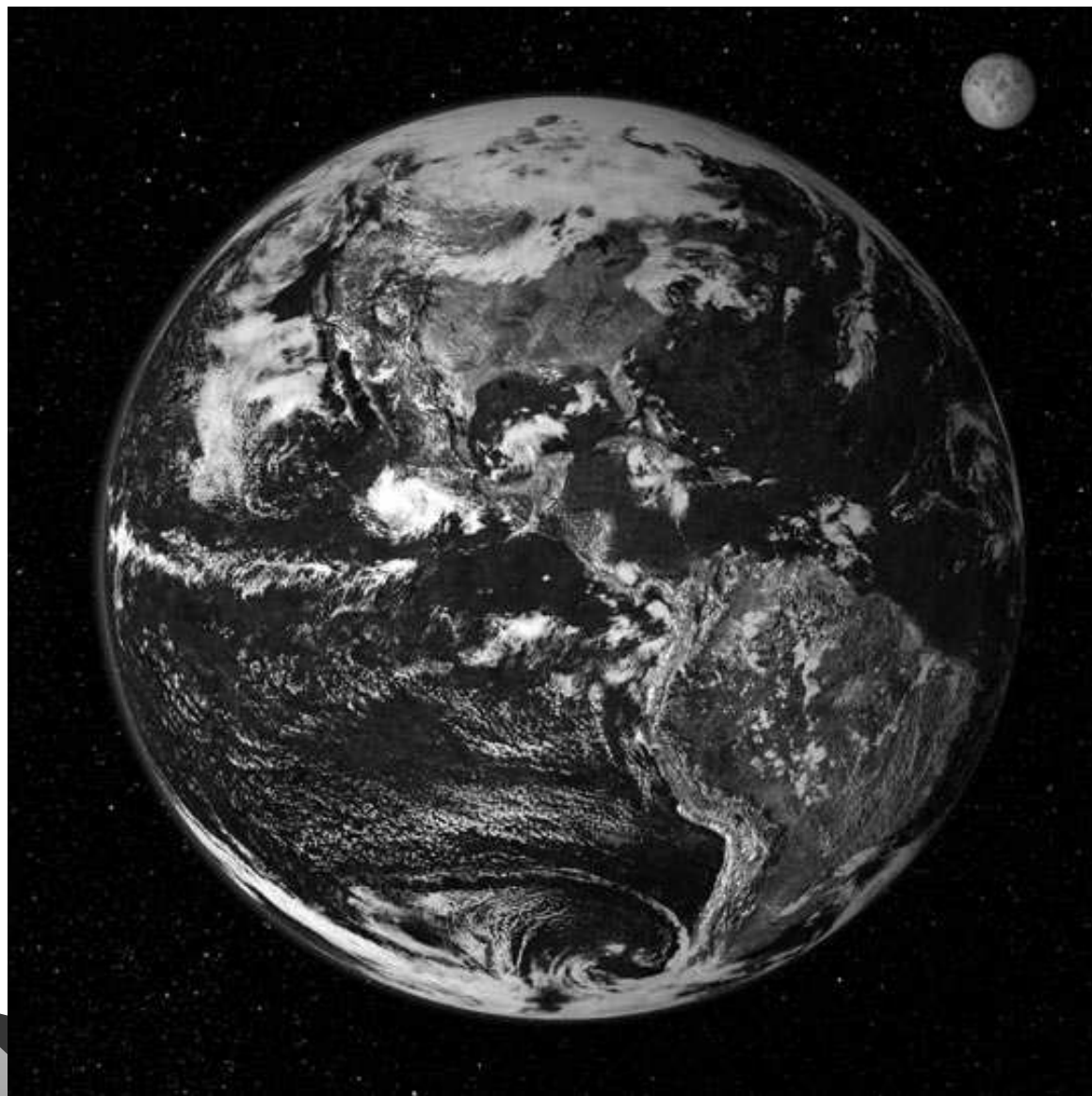
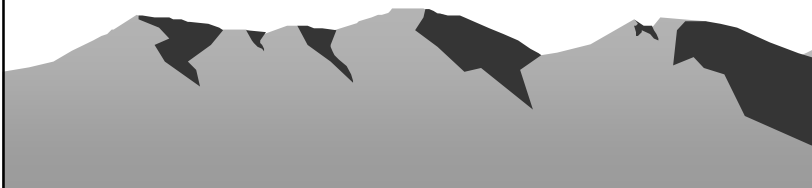
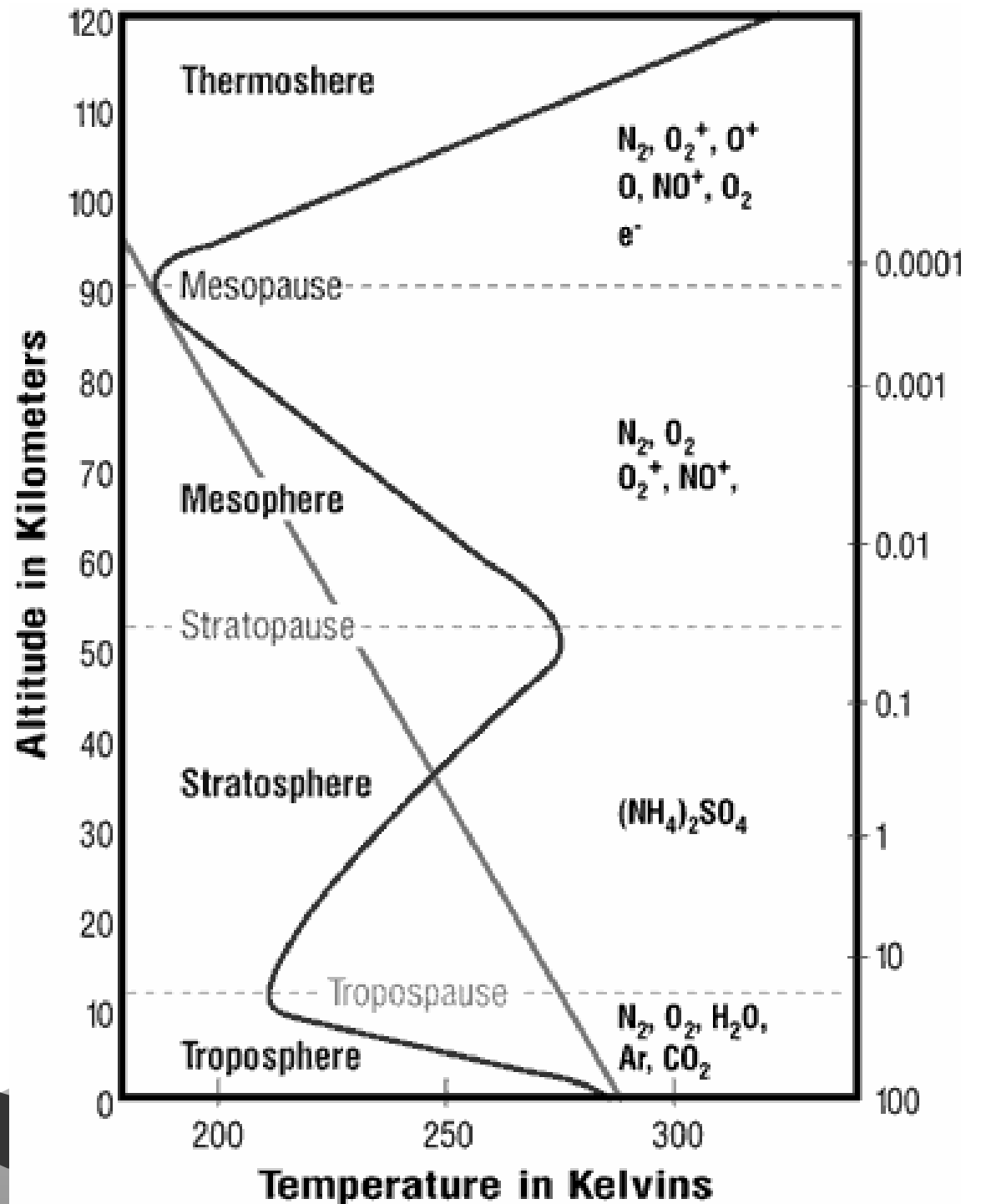


