



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(08)

Parametry charakterizující vlastnosti látek

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

(08) Parametry charakterizující vlastnosti látek

Parametry charakterizující vlastnosti látek

Struktura, funkční skupiny

Molekulová hmotnost

Bod tání, bod varu (bod sublimace)

Tenze par

Rozpustnost ve vodě

Rozpustnost v tucích

Rovnováha organická fáze – voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda

Organické kyseliny a báze, konstanty acidity a rozdělovací chování

Persistence v prostředí

Chiralita látek

Fyzikálně-chemické vlastnosti řídící environmentální distribuci chemických látek

| |
|--|
| Molekulová hmotnost, Struktura |
| |
| Hydrofóbnost, Polarita, Reaktivita |
| |
| Tenze par, Rozpustnost ve vodě |
| |
| Rozpustnost v tucích, Adsorptivita |
| |
| Henryho konstanta, K_{OW} |
| |
| $K_{Water/air}$, $K_{Particle/air}$, $K_{Water/bio}$, $K_{Particle/water}$, $K_{Water/soil}$ |
| |

Environmentální procesy a parametry

| Proces | Parametr |
|----------------------------|--|
| Fyzikální transport | |
| Meteorologický transport | Rychlost větru |
| Bio-příjem | Biomasa |
| Sorpce | Obsah OC v půdách a sedimentech |
| Těkání | Turbulence, rychlost výparu, reparační koeficient, obsah OC v půdě |
| Odtok | Rychlost srážek |
| Vymývání | Adsorpční koeficient |
| Spad | Koncentrace částic Rychlost větru |
| Chemické procesy | |
| Fotolýza | Intenzita záření Propustnost A, W |
| Oxidace | Koncentrace oxidantu a retardéru |
| Redukce | Koncentrace O ₂ , Fe ²⁺ |
| Hydrolýza | pH, T |
| Biologické procesy | |
| Biotransformace | Populace mikroorganismů, úroveň živin, T, pH |

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

| Compound | Reference dose (mg/kg·d) | Carcinogenic slope factor [(mg/kg·d) ⁻¹] | Solubility (mg/L at 25°C) | Vapor pressure (mm Hg at 25°C) |
|--|--------------------------|--|---------------------------|--------------------------------|
| Perchloroethylene (tetrachloroethylene) | 0.171 (inh) | 0.175 (inh) | 150 (at 20°C) | 18.47 |
| | 0.01 (oral) | 0.052 (oral) | | |
| Trichloroethylene | 0.01 (inh) | 0.4 (inh) | 1366 | 74 |
| | 0.0003 (oral) | 0.011 (oral) | | |
| 1,1-Dichloroethylene | 0.057 (inh) | 0.175 (inh) | 2500 | 591 |
| | 0.05 (oral) | 0.6 (oral) | | |
| Vinyl chloride | 0.0286–0.01 (inh) | 0.03 (inh) | 2763 | 2660 |
| | 0.003 (oral) | 1.5 (oral) | | |

Sources: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>, EPA Toxic Profiles.
<http://www.epa.gov/iris/subst/>, IRIS (EPA Integrated Risk Information System).
<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/>, EPA Technology Transfer Network Air Toxics Website.
<http://risk.lsd.ornl.gov/cgi.bin/tox/>, RAIS (EPA Risk Assessment Information System).

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Ve směsi plyných složek majících celkový tlak P , parciální tlak P_A složky A může být vyjádřen vztahem:

$$P_A = x_A * P$$

kde x_A je molární frakce A

$$x_A = n_A / \sum n_j$$

kde $\sum n_j$ je celkový počet molekul přítomných v plynu a P je celkový tlak.

Potom fugacita plynu ve směsi je dána:

$$f_A = Q_A * x_A * P \cong P$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Standardní stavy

Standardní stav reálného plynu A definujeme jako takový stav, v němž má tento plyn fugacitu $f_A^0 = 101,325 \text{ kPa}$ a v němž se navíc chová tak, jako by byl plynem ideálním.

To znamená, že pro plyn má aktivita vlastně význam relativní fugacity $(f_T)_A$ vztažené na fugacitu standardního stavu $f_A^0 (= P^0)$:

$$a_A = f_A / f_A^0 = f_A / P^0 = (f_T)_A$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Aktivní koeficienty – analogicky plynné fázi, můžeme vyjádřit chemický potenciál složky A v kapalném roztoku vztahy:

$$\mu_A = \mu_A^0 \text{ čisté kapaliny} + R * T * \ln (f_A / f_A \text{ čisté kapaliny})$$

nebo

$$\mu_A = \mu_A^0 \text{ čisté kapaliny} + R * T * \ln \gamma_A x_A$$

Výraz $f_A / f_{\text{ref}} = \gamma_A * x_A = a_A$ vyjadřuje aktivitu látky, to znamená, že a_A je měřením jak aktivní je látka v daném stavu (například ve vodném roztoku) ve srovnání se stavem referenčním (například čistá kapalina za stejné T a P); γ_A je aktivní koeficient definovaný daným vztahem.

Procesy v chemicky nereaktivních soustavách

Fáze × skupenství

Fáze: relativně homogenní fyzikální a chemické vlastnosti; oddělená od jiných fází ostrým rozhraním (mechanicky separovatelná)

Skupenství: plynné, kapalně, pevné

Složka: skutečná nebo fiktivní látka, pomocí které popisujeme složení fází

Fázové přeměny čistých látek

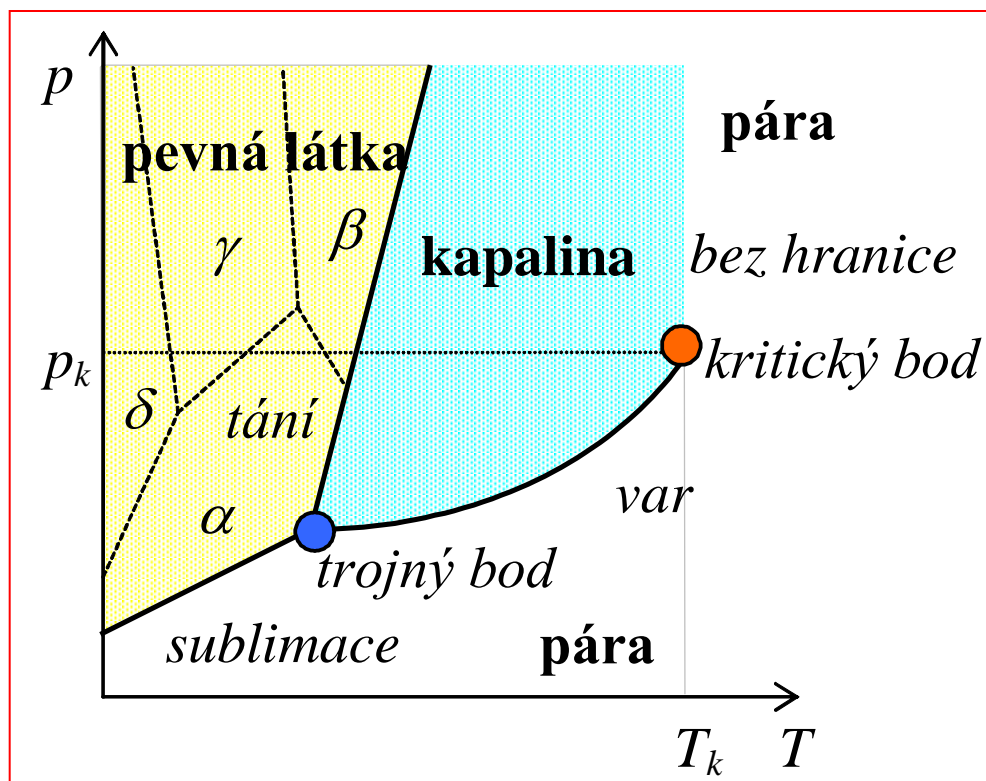
Tání

Var

Sublimace

Polymorfní přeměny

Fázový diagram



Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Procesy fázového přenosu – reversibilní přenos látky A mezi dvěma fázemi (1 a 2):



které mohou být například ovzduší a voda nebo organická fáze a voda.

Za dané T a daného P, energetický stav látky A v každé fázi je vyjádřen odpovídajícím chemickým potenciálem (při výběru čisté kapaliny A jako referenčního stavu):

$$\mu_1 = \mu^0_{\text{čisté kapaliny A}} + R * T * \ln \gamma_1 x_1$$

$$\mu_2 = \mu^0_{\text{čisté kapaliny A}} + R * T * \ln \gamma_1 x_1$$

Tok látky A z fáze, ve které má látka A vyšší chemický potenciál do fáze, ve které má nižší chemický potenciál vede ke stavu, kdy si tyto dva chemické potenciály jsou si rovny.

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

V rovnováze, kdy platí:

$$\mu_1 = \mu_2$$

dostaneme:

$$R * T * \ln \gamma_1 x_1 = R * T * \ln \gamma_2 x_2$$

Úpravou dostaneme:

$$R * T * \ln x_1 / x_2 = - (R * T * \ln \gamma_1 - R * T * \ln \gamma_2)$$

Levá strana rovnice vyjadřuje relativní zastoupení látky A (molární frakce) ve dvou fázích v rovnováze.

Toto relativní zastoupení se běžně vyjadřuje jako rozdělovací koeficient K_{12}' látky A mezi dvěma fázemi.

$$K_{12}' = x_1 / x_2$$

Chemické reakce – rovnovážné konstanty, kinetické parametry



$$\ln K = \ln (cC * cD / cA * cB) = - \Delta G / R * T$$

Rovnováhy

Pokud je určité množství látky přeneseno z jednoho bodu do druhého, změní se Gibbsova funkce v prvním bodě o $-m_{i,1} dn_i$ a v druhém bodě o $+m_{i,2} dn_i$. Celková změna je $dG = (m_{i,2} - m_{i,1})dn_i$.

Pokud je chemický potenciál v prvním bodě vyšší než ve druhém, je přechod spojen s poklesem G a dojde k němu spontánně.

Pouze když platí $m_{i,1} = m_{i,2}$ a chemické potenciály dané látky se v různých částech systému vyrovnají, nedochází k další změně G .

V tomto případě dosahuje systém minimální hodnoty Gibbsovy funkce a maximální entropie.

Tento stav označujeme jako rovnováhu.

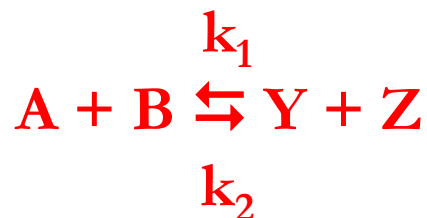
To platí jak pro přechody mezi různými body v jedné fázi, tak i mezi fázemi.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i = \bar{G}_i dn_i = \mu_i dn_i$$

Chemické rovnováhy

Mobilní rovnováha a zákon Guldbergův - Waagův

Vratné reakce - probíhají současně oběma směry:



Výsledná rychlost přeměny výchozích látek A a B na produkty Y a Z je dána součtem rychlostí reakcí v obou směrech.

Chemické rovnováhy

Rychlost výsledné přeměny je tedy:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 * c_A * c_B - k_2 * c_Y * c_Z$$

Po určité době se rychlosti v_1 a v_2 vyrovnají a celková rychlost reakce vklesne na nulu.

Obě reakce probíhají sice i nadále, ale složení soustavy se již nemění - dojde k ustavení chemické rovnováhy.

Za rovnováhy tedy platí:

$$k_2 * (c_Y)_r * (c_Z)_r = k_1 * (c_A)_r * (c_B)_r$$

r ... označuje rovnovážnou relativní koncentraci - dále již není uváděn

Chemické rovnováhy

Koncentrace složek (případně parciální tlaky plynů) je nutno v tomto případě považovat za relativní, tj. bezrozměrné veličiny, vztažené na určité standardní hodnoty (p^0 , c^0).

Standardní stav ideálního plynu, je stav kdy má plyn za uvedené teploty tlak $p^0 = 101\,325\text{ Pa}$.

Za standardní stav u rozpuštěných látek se často volí jednomolární ($c_0 = 1\text{ mol.l}^{-1}$) ideální roztok složky za tlaku p^0 a udané teploty.

Chemické rovnováhy

Platí:



kde:

$$K_C = k_1 / k_2$$

což je zákon chemické rovnováhy (Guldbergův - Waagův)

Chemické rovnováhy

Pro obecný případ reakce:



musí mít podle G. W. zákona soustava, v níž probíhá uvažovaná vratná reakce, za rovnováhy vždy takové složení, aby relativní koncentrace složek splňovaly rovnici:

$$(c_Y)^y * (c_Z)^z = K_C * (c_A)^a * (c_B)^b$$

Konstanta úměrnosti K_C je tzv. rovnovážná konstanta.

Vyjadřování rovnovážného složení směsi složek relativními koncentracemi složek je obvyklé pro reakce v roztocích.

V případě reakcí v plynné fázi je možné rovnovážné složení vyjádřit také relativními parciálními tlaky složek a příslušná rovnovážná konstanta se pak označuje K_p .

Hodnoty K_C a K_p jsou ovšem obecně různé.

Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Látky rozdělujeme z hlediska jejich schopnosti štěpit se v roztoku (případně tavenině) na elektricky nabitě částice na elektrolyty a neelektrolyty.

Elektricky nabitě částice vznikající štěpením elektrolytů se nazývají ionty.

Ion s kladným nábojem se nazývá kationt, se záporným nábojem aniont.

Proces, při se molekuly elektrolyzou ve vodném roztoku (případně tavenině) štěpí na ionty, se nazývá elektrolytická disociace.

Elektrolyty dělíme na **silné a slabé**.

Produkty rozpustnosti omezeně rozpustných solí

Je-li do rozpouštědla přidána málo rozpustná sůl ve větším množství než odpovídá nasycenému roztoku, zůstane přebytečné množství soli nerozpuštěno.

Mezi tuhou fází a rozpuštěnou solí se ustaví rovnováha, kterou například pro AgCl je možné vyjádřit:



Tuto rovnováhu je možné po zahrnutí aktivity tuhé fáze do rovnovážné konstanty charakterizovat tzv. součinem (produktem) rozpustnosti P.

$$P_{\text{AgCl}} = (a_{\text{Ag}^+}) * (a_{\text{Cl}^-})$$

Komplexní elektrolyty

Rovnováhu mezi koncentrací volných iontů $[\text{Me}^{z+}]$, koncentrací komplexotvorného činidla $[\text{X}^{z-}]$ a komplexními ionty $[\text{MeX}^{z+ + z-}]$ vyjadřujeme následující rovnicí a rovnovážnou konstantou, nazývanou konstanta komplexity (konstanta stability):



$$K' = [\text{MeX}_n^{(z+ + z-)}] / [\text{Me}^{z+}] * [\text{X}^{z-}]^n$$

$$K = a_{\text{MeX}} / (a_{\text{Me}} * a_{\text{X}}^n)$$

Převrácenou hodnotou konstanty stability je tzv. konstanta nestability, nazývaná též disociační konstanta komplexu.

Dipolární ionty

Aminokyseliny a bílkoviny mají ve svých roztocích schopnost vázat i uvolňovat vodíkové ionty - amfoterní látky - dáno současnou přítomností kyselých i bazických funkčních skupin.

Neutrální vnitřně ionizovaná částice se nazývá **zwitterion**, **obojetný nebo dipolární ion**.

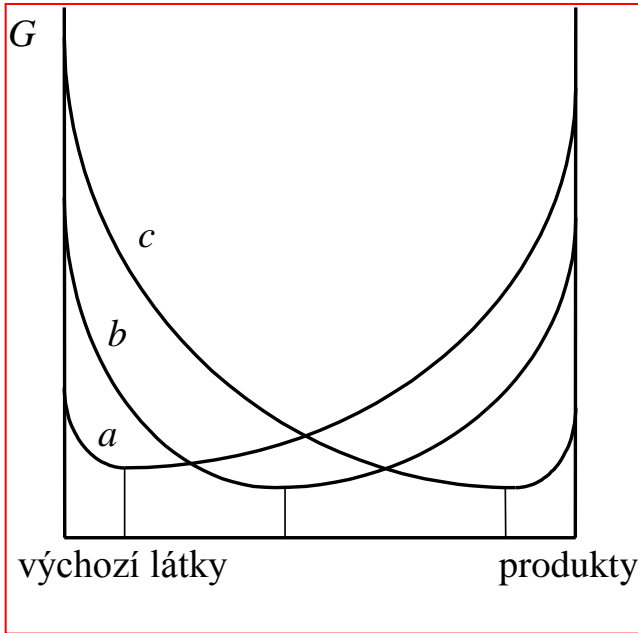
Hodnota pH, při kterém je výsledný náboj dané aminokyseliny nebo bílkoviny roven nule, se nazývá **izoelektrický bod** (počet kladných skupin je roven počtu záporných).

Roztoky biopolymerů

**Bílkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy, huminové látky -
komplexní systémy navzájem spřažených rovnováh:**

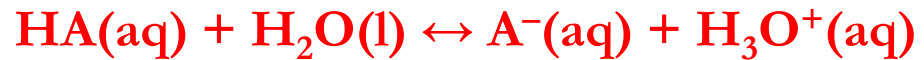
- ↪ **rovnováhy uvnitř molekuly biopolymeru**
- ↪ **rovnováhy mezi molekulami biopolymeru**
- ↪ **rovnováhy mezi biopolymery a malými ionty**

Důležité rovnovážné konstanty



$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}_r}{RT}$$

Konstanty kyselosti



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^{\text{+}}][\text{A}^{\text{-}}]}{[\text{HA}]}$$

Důležité rovnovážné konstanty

Iontový součin vody (autoprotolýza)



$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

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

$$\text{p}K_w = \text{pH} - \log[\text{OH}^-]$$

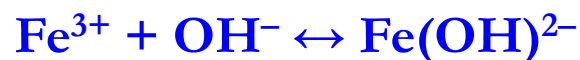
Součin rozpustnosti



$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3(s)]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Konstanta komplexity



$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2-}]}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2-}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{K_s}$$

Důležité rovnovážné konstanty

Oxidačně-redukční reakce



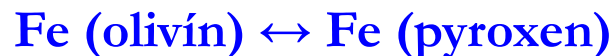
$$DG = -nFE$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Distribuční koeficient



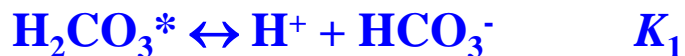
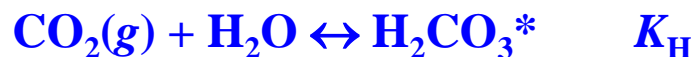
$$K_D = \frac{[\text{Fe(pyroxen)}]}{[\text{Fe(olivín)}]}$$

Karbonátový systém

Neznámé:



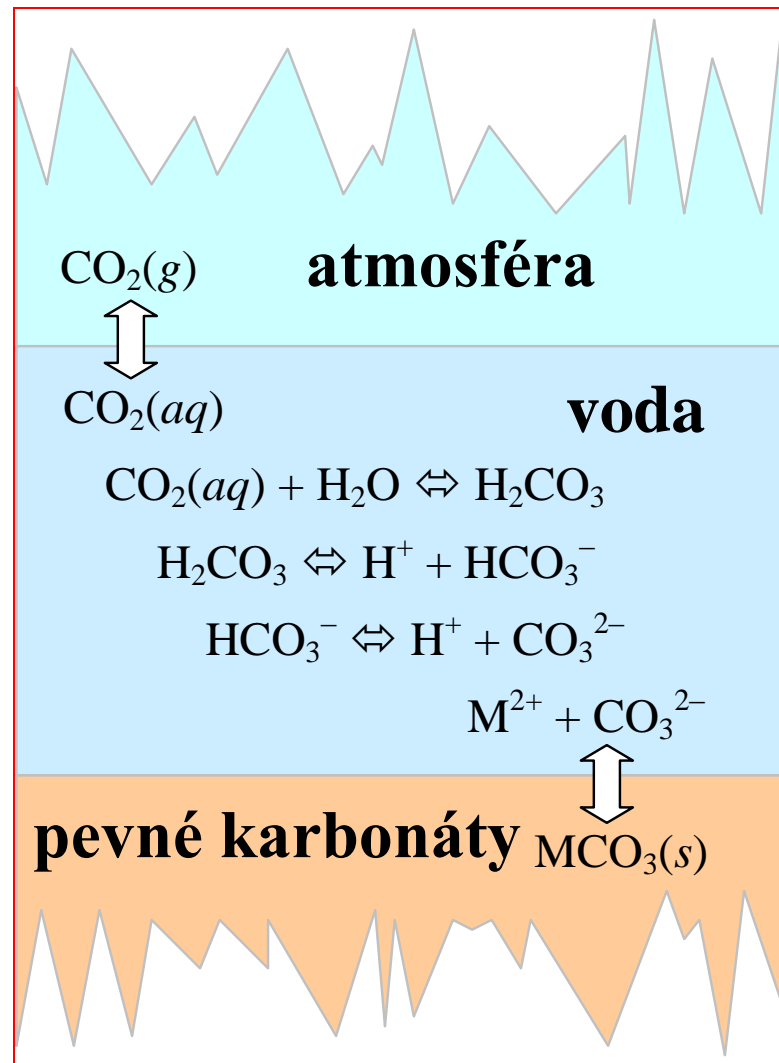
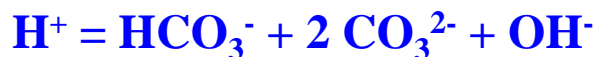
Rovnovážné konstanty:



