (povšimněte si, že se jedná o trimolekulární reakci, což bylo potvrzeno i experimentálně, v atmosféře jako M vystupují O₂ i N₂, jejich úkolem je odnést přebytečnou energii z excitovaného komplexu O-O₂, jinak by docházelo k rozpadu komplexu zpět na reaktanty).

Napišme si podmínky pro stacionární koncentrace ozonu a kyslíkového radikálu. Stacionární koncentrace ozonu je dosaženo, pokud je rychlost jeho tvorby rovna rychlosti jeho zániku, tedy

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$$

a analogicky platí pro atomární kyslík

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = j_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}].$$

Z první podmínky si vyjádříme stacionární koncentraci ozonu

$$[\text{O}_3] = \frac{k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]}{k_3[\text{NO}]}.$$

Na pravé straně výrazu pro koncentraci ozonu vystupuje koncentrace kyslíkového radikálu. Jeho koncentraci můžeme vyjádřit z druhé podmínky stacionárního stavu.

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}]}.$$

Pro koncentraci ozonu tak dostáváme konečný vztah

$$[\text{O}_3] = \frac{j_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]}.$$

Můžeme si povšimnout, že koncentrace ozonu klesá společně s koncentrací NO_2 , kterému je přímo úměrná, naopak se zvyšující se koncentrací NO bude koncentrace ozonu klesat. To je v dobrém souladu s terénním měřením, jak je možno pozorovat na příkladu smogové epizody v Pasadeně v roce 1973 (obrázek v kapitole 1.3). Podívejme se, jaké jsou typické hodnoty koncentrace troposferického ozonu v nepříliš znečištěné troposféře. Při jednom terénním výzkumu byla naměřena koncentrace NO 5 ppt, koncentrace NO_2 10 ppt při teplotě 298 K a tlaku 1 atm. Rychlostní konstanta fotodisociace je $j_1 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, rychlostní konstanta k_3 má při teplotě 298 K hodnotu $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Snadno pak vypočítáme koncentraci ozonu

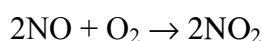
$$[\text{O}_3] = 44,7 \text{ ppb} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Pro porovnání, standard World Health Organization (WHO) pro koncentraci ozonu v troposféře je 80 ppb a při oné již zmíněné smogové epizodě v Kalifornii v roce 1973 byla naměřena koncentrace 480 ppb!

V noci pak, když slunce zapadne a rychlostní konstanta fotodisociace j_1 tak nabyde nulové hodnoty, je stacionární koncentrace ozonu v troposféře nulová. Znamená to, že v noci je koncentrace ozonu nulová? Ale vůbec ne! Ozon má v troposféře poměrně dlouhou dobu života, a tak jeho vyšší koncentrace můžeme naměřit i drahnou dobu po setmění.

Co ještě potřebujeme, aby smog opravdu vznikl

V předchozím odstavci jsme ukázali, jak souvisí koncentrace oxidů dusíku s koncentrací troposferického ozonu. Nemůžeme si ovšem myslet, že jsme vysvětlili vznik fotochemického smogu! Musíme totiž vysvětlit, jak se v atmosféře objeví příslušné koncentrace oxidu dusnatého a oxidu dusičitého. Oxidy dusíku se do troposféry dostávají ve formě NO v automobilových exhalacích. Následně se značná část oxidu dusnatého zoxiduje na oxid dusičitý, jak je patrné například z grafu znázorňujícího smog v Kalifornii v roce 1973. Správný postup tedy je předpokládat určitou počáteční koncentraci NO a přidat k reakčnímu mechanismu reakci, kterou se NO oxiduje na NO_2 , a pozorovat, jak se s časem bude měnit koncentrace ozonu, NO a NO_2 . Reakcí, kterou vzniká NO_2 , by mohla být termální oxidace NO kyslíkem



s rychlostní konstantou $k = 2 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{molekula}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Jde o reakci třetího řádu, ovšem musíme si uvědomit, že koncentrace kyslíku se v průběhu reakce v atmosféře prakticky nemění, je totiž mnohem, mnohem větší ($[\text{O}_2] = 5,25 \cdot 10^{18}$). Proto můžeme zavést efektivní rychlostní konstantu druhého řádu

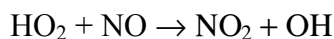
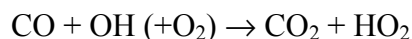
$$k_{\text{eff}} = k[\text{O}_2] = 1,05 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Zopakujme si vztah mezi poločasem reakce a rychlostní konstantou pro reakce druhého řádu

$$t_{1/2} = \frac{1}{[\text{NO}]_0 k_{\text{eff}}}.$$

Koncentrace NO je ve velmi znečištěné atmosféře přibližně rovna 0,1 ppm. Tomu odpovídá poločas reakce 44,8 dne. NO se ovšem oxiduje na NO₂ v řádu hodin či desítek minut! Takto bychom se smogu k obědu nedomčeli, je zjevné, že musí existovat jiný mechanismus oxidace NO na NO₂.

Pomůže nám opět neúnavný OH radikál. Při oxidaci NO se uplatňují řetězové mechanismy s OH radikálem jako aktivním centrem. K reakci je třeba ještě téžavých organických sloučenin, demonstrujme si tento typ oxidace na příkladu molekuly CO. Reakcí OH radikálu s oxidem uhelnatým za přítomnosti vzduchu vzniká reaktivní částice HO₂, která vzápětí oxiduje NO na NO₂.



Tento typ reakcí je tedy třeba přidat k našemu základnímu mechanismu popisujícímu vznik troposferického ozonu (viz předchozí oddíl), abychom cele vysvětlili vznik fotochemického smogu. Molekulu CO jsme si zvolili pro její jednoduchost, ve skutečnosti se při oxidaci NO příliš neuplatňuje, koncentrace CO by musela být o několik řádů vyšší, aby došlo k oxidaci NO v řádu hodin. Na principu to však nic nemění. Reálný význam pro oxidaci má celá řada molekul, jako příklad uveďme formaldehyd.

Úloha 1:

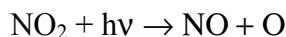
Ve vlečce produkované nejmenovanou továrnou byla provedena série měření koncentrace polutantů a byla získána následující data:

[O ₃]/ppb	94,0	108,0	129,0
[NO ₂]/ppb	74,5	49,1	30,2
[NO]/ppb	18,3	10,5	5,4
vzdálenost od elektrárny/km	0	4,86	12,9

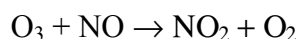
Jsou tato data konzistentní s námi odvozeným vztahem pro stacionární koncentraci ozonu?

Úloha 2

V jistém místě byla naměřena koncentrace ozonu 0,040 ppm. Jsou dány rychlostní konstanty j_1 a k_2 .



$$j_1 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (měřeno při jiné intenzitě světla než v předchozích příkladech)}$$

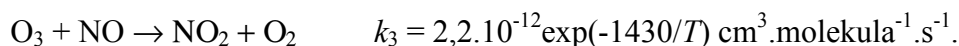
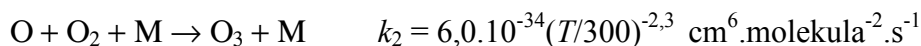


$$k_2 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Vypočítejte poměr koncentrací NO_2 a NO za tlaku 1 atm a teploty 25 °C!