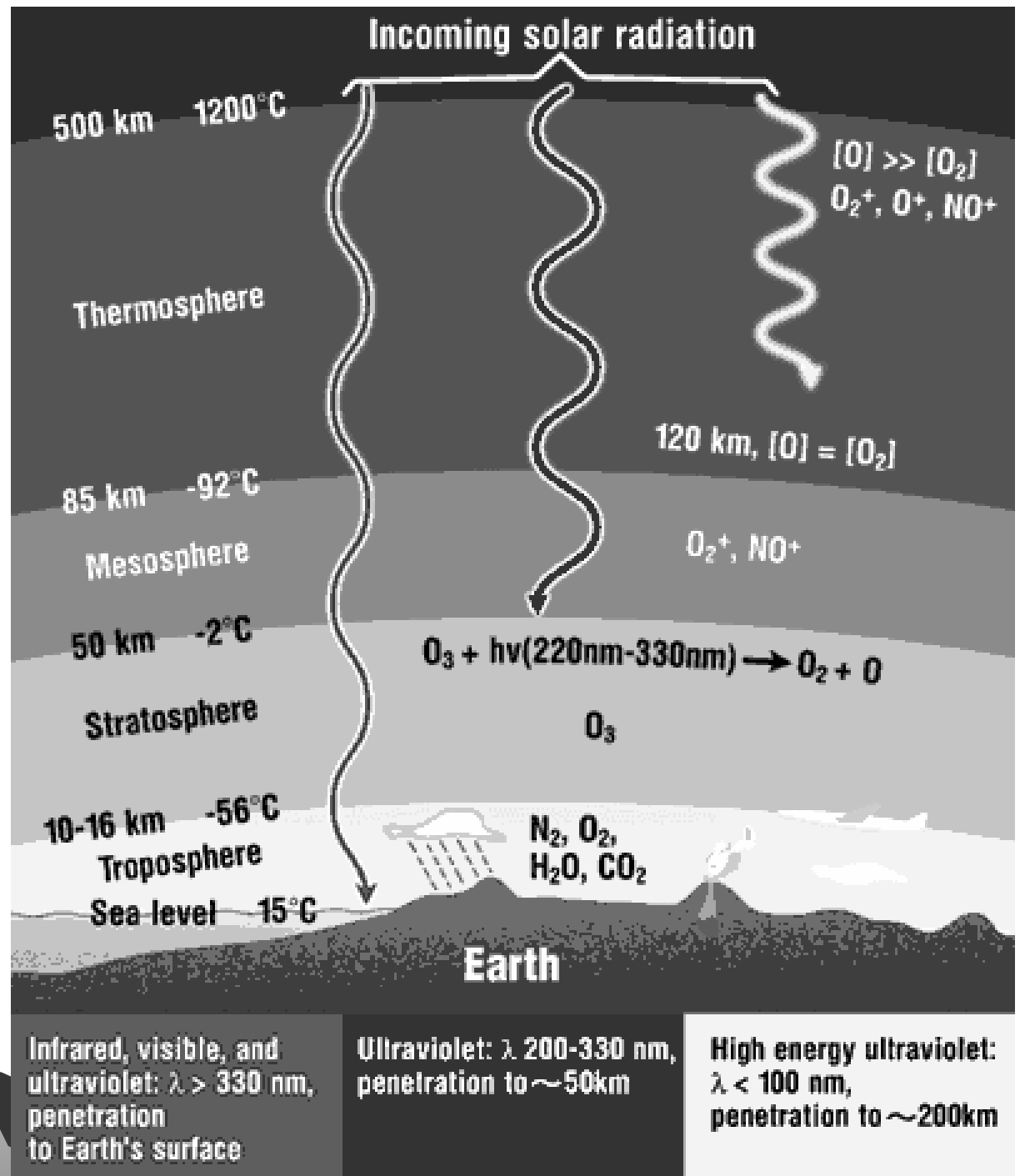
# Atmosféra



# Struktura atmosféry



# Absorbce Slunečního záření v atmosféře



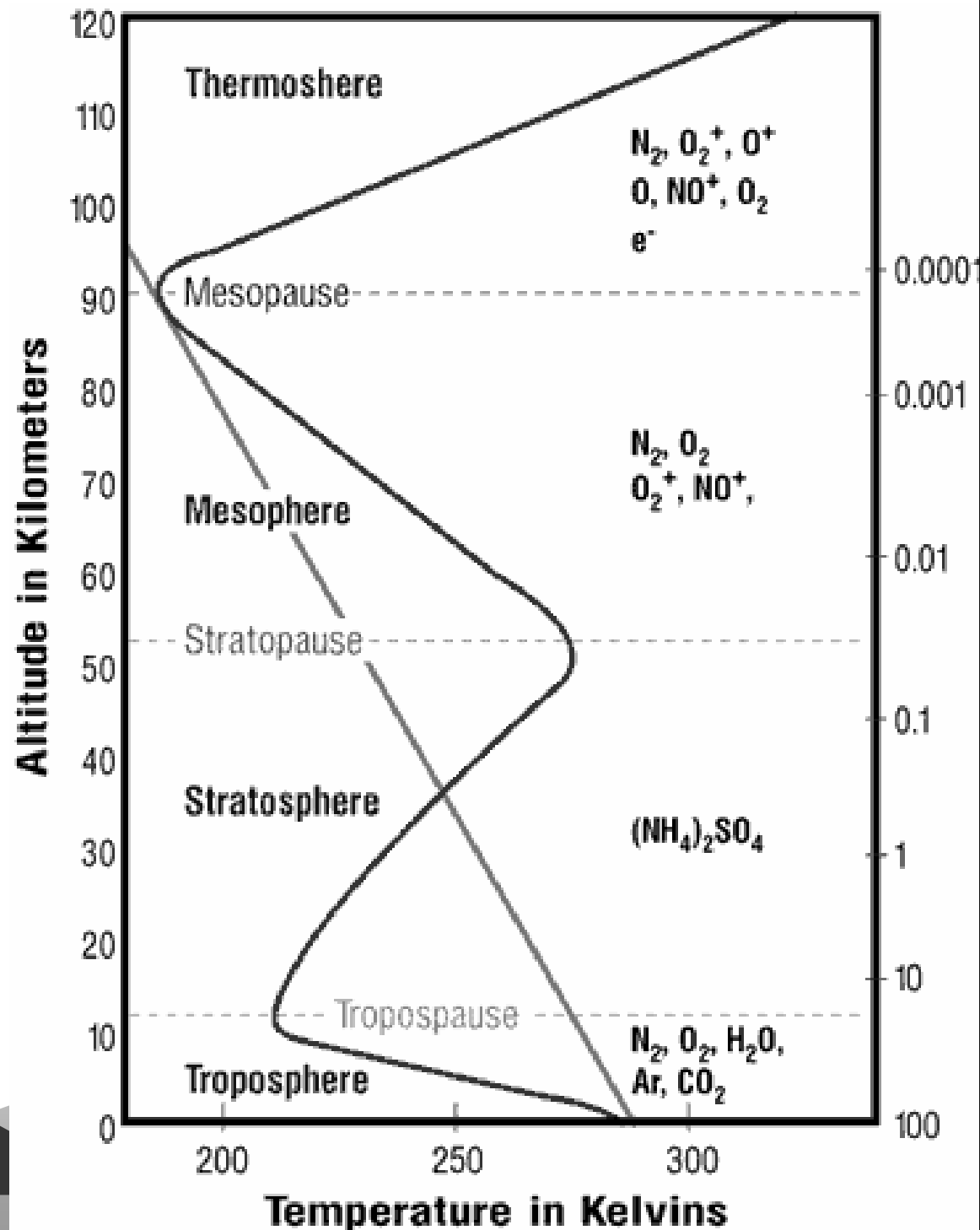
# Chemické reakce v atmosféře

V zemské kůře dochází k redukčním reakcím  
V atmosféře a v kontaktu s atmosférou dochází k oxidaci  
Biota obnovuje s pomocí slunečního záření oxidant ( $O_2$ )

Většina reakcí se odehrává v troposféře  
Produkty jsou „vymyty“ srážkami

Stratosféra – dusík, kyslík – ozon (absorbuje většinu UV záření)

Vyšší části – vysoce nabité iony a radikály



# Složení

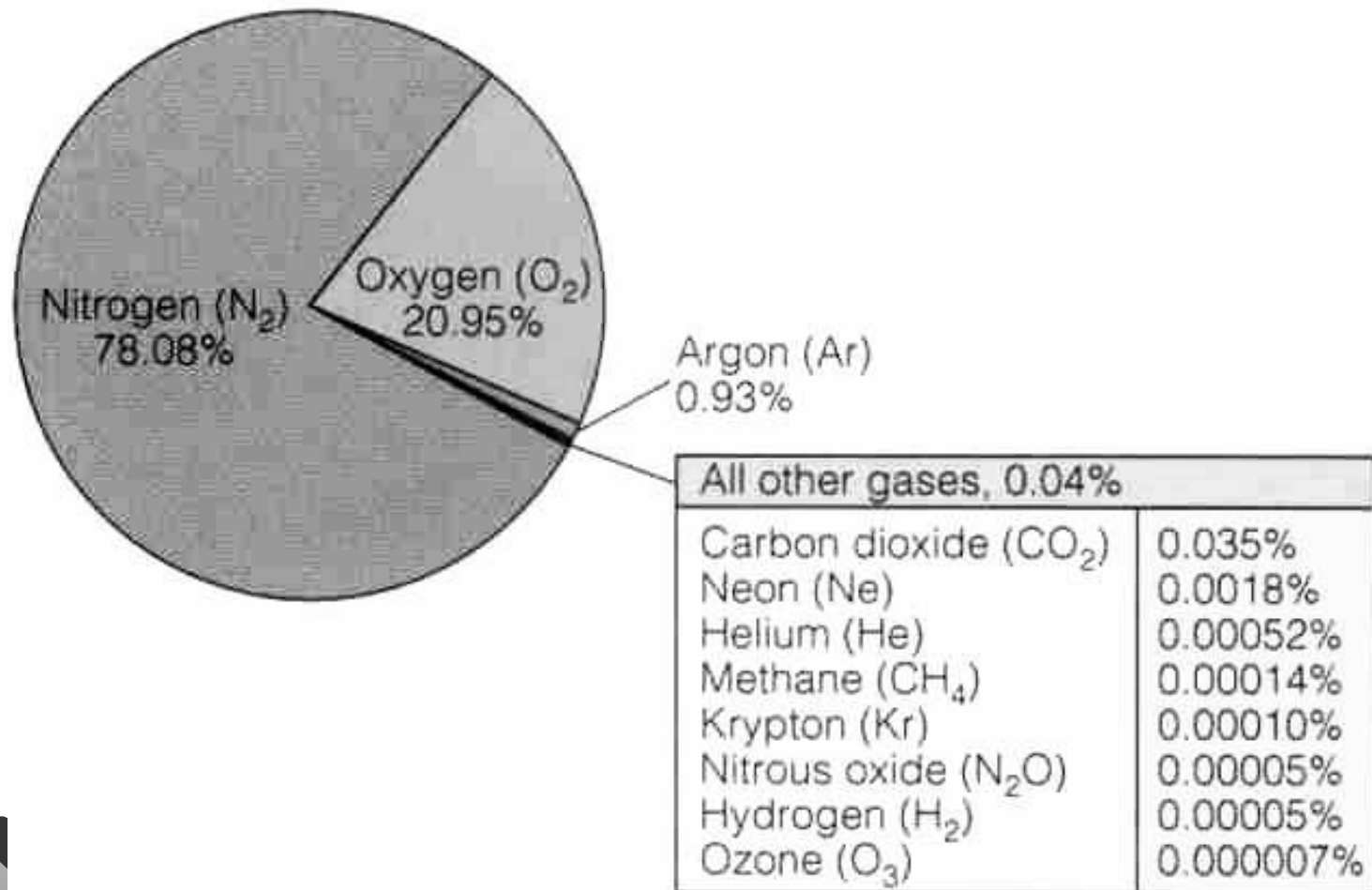
Struktura a vývoj atmosféry

troposféra

stratosféra

mesosféra

termosféra



## Složení čisté atmosféry

Plyn	Koncentrace (ppm)	Doba zdržení	cyklus
Ar	9340	---	Žádný
Ne	18	---	Žádný
Kr	1.1	---	Žádný
Xe	0.09	---	Žádný
N <sub>2</sub>	780,840	10 <sup>6</sup> let	Bio&mikrobiol
O <sub>2</sub>	209,460	10 let	Bio&mikrobiol
CH <sub>4</sub>	1.65	7 let	Bio&mikrobiol
CO <sub>2</sub>	332	15 let	Antropogenní&bio
CO	0.05-0.2	65 dnů	Antropogenní&chemický
H <sub>2</sub>	0.58	10	Bio&chemický
N <sub>2</sub> O	0.33	10 let	Bio&chemický
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	40 dnů	Antropogenní&chemický
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	20 dnů	Bio&chemický
NO + NO <sub>2</sub>	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-2</sup>	1 den	Antropogenní&chemický
O <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup>	?	chemický
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-3</sup>	1 den	chemický
H <sub>2</sub> O	různá	10 dnů	Fyz.-chemický
He	5.2	10 let	Fyz.-chemický

# Prostředí chemických reakcí

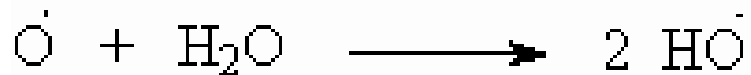
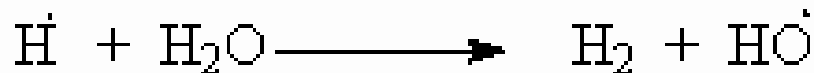
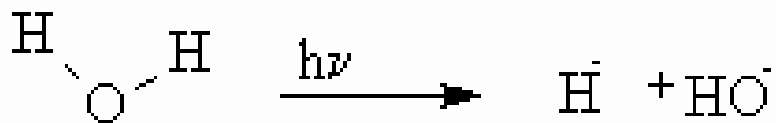
V plynné fázi

Na povrchu prachových částic (malý význam, krátká doba zdržení)