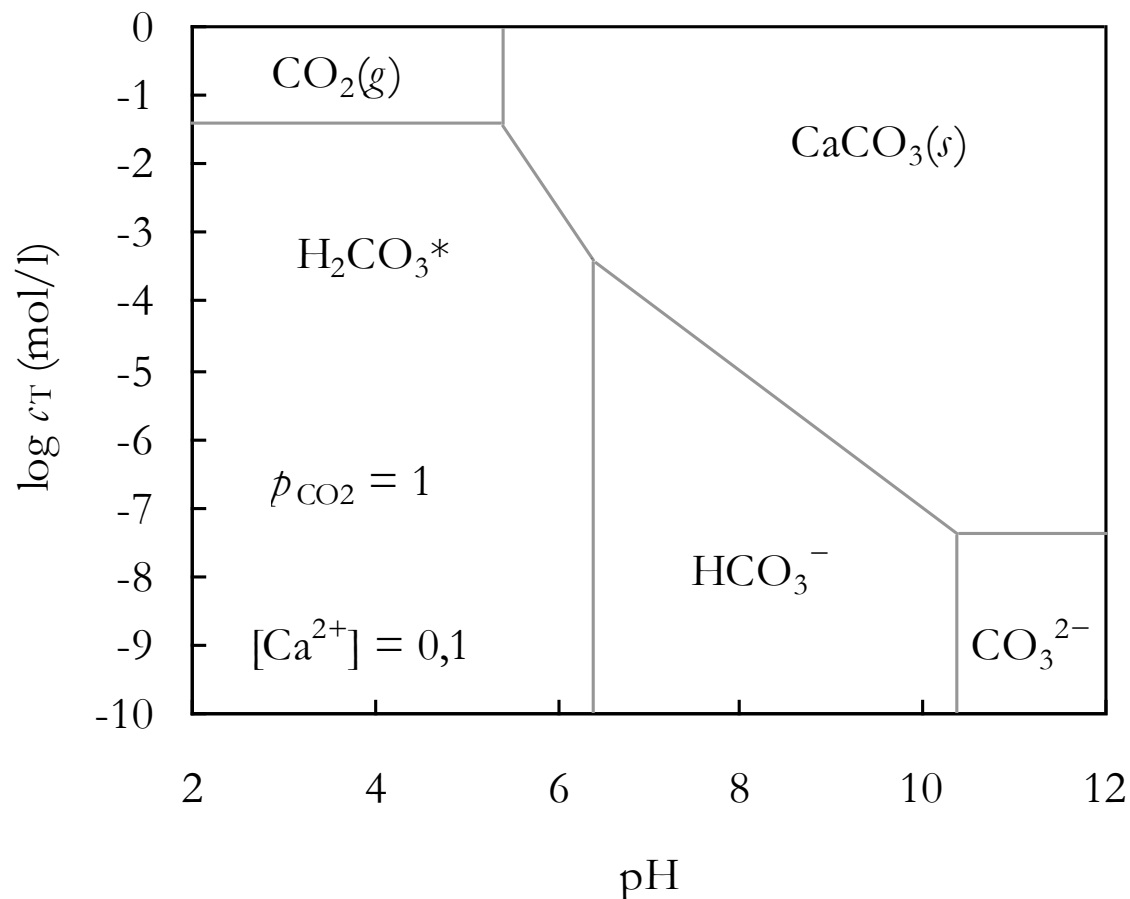
Hmotová bilance:



Elektroneutralita:



Karbonátový systém



Fázové rovnováhy

Rovnovážné stavy a chemický potenciál

Soustava, ve které za daných vnějších podmínek neprobíhá děj spojený s hmotnou nebo energetickou přeměnou, je v rovnovážném stavu.

V soustavách, ve kterých mohou probíhat chemické děje, se ustavují mezi reagujícími látkami tzv. chemické rovnováhy.

Uvažujeme-li rovnováhu v jedné fázi nebo v soustavě zahrnující několik fází, rozeznáváme rovnováhy homogenní a heterogenní.

Rovnovážný stav je za určitých podmínek jednoznačně charakterizován nulovou změnou entropie (S), Helmholtzovy energie (F) a Gibbsovy energie (G).

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Chemický potenciál – vyjadřuje, jak by se změnila Gibbsova energie sledované fáze při jednotkové změně látkového množství i , uskutečněné takovým způsobem, aby teplota, tlak a látková množství všech ostatních složek zůstaly konstantní.

$$\mu_i [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] = (\delta G / \delta n_i)_{T, P, n_j=i}$$

Chemický potenciál

Nejčastěji používanou podmínkou rovnováhy uzavřené soustavy, která nevyměňuje s okolím neobjemovou práci a nachází se za podmínek izotermicko-izobarických, vztah:

$$dG = 0$$

Tento vztah se však týká celého systému a proto je nutné jej přeformulovat tak, aby obsahoval veličiny týkající se jednotlivých složek.



Chemický potenciál μ (definovaný Gibbsem)

Chemický potenciál

Máme-li homogenní systém, obsahující více složek, je jeho Gibbsova energie nejen funkcí tlaku a teploty, ale i látkového množství n_i jednotlivých složek.

Gibbsova energie připadající na jeden mol složky v daném systému za konstantní teploty a tlaku, byla nazvána chemický potenciál

μ_i .

Změnu Gibbsovy energie jednotlivých složek můžeme vyjádřit součinem $\mu_i * dn_i$ a pro diferenciální změnu Gibbsovy energie celého systému platí:

$$(dG)_{p,t} = \sum_{i=1}^{i=k} (\delta G / \delta n_i)_{p,T, n_{j \neq i}}$$

$$dn_i = \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i$$

Chemický potenciál

Místo absolutní hodnoty chemického potenciálu se počítá s hodnotou vyjádřenou vzhledem k určitému stavu složky, zvolenému za standardní.

Pro chemický potenciál μ ideálního plynu je možné odvodit vztah:

$$\mu = \mu^{\ominus} + R * T * \ln p$$

Hodnota μ^{\ominus} závisí pouze na teplotě.

Rozdíl hodnot $\mu - \mu^{\ominus}$ odpovídá práci spojené s reverzibilním převedením jednoho molu plynu z jednotkového relativního tlaku na libovolný tlak p .

Pro chemický potenciál μ_i v roztoku platí obdobný vztah:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + R * T * \ln a_i$$

Chemický potenciál

V heterogenních systémech, je táž složka přítomna ve dvou nebo více fázích současně.

Pro rovnováhy v heterogenních systémech platí také termodynamická podmínka rovnováhy za izotermicko-izobarických podmínek:

$$(dG)_{p,T} = 0$$

Z této podmínky vyplývá důležitý závěr, že chemický potenciál každé jednotlivé složky musí být při rovnováze ve všech fázích stejný.

Chemický potenciál

Označíme-li příslušnost složky k fázi číslicí v závorce (1 až f),
pak za rovnováhy pro složku i platí:

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \mu_i(3) = \dots = \mu_i(f)$$

Podmínka pro heterogenní rovnováhu v nejobecnější podobě
zní:

$$dn_i(1) = dn_i(2) = dn_i(3) = \dots = dn_i(f)$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Chemický potenciál ideální plynné složky A v porovnání se standardním stavem (μ_A^0, P_A^0) za konstantní teploty, získáme chemický potenciál integrací této rovnice:

$$\int (d\mu_A)_T = R * T \int (1/ P_A) dP_A$$

dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln P_A / P_A^0$$

Vyjadřuje chemický potenciál ideálního plynu k tlaku. V reálném plynu dochází mezimolekulárním interakcím.

To vedlo k odvození fugacity, jako míře únikové tendence reálného plynu:

$$\mu_A = dG = R * T * d \ln f_A = V_A * dP$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Integrací v mezích od libovolně zvoleného standardního stavu do stavu daného dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln f_A / f_A^0$$

Fugacity plynů jsou blízké jejich tlakům.

Vzhledem k neidealitě plynů se používá fugacitní koeficient Θ_A :

$$f_A = \Theta_A * P_A$$

Obvykle za environmentálních podmínek (například $P = 101,325$ kPa) Θ_A je velmi blízko hodnotě 1.

Reálné roztoky

Ideální roztoky



Reálné plyny

fugacita

$$f = \gamma p \quad f \rightarrow p \text{ a } \gamma \rightarrow 1 \text{ při } p \rightarrow 0$$

Reálné kapalné roztoky

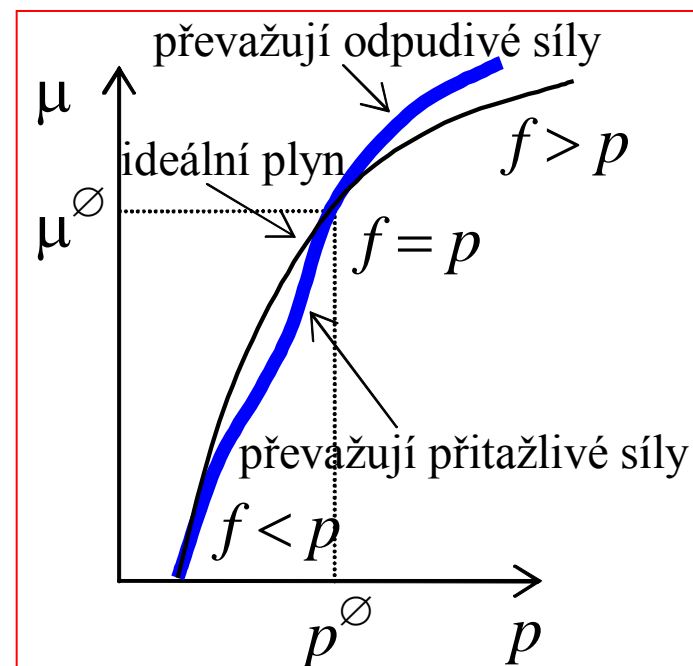
$$a_A = \gamma_A X_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^* + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

$$a_A \rightarrow X_A$$

$$\gamma_A \rightarrow 1$$

$$\text{při } X_A \rightarrow 1$$

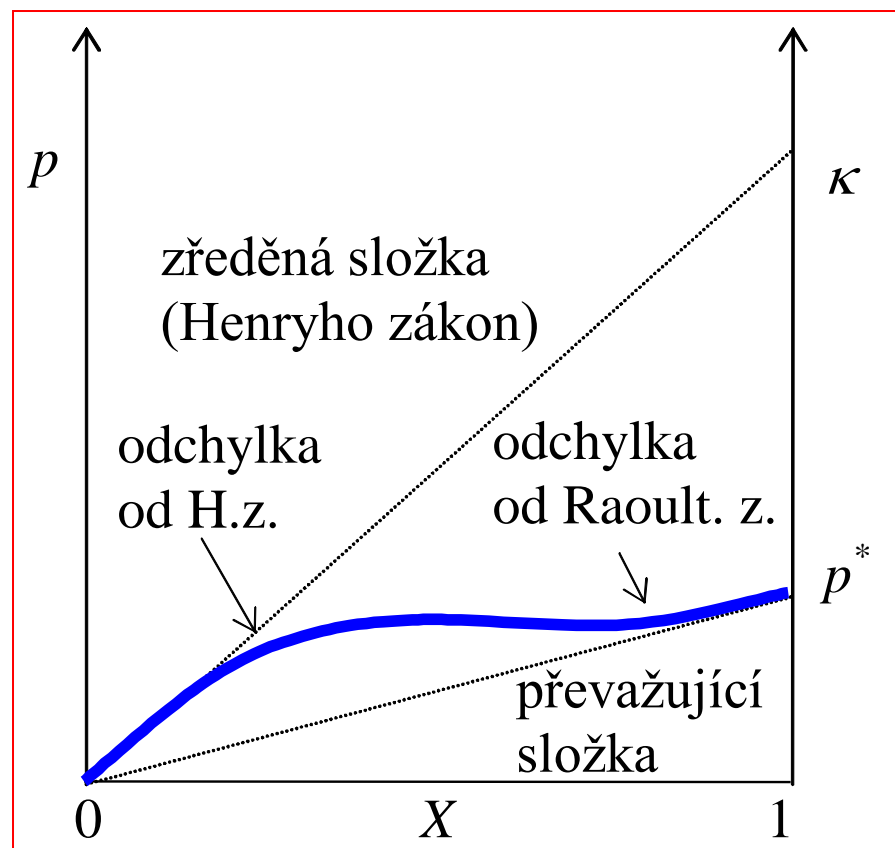


Reálné roztoky

Reálné zředěné kapalně roztoky

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B$$

$$a_B \rightarrow m_B \quad \text{a} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{při} \quad m_B \rightarrow 0$$



Gibbsův zákon fází

Ze základní podmínky pro termodynamickou rovnováhu vyplývá důležité kritérium pro rovnováhy v heterogenních soustavách - Gibbsův zákon fází:

$$f + v = s + 2$$

kde:

f ... celkový počet fází přítomných v uzavřeném systému

s ... nejmenší počet vzájemně nezávislých chemických složek, kterých je třeba k vyjádření složení kterékoliv fáze

v ... počet proměnných (stupňů volnosti), které lze měnit, aniž se tím změní počet přítomných fází.

Podle počtu:

↪ **fází** rozlišujeme soustavy jednofázové (homogenní) a vícefázové (heterogenní)

↪ **složek** - soustavy jednosložkové, dvousložkové atd.

↪ **podle stupňů volnosti** - soustavy univariantní ($v = 0$), univariantní ($v = 1$), bivariantní ($v = 2$) atd.

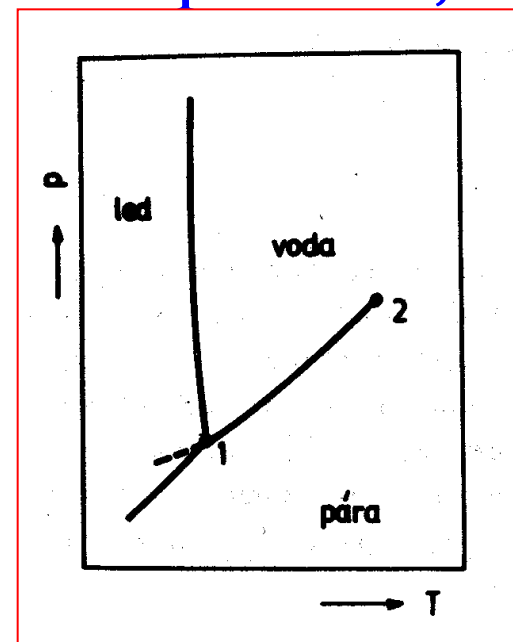
Jednosložkové soustavy

Podle Gibbsova zákona má jednosložková soustava o **jedné fázi dva stupně volnosti**, o **dvou fázích jeden stupeň volnosti** a má-li **tři**, má počet volnosti roven **nule**.

Počtem stupňů volnosti rozumíme počet intenzivních stavových veličin (T , p , složení všech fází), které můžeme pozměnit, aniž soustava změní svůj fázový stav.

Příklad:

Jednosložková soustava - voda - 2 stupně volnosti
- vyjádření pomocí stavového diagramu $p - T$



Jednosložkové soustavy

Je-li v soustavě **1 fáze - bivariatní systém** - můžeme tedy libovolně změnit T i p soustavy

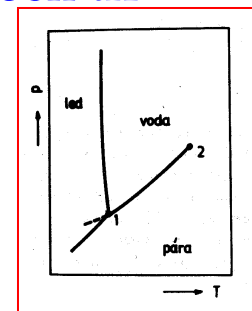
Podle zvolených hodnot p a T se dostaneme buď do oblasti fáze plynné (para), tuhé (led) nebo kapalné (voda).

Zvolením jedné proměnné (T) je jednoznačně určena hodnota druhé stavové proměnné (p).

Dvojice hodnot p a T , odpovídající **koexistenci dvou fází**, leží na **křivkách**, oddělující jednotlivé koexistenční oblasti.

Mají-li v soustavě vedle sebe **koexistovat všechny tři fáze**, tj. led, kapalina a pára, je **soustava invariantní**.

Nemůžeme libovolně určit ani teplotu, ani tlak - tyto hodnoty jsou určeny na stavovém diagramu tzv. **trojným bodem**, ležícím v průsečíku všech tří koexistenčních křivek ($T = 0,098 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 16,887 \text{ Pa}$).



Dvousložkové soustavy

Příklady: soustavy kapalina - plyn, kapalina - kapalina, tuhá látka - kapalina

Soustava kapalina - plyn

Předpoklad:

plyn se v kapalině rozpouští, ale nereaguje s ní chemicky

⇒ dvousložková a dvoufázová soustava ⇒ má tedy 2 stupně volnosti

Volbou tlaku a teploty je jednoznačně určeno složení obou fází, udávající rozpustnost plynu v kapalině.

Henryho zákon

Za konstantní teploty platí Henryho zákon:

$$x_2 = k * p_2$$

Molární zlomek plynu v kapalně fázi (rozpuštnost plynu v kapalinách) je přímo úměrný jeho parciálnímu tlaku nad kapalinou.

Parciálním tlakem složky plyně směsi se rozumí tlak, jenž by měla tato složka, kdyby celý objem vyplňovala pouze sama.

$$p_i = H_i * x_i$$

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plyně fázi

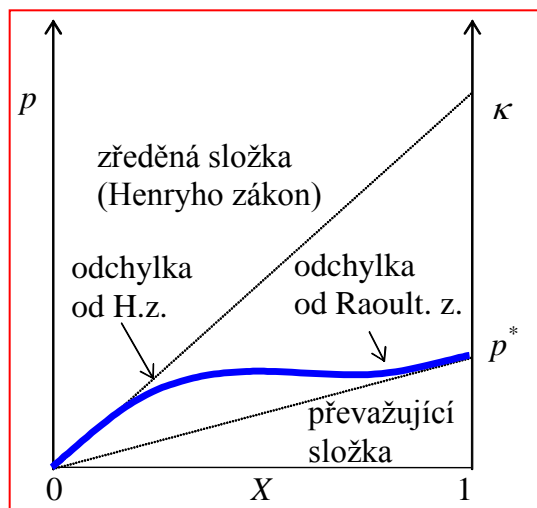
x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalně

H_i ... konstanta úměrnosti, Henryho konstanta, jejichž hodnota je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu stálá

Henryho zákon

Henryho konstanta se používá k posouzení možnosti přechodu látky z vodního prostředí do atmosféry.

Přechod chemických látek z vodního prostředí do atmosféry (těkavost) závisí jednak na fyzikálních a meteorologických parametrech (proudění, teplota, atmosférický tlak) a jednak na chemických vlastnostech kontaminantu.



Henryho zákon

Z Raoultova zákona plyne pro parciální tlak:

$$p_i = y_i * p = x_i * p_i^0$$

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plynné fázi

p_i^0 ... tlak nasycených par čisté složky i v plynné fázi za uvažované teploty

y_i ... molární zlomek složky i ve fázi plynné

x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalné

Dosazením do rovnice Henryho zákona dostaneme:

$$H_i = y_i * P / x_i$$

Henryho zákon

Látky mající Henryho konstantu větší než 10^{-3} jsou látky těkavé, látky s Henryho konstantou menší než 10^{-5} jsou látky málo těkavé - tyto látky jsou ve vodě dobře rozpustné s nízkým tlakem par a jejich přechod mezi hydrosférou a atmosférou je zanedbatelný.

Dvousložkové systémy

Soustava kapalina - kapalina

Tři možné případy podle mísitelnosti kapalin:

- ↪ neomezeně mísitelné
- ↪ omezeně mísitelné
- ↪ nemísitelné

V případě dvou neomezeně mísitelných kapalin je možné odvodit, že v ideální soustavě je v plynné fázi, ve srovnání s kapalnou fází, vždy více těkavější složky.

Skutečnosti, že složení kapalná a plynná fáze jsou různé, je možné využít k oddělování složek destilací, tj. odváděním a kondenzováním par v dané kapalná směsi.

Dvousložkové systémy

Soustava tuhá látka - kapalina

Může být:

- ↪ **trivariantní** - je-li všechna látka v jedné (kapalně) fázi
- ↪ **bivariantní** - jsou-li v soustavě dvě fáze (kapalná a plynná nebo kapalná a tuhá)
- ↪ **univariantní** - v soustavě jsou tři fáze
- ↪ **invariantní** - v soustavě jsou dvě tuhé fáze, jedna kapalná a jedna plynná fáze

Příklad:

Zředěný roztok NaCl nad kterým je plynná fáze je bivariantní - zvolíme-li T a složení roztoku, musí být jednoznačně určen tlak a složení plynné fáze.