Úloha 3

Uvažujme vznik ozonu v reakční soustavě, ve které se při teplotě 298 K prozatím nachází NO_2 a vzduch. Reakční soustava je osvětlována slunečním zářením. Počáteční koncentrace jsou $[\text{NO}_2]_0 = 3 \cdot 10^{12} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$ a přirozeně, že $[\text{NO}]_0 = 0 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[\text{O}_3]_0 = 0 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$. Vypočítejte, jaká bude stacionární koncentrace ozonu v této soustavě. Uvažujte námi již probrané reakce



[Nápověda: uvědomte si, že platí vztahy $[\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0$ (zachování dusíku) a $[\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3] = [\text{NO}]_0 - [\text{NO}]$ (stechiometrie reakcí)]

Úloha 4

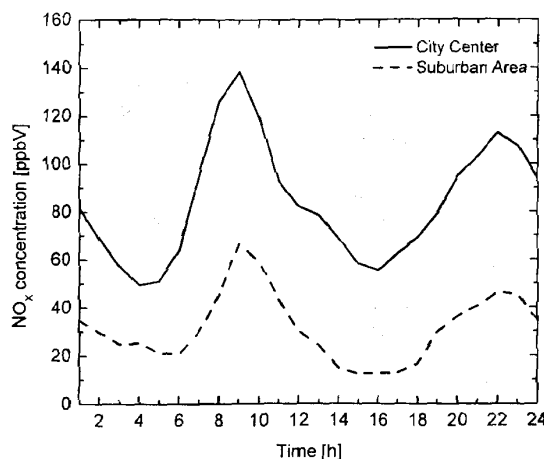
Córdoba je malebné argentinské město, které je však jako mnoho dalších latinsko amerických center sužováno smogem, který pochází především z výfukových plynů. Nejhorší situace je především v centru Córdoby, město totiž nelze přejet z jednoho konce na druhý bez projetí centrem a při typických klimatických podmínkách, které v Córdobě panují (téměř bezvětří a velmi nízké srážky) je vznik inverze opravdu nasnadě.

a) Pokuste se do mapy Jižní Ameriky zakreslit Córdobu.



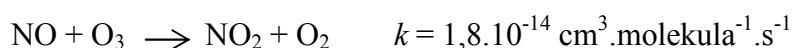
My se v tomto příkladu budeme věnovat především oxidům dusíku, které jsou dominantním polutantem ve většině jihoamerických měst.

Na obrázku si můžeme povšimnout typického vývoje koncentrace oxidů dusíku během dne v centru města a na samém kraji, obě křivky mají maximum právě v době dopravní špičky, o viníkovi smogu tedy nemůže být pochyb.



- b) Standard EPA stanovuje hodnotu koncentrace NO_x v atmosféře na $1,3 \cdot 10^{12}$ molekula. cm^{-3} . Byl v Córdobě tento přísný standard překročen?

Z oxidů dusíku je v automobilových výfucích zastoupen především NO, ten se v troposféře rychle oxiduje na NO_2 , jehož hnědé zabarvení je příčinou snížené viditelnosti doprovázející tento typ fotochemického smogu. Jednou z reakcí, při které dochází k oxidaci NO, je reakce s O_3 dle rovnice (tato reakce je zodpovědná za to, že společně nemohou koexistovat vysoké koncentrace NO a O_3)



- c) Napište příslušnou rychlostní rovnici k této reakci.
d) Vypočítejte střední dobu života NO v troposféře vůči této reakci, když průměrná koncentrace přízemního ozonu je 50 ppb.

Hodnoty koncentrace přízemního ozonu se však během dne značně mění, od 10 ppb typických pro časné ranní hodiny až po 0,1 ppm v dopravní špičce.

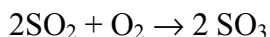
- e) Vypočítejte, kolikrát je delší střední doba života NO brzy ráno nežli okolo 10 hodin, tedy v dopravní špičce.

2.8.2 Kinetika oxidace oxidu siřičitého

Oxid siřičitý se uvolňuje spalováním nekvalitního uhlí s vysokým obsahem síry (viz kapitulu 1.3.1). V troposféře se oxiduje z oxidačního stupně IV na oxidační stupeň VI, často ve formě H_2SO_4 v kapkách mraků. To vede ke snížení pH, tento efekt je znám jako „kyselý déšť“. Kyselý déšť představoval v 80. letech minulého století v naší zemi značný problém,

především v průmyslových oblastech severních Čech. Masivní odsíření elektráren i pokles průmyslové výroby v letech devadesátých vedly k výraznému zlepšení situace. Otázka kyselého deště ovšem stále poutá pozornost v zemích s rychle probíhající industrializací jako je Čína.

My ovšem opustíme společenské souvislosti a provedeme rozbor oxidace S(IV) na S(VI) z hlediska chemické kinetiky. Shrňme si základní fakta. V čisté troposféře se koncentrace SO₂ pohybuje v rozmezí od 1 do 10 ppb, ve znečištěném vzduchu může koncentrace SO₂ dosahovat až 200 ppb. Rovnováha reakce



je značně posunuta na pravou stranu. Změna Gibbsovy energie této reakce je $\Delta G^0 = -140$ kJ/mol. Z hodnoty změny reakční Gibbsovy energie můžeme vypočítat rovnovážnou konstantu této reakce. Provedeme-li takovýto výpočet, zjistíme, že ve vzduchu za atmosferických podmínek (tlak vzduchu 1 atm, 25°C) je poměr [SO₃]: [SO₂] roven 8.10¹¹! V rovnovážném stavu by se v atmosféře neměla vyskytovat skoro žádná síra v oxidačním stupni IV. Oxidace vzdušným kyslíkem ale probíhá velmi pomalu. Tato reakce se využívá při průmyslové výrobě kyseliny sírové a přestože se v reaktorech pracuje se značnými koncentracemi SO₂ (v porovnání s atmosférou), je třeba si pomoci katalyzátorem. Tepelnou oxidaci kyslíkem tak můžeme rovnou vyloučit jako možný mechanismus oxidace S(IV) na S(VI).

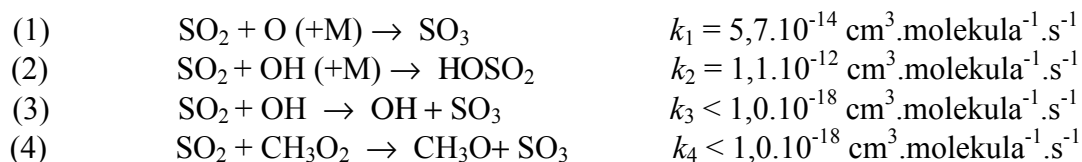
Jaké mechanismy oxidace přicházejí v úvahu?

- Fotooxidace?
- Oxidace reaktivními atmosferickými částicemi, například O₂*, O, O₃, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, CH₃O?
- Oxidace v kapalně fázi ?

Podívejme se na jednotlivé mechanismy blíže

Ad Fotooxidace) Viděli jsme, že NO₂ snadno fotodisociuje, to ovšem není případ SO₂, který absorbuje světlo aniž by přitom disocioval. Tuto reakční cestu tak můžeme také vyloučit.