Ve vodných roztocích (kapky vody; acidobazické)

Nejdůležitější

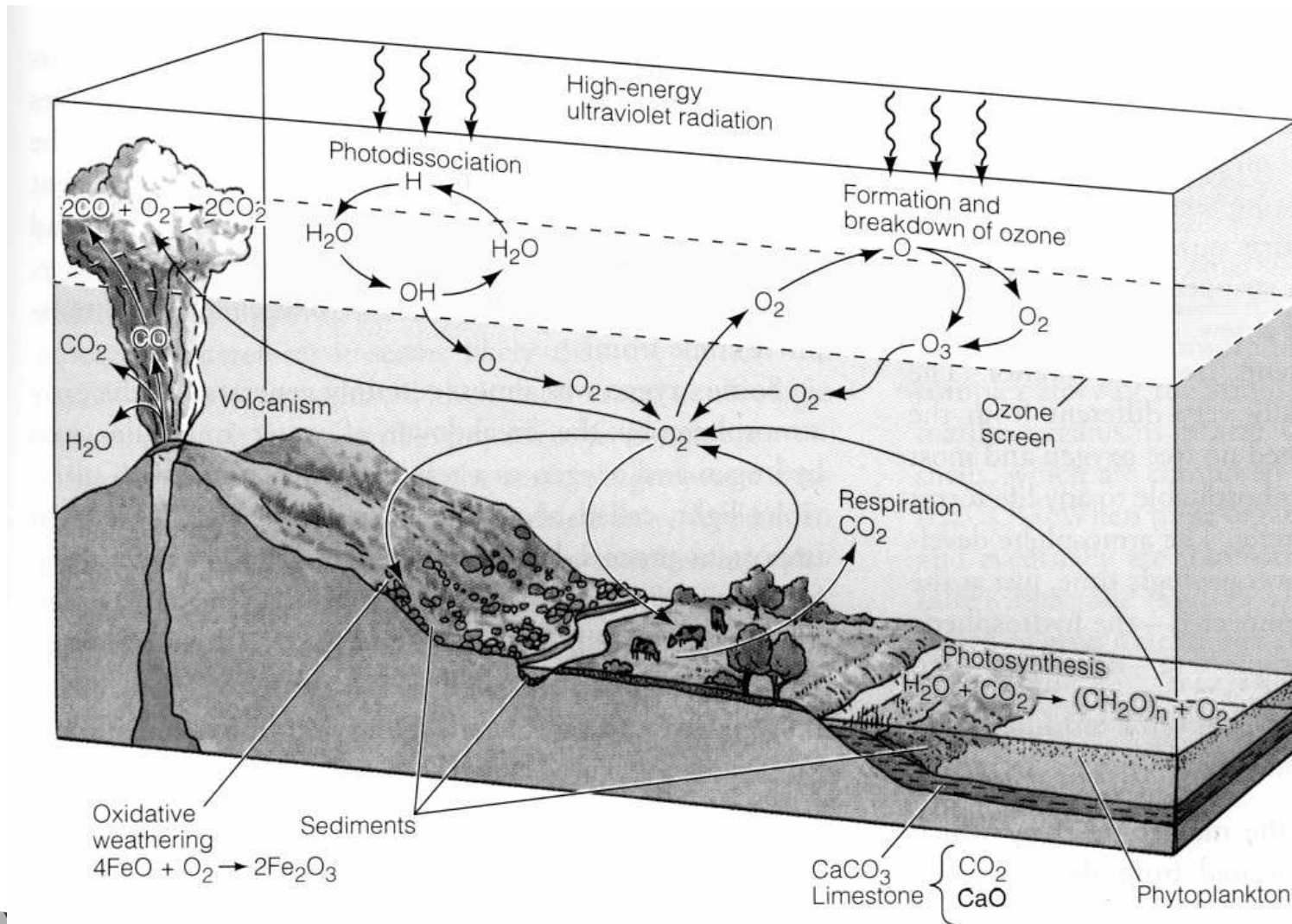
Hydroxylový radikál



OH•	Molekul/cm <sup>3</sup>
Léto - den	5-10 × 10 <sup>6</sup>
Zima - den	1-5 × 10 <sup>6</sup>
Noc	< 2 × 10 <sup>5</sup>

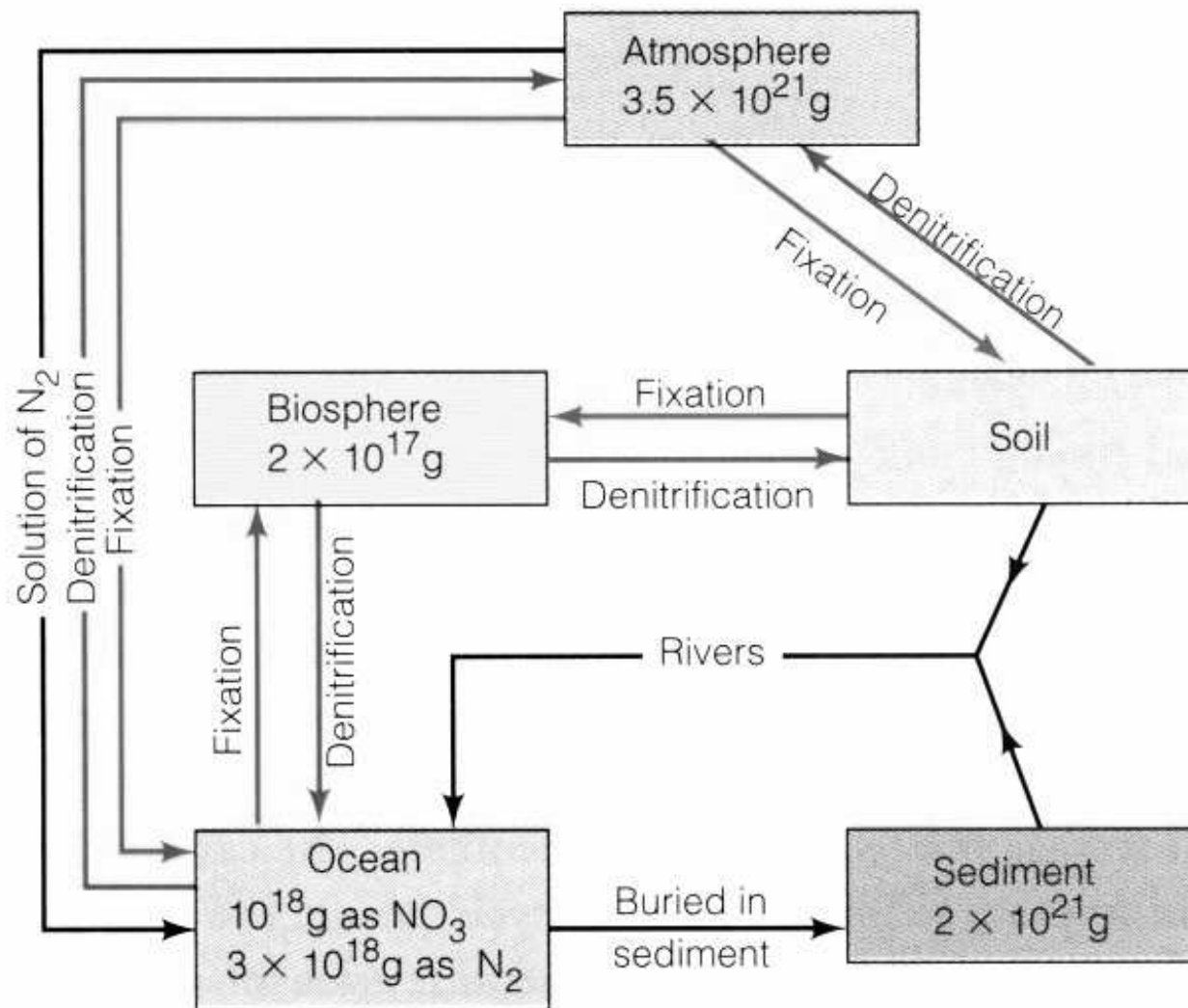
Výsledek procesů: konstantně 10 milionů hydroxylových radikálů/cm<sup>3</sup> v povrchové vrstvě

# Cyklus kyslíku

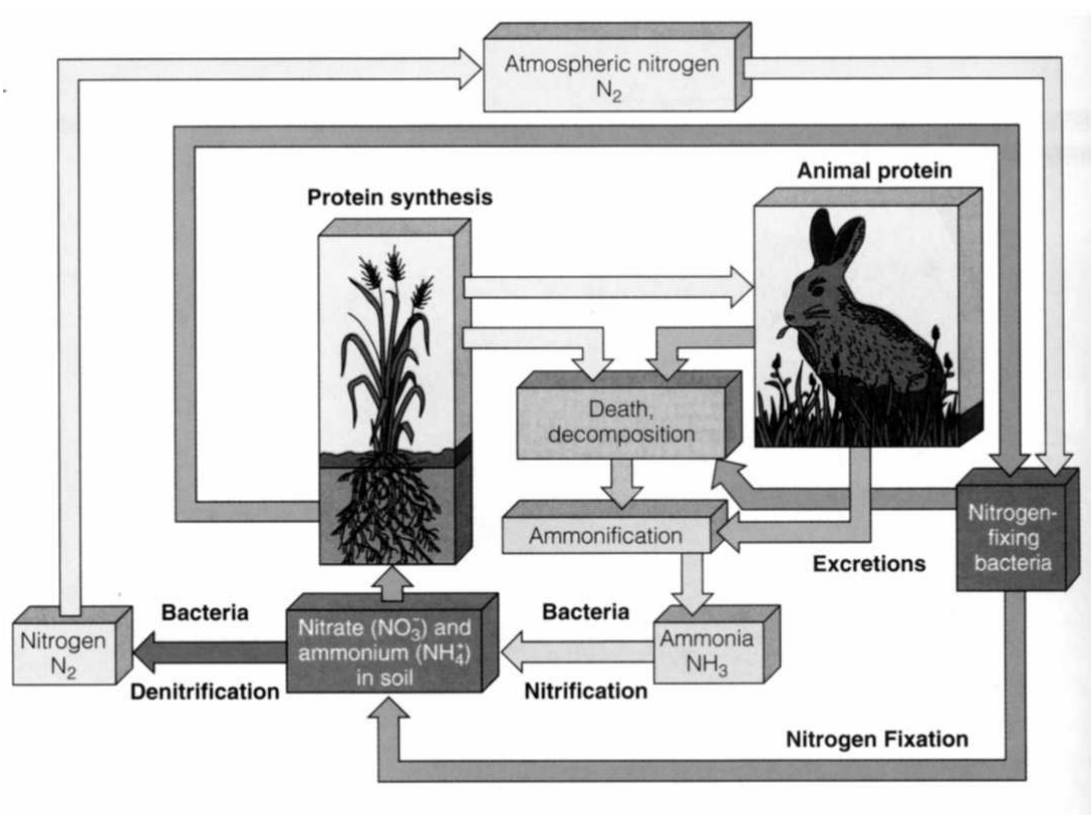




# Cyklus dusíku



# Cyklus dusíku



Aminokyseliny jsou důležitými sloučeninami všech živých organismů ( $-NH_2$  skupiny; bílkoviny).