Dvousložkové systémy

Pro zředěné roztoky platí Raoultův zákon

Relativní snížení tenze páry nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku:

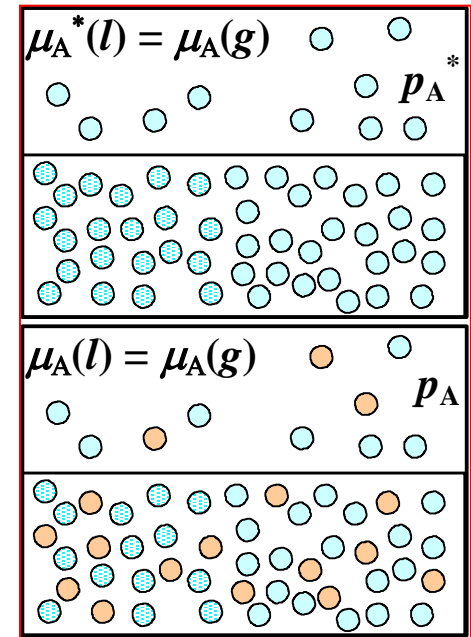
$$(p_1^0 - p) / p_1^0 = x_2$$

Kde:

p_1^0 ... tenze páry nad čistým rozpouštědlem

p ... tenze páry nad roztokem

x_2 ... molární zlomek rozpuštěné látky v roztoku



Důsledkem snížení tenze par nad roztokem je zvýšení bodu varu a snížení bodu tuhnutí.

Třísložkové systémy

Příklad: dvě prakticky nemísitelné kapaliny a tuhý látka, jež se v obou kapalinách rozpouští.

Je-li tuhá látka úplně rozpuštěna, je soustava dvoufázová a tedy **trivariantní - je možné libovolně určit hodnotu p, T a složení jedné fáze - složení druhé fáze je tím jednoznačně určeno.**

Mezi koncentracemi složky, rozpuštěné v kapalinách 1 a 2 platí za konstantní teploty jednoduchý vztah - Nernstův rozdělovací zákon:

$$c_1 / c_2 = k$$

Kde:

c_1, c_2 ... koncentrace tuhé látky v kapalinách 1 a 2

k konstanta závislá na teplotě - Nernstův rozdělovací koeficient

Třísložkové systémy

Odvození Nernstova rozdělovacího zákona z podmínky heterogenní rovnováhy, tj. rovnosti chemického potenciálu tuhé látky v obou kapalných fázích ($\mu_1 = \mu_2$).

Chemický potenciál tuhé látky v roztoku je úměrný její koncentraci, takže za rovnováhy platí:

$$\mu_i^{\ominus} + R * T * \ln c_1 = \mu_2^{\ominus} + R * T * \ln c_2$$

Úpravou dostaneme:

$$c_1 / c_2 = \text{konst.}$$

Rozdělovací rovnováhy - distribuce látek v prostředí, rozdělovací chromatografie \Rightarrow smísíme-li roztok látky s jiným rozpouštědlem, které se s prvním nemísí, projde po protřepání část rozpuštěné látky (určená hodnotou Nernstova rozdělovacího koeficient) do druhého rozpouštědla

Rovnovážné stavy

Fugacita

Pro srovnání vlastností reálného systému s vlastnostmi systému ideálního, zavedl Lewis pomocnou termodynamickou funkci a nazval ji fugacita f .

Pro čistou složku je fugacita definována vztahem:

$$dG = V * dp = R * T * d \ln f$$

Kde:

T ... teplota

p ... tlak

V ... objem

G ... molární volná enthalpie (Gibbsova funkce):

$$dD = V * dp = R * T * d \ln P$$

Fugacita

Gibbsova funkce je kritériem termodynamické rovnováhy a její úbytek udává maximální užitečnou práci, kterou systém může vykonat při vratném ději za stálé teploty a tlaku.

Srovnáním obou vztahu dostaneme, že fugacita ideálního plynu je úměrná jeho tlaku:

$$R * T * d \ln f = R * T * d \ln P$$

Definiční rovnice fugacity má diferenciální tvar a tudíž neurčuje ještě numerickou hodnotu fugacity.

Fugacita

Proto připojil Lewis k definičnímu vztahu ještě podmínku, že **fugacita ideálního plynu je rovna jeho tlaku** - položil konstantu úměrnosti mezi fugacitou a tlakem ideálního plynu rovnu jedné:

$$f / p = 1$$

Za vyšších tlaků si nejsou tlak a fugacita reálného plynu rovny.

Na fugacitu pak můžeme pohlížet jako na korigovaný rovnovážný tlak.

V soustavě, která je v rovnováze, je fugacita libovolné složky ve všech fázích stejná.

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita – skutečná míra únikové snahy složky v roztoku.

Můžeme na ní pohlížet jako na jakýsi *idealizovaný parciální tlak* nebo *parciální tlak páry*.

Skutečná rovnost mezi fugacitou a parciálním tlakem ovšem nastává pouze v případech, kdy se pára chová jako ideální plyn.

Za konstantní teploty, kdy látka A je složkou neideálního plynu, změna chemického potenciálu této plynné složky vede k odpovídající změně tlaku:

$$(d\mu_A)_T = (V_A / n_A) dP_A$$

Za předpokladu, že se látka chová jako ideální plyn, můžeme nahradit V / n_A výrazem $R \cdot T / P_A$

$$(d\mu_A)_T = (R \cdot T / P_A) dP_A$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Chemický potenciál ideální plynné složky A v porovnání se standardním stavem (μ_A^0, P_A^0) za konstantní teploty, získáme chemický potenciál integrací této rovnice:

$$\int (d\mu_A)_T = R * T \int (1/ P_A) dP_A$$

dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln P_A / P_A^0$$

Vyjadřuje chemický potenciál ideálního plynu k tlaku. V reálném plynu dochází mezimolekulárním interakcím.

To vedlo k odvození fugacity, jako míře únikové tendence reálného plynu:

$$\mu_A = dG = R * T * d \ln f_A = V_A * dP$$

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Integrací v mezích od libovolně zvoleného standardního stavu do stavu daného dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln f_A / f_A^0$$

Fugacity plynů jsou blízké jejich tlakům.

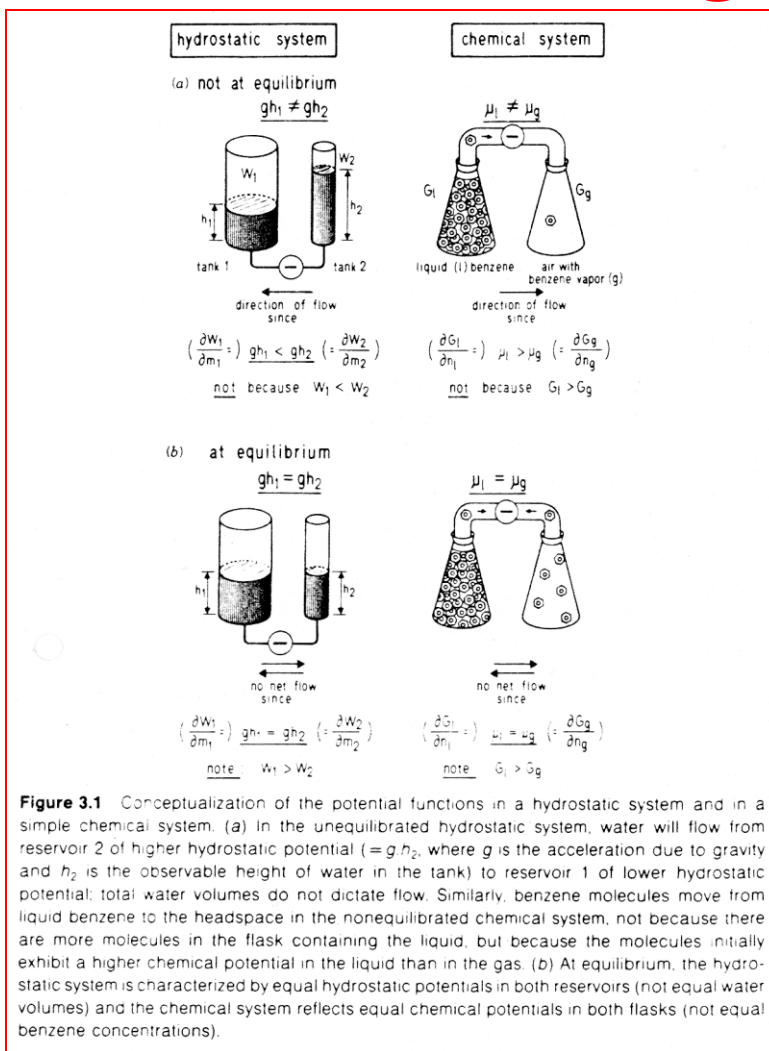
Vzhledem k neidealitě plynů se používá fugacitní koeficient Θ_A :

$$f_A = \Theta_A * P_A$$

Obvykle za environmentálních podmínek (například $P = 101,325$ kPa) Θ_A je velmi blízko hodnotě 1.

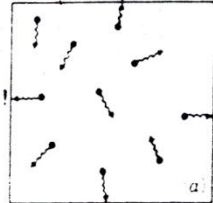
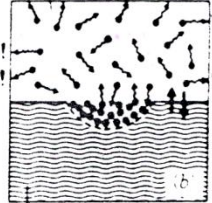
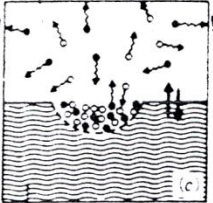
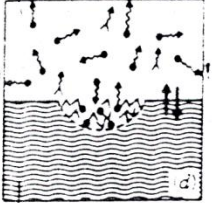
Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita



Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita

| | |
|---|--|
| <p>measured partial pressure : P_i</p>  <p>ideal gas</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;">$f_i(g) = P_i$</div> | <p>measured partial pressure : P_i^0</p>  <p>pure organic liquid (reference state)</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;">$f_i(l) = f_i(g) = P_i^0$</div> |
| <p>measured partial pressure : $x_i P_i^0$</p>  <p>ideal liquid solution of $i(\bullet)$ in $j(\circ)$</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;">$f_i(l) = f_i(g) = x_i P_i^0$</div> | <p>measured partial pressure : $\gamma_i x_i P_i^0$</p>  <p>nonideal liquid solution of $i(\bullet)$ in e.g. water (\circ)</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;">$f_i(l) = f_i(g) = \gamma_i x_i P_i^0$</div> |

e 3.2 Conceptualization of the fugacity of a compound i (a) in an *ideal* gas; (b) in the liquid compound i ; (c) in an *ideal* liquid mixture; and (d) in a *nonideal* liquid mixture in aqueous solution). Note that in (b), (c), and (d), the gas and liquid phases are in equilibrium with one another.

Fugacita

Každá kapalná nebo tuhá složka, at' čistá nebo ve směsi, má určitý tlak nasycených par, a proto je-li známa fugacita složky v plynné fázi, je známa i fugacita složky ve fázi kapalně nebo tuhé.

Pro modelování rovnováh a přechodu chemických látek ve složkách ekosystému se vychází z konceptu fugacity jako základního chemického kritéria.

Fugacita je rovnovážné kritérium, které si můžeme pro jednoduchost představit jako parciální tlak [Pa] určité složky v ekosystému.

Fugacita určité složky je pak úměrná koncentraci c [mol.m⁻³] a **fugacitní kapacitě** Z [mol.m⁻³.Pa⁻¹] podle vztahu:

$$c = f * Z$$

Fugacita

Rovnovážné rozdělení (při stejné fugacitě) mezi různé fáze s koncentracemi složek c_1 a c_2 může být popsáno bezrozměrným rozdělovacím koeficientem K_{12} , který je v podstatě poměrem hodnot fugacitní kapacity Z :

$$K_{12} = c_1 / c_2 = f_1 * Z_1 / f_2 * Z_2 = Z_1 / Z_2$$

Hodnoty fugacitní kapacity Z pro různé fáze (složky prostředí) jsou závislé na stavu příslušné fáze, teplotě, složení (obsahu vzduchu, vody, organické hmoty, lipidů, vosků atd.).

Chemické látky se pohybují fázovým rozhraním nebo rozhraním mezi složkami prostředí do dosažení rovnováhy, ale ne rovnovážné koncentrace.

Fugacita

V rovnováze mají všechny chemické látky ve všech složkách prostředí stejné fugacity, ale ne stejné koncentrace.

Jestliže například je fugacita chemické látky ve složce A prostředí vyšší než fugacita stejné chemické látky ve složce B prostředí, pak tato chemická látka má tendenci přecházet ze složky A do složky B.

Fugacita je tedy mírou tendence k přechodu látky z jedné složky do druhé.

V rovnováze mají složky s vyšší fugacitní kapacitou také vyšší koncentraci uvažované chemické látky, například $Z_{\text{lipidy}} > Z_{\text{voda}}$ pro lipofilní látky.

Fugacitní kapacitu Z můžeme v každé složce prostředí určit z rozdělovacích koeficientů, (K_{OW} , H , K_{D} , K_{OC}) - ty lze experimentálně stanovit nebo najít v databázích či literatuře.

Fugacita

Rovnovážný rozdělovací koeficient K_{AB} je pak poměrem Z-hodnot (fugacitních kapacit):

$$C_A = Z_A * f_A$$

$$K_{AB} = C_A / C_B = Z_A * f / Z_B * f = Z_A / Z_B$$

Definice Z-hodnot začíná ve vzdušné fázi a pokračuje do dalších fází použitím naměřených rozdělovacích koeficientů.

Z-hodnoty mohou být odhadnuty pro chemickou látku a všechny fáze z fyzikálně-chemických a environmentálních vlastností.

Všechny Z-hodnoty jsou **teplotně závislé**.

Definice Z-hodnot

Fugacitní kapacita ovzduší: $Z_A(\text{air}) = 1 / RT$

Fugacitní kapacita půdy: $Z_S(\text{soil}) = f_{OC} * Z_S * K_{OC} * Z_W$

Fugacitní kapacita vody: $Z_W(\text{water}) = 1 / H$ nebo WS / VP

Kde:

R – plynová konstanta ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T – teplota (K)

f_{OC} – frakce organického uhlíku

ρ_S – hustota půdy (g cm^{-3})

K_{OC} – rozdělovací koeficient organický uhlík / voda

$$K_{OC} = 0.41 K_{OW}$$

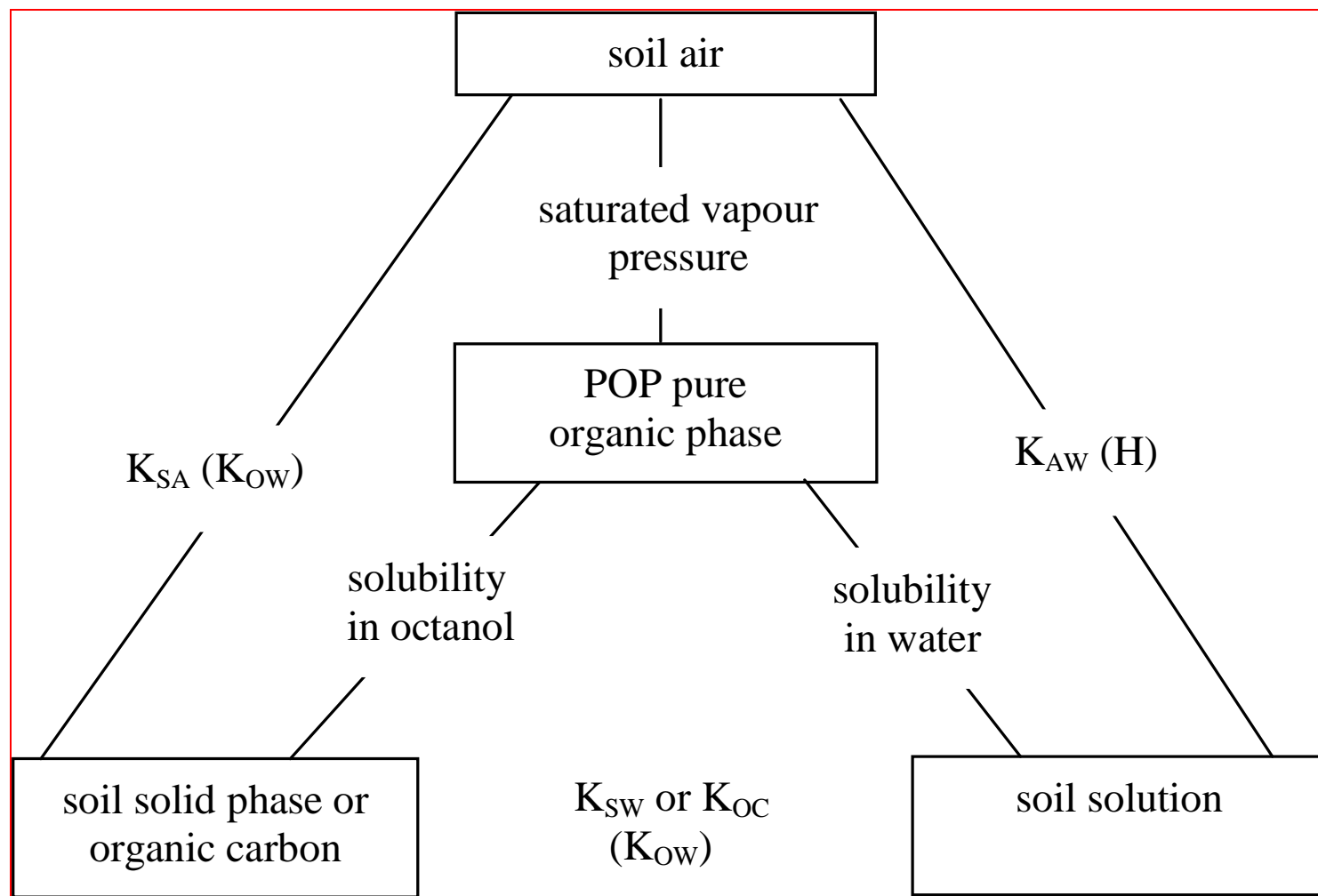
K_{OW} – rozdělovací koeficient / voda

H – konstanta Henryho zákona ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

WS – rozpustnost ve vodě (mol m^{-3})

VP – tenze par (Pa)

Diagram vyjadřující vztah rozdělovacích koeficientů a odpovídajících fyzikálně chemických vlastností chemických látek



Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Typickou vlastností kapalin je jejich **vypařování**.

Při každé teplotě přechází **určitá část molekul vlivem tepelné energie do skupenství plynného**.

Dochází-li k vypařování v uzavřeném prostoru, vyplněném kapalinou jen zčásti, ustaví se při každé teplotě mezi kapalinou a její párou rovnováha.

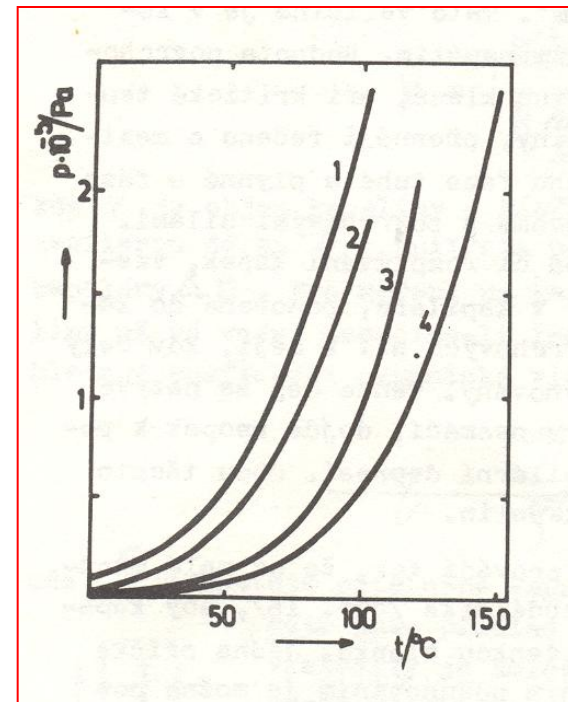
Tato rovnováha je **rovnováhou dynamickou**, při které v daném časovém okamžiku zkondenzuje z páry stejný počet molekul, jako se z kapaliny vypaří.

Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Tlak páry kapaliny při uvedené rovnováze se nazývá tenze či tlak nasycené páry.

Závislost tenze par na teplotě:

$$\log p = - A / T + B$$



Teplota, při níž dosáhne tenze páry vnějšího (atmosférického) tlaku, se nazývá bod varu.

Při vnějším tlaku 0,101325 MPa - normální bod varu.

Tenze par (VP)

Tenze (tlak) par P^0 je definován jako tlak par látky v rovnováze s čistou kondenzovanou fází.

Bod varu T_b – teplota při které je P^0 látky rovna 101,325 kPa (rozsah nasycené tenze par při 25 °C pro důležité třídy organických polutantů).

Pro látky s hodnotou okolní tenze par pod 10^{-12} atm (například DDT, PCB, BaP) nebudeme očekávat, že by vypařování bylo důležitým environmentálním procesem.

Vzhledem k extrémně nízké hodnotě rozpustnosti ve vodě těchto látek (vyplývající z jejich vysokých hodnot fugacit ve vodné fázi), pokud jsou přítomny v povrchové vodě, **je možné očekávat jejich transport do atmosféry.**

Tenze par (VP)

Tenze par určuje speciaci látky
v atmosféře – plynná fáze vs.
tuhé částice.

Vzhledem k rozsahu teplot
v atmosféře – tenze par dané
látky se může měnit
v rozsahu více než jednoho
řádu – teplotní závislost
tenze par.