Ad Chemické reakce v plynné fázi) Oxid siřičitý může být oxidován mnoha atmosferickými částicemi a my si musíme vybrat ty, které jsou opravdu důležité. Všimněme si čtyř možných reakcí



Reakce (1) – (4) jsou sadou bočných reakcí a my se nyní ptáme, která z těchto reakcí řídí celkovou rychlost oxidace, která z reakcí je nevýznamnější. Typická atmosferická koncentrace radikálu O je [O] = 10⁶ molekula.cm⁻³. Potom efektivní rychlostní konstanta prvního řádu pro oxidaci SO₂ kyslíkovým radikálem je $k_0^{\text{eff}} = k_1[\text{O}] = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Doba života oxidu siřičitého vůči kyslíkovému radikálu je potom

$$\tau_{\text{O}} = \frac{1}{k_0^{\text{eff}}} = \frac{1}{k_1[\text{O}]} \approx 200 \text{ dni}.$$

Podobně můžeme postupovat pro reakce s ostatními reaktivními částicemi. Výsledky si shrneme do tabulky.

částice X	[X] / molekula.cm-3	τ
O	10^6	200 dní
OH	10^7	1 den
HO2	10^9	> 31 let
CH3O2	10^9	> 31 let

Reakce s OH radikálem je zcela dominantní cestou oxidace SO_2 v plynné fázi. Všechny ostatní troposferické reakce jsou v porovnání s touto reakcí pomalé. Připomeňme ještě, že jako koncentraci OH radikálu jsme uvažovali hodnotu z prostředí znečištěného města, v neznečištěné troposféře je koncentrace OH radikálu zhruba desetkrát nižší.

Ad Reakce v kapalně fázi) Pokud by byl oxid siřičitý oxidován toliko v plynné fázi OH radikálem, pak by zjevně platil vztah:

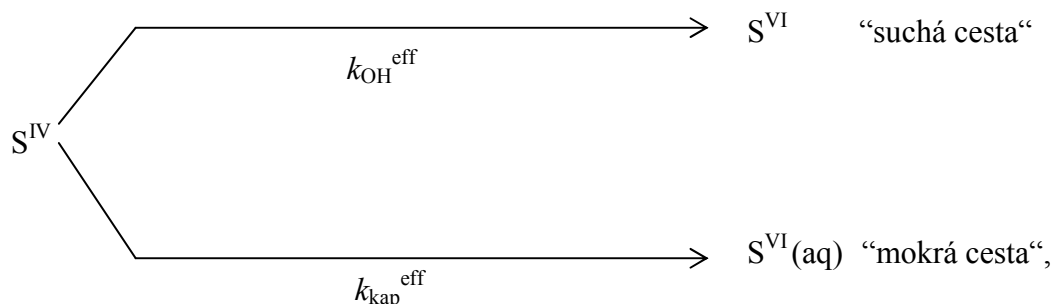
$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{OH}^{eff} [\text{SO}_2].$$

z čehož přímočaře

$$-\frac{1}{[\text{SO}_2]} \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{OH}^{eff}.$$

Výraz na levé straně není než frakce oxidu siřičitého, která se zoxидуje za jednotku času. Po vynásobení 100 zjistíme, kolik procent SO_2 se zoxидуje za jednotku času. Po dosazení zjistíme, že pokud by se SO_2 oxidoval jen v plynné fázi, byla by rychlost oxidace rovna 3,9 % SO_2 za jednu hodinu. Takovou rychlost skutečně naměříme v suché troposféře. Pokud se ovšem v troposféře nacházejí částčky vody, je naměřená rychlost oxidace výrazně větší. Detailní rozbor reakcí, které mohou probíhat v kapalně fázi, by šel nad rámec tohoto pamfletu, připomeňme snad jen, že v kapičkách vody může docházet k oxidaci kupříkladu ozónem, peroxidem vodíku nebo i rozpuštěným kyslíkem za katalýzy iontů kovů.

Celková rychlost oxidace SO_2 je obvykle okolo 10 % SO_2 za jednu hodinu. Z jaké části je tedy oxid siřičitý oxidován v kapalně fázi? Na dvě možné cesty oxidace je možné nahlížet jako na dvě bočné reakce



Víme, že $k_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ má hodnotu $0,039 \text{ hod}^{-1}$ a že celková rychlostní konstanta $k_{\text{celk}}^{\text{eff}} = 0,1 \text{ hod}^{-1}$. Platí $k_{\text{celk}}^{\text{eff}} = k_{\text{OH}}^{\text{eff}} + k_{\text{kap}}^{\text{eff}}$. Význam jednotlivých reakčních cest je pro paralelní reakce dán poměrem jejich rychlostních konstant, takže

$$\%(\text{ox.v kap.fazi}) = \frac{k_{\text{kap}}^{\text{eff}}}{k_{\text{celk}}^{\text{eff}}} \cdot 100$$

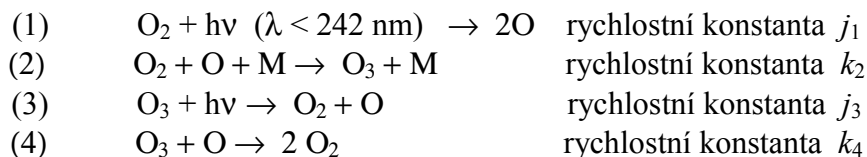
Zjišťujeme, že oxidace typicky probíhá ze 60 procent v kapalně fázi (která obvykle tvoří méně než 0,01 objemových procent atmosféry) a ze 40 procent ve fázi plynné. Poznamenejme ještě, že v noci probíhá oxidace téměř výhradně v kapalně fázi (OH radikál totiž vzniká fotochemickou cestou a má poměrně krátkou dobu života v atmosféře).

2.8.3 Tvorba a zánik stratosferického ozónu

Asi nejvýznamnější reaktivní částicí ve stratosféře je molekula ozonu. Ozon tvoří štít proti ultrafialovému záření, které by jinak dopadalo na povrch Země. Na obrázku 1.8 jsme mohli vidět, jak se mění koncentrace ozonu s nadmořskou výškou. Kdybychom shromáždili veškerý atmosferický ozon, tak by za standardní teploty a tlaku tvořil vrstvičku o síle cca 3 mm. Většina ozonu se nachází v nadmořské výšce 20-50 km. Tato tzv. ozonová vrstva je udržována dynamickou rovnováhou mezi fotochemickými a chemickými procesy vedoucími k tvorbě a rozkladu molekuly ozonu.