Dusík ve třech formách:

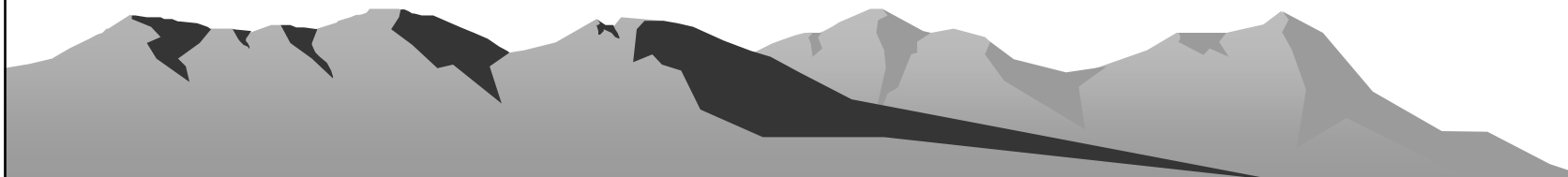
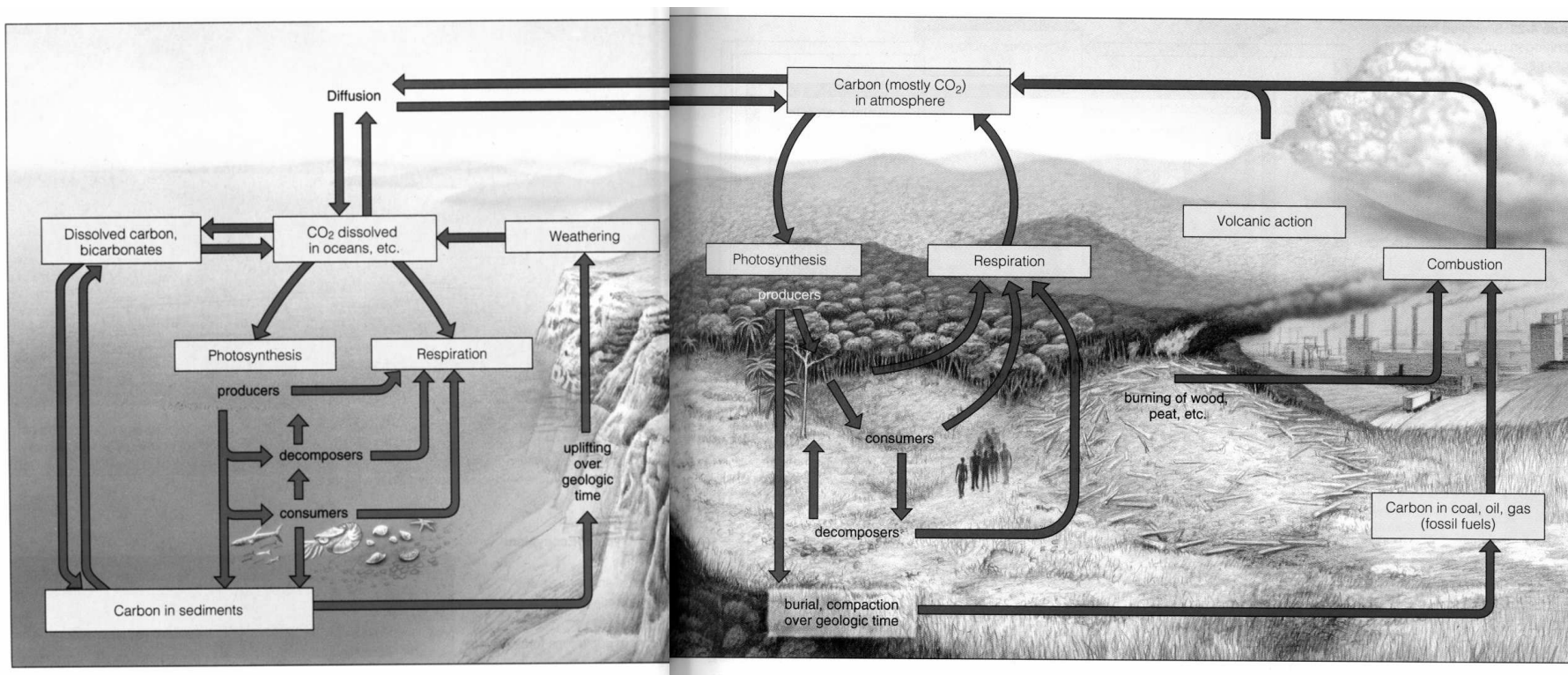
- plynný jako prvek  $N_2$
- v redukované podobě jako amoniak  $NH_3$
- v oxidované podobě jako dusičnanový  $NO_3^-$  ion

Pouze jako redukováný se zúčastňuje biochemických reakcí.  $N_2$  nemůže být přímo využíván organismy. Největším rezervoárem dusíku je atmosféra: 78 %

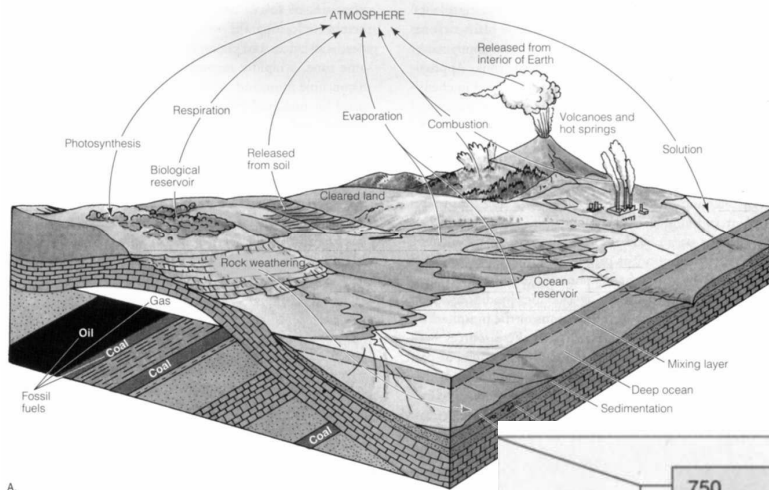
**Člověk:**

- spalování paliv (vznik  $NO$  za vysokých teplot z  $N_2$  a  $O_2$ ), ten se dále oxiduje na  $NO_2$  a s vodou tvoří  $HNO_3$  (kyselý déšť)
- $N_2O$  (skleníkový plyn) uvolňován bakteriemi ze zemědělských odpadů
- uvolňování z půdy zavlažováním, vypalováním pralesů
- hnojení a komunální odpad ( $\rightarrow$  řasy)

# Cyklus uhlíku



# Cyklus uhlíku



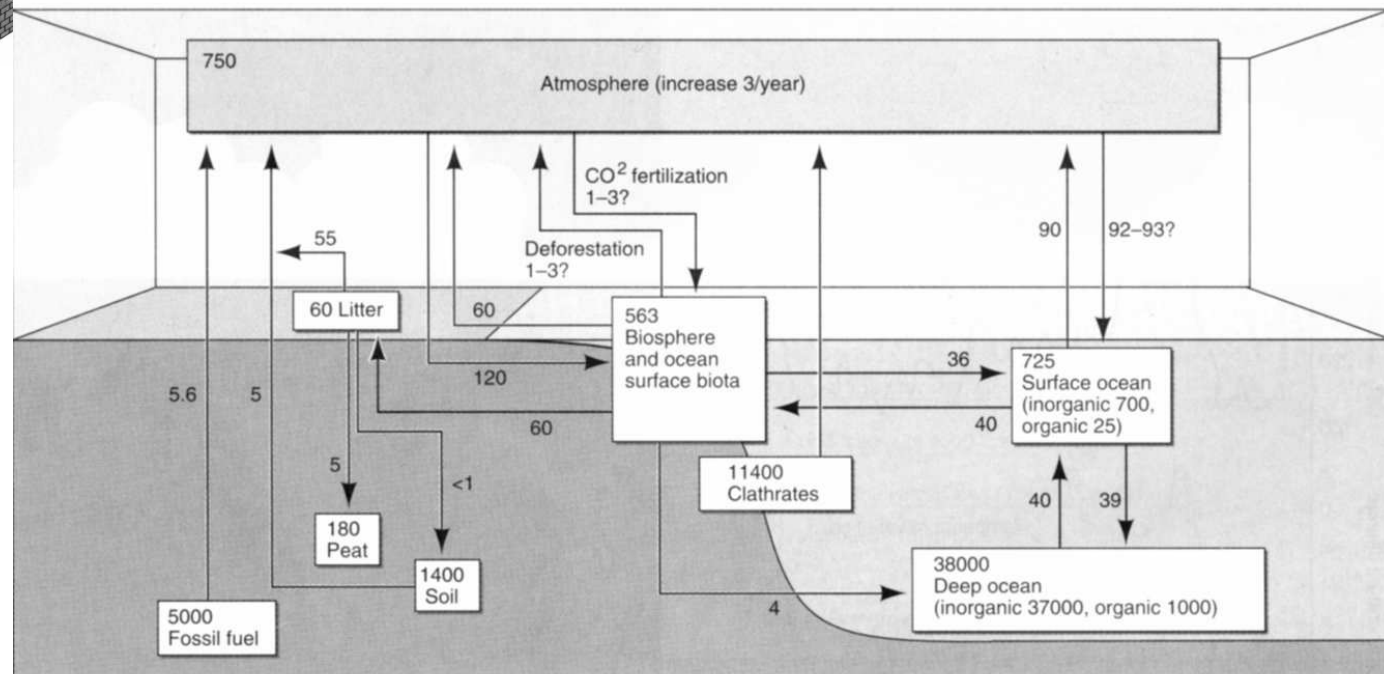
Uhlík se nachází ve všech velkých systémech a rezervoárech

- **Biosféra:** základní stavební částice živých organismů
- **Litosféra:** vápencové horniny, fosilní paliva (uhlí, ropa, podzemní plyn), klatráty (komplexy CH<sub>4</sub> a vody v sedimentech)
- **Hydrosféra:** (rozpuštěný CO<sub>2</sub> a karbonátové látky)
- **Atmosféra:** (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ...): 0,036 %

Největším rezervoárem uhlíku jsou oceánské a pevninské sedimenty.

## Člověk:

- do atmosféry 6 miliard tun ročně spalováním fosilních paliv
- kolem 2 miliard tun ročně odlesňováním (dva důsledky: místo přirozené spotřeby CO<sub>2</sub> z atmosféry produkce CO<sub>2</sub> do atmosféry)



Toto množství se zdá malé ve srovnání s ostatními toky. Dlouhodobá přirozená celková nevyrovnanost toků je pravděpodobně menší než 1 miliarda tun C ročně = zásah člověka obrovský.