Molekulární interakce ovlivňující
tenzi par – intermolekulární
interakce ovlivňující
specificky tenzi par, nárůst
v homologických řadách.

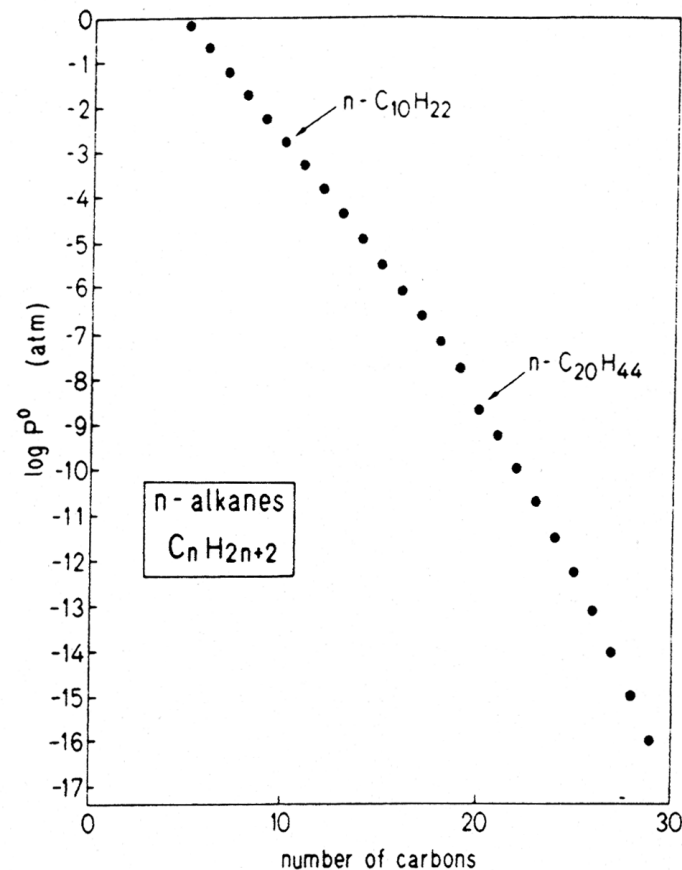
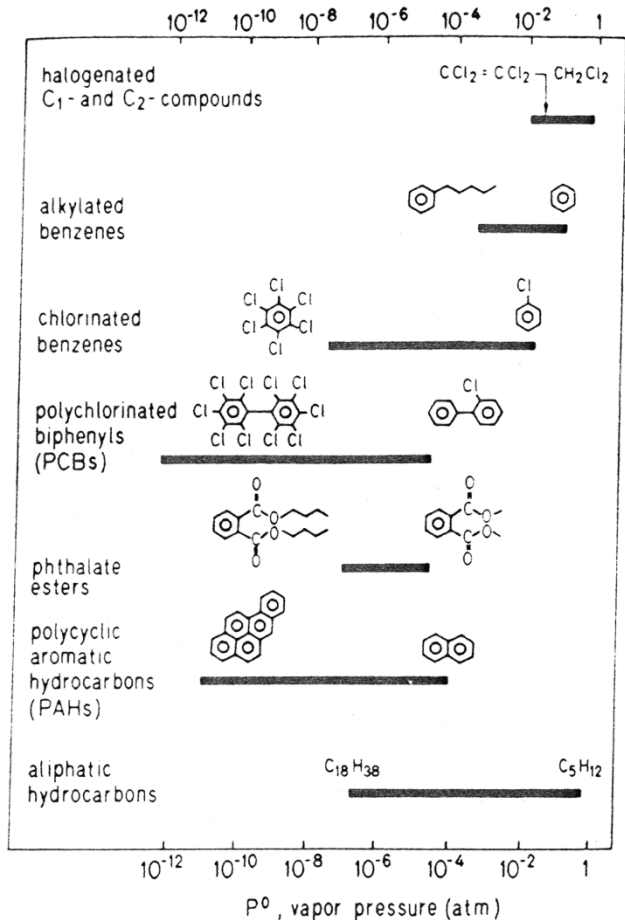


Figure 4.5 Vapor pressure at 25°C of *n*-alkanes as a function of chain length

Tenze par (VP)



4.1 Ranges at 25°C in saturation vapor pressure (P°) values for some important classes of organic compounds.

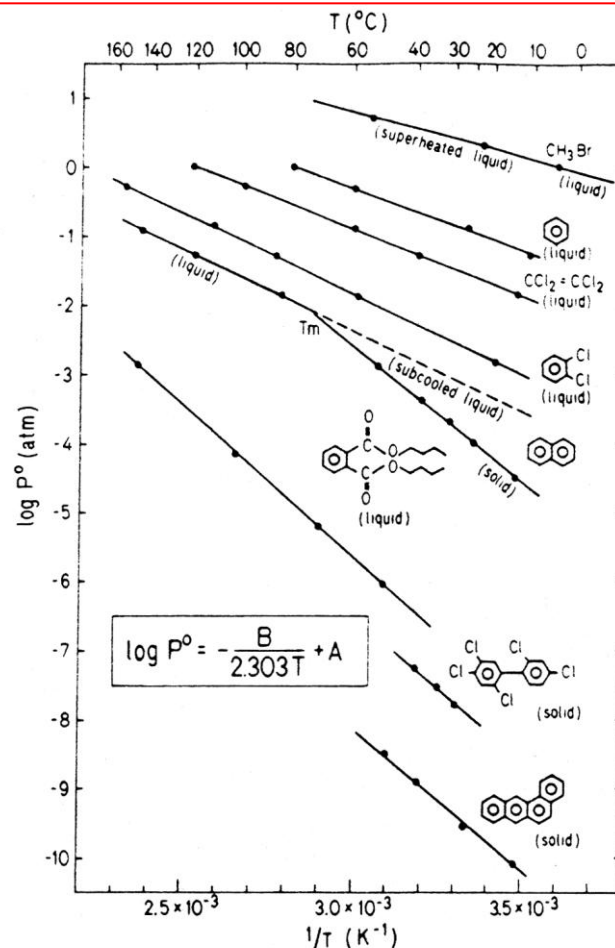


Figure 4.3 Temperature dependence of vapor pressure for some representative compounds.

Přehled tenzí par vybraných látek

| alkanes | vapor pressure [kPa] |
|----------|----------------------|
| n-octane | $1.9 \cdot 10^0$ |
| n-nonane | $5.9 \cdot 10^{-1}$ |

| monoaromatics | vapor pressure [kPa] |
|------------------------|----------------------|
| benzene | $1.3 \cdot 10^1$ |
| toluene | $3.8 \cdot 10^0$ |
| ethylbenzene | $1.3 \cdot 10^0$ |
| m-xylene | $1.1 \cdot 10^0$ |
| p-xylene | $1.8 \cdot 10^0$ |
| o-xylene | $8.8 \cdot 10^{-1}$ |
| n-propylbenzene | $4.6 \cdot 10^{-1}$ |
| tert.-butylbenzene | $2.9 \cdot 10^{-1}$ |
| 4-ethyltoluene | $3.5 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,3,5-trimethylbenzene | $3.3 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,2,4-trimethylbenzene | $2.8 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,2,3-trimethylbenzene | $2.3 \cdot 10^{-1}$ |
| 4-nonylphenol | $1.0 \cdot 10^{-4}$ |

| PAH | vapor pressure [kPa] |
|---------------|----------------------|
| phenanthrene | $1.6 \cdot 10^{-5}$ |
| fluoroanthene | $1.2 \cdot 10^{-6}$ |
| pyrene | $6.0 \cdot 10^{-7}$ |
| benz[a]pyrene | $7.3 \cdot 10^{-10}$ |

| chlorinated aromatics | vapor pressure [kPa] |
|-------------------------------------|----------------------|
| chlorobenzene | $1.6 \cdot 10^0$ |
| 1,2-dichlorobenzene | $1.8 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,3-dichlorobenzene | $2.9 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,4-dichlorobenzene | $2.3 \cdot 10^{-1}$ |
| pentachlorobenzene | $1.3 \cdot 10^{-4}$ |
| hexachlorobenzene (HCB) | $2.4 \cdot 10^{-6}$ |
| dichlordiphenyltrichloroethan (DDT) | $2.1 \cdot 10^{-8}$ |
| dichlorodipenyldichloroethene (DDE) | $8.0 \cdot 10^{-7}$ |
| 2-chlorophenol | $3.4 \cdot 10^{-1}$ |

| Chlorinated HC | vapor pressure [kPa] |
|---|----------------------|
| trichloromethane (chloroform) | $2.6 \cdot 10^1$ |
| trichloroethene | $9.1 \cdot 10^0$ |
| tetrachloroethene | $2.5 \cdot 10^0$ |
| α (C ₂ H ₂ Cl ₄) | $6.0 \cdot 10^{-6}$ |
| γ (C ₂ H ₂ Cl ₄) | $5.6 \cdot 10^{-6}$ |

| PCB | vapor pressure [kPa] |
|--|----------------------|
| PCB 28 (2,4,4'-trichlorobiphenyl) | $2.6 \cdot 10^{-5}$ |
| PCB 101 (2,2',4,4,5,5'-pentachlorobiphenyl) | $3.4 \cdot 10^{-6}$ |
| PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl) | $1.3 \cdot 10^{-7}$ |

| | vapor pressure (kPa) |
|----------------|----------------------------------|
| BaP | $7 \cdot 10^{-10}$ |
| DDT | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| HCB | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| benzene | $1 \cdot 10^1$ |
| CFC13 | $3 \cdot 10^3$ |

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Rozpustnost ve vodě je definována jako výskyt látky v jednotce objemu vodné fáze, když je roztok v rovnováze s čistou látkou v jejím aktuálním stavu (plyn, kapalina, tuhá látka) za specifických podmínek (25 °C, 1 atm).

Teplotní závislost rozpustnosti ve vodě:

$$\log C_{\text{W}}^{\text{sat}} = (- \Delta H_{\text{S}}^{\text{e}} / 2,303 * R * T) + \text{konstanta}$$

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Schéma procesů ovlivňujících rozpustnost neutrální organické molekuly ve vodě.

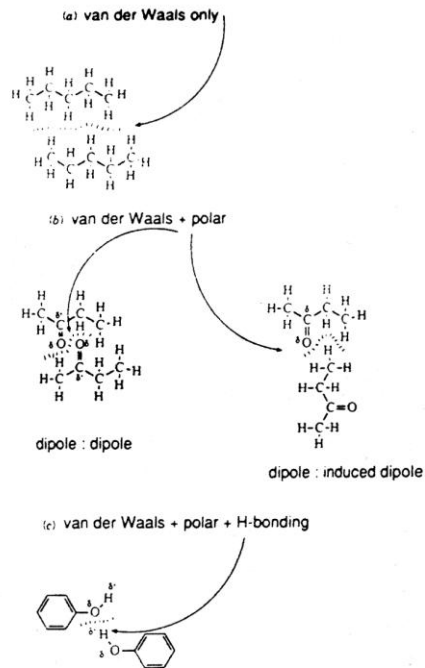


Figure 4.4 Conceptualization of molecular forces and interactions. (a) Nonspecific or van der Waals attractions occur between all forms of matter even nonpolar materials like pentane. (b) The presence of unevenly distributed electron densities gives rise to bond-size dipoles which are attractive to other dipoles or which induce electron redistribution in neighbor molecules and thereby establish dipole-induced dipole attractions. (c) Hydrogen atoms bonded to oxygen or nitrogen are available to be attracted to the nonbonded electrons of other oxygen or nitrogen atoms, establishing hydrogen bonds.

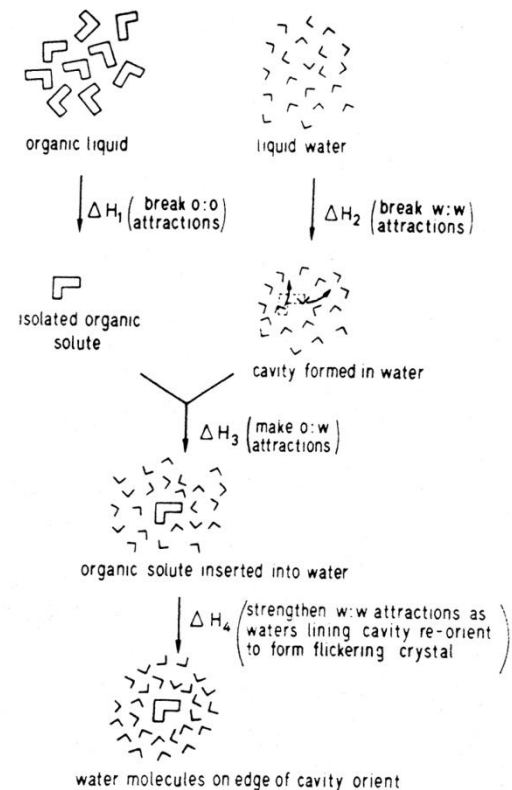


Figure 5.2 Schematic representation of the various enthalpies involved when a neutral organic molecule is dissolved in water.

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Environmentálně významné polutanty mají rozsah hodnot rozpustnosti ve vodě několik řádů.

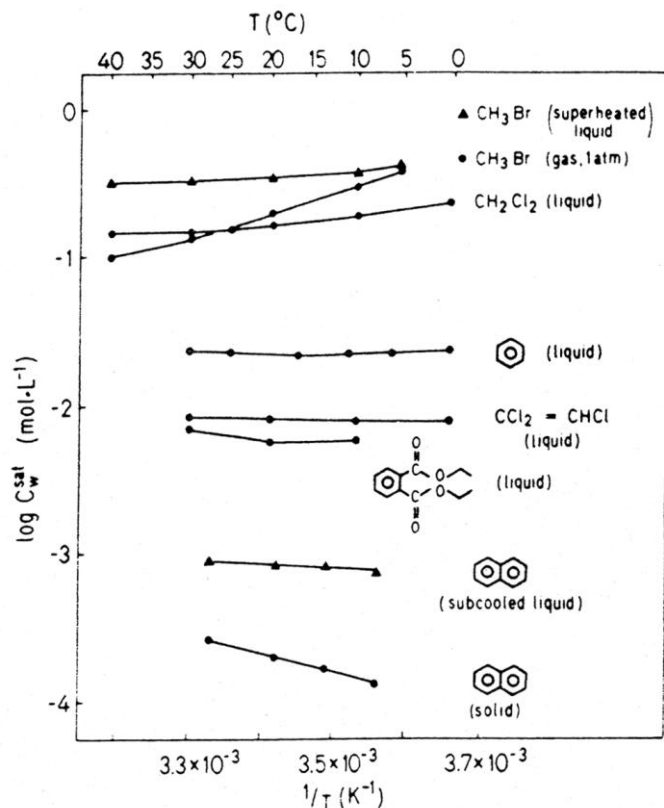


Figure 5.6 Solubility in water as a function of temperature for various compounds.

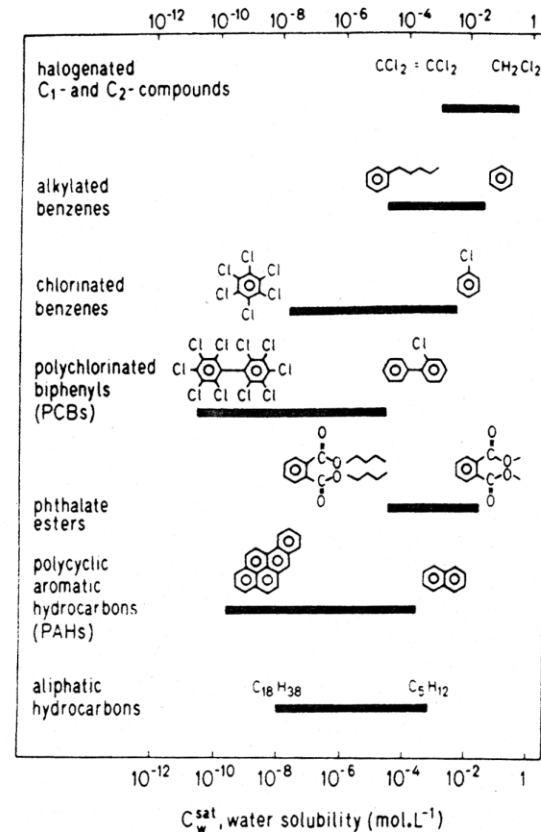


Figure 5.1 Ranges in water solubilities (C_w^{sat}) of some important classes of organic compounds.

Rovnováha organická fáze – voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol – voda

Distribuce látky mezi s vodou nemísitelnou organickou fází a vodou určuje environmentální rozdělení mezi vodou a přírodní organické fáze.

Tento rozdělovací proces je určován relativní fugacitou látky v každé fázi a rovnováha může být popsána bezrozměrnou rovnovážnou konstantou:

$$K_{OPW} = C_{OP} / C_W$$

Rozdělovací konstanta látky mezi organickou fází a vodou

Koncentrace látky v organické fázi

Koncentrace látky ve vodě

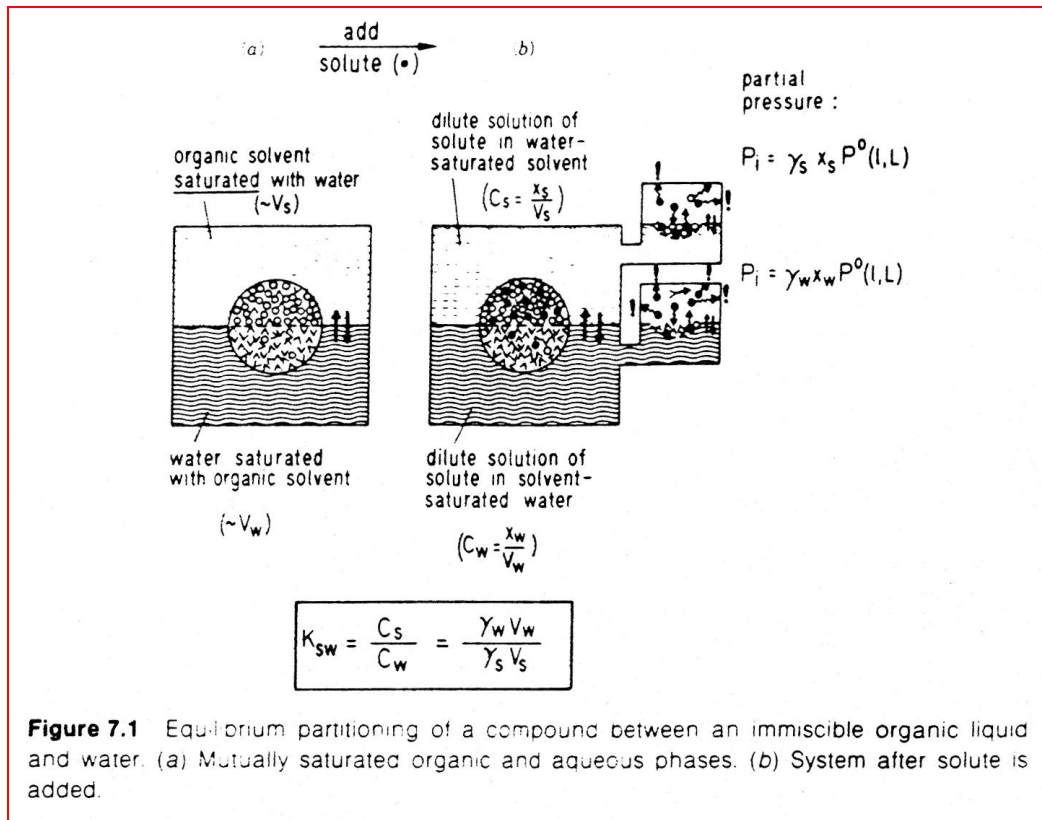
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

Jeden z klíčových parametrů pro modely toxicity, bioakumulace a sorpce na částice půdy či sedimentů.

Oktanol byl vybrán jako modelové rozpouštědlo reprezentující lipidy v organismech nebo organický uhlík v půdách.

K_{OW} je definován:

$$K_{OW} = C_O / C_W$$



Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

Rozsah hodnot rozdělovacího koeficientu K_{OW} pro nejdůležitější třídy organických polutantů

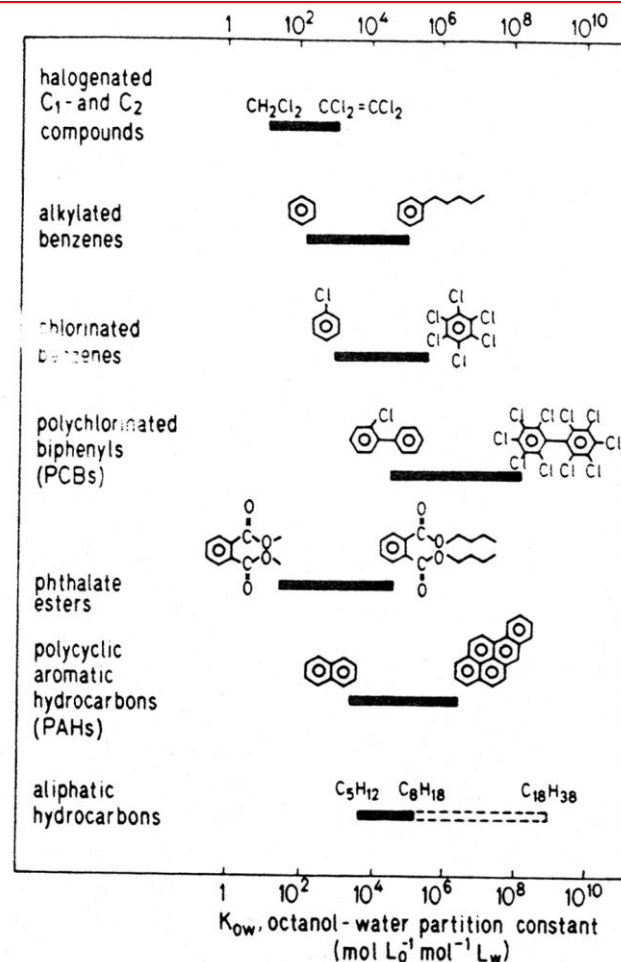


Figure 7.3 Ranges in octanol-water partition constants (K_{ow}) for some important classes of organic compounds

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

K_{OW} – míra hydrofóbnosti, hydrofóbní sloučeniny mají tendenci přecházet z vodní fáze a koncentrovat se v lipofilnější fázi jako je biota, suspendované částice nebo sedimenty.