2.8.3.1 Chapmanův mechanismus

Základní mechanismus vedoucí ke tvorbě ozonu ve stratosféře popsal v roce 1930 sir Sydney Chapman (*Memoirs of the Royal Meteorological Society*, Vol. III, No. 26 (1930)). Jde o následující sadu reakcí:



Tvorba ozonu začíná disociací kyslíku UV zářením, vzniklý radikál kyslíku poté rychle reaguje s molekulou kyslíku za přítomnosti libovolné třetí molekuly M (reprezentované například molekulami N_2 nebo O_2). Molekula M odnáší přebytečnou energii. Druhá reakce je silně exotermická a způsobuje tak zvyšování teploty stratosféry. Molekula ozonu absorbuje UV záření (v rozmezí vlnových délek 240-320 nm). Tento fotochemický proces ochraňuje Zemi, nicméně tato reakce neodčerpává ozon, neboť vznikající kyslíkový radikál rychle reaguje zpět na ozon reakcí (2). Reaktivní formy kyslíku (O_3 a O) jsou odčerpávány reakcí (4). Z Chapmanova mechanismu můžeme za předpokladu aproximace stacionárního stavu vypočítat koncentrace ozonu O_3 a kyslíkového radikálu O . Podmínka stacionarity pro kyslíkový radikál je

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2j_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + j_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] = 0$$

a pro koncentraci ozonu

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - j_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] = 0.$$

Dvě výše uvedené podmínky představují soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé: koncentraci kyslíkového radikálu a koncentraci ozonu. Ostatní koncentrace známe. Provedme výpočet koncentrace ozonu ve výšce 30 km. V této výšce je teplota 225 K a tlak 14 mbar (získáme odečtem z tabulky nebo třeba z barometrické formule). Potom je koncentrace kyslíku $[\text{O}_2] = 9 \cdot 10^{16} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$ (tuto hodnotu získáme z hodnoty tlaku v dané nadmořské výšce), $[\text{M}] = [\text{O}_2] + [\text{N}_2] = 4,5 \cdot 10^{17} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$. Nyní musíme zjistit hodnoty rychlostních konstant. Výborný zdroj představuje ref. [6]. Z tohoto zdroje zjistíme, že rychlostní konstanta fotodisociace ve výšce 30 km je $j_1 = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, rychlostní konstanta $k_2 = 1,16 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{molekula}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $j_3 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $k_4 = 8,45 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nyní nám již nic nestojí v cestě vypočítat danou soustavu rovnic. Jde o soustavu nelineární, vedoucí v poslední ke kvadratickému výrazu pro koncentraci ozonu: Kladný kořen této rovnice je

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \left\{ \frac{j_1}{2j_3} \right\} \left\{ \sqrt{1 + 4 \frac{j_3}{j_1} \frac{k_2}{k_4} [\text{M}]} - 1 \right\}.$$

Po dosazení dostaneme koncentraci ozonu $[\text{O}_3] = 7,7 \cdot 10^{12} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$ a $[\text{O}] = 2,8 \cdot 10^8 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Proč se mění koncentrace ozonu s nadmořskou výškou? Tvorba ozonu je řízena reakcí (1). Jedině touto reakcí se do systému dostávají reaktivní formy kyslíku. Rychlostní konstanta fotodisociace j_1 výrazně vzrůstá s nadmořskou výškou. To je pochopitelné, jelikož ve vyšších nadmořských výškách je výrazně vyšší „koncentrace“ fotonů s příslušnou energií²⁰. Na druhou stranu se zvyšující se nadmořskou výškou klesá koncentrace kyslíku, dle barometrické formule bychom očekávali exponenciální pokles. Rychlost fotodisociace je dána výrazem $j_1[\text{O}_2]$. První člen součinu s nadmořskou výškou roste, druhý člen naopak s nadmořskou výškou klesá. Výsledkem těchto dvou protichůdných tendencí je, že rychlost fotodisociace a tím i rychlost tvorby ozonu nabývá pro určitou nadmořskou výšku maxima. Poznamenejme ještě, že Chapmanův mechanismus se uplatňuje v nadmořských výškách 25-50 km, mimo tuto oblast hrají srovnatelnou roli i jiné mechanismy. Vypočítejme nyní koncentraci ozonu pro různé nadmořské výšky, potřebná data máme shrnuta v tabulce.

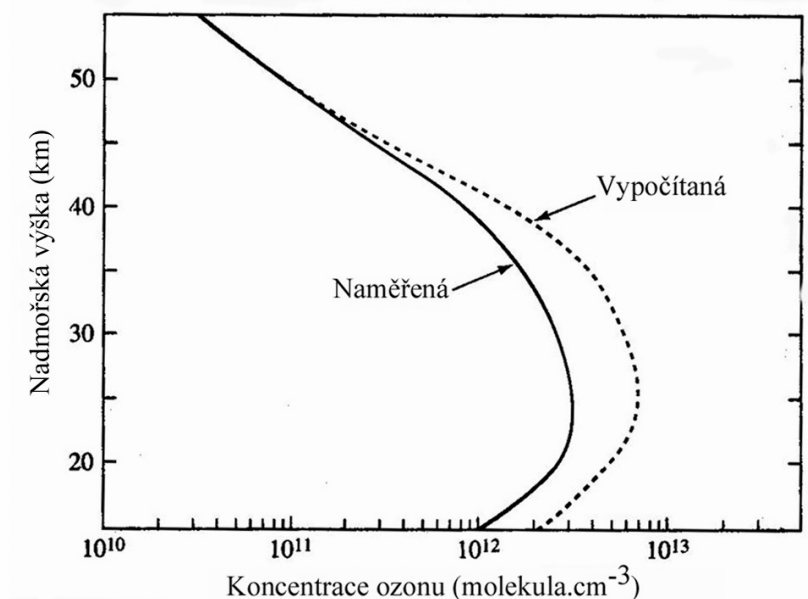
nadmořská výška km	teplota K	[M] molekula ·cm ⁻³	[O ₂] moleku la·cm ⁻³	j_1 s ⁻¹	k_2 cm ⁶ ·molek ula ⁻² ·s ⁻¹	j_3 s ⁻¹	k_4 cm ³ ·molekula ⁻¹ ·s ⁻¹
15	215	$3 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-33}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-16}$
20	215	$2 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-33}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-16}$
25	218	$9 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-33}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$
30	225	$4,5 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-33}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
40	250	10^{17}	$2 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$9,1 \cdot 10^{-34}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-15}$
50	263	$3 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-34}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$

²⁰ Tvar této závislosti bychom mohli vypočítat s použitím Lambertova-Beerova zákona. Museli bychom uvažovat všechny vlnové délky obsažené ve slunečním záření a všechny absorbující molekuly.

Koncentraci ozonu vypočítáme přímočarým dosazením a zapíšeme do tabulky:

nadmořská výška km	Koncentrace ozonu (výpočet) molekula.cm ⁻³	Koncentrace ozonu (měření) molekula.cm ⁻³
15	$6,67 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
20	$1,3 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
25	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{12}$
30	$7,7 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
40	$1 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{11}$
50	$1,7 \cdot 10^{11}$	10^{11}

Při pohledu na tabulku zjistíme, že se nám především podařilo ukázat existenci ozonové vrstvy, podařilo se nám ukázat, že koncentrace ozonu má své maximum. Při bližším pohledu ovšem zjistíme, že Chapmanův mechanismus systematicky nadhodnocuje koncentraci ozonu. Na obrázku vidíme srovnání vypočítaného a změřeného koncentračního profilu ozonu (jde o profil měřený na jiném místě, než uvažujeme při našich výpočtech, čehož důsledkem jsou číselné rozdíly). Je zjevné, že ke kvantitativnímu souladu potřebujeme zahrnout další reakce, které budou odčerpávat ozon ze stratosféry.



Obr. 2.13 – Porovnání koncentračního profilu ozonu vypočítaného s použitím Chapmanova mechanismu s naměřenými hodnotami.