# Ledové doby

**Ledové doby**

**Minulých několik milionů let –  
početné cykly ochlazení a teplení  
superponovány na celkové  
chladnutí**

**Glaciace – pokles teploty o několik  
stupňů na dlouhou dobu –  
rozšíření ledovců – doby ledové**

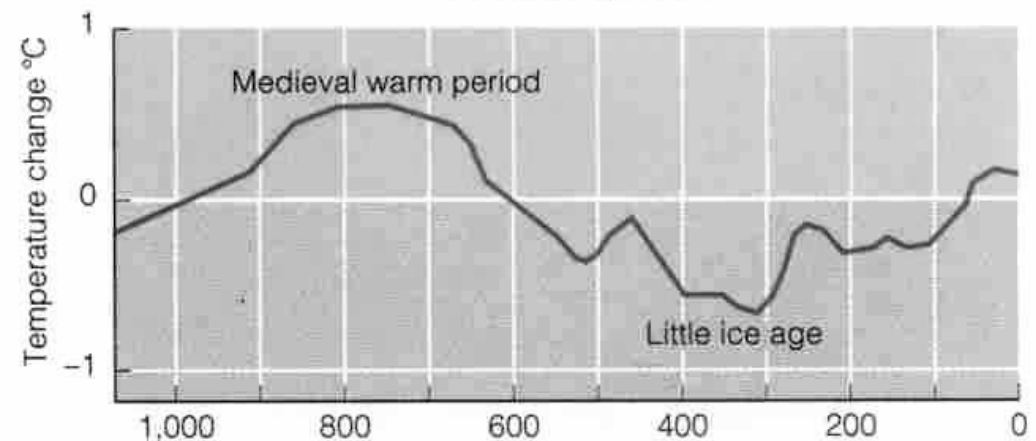
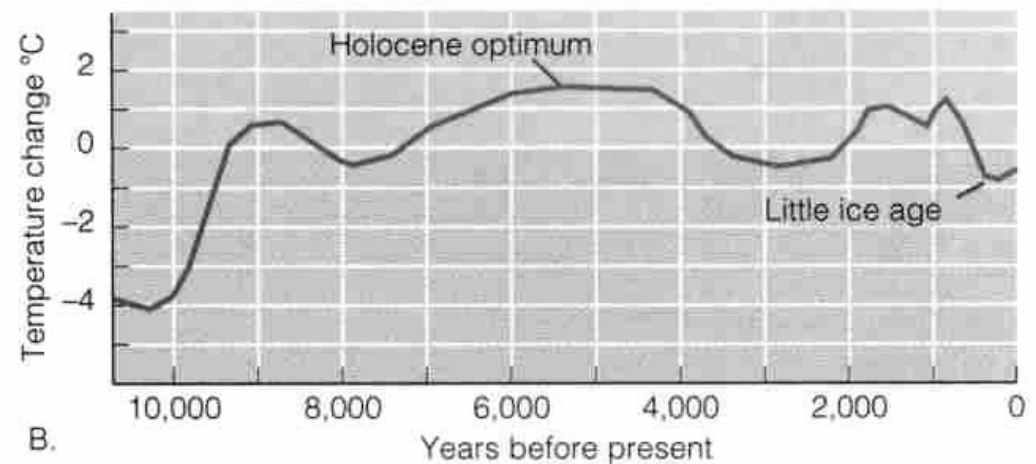
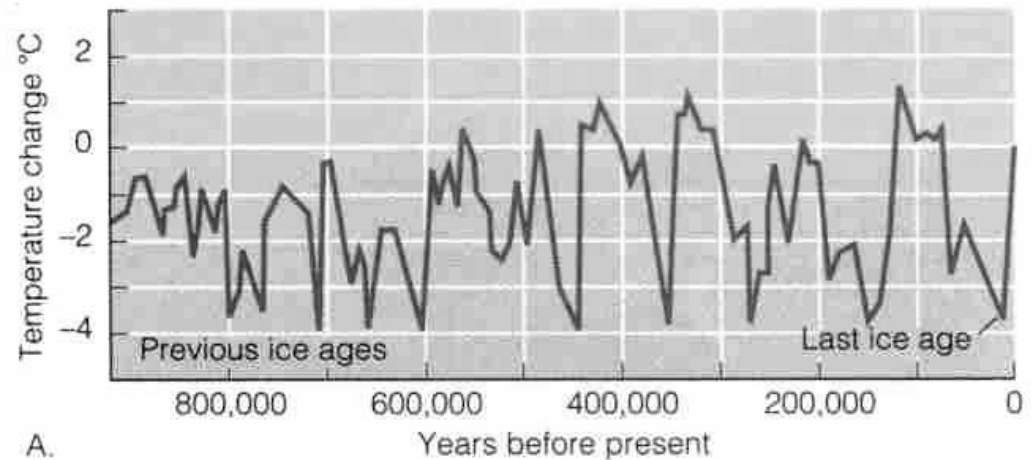
**Teplejší období – doby meziledové  
– interglaciály**

**Pleistocén (1,6 mil. let)– více než 20  
cyklů s opakováním 20 000 až  
40 000 let s extrémními minimy  
každých 100 000 let**

**Ledové doby se odehrávaly už  
před 2,3 miliardami let.**

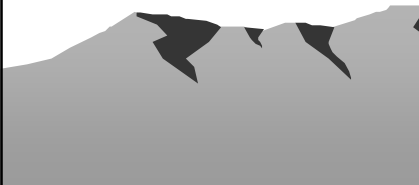
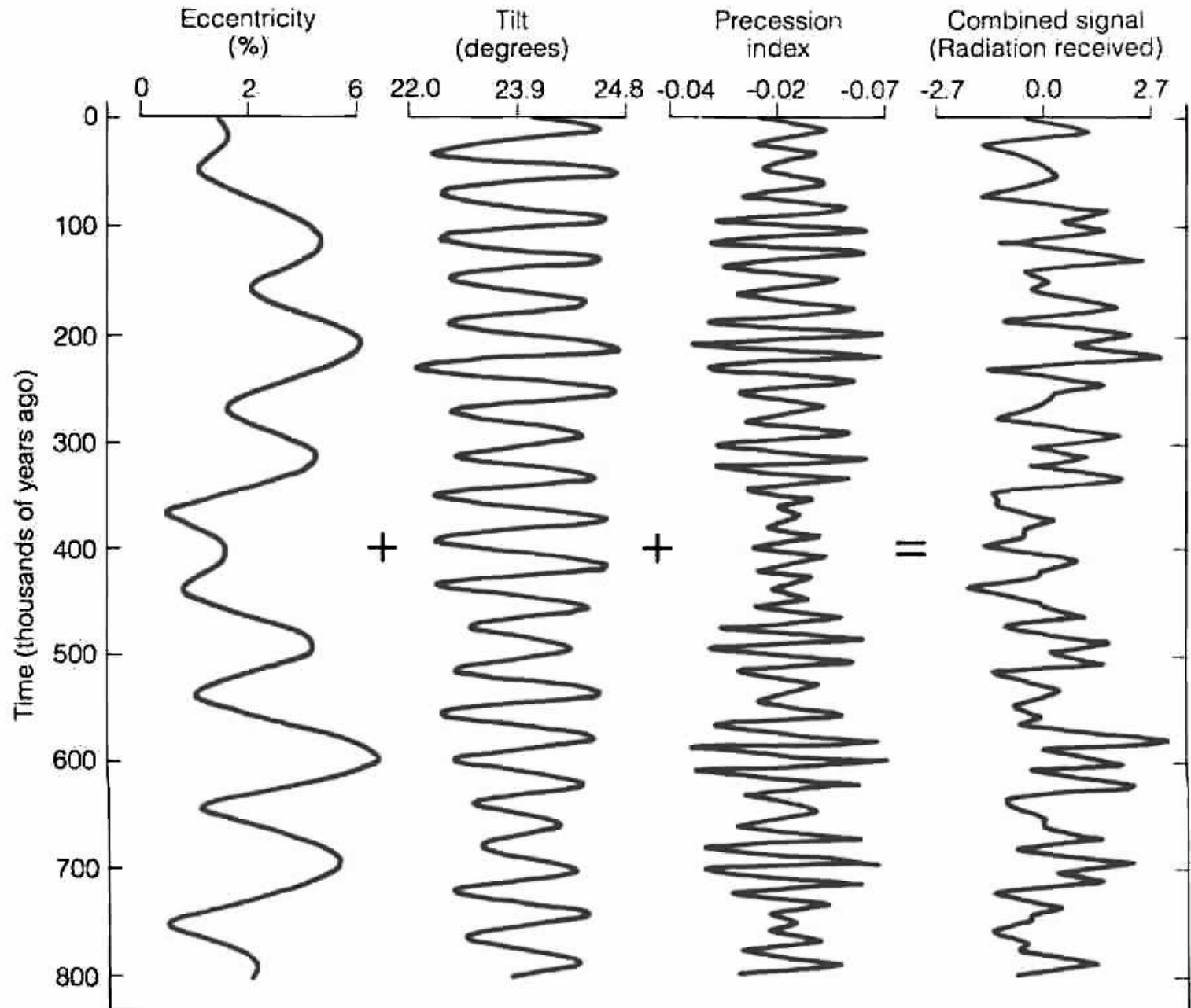
**Dnes zabírají ledovce kolem 10 %  
povrchu (z toho 84 %  
v Antarktidě).**