Oktanol nemá přesně stejné vlastnosti jako lipidy v organismech nebo organický uhlík v sedimentech, hodnoty K_{OW} jsou však použitelné v řadě korelací.

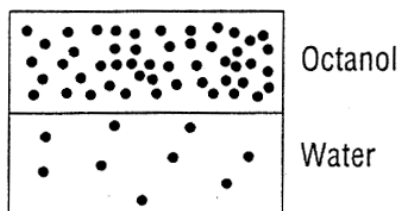
Stanovení K_{OW} :

- ↪ protřepání látky mezi n-oktanol a vodu (třepací lahve, kolonová metoda, metoda pomalého míchání..), stanovení HPLC, TLC
- ↪ predikční metody (měřením kapacitních faktorů na RP-HPLC na koloně C-18, odhadem z plochy povrchu, výpočtem za použití fragmentačních konstant..).

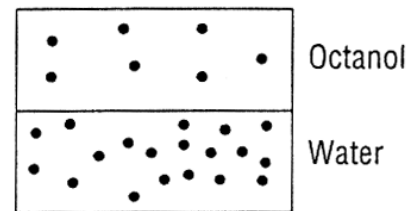
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{ow})

$$K_{ow} = (X)_{\text{octanol}} / (X)_{\text{water}}$$

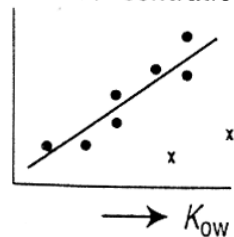
Hexachlorobenzene
 $\text{Log } K_{ow} = 5.73$



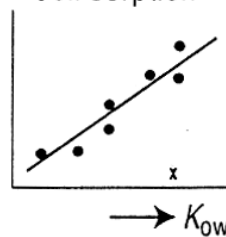
Acetone
 $\text{Log } K_{ow} = -0.24$



Bioconcentration factor



Soil sorption



LC50

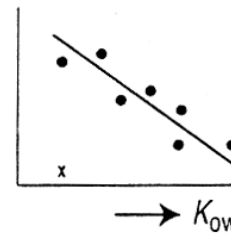
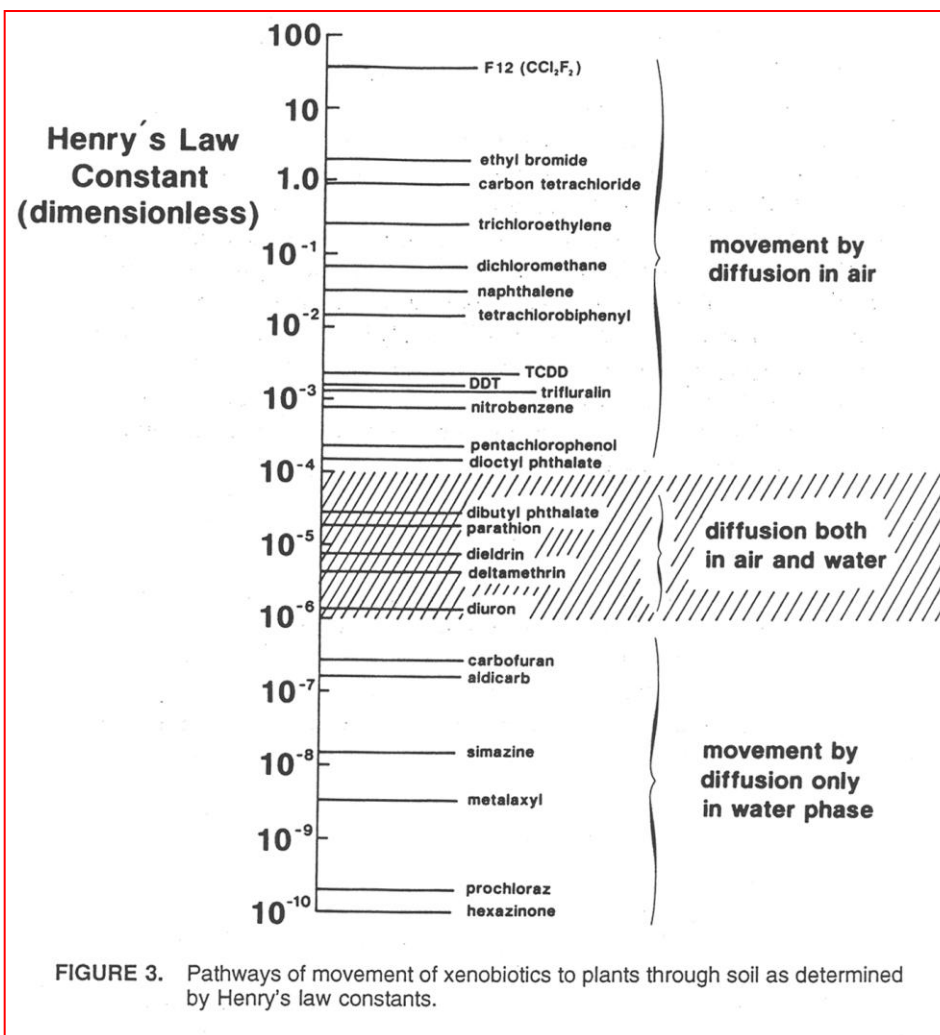
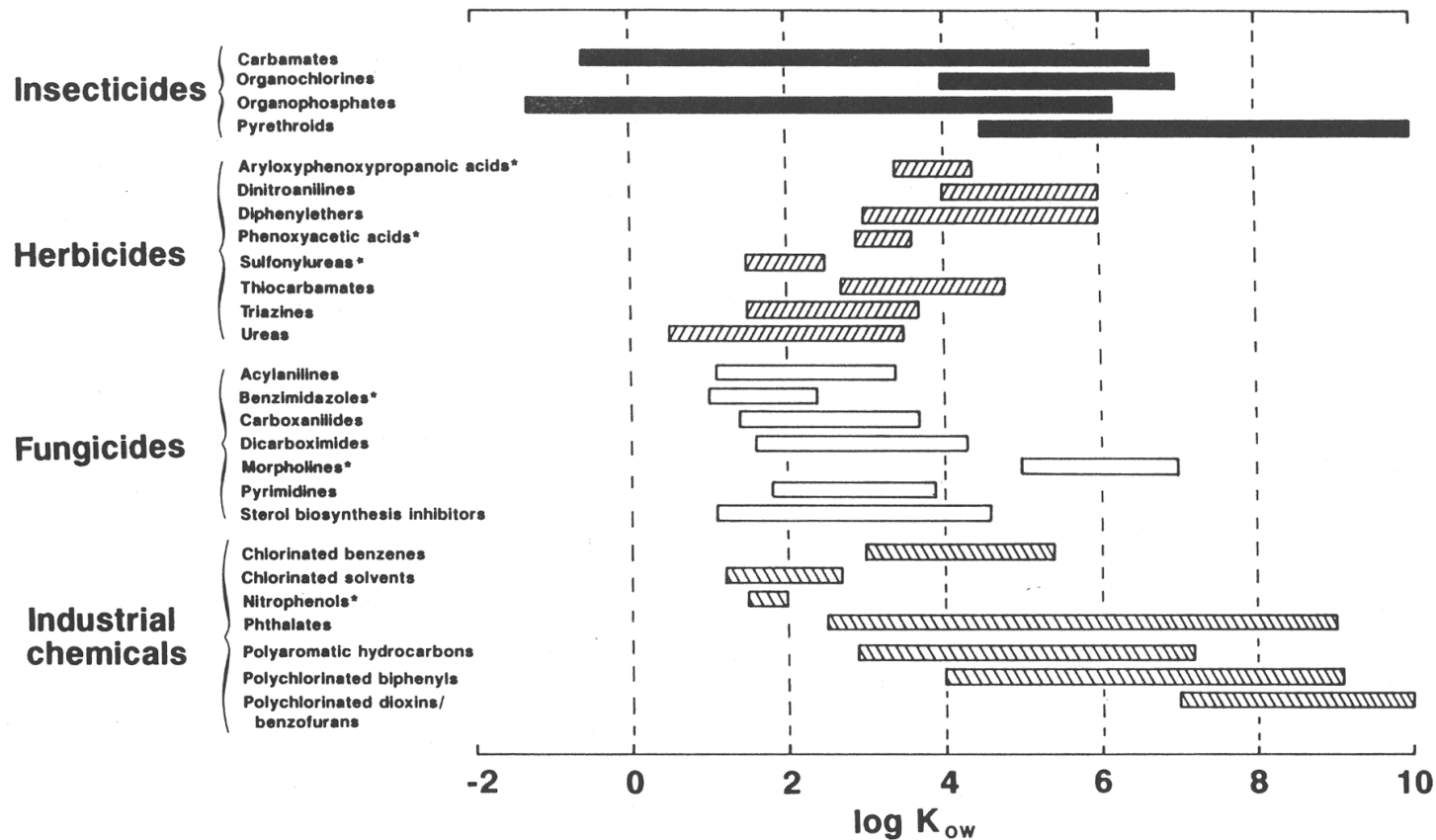


Figure 7.6. The octanol-water partition coefficient (K_{ow}) is defined as the ratio of the concentrations of a chemical in octanol and in the aqueous phase at steady-state. It can be measured, for example, by the shake-flask procedure. K_{ow} is often used for the estimation of bioconcentration, sorption and toxicity.

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})



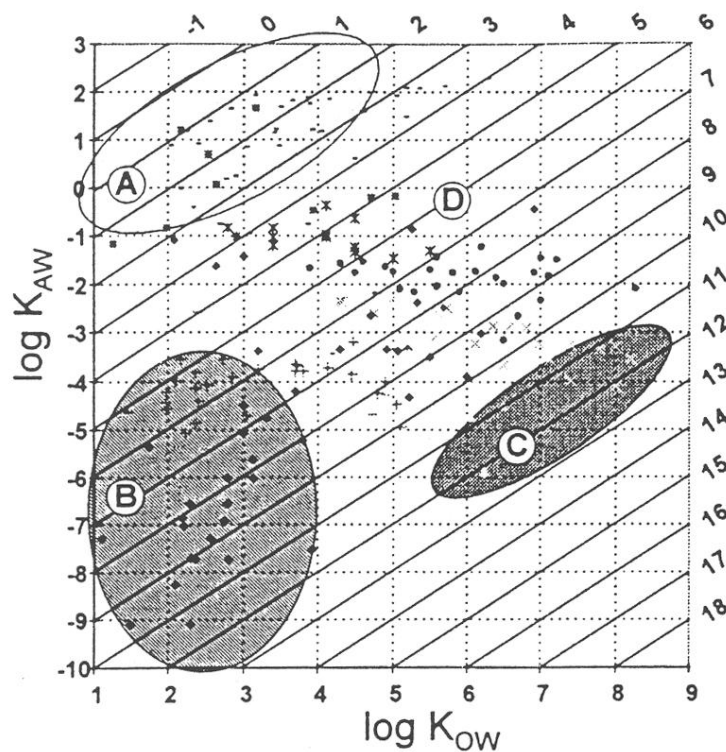
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{ow})



1. Ranges of 1-octanol/water partition coefficients (as $\log K_{ow}$) for commonly occurring compounds in various classes of pesticides and industrial pollutants. Asterisks indicate ionizable compounds, whose $\log K_{ow}$ values are plotted for the undissociated molecule.

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

Plot showing the environmental distribution of chemicals. Those is group A exist predominately in air, group B in water and group C in soil. Others are considered multiple media chemicals.



Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}

Pro popis distribuce mezi vzduchem a vegetací a vzduchem a půdou.

Je definován jako poměr koncentrací látky v n-oktanolu (C_O) a ovzduší (C_A):

$$K_{OA} = C_O / C_A$$

Pro výpočet K_{OA} můžeme použít i hodnoty rozdělovacího koeficientu K_{OW} rozdělovacího koeficientu vzduch-voda K_{AW} :

$$K_{OW} / K_{AW} = (C_O / C_W) / (C_A / C_W) = C_O / C_A = K_{OA}$$

Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}

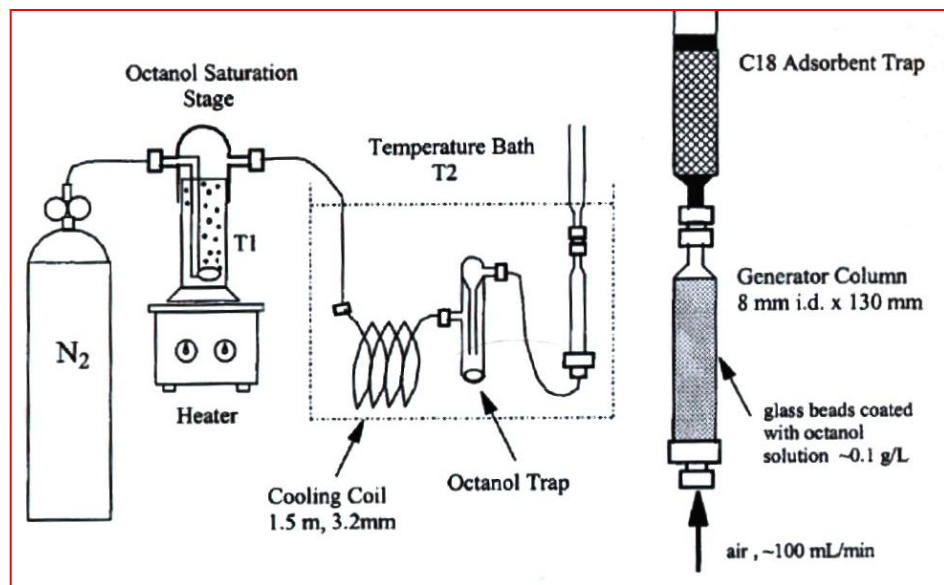
Přenos látky přes rozhraní oktanol – vzduch může být popsán Whitmanovým dvou-odporovým koeficientem přenosu hmoty (MTC), který využívá koncepce dvou odporů – v hraničních vrstvách oktanolu a vzduchu.

Přenos hmoty v této oblasti je pravděpodobně řízen molekulární difuzí a výsledkem je pomalejší difuze.

Celkový koeficient přenosu hmoty k může být odvozen z dílčích MTC:

$$1 / k = 1 / k_A + 1 / (k_O * K_{OA})$$

Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}



Apparatus used to measure the temperature dependence of K_{OA} for PCDD/Fs (Harner, Green et al. 2000).

Kömp and McLachlan (1997) investigated the partitioning of 16 PCBs between the air and octanol using a “*fugacity meter*”.

Air was passed through a column packed with a glass wool coated with an octanol solution of PCBs of known concentration. The PCBs in the air were allowed to come into equilibrium with the PCBs in the octanol. Upon leaving the column the PCBs in the air were trapped on a Florisil cartridge.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Část chemických látek (přírodních i syntetických) vstupujících do prostředí obsahuje **kyselé a/nebo bazické funkční skupiny** a ty ovlivňují řadu jejich chemických, fyzikálních a biologických vlastností.

Vztah mezi speciací látky (neutrální, aniontová, kationtová) závisí na hodnotě pH okolní fáze.

Chemická disociace ovlivňuje další vlastnosti látek jako jsou rozdělovací a distribuční koeficienty, rozpustnost v různých mediích, adsorpce/desorpce, akumulace a degradabilita.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Deprotonovaná (aniontová) forma kyselin má jinou polaritu než nedisociovaná forma, což vede ke snížení lipofility a zvýšení rozpustnosti ve vodě (obr.).

Sorpce na půdu nebo sedimenty stejně jako bioakumulace těchto látek mohou být sníženy ve srovnání s neutrální formou.

Typické rozsahy konstant kyselosti ve vodném prostředí (pK_a).

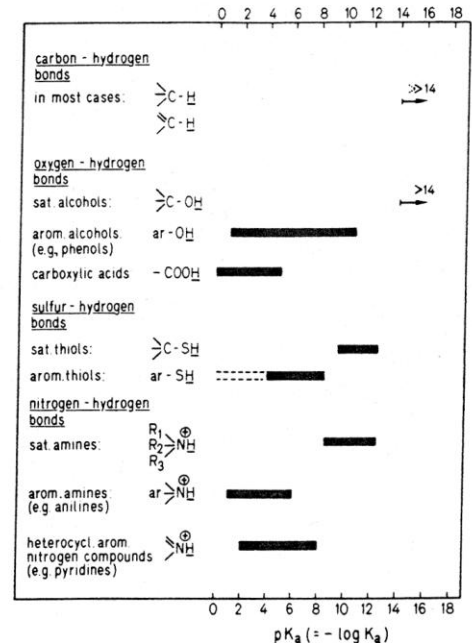
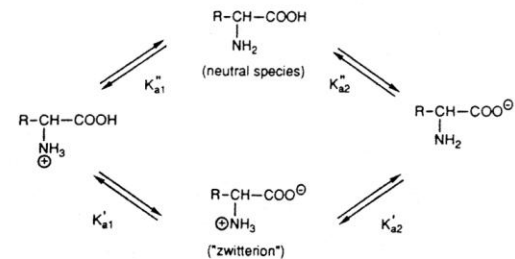
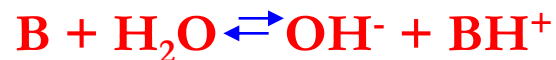
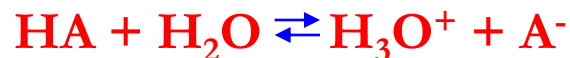


Figure 8.1 Typical ranges of aqueous acidity constants (expressed as pK_a) for hydrogen bound to various positions in organic molecules.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Organické kyseliny (HA) a báze (B) disociují ve vodě podle následujících rovnovážných reakcí:



Reakce s vodou vede ke vzniku konjugovaných párů (HA/A⁻ nebo BH⁺/B).

Vztah párů kyseliny (HA, BH⁺) a jejich konjugovaných bází (A⁻, B) závisí na síle kyselin.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Čím je kyselina silnější, tím má větší tendenci ke ztrátě protonu, tím je konjugovaná báze slabší, tj. má menší tendenci přijmout proton.

Rovnovážné konstanty (K) jsou určeny poměrem aktivit reaktantů:

$$K = \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ A}^- \text{ nebo B})\} / \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ HA nebo BH}^+)\}$$

$$K = \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ bazické formy (B)})\} / \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ kyselá formy (A)})\}$$

Definice pK:

$$\text{pK} = - \log K$$

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Ve zředěných roztocích můžeme považovat koncentraci vody za konstantní a její aktivity je brána jako jednotková.

Na základě toho můžeme jednoduše vyjádřit konstantu kyselé disociace:

$$K_a = (a \text{ H}^+) * (a \text{ B}) / (a \text{ A})$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log (A / B)$$

Záporně vzatý dekadický logaritmus konstanty kyselé disociace, který je roven pH při kterém jsou aktivity kyselé formy (A) a bazické formy (B) v rovnováze.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Koncentrace organických kyselin v disociované a v neutrální formě jsou si rovny pokud $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Za environmentálních podmínek, kdy se hodnoty pH normálně pohybují v rozmezí 5 až 8, hodnoty pK_a jsou mezi 3 – 10.