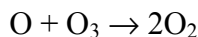
2.8.3.2 Katalytické cykly vedoucí k rozkladu stratosferického ozonu *

Ozon je ze stratosféry odčerpáván katalytickými cykly typu



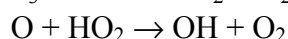
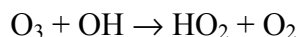


celková reakce



Částice X se v průběhu reakce nespotřebovává, z hlediska chemické kinetiky jde tedy o katalyzátor. Co může být katalytickou částicí X? Je několik možností, které nyní probereme.

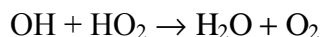
- **HO_x cyklus:** X = OH, tento mechanismus se uplatňuje především ve vyšší stratosféře. Tento cyklus je odpovědný za cca 15 procent z celkové ztráty ozonu.



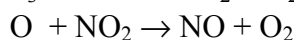
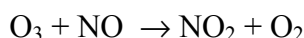
Vznik

Primárním zdrojem OH radikálů je reakce $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ nebo přímou fotolýzou vody.

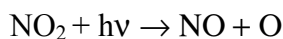
Zánik



- **NO_x cyklus:** X = NO, tento mechanismus je význačnější ve střední a nižší stratosféře, jak prvně rozpoznal Crutzen v roce 1970. V čisté atmosféře se tento cyklus podílí na snížení koncentrace ozonu z cca 30 procent.

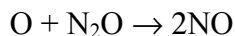


Je třeba ovšem brát do úvahy znovuoobnovení radikálu O fotolýzou NO₂²¹:



Vznik

Hlavním zdrojem stratosferického oxidu dusnatého je reakce kyslíkového radikálu s oxidem dusným:



Oxid dusný je produkován bakteriemi v půdě a ve vodě a pomalu se dostává do stratosféry.

Zánik

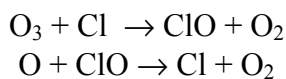
Oxid dusičitý je především odbouráván reakcí:



Kyselina dusičná je pak smyta do deště (v troposféře).

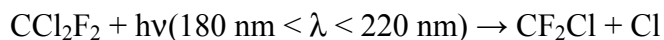
²¹ Povšimněme si, že úplně stejné reakce, které nyní vedou k razantnímu snížení koncentrace stratosferického ozonu, jsou reakcemi vedoucími ke vzniku troposferického ozonu!

- **ClO_x cyklus:** X = Cl , význam tohoto cyklu ukázali v roce 1974 F. S. Rowland a M. J. Molina.



Vznik

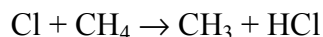
Chlorový radikál vzniká fotodisociací člověkem produkováných chemikálií jako je CFC₃ (freon 11) nebo CF₂Cl₂ (freon 12), ovšem také z přírodního methylchloridu CH₃Cl.



Tyto látky jsou značně inertní v troposféře a mohou se tak časem ocitnout ve stratosféře. Jejich doba života ve stratosféře se počítá na roky.

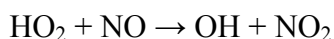
Zánik

Primárním procesem vedoucím k zániku radikálu chloru je jeho reakce s methanem



Kyselina chlorovodíková je ve stratosféře nereaktivní a časem je transportována do troposféry, kde je smyta deštěm.

Popsali jsme tři katalytické cykly vedoucí k destrukci ozonu. Je třeba zdůraznit, že tyto cykly nejsou izolované, že existuje řada reakcí, které tyto cykly spojují. Tak například cykly HO_x a NO_x jsou spojeny reakcí:



Podobné spojení existuje i mezi ostatními cykly

Pokud známe koncentrace [X] a [XO], není těžké korigovat Chapmanův mechanismus a příslušnou hodnotu koncentrace ozonu, jednoduše přidáme reakce (5) a (6) do našeho mechanismu. Podmínka stacionárního stavu pro kyslíkový radikál poté nabude tvaru

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2j_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + j_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] - k_6[\text{O}][\text{OX}] = 0$$

a pro ozón

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - j_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] - k_5[\text{X}][\text{O}_3] = 0.$$

Získáme opět soustavu dvou rovnic o dvou neznámých. Jestliže si z první rovnice vyjádříme nejdříve koncentraci kyslíkového radikálu a ten potom dosadíme do podmínky druhé, získáme kvadratickou rovnici pro koncentraci ozonu

$$a[\text{O}_3]^2 + b[\text{O}_3] + c = 0,$$

kde

$$a = -2j_3k_4 - k_4k_5[X]$$

$$b = -2j_1k_4[O_2] - j_3k_6[XO] - k_2k_5[O_2][M][X] - k_5k_6[X][XO]$$

$$c = 2j_1k_2[O_2]^2[M].$$

Pohledme nyní, jak se změní koncentrace ozonu ve výšce 30 km, jestliže budeme uvažovat katalytický cyklus s atomem chlóru. V místě měření je $[Cl] = 7 \cdot 10^4$ molekula. cm^{-3} a $[ClO] = 9 \cdot 10^7$ molekula. cm^{-3} . Rychlostní konstanta $k_5 = 9,1 \cdot 10^{-12}$ $cm^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot s^{-1}$ a $k_6 = 4,1 \cdot 10^{-11}$ $cm^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot s^{-1}$. S těmito hodnotami pak dostáváme koncentraci ozonu rovnou $3,62 \cdot 10^{12}$ molekula. cm^{-3} , jsme tedy značně blíže experimentální hodnotě. Podobně bychom mohli vypočítat, jaký vliv má zahrnutí katalytického NO_x cyklu. Koncentrace jsou: $[NO] = 7 \cdot 10^8$ molekula. cm^{-3} a koncentrace $[NO_2] = 2,2 \cdot 10^9$ molekula. cm^{-3} , rychlostní konstanty konstanta $k_5 = 3,96 \cdot 10^{-15}$ $cm^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot s^{-1}$ a $k_6 = 1,1 \cdot 10^{-11}$ $cm^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot s^{-1}$. V případě cyklu NO_x musíme ještě uvažovat fotodisociaci NO_2 dle rovnice:



To jest, musíme i tuto reakci, kterou se obnovuje reaktivní kyslíkový radikál, zahrnout do podmínky stacionárního stavu²². Po dosti otravných výpočtech by měla vyjít koncentrace ozonu rovna $3,8 \cdot 10^{12}$ molekula. cm^{-3} . Dle našich výpočtů jak NO_x cyklus tak ClO_x cyklus vedou ke snížení koncentrace ozonu přibližně na polovinu. Účinnost jednotlivých katalytických cyklů se ovšem nesčítá! Nechceme zbytečně hazardovat s trpělivostí čtenáře výzvou, aby provedl výpočet se zahrnutím jak ClO_x tak NO_x katalytického cyklu (celkem 9 reakcí), jakkoliv by to bylo didakticky hodnotné.²³ Pokud budeme brát v potaz oba katalytické cykly, dostaneme koncentraci ozonu $3,2 \cdot 10^{12}$ molekula. cm^{-3} , tedy hodnotu jen o málo nižší (cca o 25 procent) než jakou bychom dostali uvažující pouze jeden z katalytických cyklů.