**V minulosti až 29 % povrchu.**

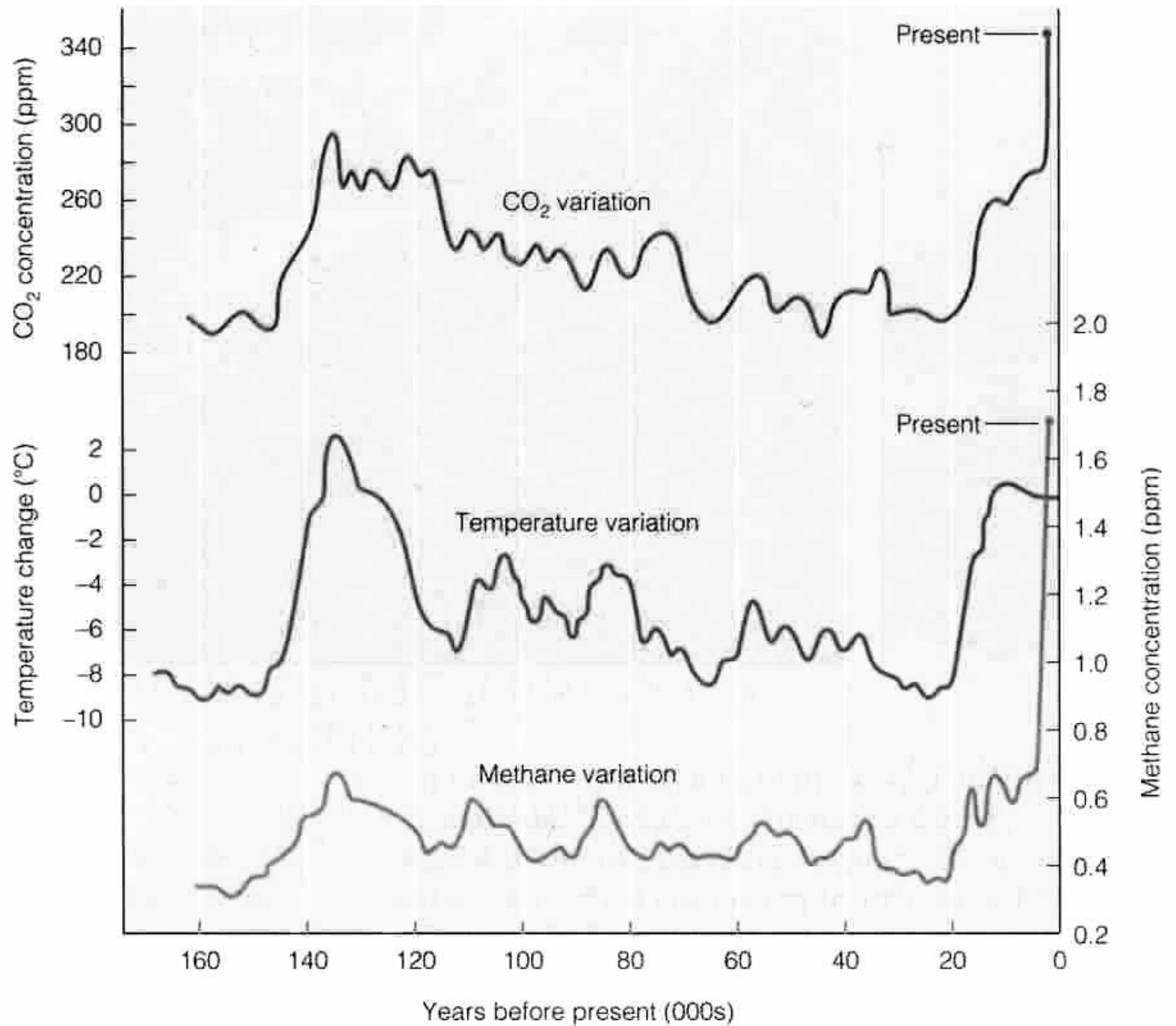


**Příčiny**  
**Excentricita**  
**Precese**

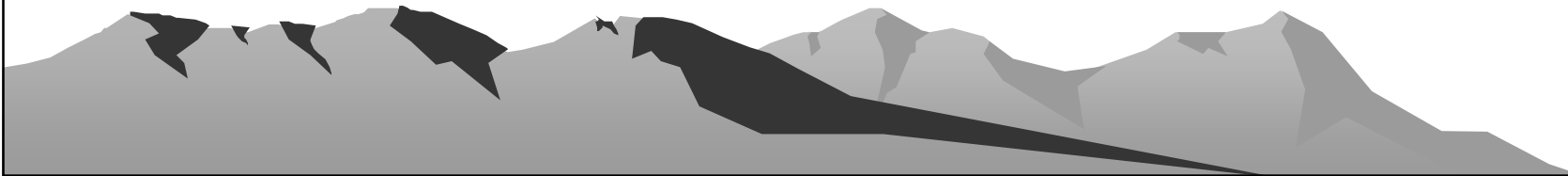
# Příčiny



# Vývoj



# Hydrosféra





# Cyklus vody

## Global Water Reservoirs and Turnover Times

	<u>10<sup>3</sup> km<sup>3</sup></u>	<u>%</u>	<u>Turnover time</u>
Oceans	1,370,000	97.61	37,000 y
Polar Ice, Glaciers	29,000	2.08	16,000 y
Groundwater (actively exchanged)	4000	0.29	300 y
Freshwater lakes	125	0.009	10-100 y
Saline Lakes	104	0.008	10-10,000 y
Soil moisture	67	0.005	280 d
Atmosphere (water vapor)	14	0.0009	9 d
Rivers	1.32	0.00009	12-20 d

# Hydrologický cyklus

## Cesty

**Odpaření (evaporace)**

**Srážky** → **přímé odpaření**

→ **zachycení rostlinami** → **odpaření („vypocení“)**

→ **povrchový odtok**

→ **vsakování (infiltrace)** → **mělký oběh**

→ **rezervoár podzemní vody**

## Rezervoáry

**Oceán 97,5 %**

**Ssladké vody 2,5 %**

**1,85 % (74 % sladkých vod) stále zmrzlé polární pokrivy**

**0,64 % (98,5 % zbytku) podzemní voda**

**00,01 % atmosféra, povrchová voda (toky, jezera)**



# Zdroje

**Dva hlavní faktory:**

**Kvalita**

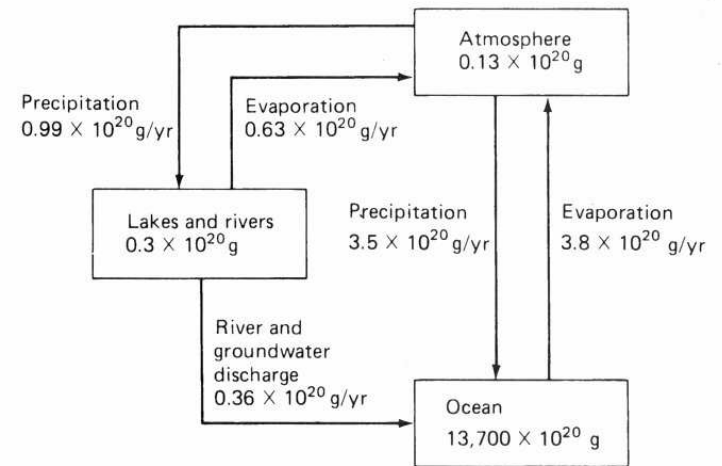
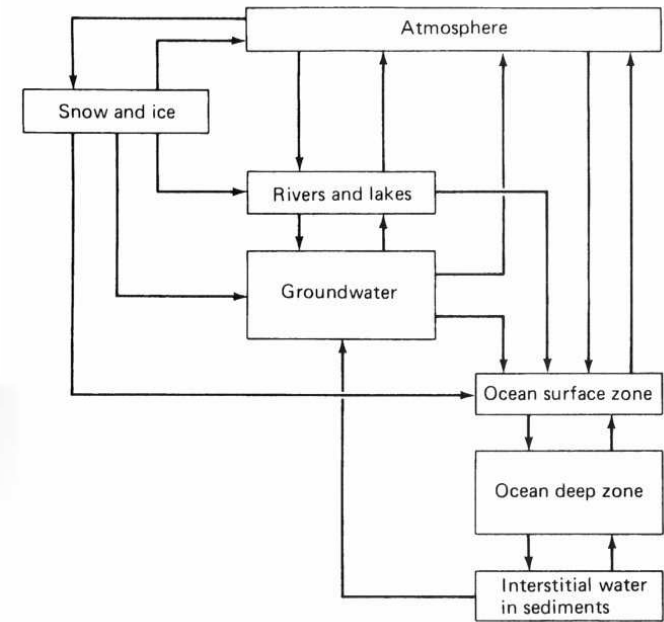
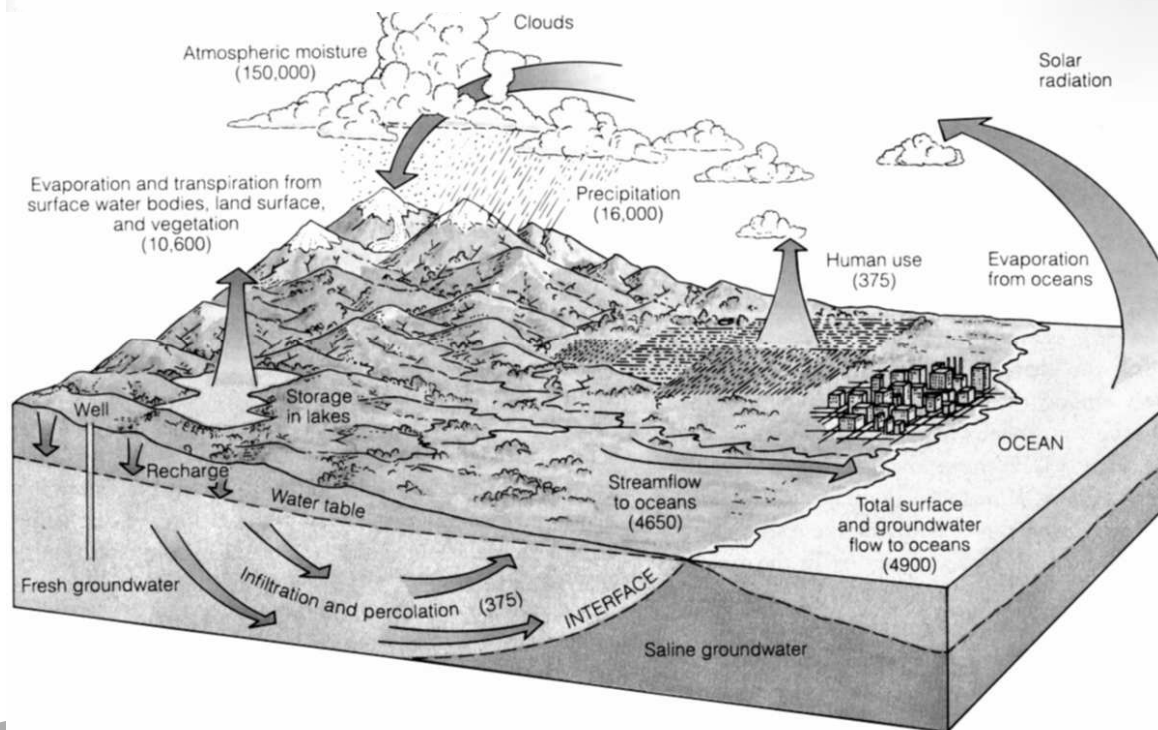
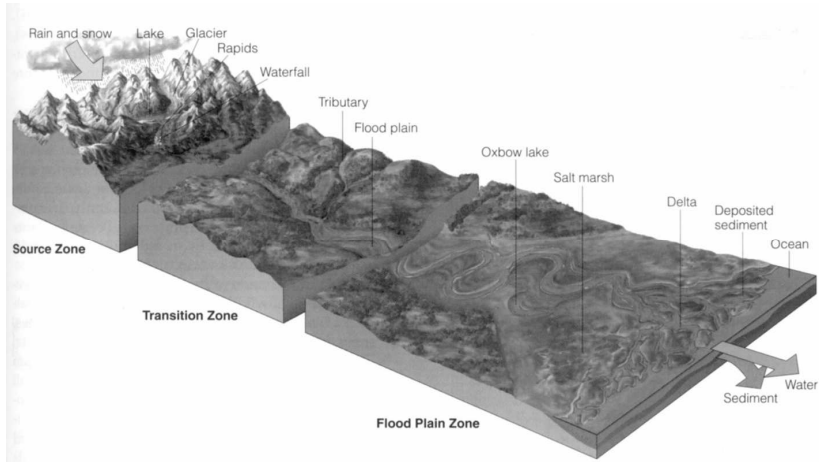
**Množství**