Pokud má organická forma pK_a mimo tento rozsah je buďto kompletně disociována ($> 99\%$) při $\text{pK}_a < 3$ nebo kompletně nedisociována ($\text{pK}_a > 10$) při pH vodného prostředí.

$$C_{w,\text{tot}}^{\text{sat}} = \frac{C_w^{\text{sat}}(\text{HA})}{\alpha_a} \quad (8-24)$$

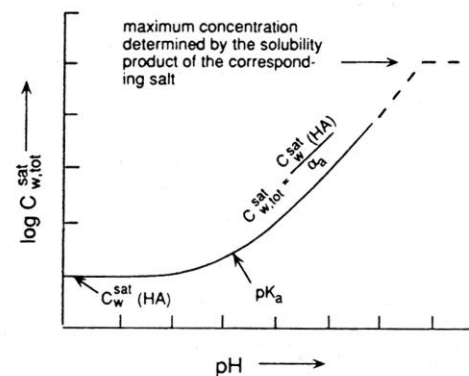


Figure 8.9 Schematic representation of the solubility of an organic acid (HA) as a function of pH.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

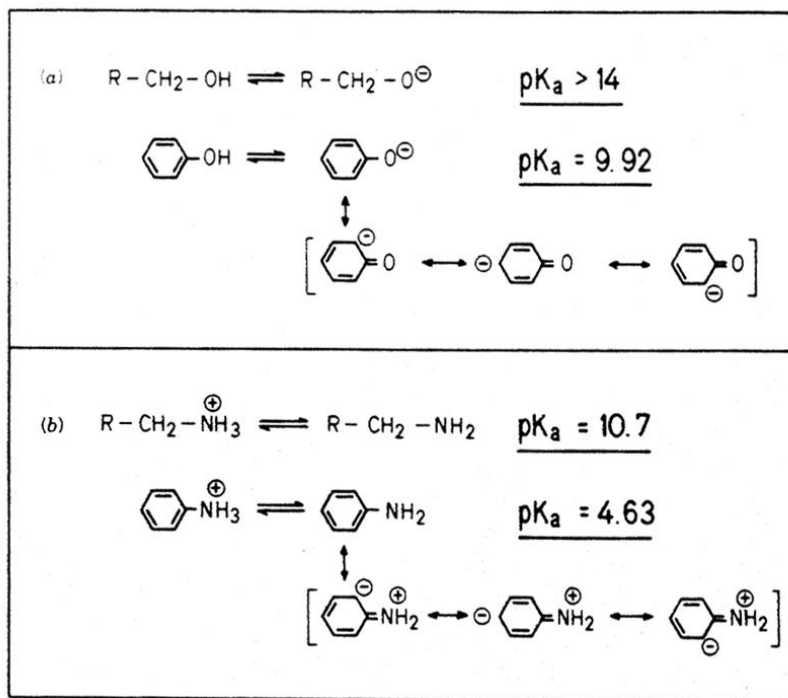


Figure 8.3 Effect of delocalization on the pKa of -OH and -NH₃⁺.

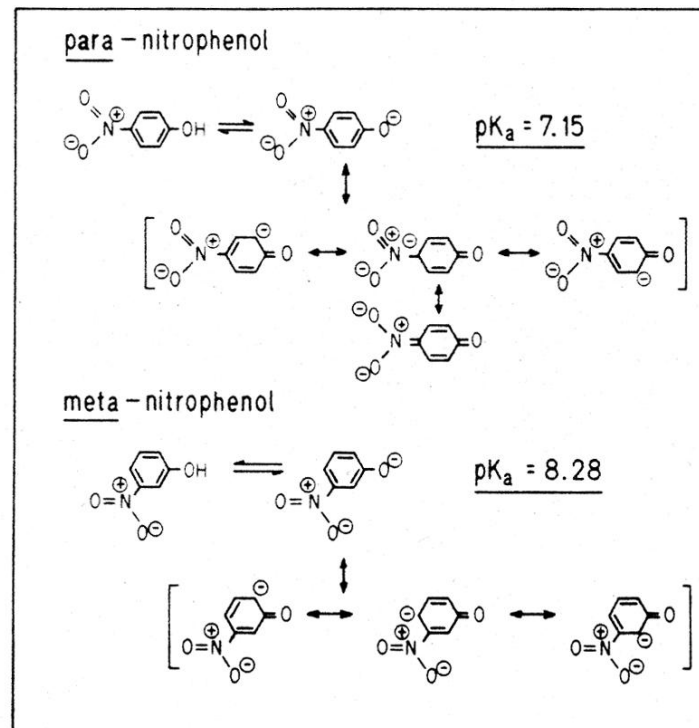


Figure 8.4 Influence of the position of a nitro substituent on the pKa of a phenolic hydrogen.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

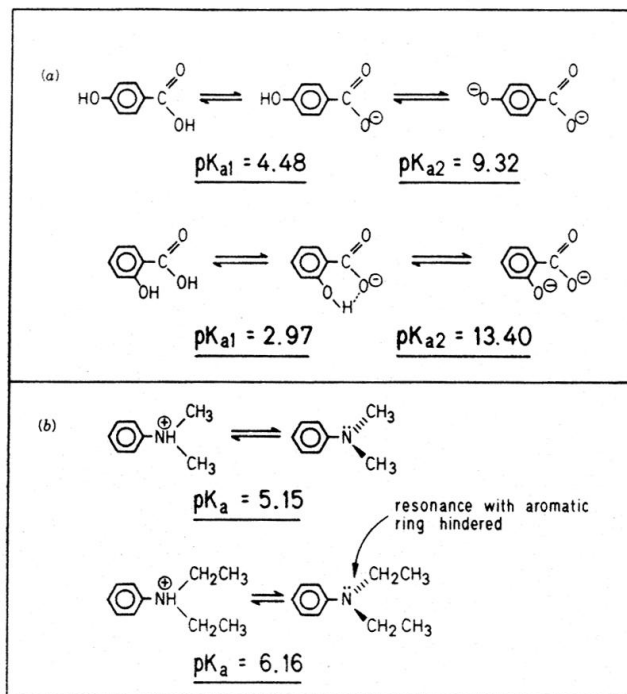


Figure 8.5 Examples of proximity effects on acidity constants: (a) hydrogen bonding and (b) steric interactions.

substituted benzoic acids

| | | | | |
|-------------------------|-------------------------|------------|------------|-------------------------|
| | | | | |
| COOH | COOH CH ₃ | COOH Cl | COOH Cl | COOH NO ₂ |
| pK_a : 4.19 | 4.36 | 3.98 | 3.82 | 3.41 |
| ΔpK_a : 0 | +0.17 | -0.21 | -0.37 | -0.78 |

substituted phenyl acetic acids

| | | | | |
|-------------------------|---|----------------------------|----------------------------|---|
| | | | | |
| CH ₂ COOH | CH ₂ COOH CH ₃ | CH ₂ COOH Cl | CH ₂ COOH Cl | CH ₂ COOH NO ₂ |
| pK_a : 4.28 | 4.36 | 4.19 | 4.11 | 3.85 |
| ΔpK_a : 0 | +0.07 | -0.09 | -0.17 | -0.43 |

Figure 8.6 Effect of ring substituents on the pK_a of benzoic acid and phenyl acetic acid.

Persistence v prostředí

Persistence – schopnost látky zůstat v prostředí nezměněna po dlouhou dobu.

Persistentní – organické látky, odolné vůči různým formám rozkladu po dlouhou dobu;

Nedegradabilní – kovy, nerozložitelné, změna oxidačního stavu, podstata se nemění.

Poločas života – doba, za kterou je poloviční množství látky odstraněno z prostředí.

Persistence v prostředí

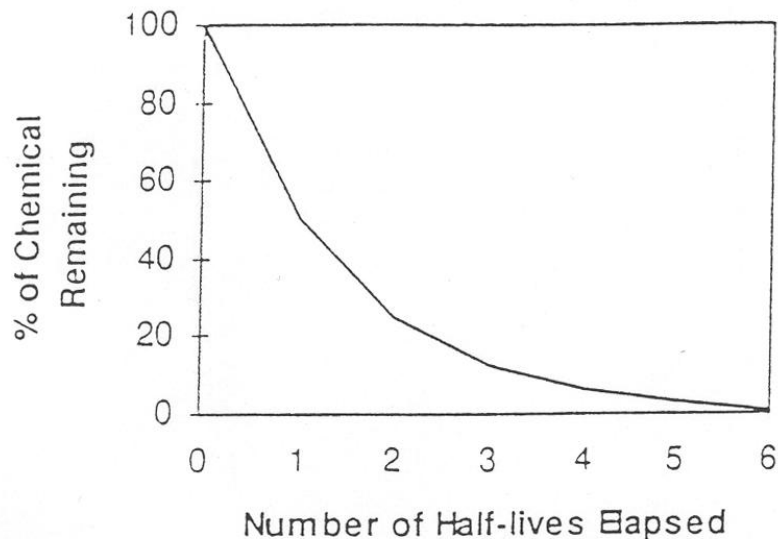
Závisí na:

- ↪ emise nebo výtoky látky do prostředí jsou odstraňovány jen pomalu, takže množství látky v prostředí narůstá na hladinu, jež může způsobovat problémy;
- ↪ látka může zůstat v prostředí dlouhou dobu a může být během této doby transportována na značné vzdálenosti od místa původního vstupu – často do zranitelnějších regionů;
- ↪ pomalé odstraňování z prostředí znamená, že pokud jsou emise nebo výtok redukovány nebo zastaveny koncentrace v prostředí zůstává po dlouhou dobu na vyšší hladině než je pozad'ová hodnota nebo hladina bez efektu.

Persistence a doba života

↪ Persistence látky v jednotlivých složkách prostředí je obvykle vyjadřována pomocí „**poločasu života**“ – doba, za kterou je z prostředí odstraněna polovina látky – po pěti cyklech je množství velmi nízké – kolem 3 %.

Disappearance of Chemical from the Environment



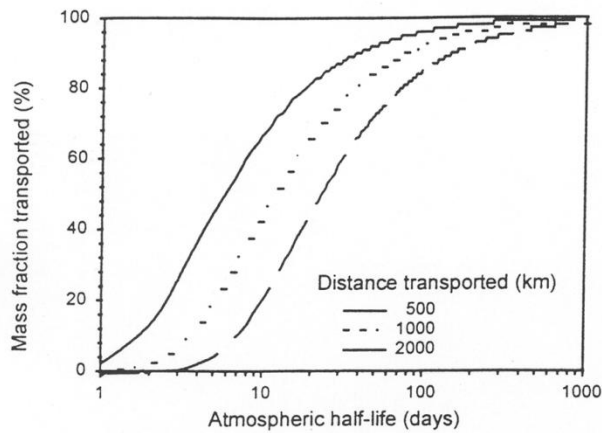
Například pokud má látka poločas života ve vodách **6 dnů** – za **1 měsíc** je zhruba z vody odstraněna; má-li poločas **70 dnů**, trvá tento proces ca 1 rok.

Poločas slouží pro srovnání látek mezi sebou nebo srovnání s určitým, zvoleným standardem, například s určitou přírodní látkou.

Persistence a doba života

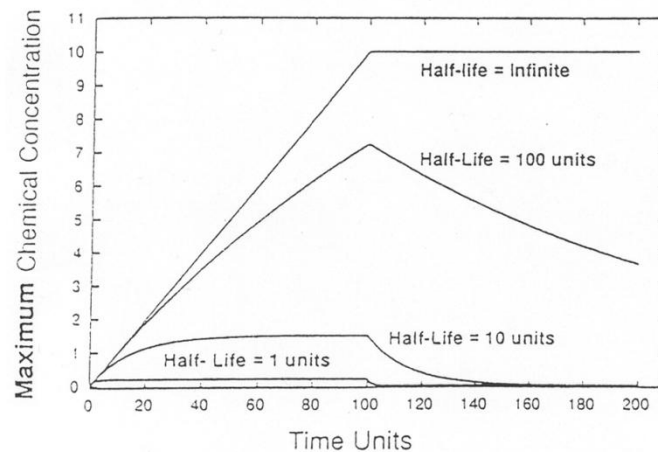
- ↪ Skutečná rychlost odstraňování látky z prostředí závisí na dostupných odstraňovacích procesech.
- ↪ Tyto procesy, jež mají různou důležitost pro různé složky prostředí v různých částech planety, určují účinný poločas života a persistenci látky.

Amount of chemical transported to remote regions in relation to atmospheric half-life and distance traveled.



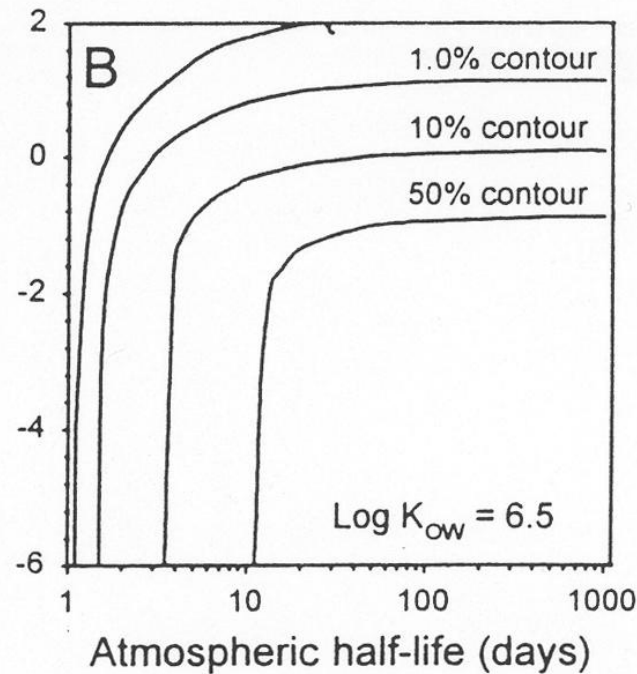
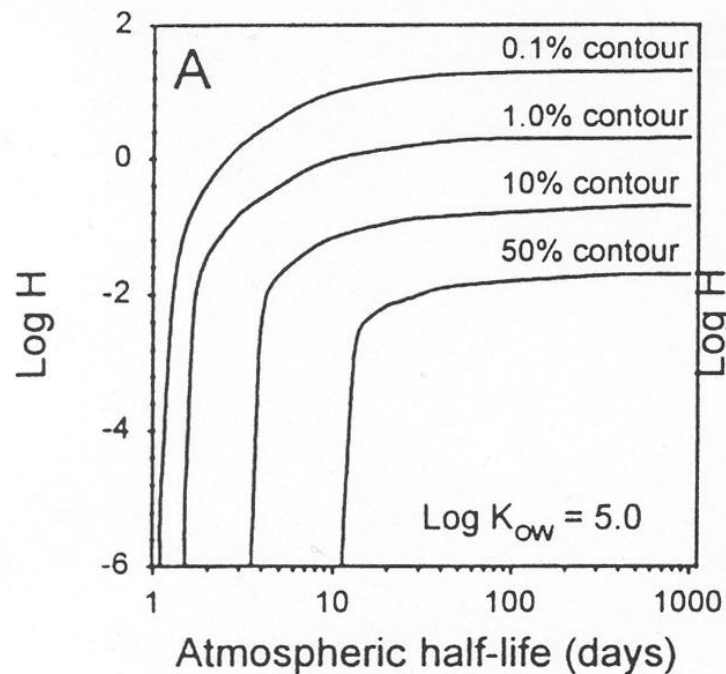
Maximum Environmental Concentrations of Substances with Various Half-lives

(Release of 1 unit of chemical in each time unit; releases stopped after 100 time units)



Persistence a doba života

Amount of chemical transported and deposited to a remote region 1000 km from the point of discharge, based upon atmospheric half-life and Henry's Law constant. Contours shown in each figure represent the amount of material deposited, expressed on the basis of % (identified above each contour line). Figures were generated using $\text{Log } K_{ow}$ equal to 5.0 (A) and 6.5 (B).



Typické odstraňovací procesy

- ↪ **biologický rozklad** - bakteriální degradace v půdách nebo sedimentech,
- ↪ **chemický - abiotický rozklad** (hydrolyza v půdách, vodách, sedimentech, fotolýza v ovzduší..,
- ↪ **přenos** do různých složek prostředí - těkání (vypařování) z vody do ovzduší.

Různé procesy mají různý význam a různě přispívají k celkové persistenci látky v prostředí.

Typické odstraňovací procesy

Tyto procesy a jejich rychlosti závisí na povaze prostředí a na vlastnostech látky:

- ↪ rychlost biologického a chemického rozkladu závisí na T, vlhkosti, pH prostředí,
- ↪ biologický rozklad závisí také na počtu a typech bakterií a dalších přítomných mikroorganismech.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Emise, výtoky, úniky látek jsou různé pro každou složku prostředí – některé látky jsou přednostně emitovány do ovzduší, jiné do vody.

V každé složce prostředí mají odstraňovací procesy různé rychlosti v závislosti na vlastnostech látky.

Vlastnosti látek (rozpustnost, těkání, polarita..) určují tendenci k pohybu z jedné složky do druhé a ovlivňují citlivost k biologickému a chemickému rozkladu.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Hodnocení persistence látky vyžaduje znalosti o:

- ↪ fyzikálně-chemických vlastnostech látky určují chemický a biologický rozklad, např. hydrolytickou stabilitu
- ↪ vlastnostech látek, které ovlivňují transfer a distribuci mezi složkami – těkavost, rozpustnost, síla vazby na půdní částice
- ↪ vlastnostech složek prostředí (pH, salinita vody..)
- ↪ intervalech mezi vstupy emisí nebo výtoků.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Example 1.1 Calculation of residence time

$$\begin{aligned}\tau = \text{residence time} &= \frac{\text{steady state amount in the atmosphere}}{\text{flux (in or out)}} \\ &= \frac{1.3 \times 10^{16} \text{ kg}}{4.96 \times 10^{17} \text{ kg y}^{-1}} = 0.0262 \text{ y} = 9.6 \text{ days.}\end{aligned}$$

This is the average time that a molecule of water spends in the atmosphere.

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Kovy – prvky, jež mají tendenci předávat elektrony z vnějších orbitů jiných prvkům za vzniku stabilních elektronových konfigurací (elektrická vodivost).

Kovy – prvky v periodické soustavě nalevo od linie B – At, jiné vazby než u organických látek.

Vzorce:

Anorganické:

Kov – M

Kovové ionty – Mn^+

Kovové sloučeniny – M_xA_y (A = anion)

Organické:

sloučeniny: $C_xH_yZ_a$
(Z = X, O, A, P..)

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Kovy – převážně iontové sloučeniny, vysoce polární vazby, vyšší koordinační číslo a vyšší variabilita oxidačních stavů než u OL.

Rozdíly v chemických vlastnostech AL a OL vedou k rozdílům v jejich chování v prostředí především pokud jde o biodegradaci/persistenci a bioakumulaci/ bioobohacování.

Kovy i řada OL mohou být persistentní.

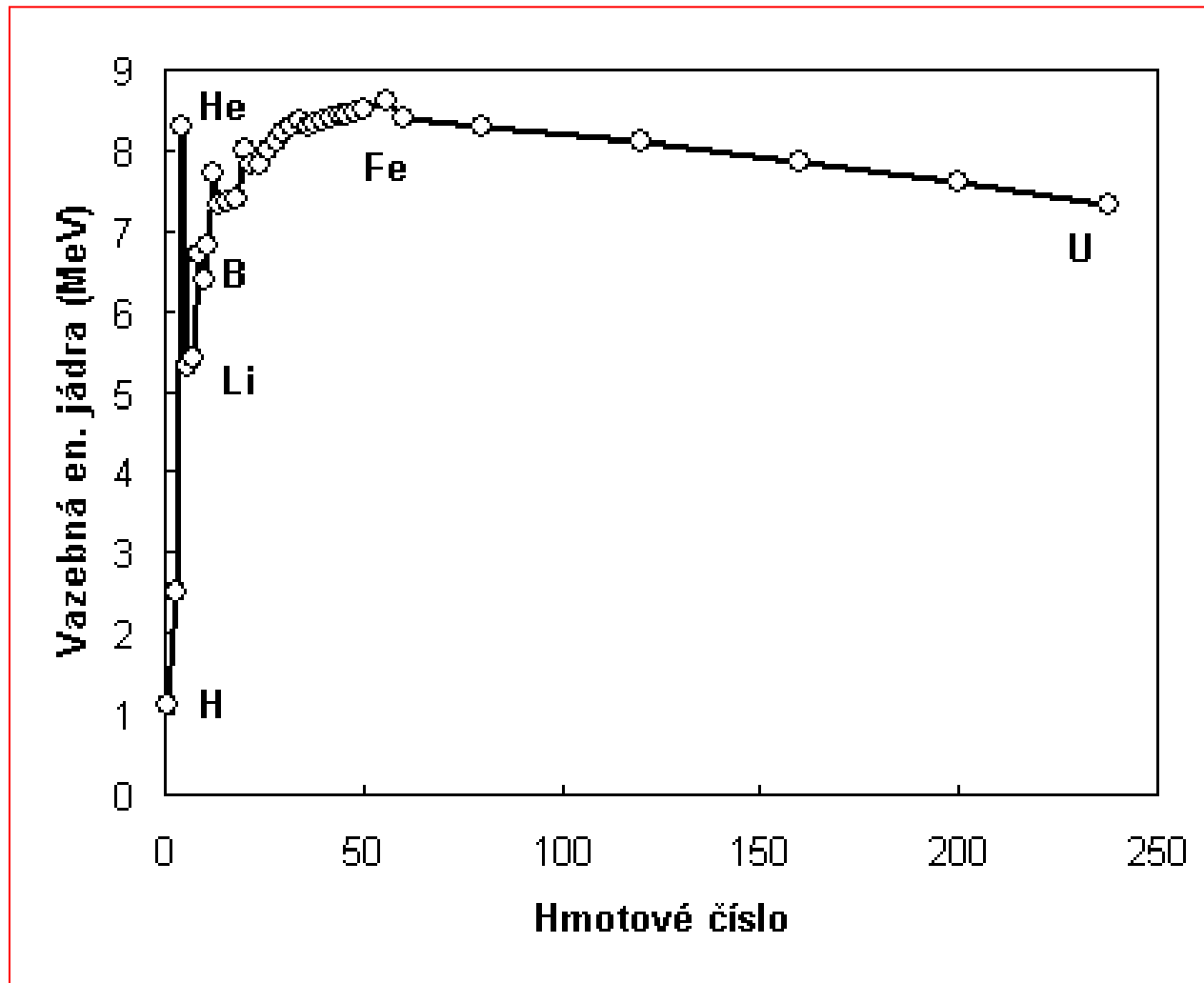
Ale: kovy – mohou v prostředí měnit oxidační stav, ale ne svou podstatu - jsou nedegradabilní.