Zamysleme se nyní nad tím, jak účinný je radikál chlóru jako katalyzátor rozkladu ozonu, tedy kolik molekul ozonu dokáže zničit jeden atom chlóru před tím, než je ze stratosféry odstraněn. Rychlost reakce chlóru s ozonem je dána výrazem

$$v_5 = k_5 [Cl][O_3],$$

chlorový radikál je dominantně ze stratosféry odstraňován reakcí s methanem (rychlostní konstanta $k_{CH_4} = 2,6 \cdot 10^{-14}$ $cm^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot s^{-1}$), rychlost této reakce je

$$v_{CH_4} = k_{CH_4}[Cl][CH_4].$$

Potom poměr těchto rychlostí je námi žádané číslo

²² Podmínka stacionární koncentrace pro ozon se nezmění, podmínka stacionární koncentrace pro radikál O pak nabude tvaru $\frac{d[O]}{dt} = 2j_1[O_2] - k_2[O][O_2][M] + j_3[O_3] - k_4[O][O_3] - k_6[O][OX] + j_7[XO] = 0$

²³ Milovníci numerických výpočtů prováděných na počítači ale jistě neodolají.

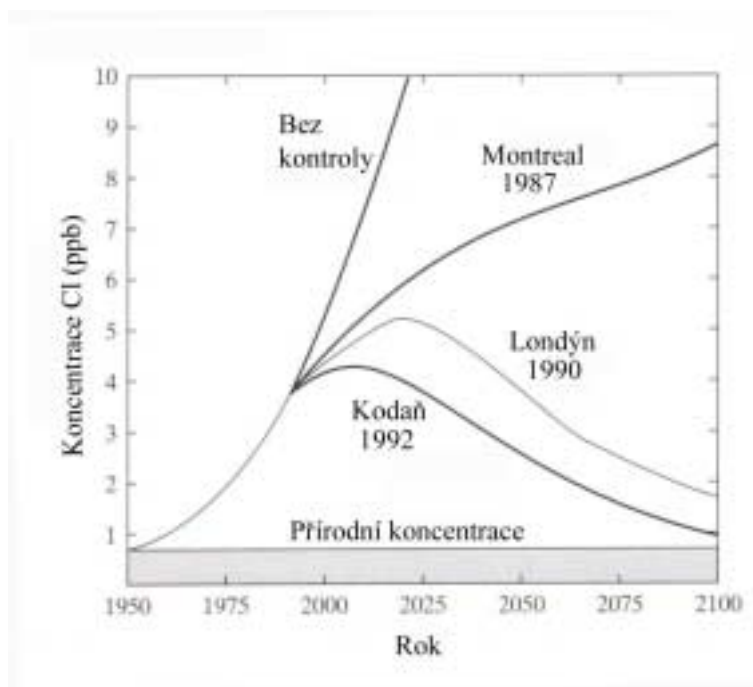
$$\frac{v_5}{v_{CH_4}} = \frac{\frac{d[O_3]}{dt}}{\frac{d[Cl]}{dt}} = \frac{d[O_3]}{d[Cl]} = \frac{k_5[Cl][O_3]}{k_{CH_4}[Cl][CH_4]} = \frac{k_5[O_3]}{k_{CH_4}[CH_4]}.$$

Reakce chlůru s ozonem samozřejmě také vede ke spotřebovávání radikálu chlůru, nicméně se nespotebovává aktivní centrum. Dosadíme hodnotu koncentrace ozonu $[O_3] = 3 \cdot 10^{12}$ molekula. cm^{-3} a koncentraci methanu $[CH_4] = 2,8 \cdot 10^{11}$ molekula. cm^{-3} a vyjde nám, že na jeden atom chlůru připadá cca 4000 přímo zničených molekul ozonu.

Modelování stratosféry je poměrně náročné a komplikované a my jsme se nyní ocitli na konci toho, co člověk může o stratosféře zjistit s tužkou a papírem, bez použití numerických simulací na počítači. Při poctivé analýze bychom si museli napsat všechny (důležité) reakce, které vedou ke tvorbě a rozkladu ozónu, museli bychom také uvažovat všechny reakce a procesy vedoucí ke vzniku a zániku částic účastnících se stratosferických reakcí (O, X=OH, Cl, NO, XO). Poté bychom si napsali pro každou částici podmínku stacionárního stavu a výsledkem by byla soustava N (nelineárních) rovnic pro N neznámých (N by byl počet uvažovaných reaktivních částic). Vyřešením bychom získali koncentrace všech participujících molekul. To ovšem není vše. Především v nižší stratosféře musíme také uvažovat difúzi a proudění, krabicový model není už adekvátní. Příslušné rovnice pro tyto fyzikální procesy bychom tak museli zahrnout do našich úvah.

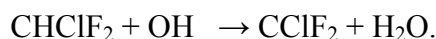
2.8.3.3 Jak bojovat proti úbytku ozonu?

V 70. a 80. letech se začalo usuzovat, že ozonová vrstva začíná slábnout, což by mohlo mít fatální následky pro život na Zemi. Samotný fakt slábnutí ozonové vrstvy byl ovšem po léta předmětem vášnivých debat. Nebylo snadné zjistit slabý dlouhodobý pokles koncentrace ozonu na pozadí výrazných denních a místních fluktuací. Teprve objevení antarktické ozonové díry vedlo k jasnému závěru, že skutečně dochází k poklesu koncentrace stratosferického ozonu a že na vině je zvyšující se koncentrace chlorovaných sloučenin ve stratosféře. Chceme-li úbytek zastavit, je třeba omezit přísun sloučenin chlůru (tj. freonů) do stratosféry (jiné katalytické cykly nemůžeme příliš ovlivnit, třeba s bakteriemi produkujícími N_2O je vysloveně těžká domluva). Na obrázku 2.14 je vyznačena závislost celkové koncentrace chlůru ve stratosféře. Čas je udán rokem a my si všimneme, že graf nekončí rokem 2002, nýbrž pokračuje až do roku 2100. Od roku 2000 dále pochopitelně nejde o měření, ale o prognózu založenou na chemicko-kinetických výpočtech. Na grafu vidíme čtyři křivky, které popisují různé scénáře budoucího vývoje. Liší se v rychlosti produkce freonů. Nejstrmější křivka předpokládá, že nenastane žádné omezení v produkci, zatímco ostatní křivky vycházejí z produkce freonů, jak byly dohodnuté různými mezinárodními ujednáními (prvním z nich je již dříve zmíněný Montrealský protokol). Koncentrace freonů začaly klesat již počátkem 90. let, kolem roku 1997 začalo ubývat i celkové koncentrace chlůru ve stratosféře. Koncentrace, jaká byla roku 1980, dosáhneme kolem roku 2050. Tato koncentrace je důležitá, neboť při jejím překročení byla poprvé pozorována antarktická ozonová díra.