**Podzemní voda**

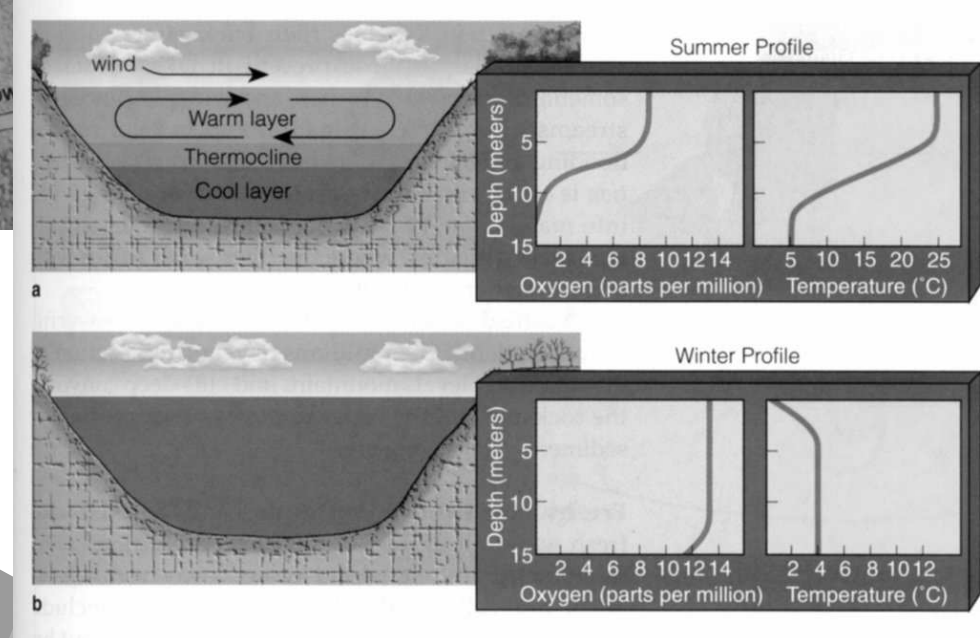
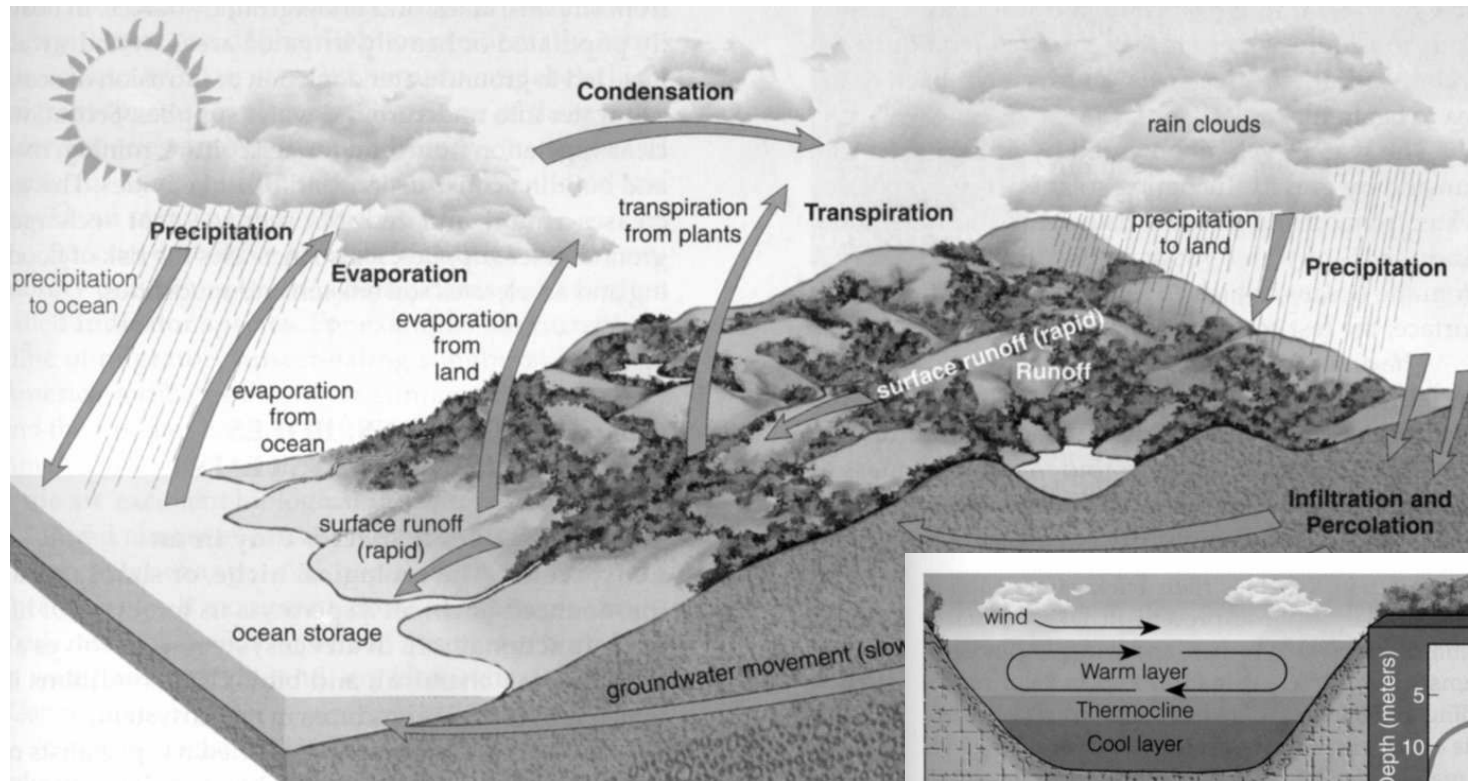
- **Méně než 1 % z celkového množství vody**
- **40× více než ve sladkovodních jezerech**
- **více než 98 % nezmrzlé vody v hydrologickém cyklu jako podzemní voda**
- **většinou v oblasti do 750 m**
- **objem ekvivalentní vrstvě 55 m vody na kontinentech**



# Hydrologický cyklus



# Hydrologický cyklus



# Vlastnosti vody

<b>Vlastnost</b>	<b>Působení a význam</b>
<b>vynikající rozpouštědlo</b>	<b>transport živin a odpadů, umožňuje průběh biogeochemických procesů</b>
<b>vysoká dielektrická konstanta</b>	<b>vysoká rozpustnost iontových sloučenin</b>
<b>vysoké povrchové napětí</b>	<b>kontrolní faktor pro fyziologii; kapky a povrchy</b>
<b>transparentní pro viditelné a krátké UV záření</b>	<b>bezbarvá dovoluje fotosyntézu ve vodném prostředí</b>
<b>největší hustota v kapalném stavu při 4 °C</b>	<b>led plave, izolace od promrznutí, udržení stratifikace</b>
<b>vysoké výparné teplo</b>	<b>určuje režim přenosu vody mezi atmosférou a vodou</b>
<b>vysoké teplo tání</b>	<b>stabilizace teplotního režimu při promrzání</b>
<b>vysoká tepelná kapacita</b>	<b>stabilizace teplotních podmínek</b>

# Distribuce látek

$[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  a  $[\text{CO}_3^{2-}]$

$c_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \text{konst.}$

$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$

$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

pH je určeno

hmotová bilance

disociace do prvního stupně

disociace do druhého stupně

autoprotolýza vody

$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / c_T$

$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / c_T$

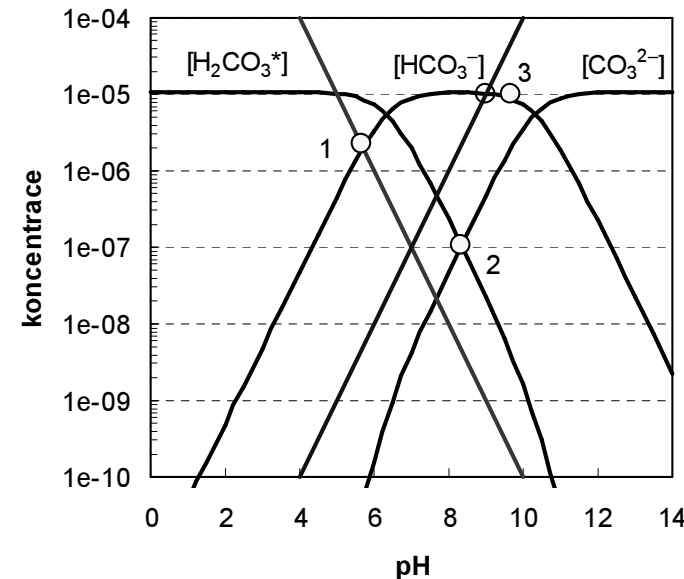
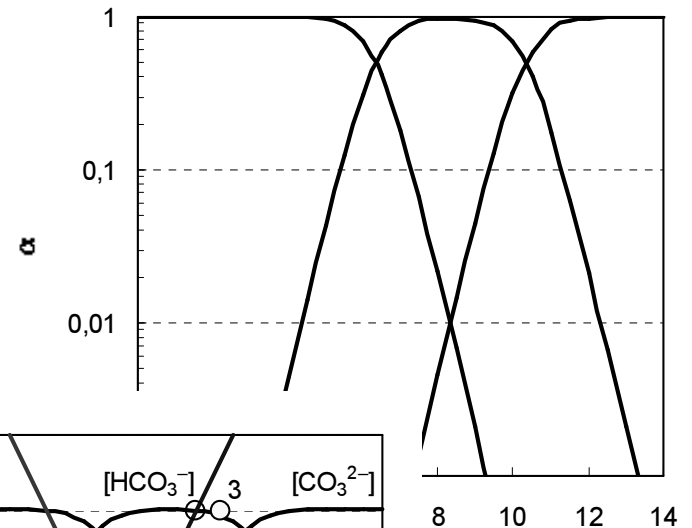
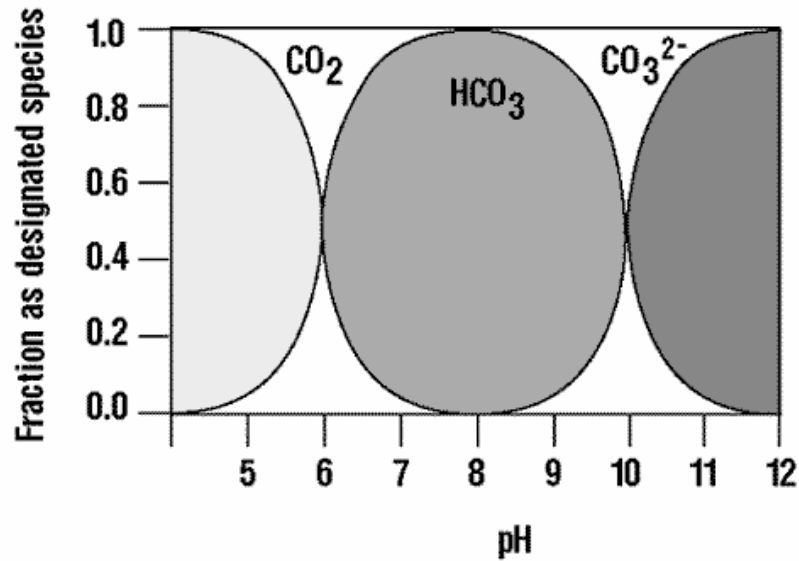
$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / c_T$