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Některé OL – obtížně rozložitelné (persistentní OL) – rychlost jejich degradace (abiotické nebo biotické) vyjádřená poločasem života může být nízká, ale může po určité době za daných podmínek vést k postupnému odbourávání látky.

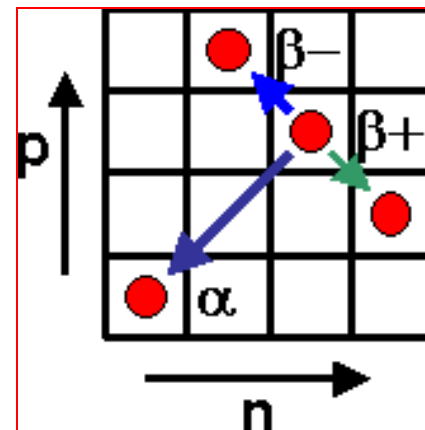
Poločas života nejde aplikovat u kovů – jsou persistentní, ale nedegradabilní (výjimka – radionuklidy).

Nestabilní (radiogenní) izotopy - vazebná energie jadra

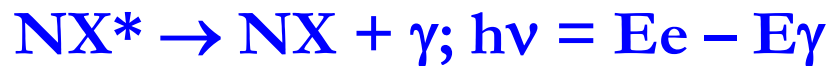


Rozpad nestabilního a vybuzeného jádra

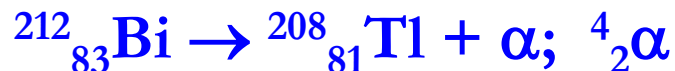
$$dN/dt = -\lambda N$$



γ- záření:



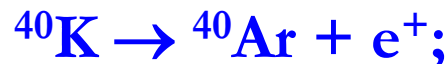
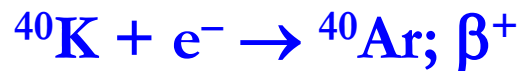
α-rozpad:



β-rozpad:



záchyt elektronu:



spontánní rozpad: ${}^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ jádra (A 30–64)} + x n$

fission track datování

Rychlost rozpadu

$$dN/dt = -\lambda N$$

$$\int dN/N = \int -\lambda dt$$

$$\ln N/N_0 = -\lambda t$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Poločas rozpadu

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

$$D = P_0 - P \quad (\text{daughter, parent})$$

$$D = P e^{\lambda t} - P = P (e^{\lambda t} - 1)$$

$$D = D_0 + P (e^{\lambda t} - 1)$$

$${}^{87}\text{Rb} = {}^{87}\text{Sr} + e^-$$

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

$${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0/{}^{86}\text{Sr} + {}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

U-238 a Th-232

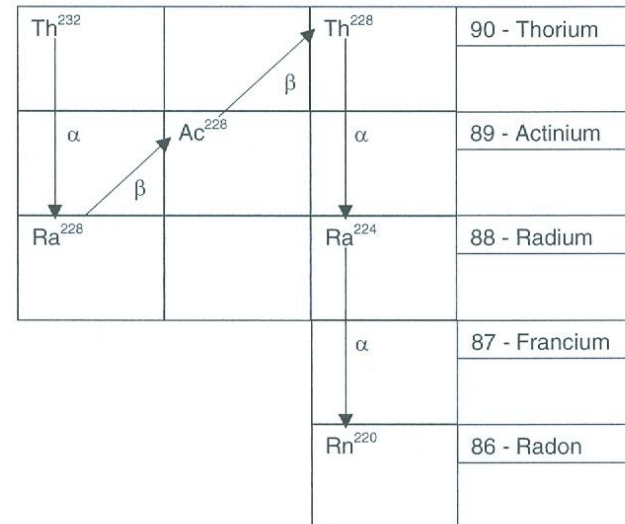
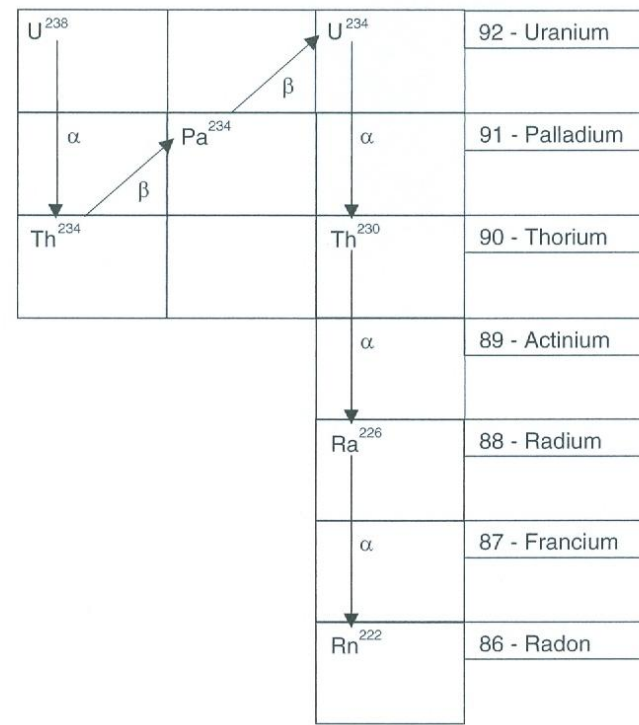
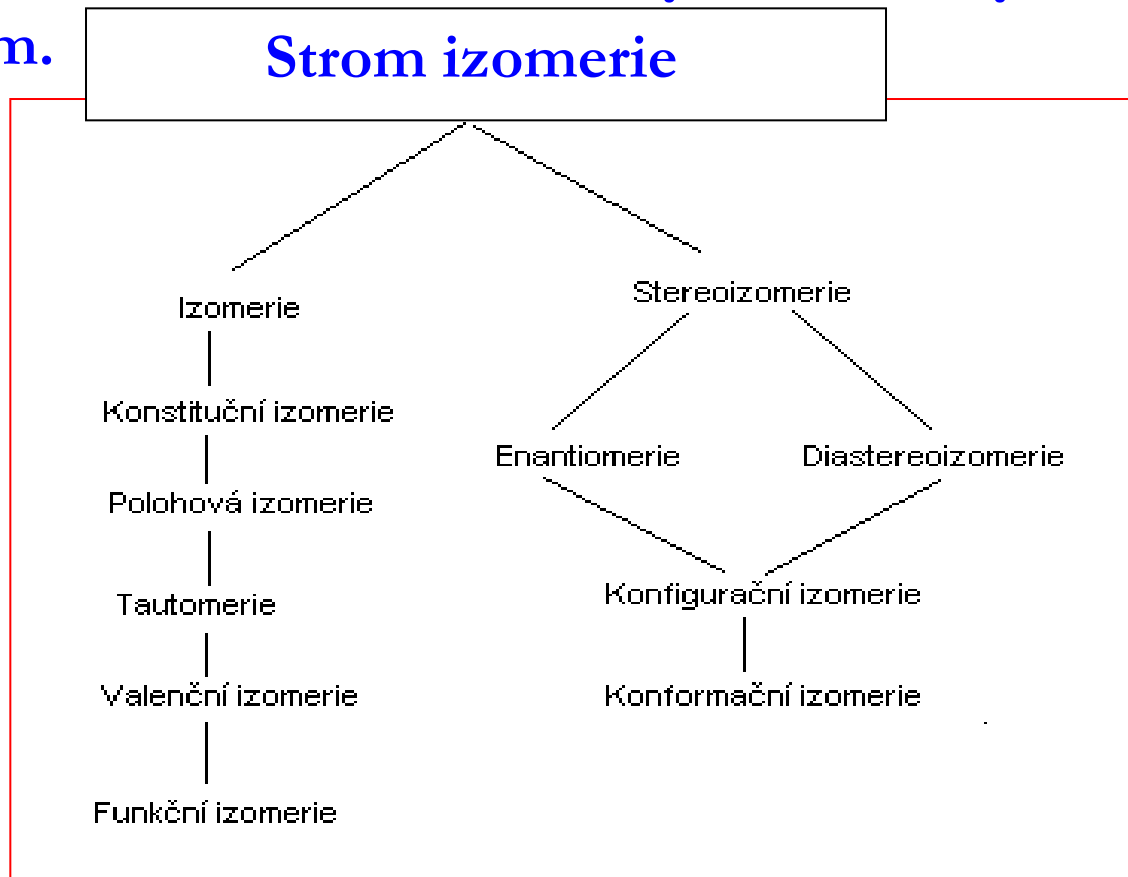


Fig. 7.7 Uranium-238 (above) and thorium-232 (below) radioactive decay schemes to produce radon-222 and radon-220, respectively. The product isotopes are gases and are themselves radioactive, decaying further to stable products.

Stereoizomerie

Izomerie je jev spočívající v existenci izomerů, tj. molekul ze stejným sumárním vzorcem, ve kterých se atomy liší prostorovým uspořádáním.



Chiralita

Chiralita » důležitá oblast ve stereoizomerii

Stereoizomery » jsou sloučeniny složené ze stejných atomů, vazeb, sekvencí vazeb, ale s různou prostorovou orientací, která z nich dělá neztotožnitelné látky.

Chiralita



Fig. 1.1. Hieroglyphs carved out of stone on a stele outside the Pergamon museum, Berlin, Germany; translation: nsw.t biti \equiv king of upper and lower Egypt; the ankh cross in the centre is the symbol for life (courtesy Erika and Katja Hühnerfuss)

Chiralita

Identické sloučeniny s opačnou prostorovou orientací
(diastereomery + enantiomery)

Vícerozměrná struktura – **konfigurace** - prostorové uspořádání
atomu kolem její chirální a nebo rigidní části

Fischer zavedl tzv. D, L-systém pro označení konfigurace na
chirálním centru.

Dnes se používá R,S nomenklatura.

První určení absolutní konfigurace molekuly se podařil roku 1951
pomocí difrakce paprskem X na vinanu-sodno-rubidném.

Chiralita

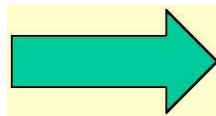
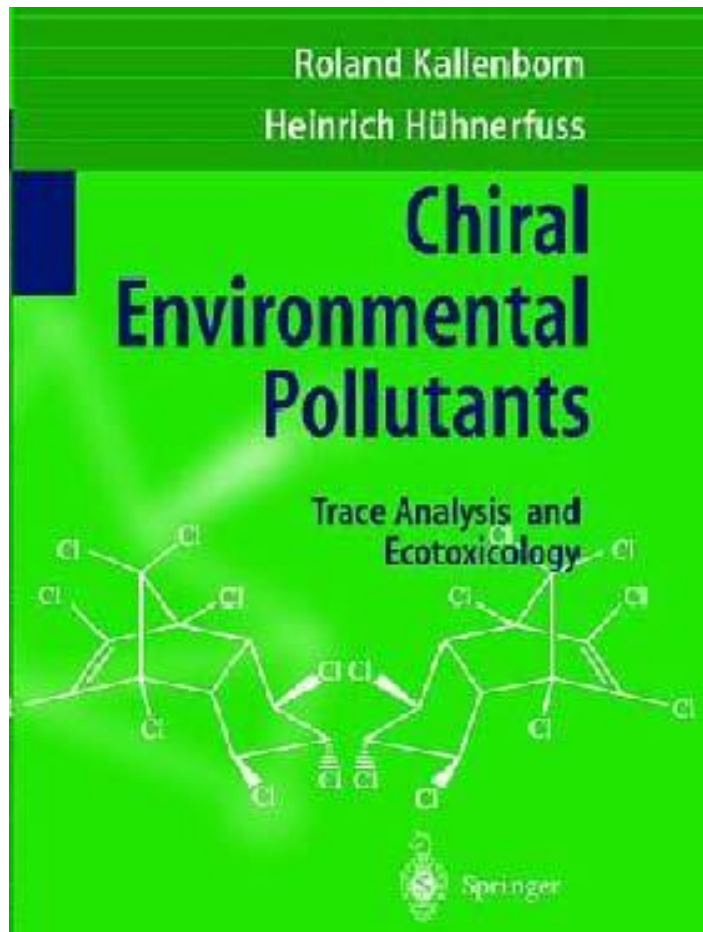
Enantiomery » stereoizomery, které si jsou zrcadlovým obrazem

Racemická směs » směs enantiomerů v poměru 1:1

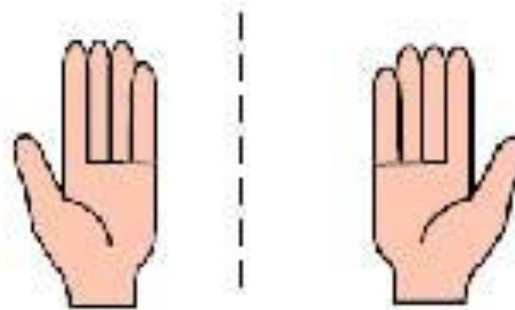
Enantiomery jsou sloučeniny v jejichž struktuře lze identifikovat jeden nebo několik prvků chiralit (střed, osa, rovina), chovají se jako předmět a jeho zrcadlový obraz.

Každý **enantiomer** otáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel, ale s opačným znaménkem.

Chirální environmentální polutanty

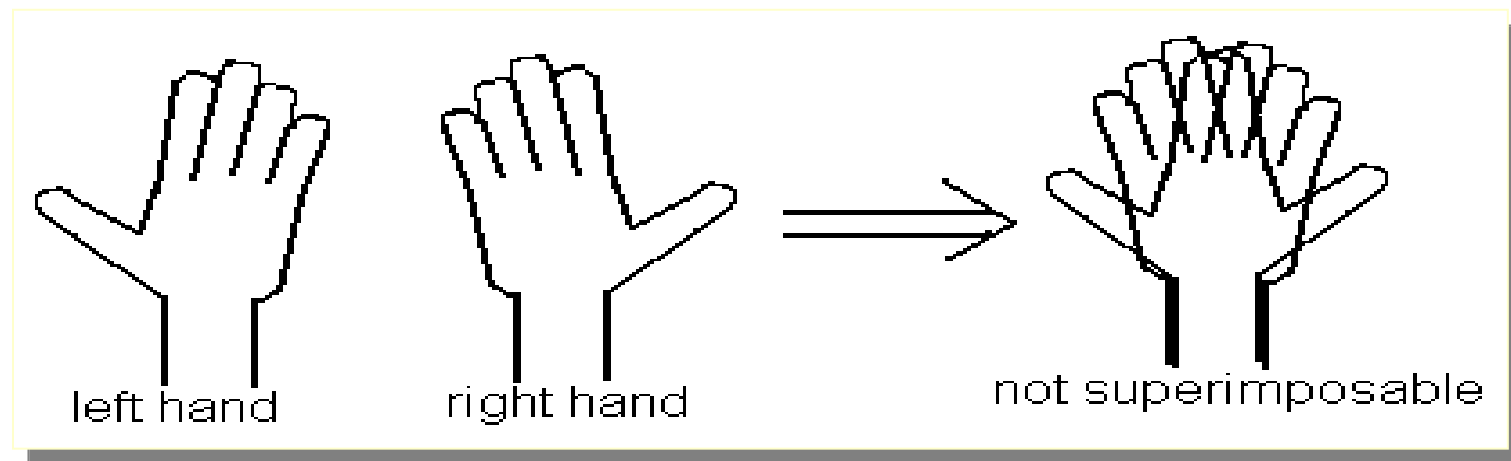


Princip chirality



Chiralita

Chirality (from the Greek word for “hand”) describes the property of having a non-superimposable mirror image.

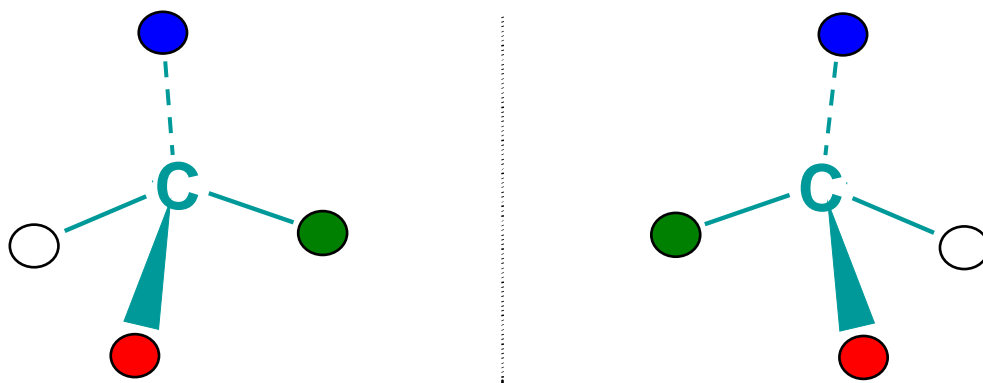


Každá molekula, která se nedá ztotožnit se svým zrcadlovým obrazem, bude opticky aktivní.

Takovéto sloučeniny se označují jako chirální.

Chiralita

Chirální molekula nemůže být
převrácena ve svůj zrcadlový obraz

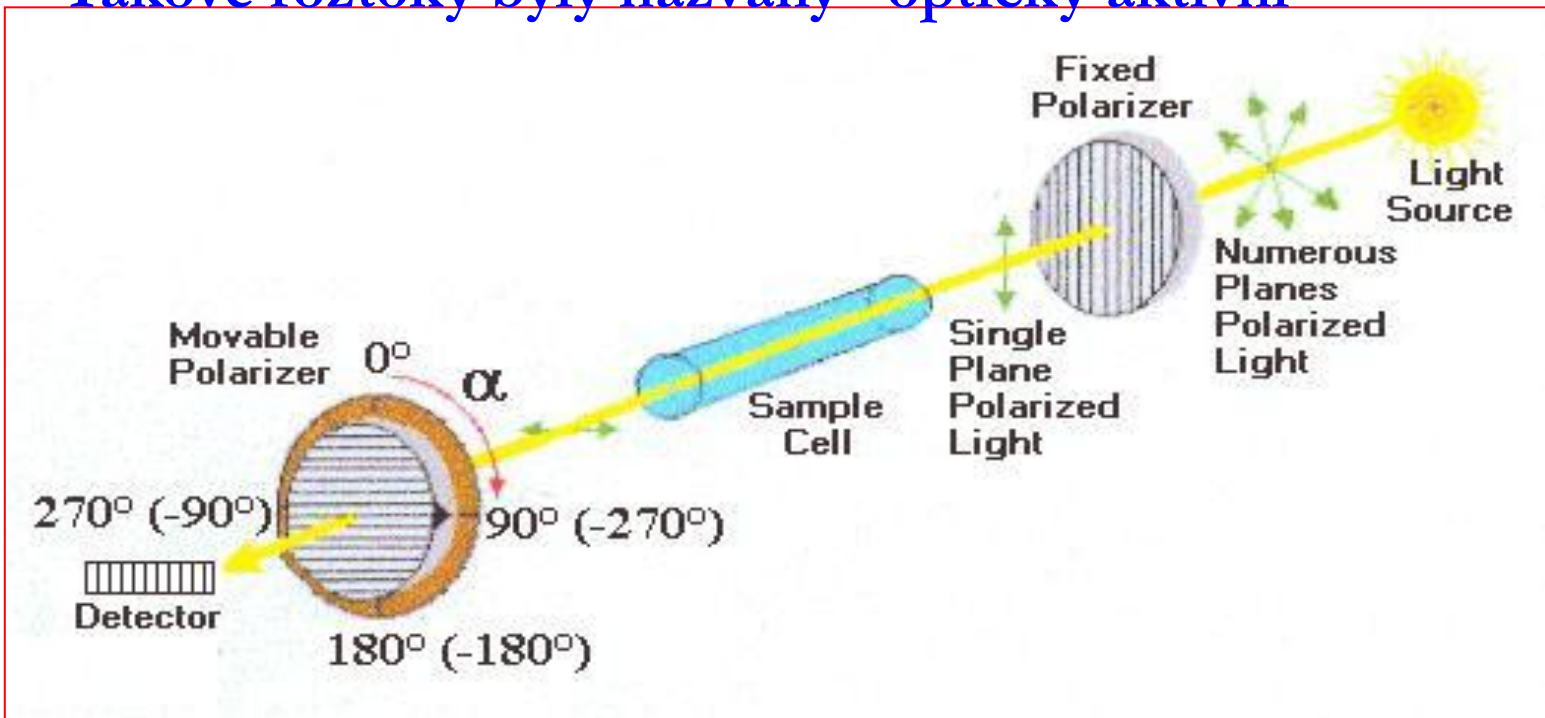


Typy chirálních sloučenin:

1. Nejjednodušší chirální molekula má jeden asymetrický tetrahedrální atom C (čtyři různé substituenty)

Jean-Baptiste Biot (1774-1862)

- ↪ Objevil, že roztoky cukrů stáčí polarizované světlo
- ↪ Takové roztoky byly nazvány “opticky aktivní”



d nebo (+) stáčí rovinu doprava: d-amino kyseliny, dextroza
l nebo (-) stáčí rovinu doleva: l-amino kyseliny, levuloza

Louis Pasteur 1822-1895

- ↪ Separoval krystaly vinanu sodno amonného na dvě skupiny – pinzetou !
- ↪ Jedna stáčela polarizované světlo (+) a druhá (-)
- ↪ Jedna byla živinou pro mikroorganismy, druhá ne



Lord Kelvin: poprvé použil pojem “chirální” v roce 1883

Racemický = stejné množství každého enantiomeru

(*racemis* = trs hroznů. Poprvé bylo použito pro popis racemické kyseliny vinné, vedlejší produkt přípravy vína)

Chiralita

Chirální molekula má ve svém skeletu **chirální (asymetrický) uhlík**

Chirální sloučenina nemá rovinu symetrie

Chiralita je schopnost látky stáčet rovinu polarizovaného světla doprava nebo doleva.