Obr. 2.14 – Predikce vývoje celkové koncentrace chlóru ve stratosféře

Je tedy zjevné, že freonů typu CF_2Cl_2 je třeba se zbavit. Tyto látky byly ovšem široce využívány v chladících zařízeních, v rozprašovačích, jako rozpouštědla apod. Výhodou byla velická stabilita, nehořlavost a nulová toxicita. Právě stabilita těchto látek je nám ale nyní na obtíž. Tyto molekuly neragují téměř vůbec s troposferickými částicemi jako je O_3 , OH či NO_3 , navíc nemohou být ani odstraňovány deštěm, neboť jsou ve vodě prakticky nerozpustné. Doba života takového freonu CFC-12 (CF_2Cl_2) v troposféře se počítá na desítky let. Má tedy dost času, aby se dostal do stratosféry, třebaže k promíchávání vzdušné hmoty mezi těmito dvěma vrstvami dochází jen pozvolna. Bylo by žádoucí nahradit freon typu CFC-12 látkami, které jsou sice stále dostatečně stabilní, přesto však mohou být odstraněny v rozumném čase již v troposféře. Objeví-li se v našem freonu vazba C-H, pak takováto molekula může být atakována OH radikálem. Za příklad si vezmeme molekulu CHClF_2 (freon HCFC-22):



Produkty této reakce podléhají dalším degradačním reakcím a jsou postupně z troposféry odstraněny. Koncentrace radikálu OH v neznečištěné troposféře je přibližně 10^6 molekula. cm^{-3} a rychlostní konstanta reakce OH radikálu s CHClF_2 je $4,7 \cdot 10^{-15}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Doba života freonu CHClF_2 je potom dána vztahem

$$\tau = \frac{1}{k[\text{OH}]} = 6,75 \text{ let}.$$

Ještě výhodnější je potom používat freony, které vůbec neobsahují atom chlóru, jako je CH_2FCF_3 (freon HFC-134a).

Uvažovalo se také o možnosti injekce ethanu do stratosféry. Ethan by ve stratosféře reagoval podobně jako methan s radikálem chlóru, čímž by jej odčerpával. Takováto dodání uhlovodíků by mohla mít význam především pro řešení problému antarktické ozonové díry. Stratosféra nad Antarktidou je izolována od zbytku stratosféry a přidání 50000 tun ethanu by dle kinetického modelování mohlo stačit k odstranění ozonové díry. Zatím k podobnému experimentu nedošlo, případná realizace naráží na mnohé vědecké, technické, zákonné a etické limity.

Úloha 1

Jak jsme již napsali, jednou z cest, jak najít vhodnou náhražku za dosud používané freony, je najít sloučeniny s jednou (nebo více) C-H vazbou, takže tyto sloučeniny jsou zlikvidovány již v troposféře a nedosáhnou stratosféry. Vypočítejte dobu života v troposféře pro následující částice: CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl . Koncentrace OH radikálu je $10^6 \text{ molekula.cm}^{-3}$ a rychlostní konstanty mají hodnotu $5 \cdot 10^{-16}$, $1 \cdot 10^{-13}$, $1,1 \cdot 10^{-13}$ a $3,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Úloha 2

Organojódové sloučeniny se liší od svých analogů s chlórem a fluorem. Jejich absorpční spektrum je posunuto k vyšším vlnovým délkám, absorbují i v oblasti $\lambda > 290 \text{ nm}$ a může tak docházet k jejich fotolýze v troposféře. Rychlostní konstanta fotodisociace CH_3I na zemském povrchu (měřeno na 50. stupni severní šířky na prvního máje) je $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

- Jaká je doba života CH_3I v troposféře vzhledem k fotolýze?
 - Jaká je doba života CH_3I v troposféře vzhledem k reakci s OH radikálem? Koncentrace OH radikálu je $10^6 \text{ molekula.cm}^{-3}$ a příslušná rychlostní konstanta má hodnotu $7,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
 - Jaká je celková doba života CH_3I v troposféře a který faktor je rozhodující?
 -
-

Použitá a doporučená literatura

- T. G. Masaryk: Jak pracovat, JK, Praha, 1990.
- B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts : Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, San Diego, 2000.
- M. J. Pilling a P.W. Seakins: Reaction Kinetics, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- P. V. Hobbs: Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase: Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov> (Chemical Kinetics and Photochemical Data for Stratospheric Modeling, evaluation 13)
<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk> (IUPAC Gas Kinetic Data Evaluation)
- P. W. Atkins: Fyzikálna chémia, 4. díl. Oxford University Press/STU, Oxord, Bratislava, 1999.
- W. J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL, Praha, 1981.

ŘEŠENÍ ÚLOH

2.2.2/ Úloha 1

- a) $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
- b) 10,5 dne

2.2.2/ Úloha 2

- a) $0,592 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$
- b) $2,72 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$.

2.2.2/ Úloha 3

- a) $0,037 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- b) 3,75 s; 11,11 s

2.3.3, bočné reakce/ Úloha 1

- a) dominantní je fotolýza 95 %, reakce s OH radikálem 1 %, reakce s Cl 4%
- b) pro fotolýzu 5,51 dní, vůči reakci s OH radikálem 386 dní, vůči reakci s Cl 144 dní.
- c) Bude probíhat ze 43 % tímto kanálem.

2.3.3, bočné reakce / Úloha 2

- a) 2,18 roku
- b) $3,96 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
- c) ze 37 %
- d) dominantní by byla reakce s OH radikálem 73 %

2.3.3, následné reakce s rychle se ustavující rovnováhou / Úloha 1

Oba mechanismy po nahrazení $[\text{OONO}]$ v prvním případě a $[\text{N}_2\text{O}_2]$ ve druhém z rovnovážné konstanty splňují rychlostní rovnici.

2.3.4/ Úloha 1

Je-li koncentrace ozonu velmi vysoká, pak $k_3[\text{O}_3] \gg k_2[\text{O}_2]$. Potom $v = k_1[\text{O}_3]$, reakce bude reakcí prvního řádu vůči ozonu.

2.3.5/ Úloha 1

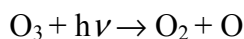
a) $[\text{CH}_2\text{O}] = \frac{k_2 [\text{OH}][\text{CH}_4]}{k_1}$

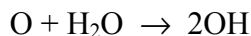
b) v současnosti $[\text{OH}] = 2,03 \cdot 10^5 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$

v pre-industriální době $[\text{OH}] = 2,3 \cdot 10^5 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$

v době ledové $[\text{OH}] = 1,09 \cdot 10^5 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$

c,d) Klíčem k pochopení jsou reakce, kterými radikál OH vzniká





Tyto reakce probíhají v troposféře. OH radikál pak zaniká reakcí s těkavými organickými sloučeninami. Od glaciálních dob se snížila koncentrace stratosférického ozonu (především díky produkci oxidu dusného nitrifikačními bakteriemi). Díky tomu se do troposféry dostalo více záření schopného fotodisociovat ozon. Poté však během industriální éry došlo ke zvyšování koncentrace těkavých organických sloučenin a koncentrace OH radikálu tak zase poklesla.

2.4/ Úloha 1
53,3 kJ.mol⁻¹

2.6/ Úloha 1
a) pro přímou reakci 165 kJ.mol⁻¹, pro zpětnou 187 kJ.mol⁻¹
b) -22 kJ.mol⁻¹
c) cca 50, záleží na volbě rovnovážné konstanty

2.6/ Úloha 2
3.10⁻¹¹

2.7/ Úloha 1
242,2 nm

2.7/ Úloha 2
Světlo o této vlnové délce je schopno disociovat toliko vazbu C-Cl (jeden mol fotonů má energii právě 347 kJ).