$c_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 c_T$

$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 c_T$

$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 c_T$



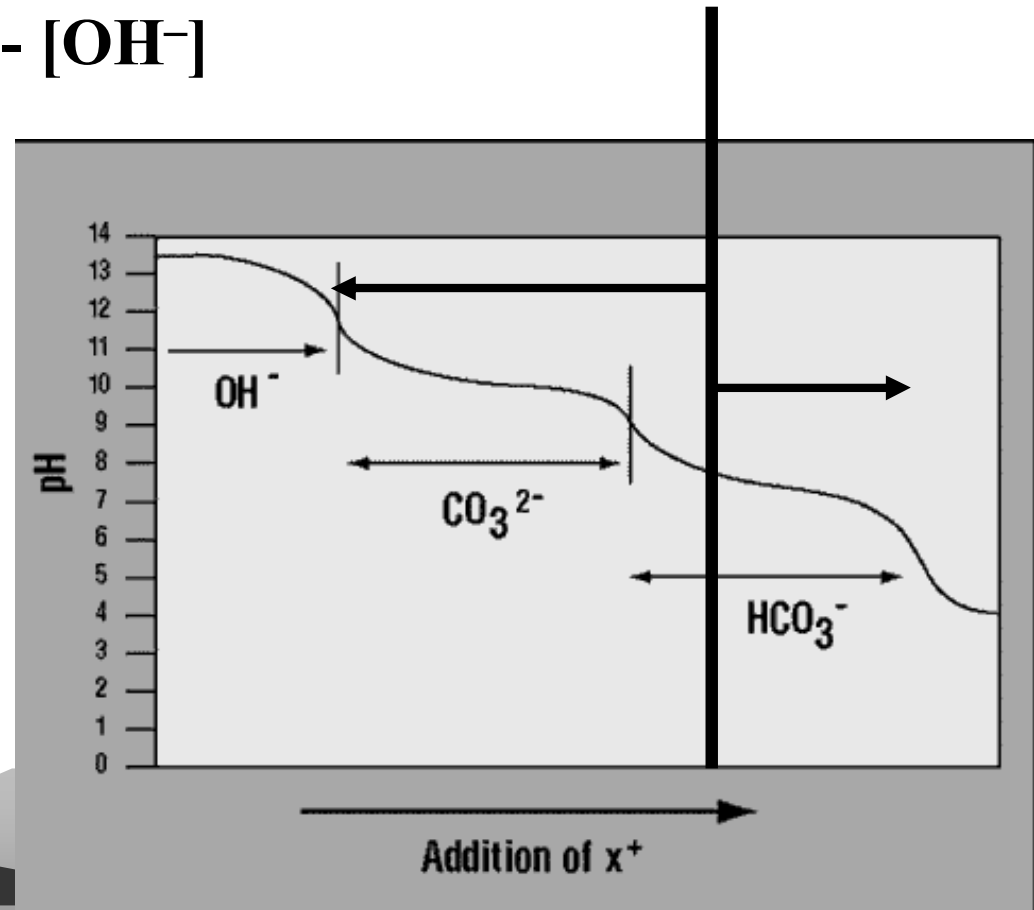
# Alkalita a acidita

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Alk}] = c_T (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Acy}] = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

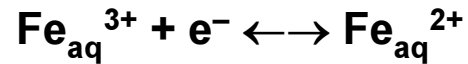
$$[\text{Acy}] = c_T (2 \alpha_0 + \alpha_1) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$





# Oxidace a redukce

## Redox



$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \Pi$$

$$E = E^{\circ} - RT/nF \ln \Pi$$

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$$

$$E = E^{\circ} + 0,0592/n \log a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$$

$$K = [\text{Fe}^{2+}] / \{[\text{Fe}^{3+}] [e^{-}]\}$$

$$p\varepsilon = -\log a_{e^{-}}$$

$$\log K = \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] + p\varepsilon$$

$$p\varepsilon = \log K - \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$$

$$p\varepsilon^{\circ} = \log K \text{ a obecně } p\varepsilon^{\circ} = 1/n \log K$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} - \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$$

$$p\varepsilon = F Eh / (2,303 RT)$$

vysoké  $p\varepsilon$

nízké  $p\varepsilon$

– oxidační podmínky

– redukční podmínky

$p\varepsilon$  vody v rovnováze se vzduchem je + 13,58



# Oxidace a redukce

## Oxidační stav je důležitý

Hg,  $\text{HgCH}_3^+$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  methylrtuť je mnohem toxičtější než ryzí Hg  
 $\text{Cr}^{\text{VI}}$  je mnohem toxičtější než ostatní formy ( $\text{Cr}^{\text{III, IV}}$ )

## Oxidační stavy ve sloučeninách

H	vždy 1+
O	vždy 2-
alkalické kovy	vždy 1+
alkalické zeminy	vždy 2+

### Dusík

$\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$

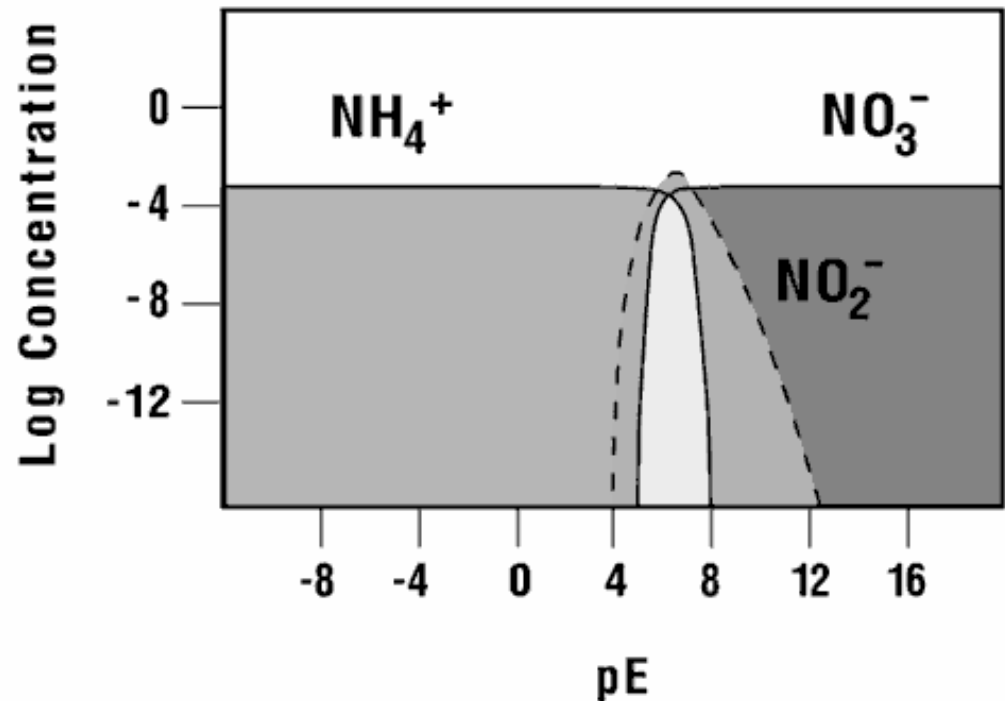
### Síra

$\text{H}_2\text{S}$ , S,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

### Uhlík

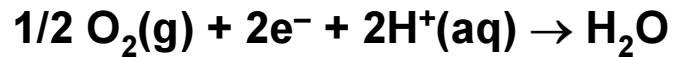
$\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , C, CO,  $\text{CO}_2$

pE diagram ukazuje nejstabilnější formy v určitém vodném prostředí



# Eh-pH a pε-pH diagramy

Eh-pH



$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log \{ [p_{\text{O}_2}]^{1/2} [\text{H}^+]^2 \} / [\text{H}_2\text{O}]$$

$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log [p_{\text{O}_2}]^{1/2} + 0,0592 \log [\text{H}^+]$$

$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log [p_{\text{O}_2}]^{1/2} - 0,0592 \text{pH}$$

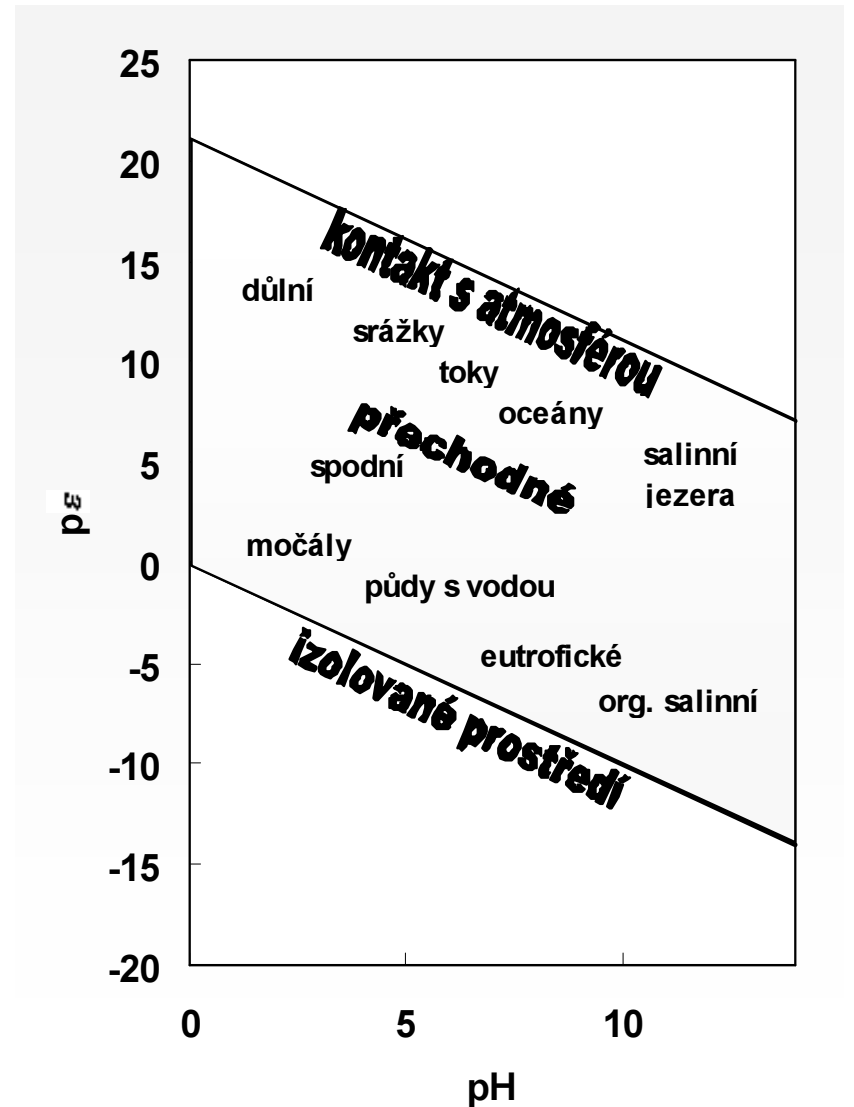
pε-pH

$$K = [\text{H}_2\text{O}] / \{ [p_{\text{O}_2}]^{1/2} [\text{e}^-]^2 [\text{H}^+]^2 \}$$

$$\log K = \log [\text{H}_2\text{O}] - 1/2 \log p_{\text{O}_2} + 2 p\varepsilon + 2 \text{pH}$$

pro 25°C, 0,1 MPa:  $\log K = 41,56$

$$p\varepsilon = 20,78 - \text{pH}$$



# Užití diagramů

Diagramy v grafické formě představují termodynamická data  
Neudávají rychlost, s jakou se budou jednotlivé formy měnit

Předvídání podmínek vzniku minerálů