Podle optické otáčivosti se látky označují velkými písmeny (**D**, **L**) a znaménky (+, -).

Určení chirálních struktur

2. Absolutní konfigurace



a) Uspořádání molekuly se skupinou s nejnižší prioritou dozadu (zde $1 > 2 > 3 > 4$)

b) Jděte od nejvyšší k další skupině:

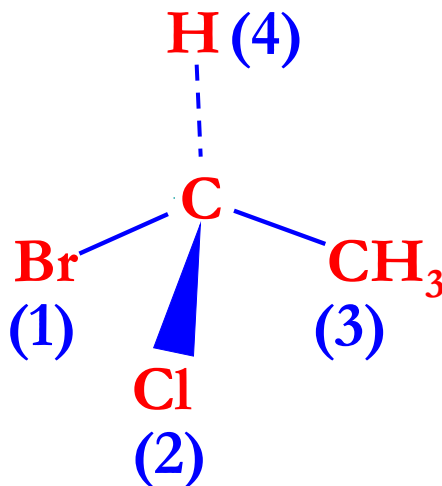
- Clockwise (CW) (right, *rectus*) = R
- Counterclockwise (CCW) (left, *sinister*) = S

Uspořádání skupin dle priority: Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) pravidla

1. Atomy s vyšším atomovým číslem mají prioritu

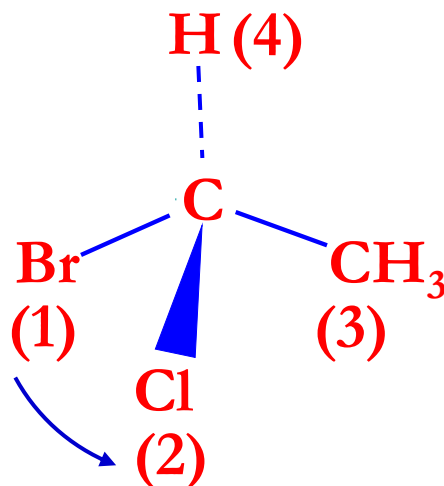
$H < C < N < O < F < P < S < Cl < Br < I$

1 6 7 8 9 15 16 17 35 53



Je tato molekula R nebo S ?

Uspořádání skupin dle priority: Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) pravidla

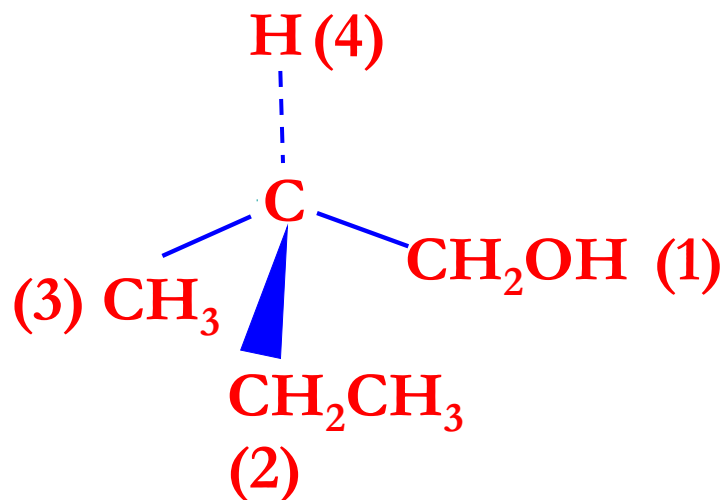


Je tato molekula R nebo S?

S protože postupujeme proti směru hodinových ručiček od (1) k (2)

Uspořádání skupin dle priority: Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) pravidla

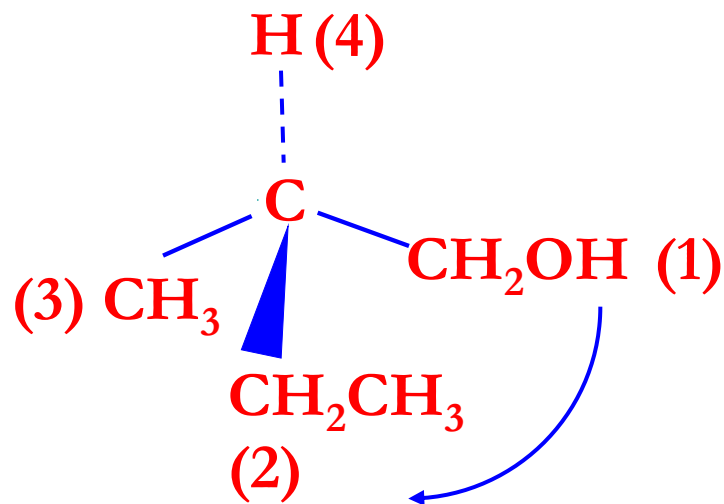
2. Pokud jsou atomy stejné, použijí se atomová čísla dalších atomů



Je tato molekula R nebo S?

Uspořádání skupin dle priority: Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) pravidla

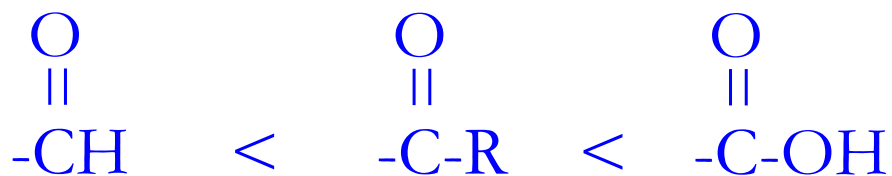
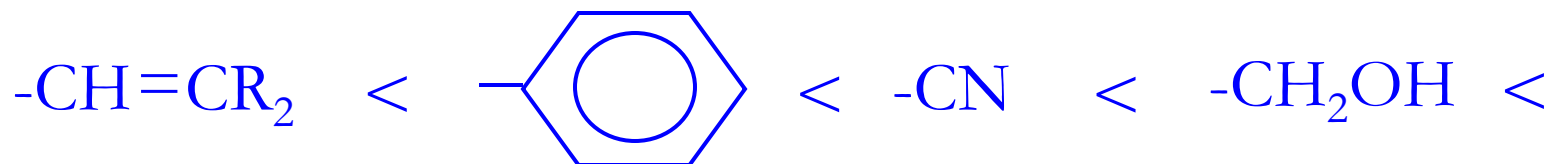
2. Pokud jsou atomy stejné, použijí se atomová čísla dalších atomů



R protože musíme jít ve směru hodinových ručiček od (1) k (2)

Uspořádání skupin dle priority: Cahn-Ingold-Prelogova (CIP) pravidla

3. Další priority



Chiralita látek

Asymetrické cyklické environmentální polutanty

- ↪ Někdy je obtížné s jistotou rozpoznat asymetrii cyklických polutantů.
- ↪ Hlavní kritérium pro rozlišení je i zde **existence (resp. neexistence) roviny symetrie**.
- ↪ U cyklických sloučenin nemusí být bod asymetrie přímo na uhlíkatém atomu, ale může se jako **pomyslný bod nacházet uprostřed kruhu** (např. kys. α -truxillová, součást alkaloidu kokainu).

Chiralita látek

Chirální environmentální polutanty se stereogenním centrem:

↪ Atom uhlíku, který má na sobě všemi čtyřmi vazbami navázán jiný substituent, se nazývá asymetrické nebo stereogenní centrum.

Řada environmentální polutantů má ve své struktuře více asymetrických center.

Chiralita látek

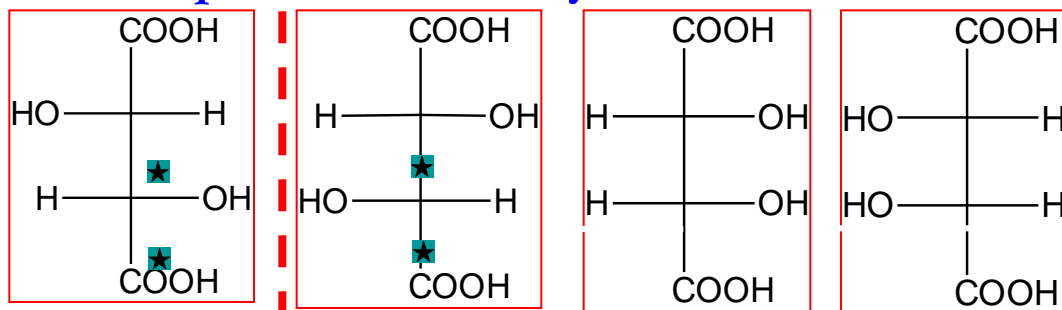
Chirální environmentální polutanty s dvěmi a více centry symetrie:

Maximální počet existujících stereoizomerů molekuly je dán počtem asymetrických center výrazem 2^n , kde n vyjadřuje právě počet asymetrických center.

Tzn. že u sloučeniny s dvěmi asymetrickými uhlíky existují čtyři stereoizomery. Stereoizomery mohou představovat enantiomery, diastereomery, popř. meso-formy.

Pro vyjádření otáčivosti se používá **S, R nomenklatura.**

Vše je názorně předvedeno na kyselině tartarové:



Enantiomery

(2S,3R)-(-)-TK

(2R,3R)-(+)-TK

meso-TK

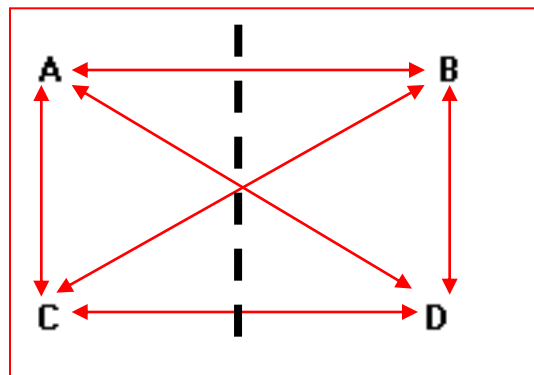
Chiralita látek

Vztahy mezi stereoizomery jsou vyjádřeny následovně:

Molekula s dvěma stereogenními centry má čtyři enantiomery A, B, C, D. Jelikož má molekula pouze jeden zrcadlový obraz, každý se čtyř izomerů může být pouze obrazem.

Na schématu je ukázáno, že molekuly A/D, A/C, B/C, B/D si nemohou být navzájem zrcadlovým obrazem a jsou označovány jako diastereomery.

Je nutné podotknout, že **diastereomery mají odlišné fyzikální vlastnosti.**



Chiralita látek

Oproti tomu enantiomery mají stejné chemické i fyzikální vlastnosti, liší se pouze směrem rotace roviny polarizovaného světla.

Izomer rotující rovinou polarizovaného světla doleva se nazývá *levo-izomer* a značí se symbolem L nebo (-).

Izomer rotující rovinou polarizovaného světla doprava se nazývá *dextro-izomer* a značí se symbolem D nebo (+).

Další vlastností enantiomerů je, jejich odlišná reakce (resp. reakce v různém enantiomerním poměru) s jinými chirálními sloučeninami.

To je také důvodem toho, proč jsou některé sloučeniny biologicky aktivní a jejich enantiomery nikoli.

Chiralita látek

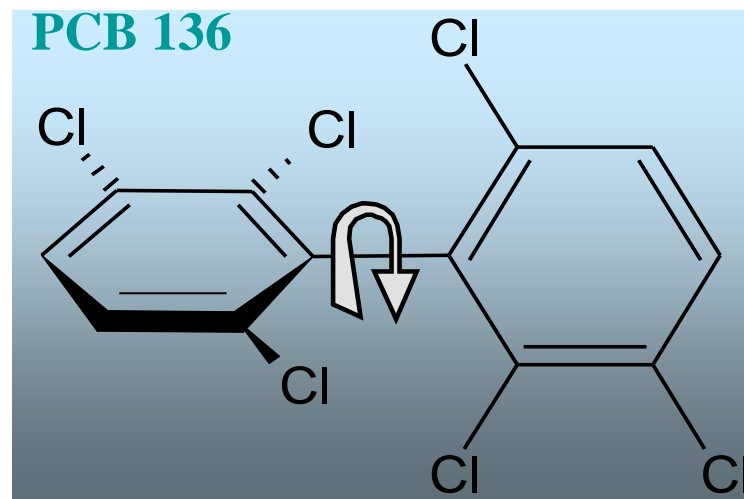
Chirální environmentální polutant » molekula s asymetrickými centry, popř. molekula bez roviny symetrie; v prostředí se chovají odlišně



OCP » z 550 chirálních pesticidů bylo pouze 90 užito v enantiočinné formě, ostatní byly užívány jako racemická směs:

α -HCH, HEPT, HEPX, o,p'-DDT, o,p'-DDD, cis a trans-chlordan, oxychlordan, toxafen, bromocyklen.

PCBs » 19 stabilních atropoizomerů



Chiralita látek

Environmentální polutanty s axiální chiralitou:

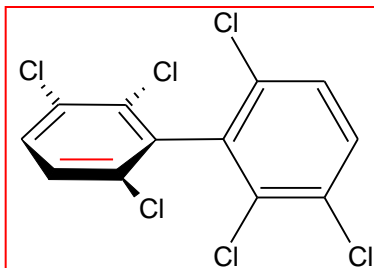
Některé polutanty bez asymetrických center mohou být **chirální** svojí strukturou např. PCBs a jejich metabolity.

Jedná se o tzv. **chirální molekuly**, molekuly bez roviny symetrie.

Chiralita se zde projevuje ve schopnosti **rotace fenylových kruhů** kolem jednoduché vazby.

Jednotlivé roviny symetrie se mohou stáčet o úhel 0-90°C.

Chiralita látek



Znázornění rotace fenylových kruhů chirální PCB 136 bez roviny symetrie

Otáčivost kruhů může být blokována jednak objemnými substituenty v poloze *ortho* dále pak větším počtem objemných substituentů v ostatních polohách.

78 polychlorovaných bifenyliů z celkového počtu 209 je chirálních, ale pouze 19 je jich odolných proti racemizaci při pokojové teplotě.

Energetická bariéra rotace PCBs dosahuje hodnot od 105 do 250 kJ/mol.

Stereoizomery PCBs, které mohou být odděleny vzhledem k možné rotaci fenylových kruhů se nazývají *atropoizomery*.

Atropoizomery

Příkladem atropoizomeru je molekula bifenyly kde jsou sterické interakcí mezi 2,2' a 6,6' vodíkovými atomy.

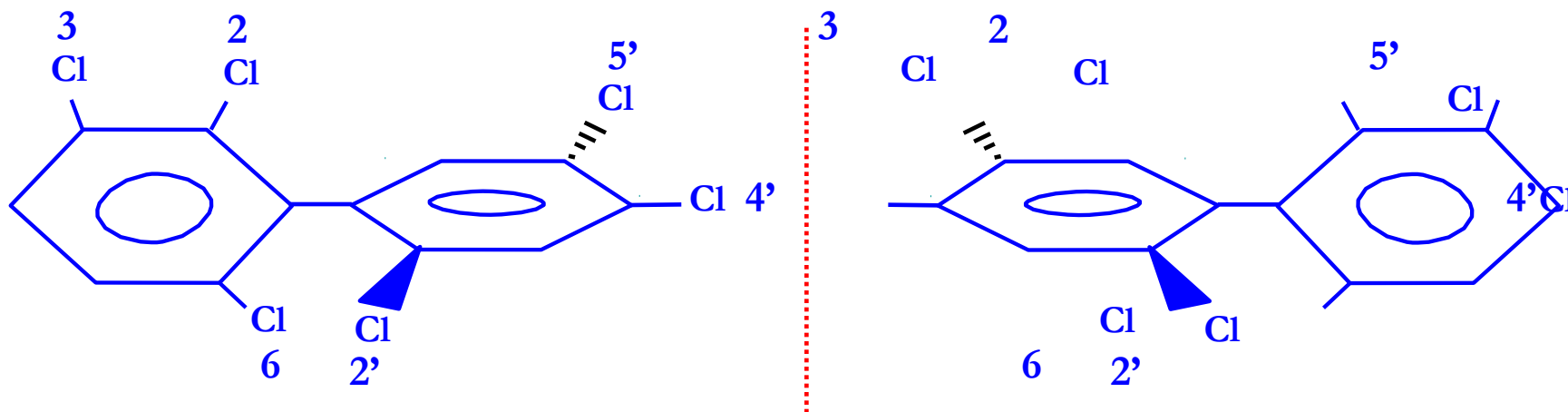
Velikost těchto sterických interakcí je malá, energetická bariéra otáčení okolo C-C vazby spojující obě benzenová jádra je pouze několik kJ/mol.

Dá se však zvýšit zavedením vhodných substituentů do orto poloh.

Všechny izolovatelné sloučeniny (80 kJ/mol), u kterých je izomerie založena na zabránění volné otáčivosti kolem jednoduché vazby, se nazývají atropoizomery.

Typy chirálních molekul

3. axiální asymetrie (omezená rotace)



PCB-149: 2,2',3,4',5',6-hexachlorobifenyl

Chirální PCBs: 3 nebo 4 orto-substituované chlory,
Zabraňují rotaci obou kruhů

Atropisomery
místo enantiomerů

Chirální PCBs

19 má dostatečnou energetické bariery tak vysoké, že zabraňují rotaci

Predicted by Klaus Kaiser (Canada Centre for Inland Waters), 1974!

| | | | |
|-----|----------------|-----|---------------------|
| 43 | 2,2',3,6 | 144 | 2,2',3,4,5'6 |
| 84 | 2,2',3,3',6 | 149 | 2,2',3,4',5'6 |
| 88 | 2,2',3,4,6 | 171 | 2,2',3,3',4,4',6 |
| 91 | 2,2',3,4',6 | 174 | 2,2',3,3',4,5,6' |
| 95 | 2,2',3'5',6 | 175 | 2,2',3,3',4,5,6 |
| 131 | 2'2',3'3',4'6 | 176 | 2,2',3,3',4,6,6 |
| 132 | 2,2',3,3',4,6' | 183 | 2,2',3,4,4',5',6 |
| 135 | 2,2',3,3',5,6' | 196 | 2,2',3,3',4,4',5,6 |
| 136 | 2,2',3,3',6,6' | 197 | 2,2',3,3',4,4',6,6' |
| 139 | 2,2',3,4,4'6 | | |

Chiralita látek

Obecně mají enantiomery stejné vlastnosti v symetrických podmínkách, které se mohou lišit v případě nesymetrického okolí.

Na jejich rozlišení se používá jako nesymetrické prostředí chirální stacionární fáze v analytické separační koloně.

Diastereomerní komplex vzniklý mezi enantiomery a chirální stacionární fází je příčinou různých retenčních časů a základem enantiselektivní separace.

Oproti tomu, diastereomery lišící se fyzikálními vlastnostmi mohou být separovány na achirální stacionární fázi.

Chiralita látek

Směs chirálních látek v poměru 1: 1 tvoří opticky neaktivní směs tzv. racemát.

Pár látky (+) či (-) se nazývá **enantiomerní pár**.

Enantiomery jsou látky, které mají stejné fyzikální a chemické vlastnosti.

To se projevuje např. v transportních procesech (při těkání, vyluhování, atmosferické depozici), při abiotických reakcích (hydrolýza, fotolýza).

Chiralita látek

V prostředí se však mohou chovat odlišně.

Ve vodě, půdě a organismech probíhají enantioselektivní transformace díky přítomným mikroorganismům nebo specifickým enzymům.

Po metabolismu nebo selektivní degradaci se v prostředí vyskytují neracemická rezidua pesticidů.

Zastoupení (+) a (-) enantiomeru je vyjádřeno enatiomerním poměrem ER.

$$ER = (+) / (-)$$

Chiralita látek

Jedná se o poměr koncentrace (+) enatiomeru k (-).

Případně při analytické separaci vyjadřuje poměr první eluovaný pík enantiomerního páru ke druhému.

Při fyzikálních a chemických reakcích zůstává ER stejný, zatímco u metabolismu či biologické degradaci se mění:

ER větší než 1 znamená přednostní degradaci (-) enantiomeru a obohacení systému o (+) enantiomer a naopak.