2.8.1/ Úloha 1
S použitím aproximace stacionárního stavu vychází koncentrace pro rostoucí vzdálenosti 91 ppb, 104 ppb a 125 ppb, což je plně v souladu s naměřenými daty.

2.8.1/ Úloha 2
2,46

2.8.1/ Úloha 3
9,7.10⁻¹¹ molekula.cm⁻³

2.8.1/ Úloha 4
a) Souřadnice Cordoby: 31°24' jižní šířky, 64°11' západní délky
b) Standard byl překročen
c) $v = k[\text{NO}][\text{NO}_3]$
d) 45 sekund
e) 10krát

2.8.3.3/ Úloha 1
CCl₄ 63,4 let, CHCl₃ 115 dní, CH₂Cl₂ 105 dní, CH₃Cl 321 dní

2.8.3.3/ Úloha 2
a) 79 hodin
b) 160 dní

c) 77 hodin, zcela dominantní je fotolýza

DODATKY

1. Ideální plyn a jednotky tlaku

Zabýváme-li se reakcemi v plynné fázi, je nezbytné znát chování plynných látek. V našem případě nám bude dostačovat představa ideálního plynu. Ideální plyn je definován na první pohled poněkud podivně, je to plyn, který se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu

$$pV = nRT,$$

kde R je molární plynová konstanta $8,314 \text{ J.K}^{-1}$, n je látkové množství plynu, T termodynamická teplota, V objem a p tlak. Pro pořádek budiž uvedeno, že statistická termodynamika interpretuje ideální plyn jako soustavu neinteragujících částic. Atmosféra je ovšem směsí plynů. V takovém případě je užitečné zavést pojem parciální tlak. Máme-li například směs plynů A a B o látkových množstvích n_A a n_B v objemu V , pak parciální tlak p_A je tlak, který by soustava stejného objemu měla pouze v přítomnosti látky A. Pro směs ideálních plynů pak platí :

$$p_i V = n_i RT$$
$$\sum_i p_i = p$$

kde p_i je parciální tlak i -té složky, p je celkový tlak a n_i je látkové množství i -té složky. Je třeba vidět, že parciální tlak vlastně vyjadřuje koncentraci dané složky

Pro tlak se z historických důvodů používá mnoha různých jednotek. Normou v české republice jsou jednotky SI, což v případě tlaku znamená jednotka pascal. Přesto se v literatuře naší i zahraniční (i v tomto pamfletu) vyskytují i dříve používané jednotky a je dobré znát převodní vztahy.

atmosféra	1 atm	= 101,325 kPa
bar	1 bar	= 100 kPa
torr (= mm Hg sloupce)	760 Torr	= 1 atm

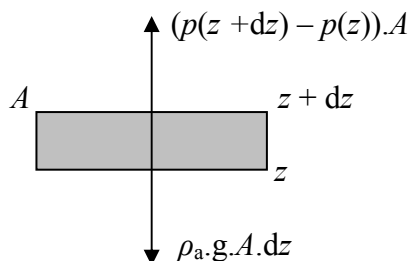
2. Jednotky koncentrace molekul v plynné fázi

$$1 \text{ mol.dm}^{-3} = 6,02 \cdot 10^{20} \text{ molekula.cm}^{-3}$$
$$1 \text{ ppm} = 2,46 \cdot 10^{13} \text{ molekula.cm}^{-3} = 40,9 \cdot \text{M}_g \mu\text{g.m}^{-3}$$
$$1 \text{ ppb} = 2,46 \cdot 10^{10} \text{ molekula.cm}^{-3} = 0,0409 \cdot \text{M}_g \mu\text{g.m}^{-3}$$
$$1 \text{ ppt} = 2,46 \cdot 10^7 \text{ molekula.cm}^{-3} = 4,09 \cdot 10^{-5} \cdot \text{M}_g \mu\text{g.m}^{-3}$$
$$1 \text{ atm při teplotě } 298 \text{ K} = 4,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} = 2,46 \cdot 10^{19} \text{ molekula.cm}^{-3}$$

3. Odvození barometrické rovnice

Uvažujme elementární vrstvu atmosféry o tloušťce dz a ploše podstavy A umístěnou ve výšce z nad zemským povrchem. Na obě dvě stěny působí atmosferický tlak, na spodní stěnu $p(z)$, na vrchní pak $p(z + dz)$. Protože tlak působící na vrchní stěnu je menší nežli tlak působící na

stěnu spodní $p(z + dz) < p(z)$ (tlak s rostoucí výškou klesá), celková síla $(p(z + dz) - p(z)) \cdot A$ směřuje vzhůru. Aby byla tato vrstva v rovnováze a nepohybovala se vzhůru, musí být síla vzniklá díky gradientu tlaků kompenzována silou tíhovou:



$$(p(z + dz) - p(z)) \cdot A = \rho_a g A dz$$

po přepsání tedy:

$$\frac{p(z + dz) - p(z)}{dz} = -\rho_a g$$

Zlomek na levé straně rovnice lze nahradit $\frac{dp}{dz}$ a pro hustotu můžeme najít vztah ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$\rho_a = \frac{p M_a}{RT}$$

po úpravě tak dostáváme rovnici, kterou je možné integrovat:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M_a g}{RT} dz$$

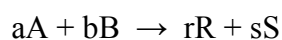
a po integraci:

$$p(z) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{M_a g}{RT} z\right)$$

což je právě ona známá barometrická formule.²⁴

4. Definice rovnovážné konstanty K_p

Pro reakci mezi ideálními plyny dle schematu



²⁴ Při integraci jsme se dopustili chyby, teplotu jsme považovali za konstantu, přestože víme, že se s nadmořskou výškou mění. Do 80 km, ve kterých je soustředěna naprostá většina hmoty atmosféry, se však teplota mění jen do ~25 %, takže zanedbání změn teploty není zcela zásadního významu.

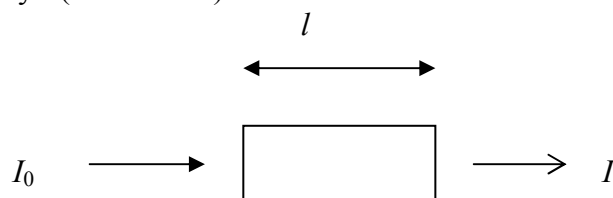
definujeme rovnovážnou konstantu K_p vztahem

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_R}{p_0}\right)^r \left(\frac{p_S}{p_0}\right)^s}{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b},$$

kde p_i je rovnovážný parciální tlak i -té složky, p_0 je standardní tlak 101,325 kPa . Takto definovaná konstanta je nezávislá na tlaku

5. Lambertův-Beerův zákon

Dává do souvislosti množství světla pohlceného vzorkem s koncentrací absorbujících molekul ve vzorku. Mějme kyvetu délky l , na kterou dopadá světlo intenzity I_0 a vychází světlo intenzity I (viz schema)



Lambertův-Beerův zákon potom říká:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c,$$

kde ϵ je absorpční koeficient, konstanta charakterizující danou absorbující molekulu, a c je koncentrace. Místo kyvety si můžeme samozřejmě představit atmosféru, vztahy platí stejné.