

## Atmosféra - 1. úvod

- ◆ atmosféru mají všechny planety sluneční soustavy
- ◆ atmosféra je tvořena převážně plynnými složkami, které se v ní nahromadily v průběhu geologického vývoje
- ◆ atmosféra obsahuje: vzácné plyny, plynné sloučeniny lehkých prvků
- ◆ mimo inertní vzácné plyny v atmosféře není žádná složka trvale

## Atmosféra - 1. úvod

- ❖ v porovnání s atmosférou ostatních planet je zemské ovzduší anomální výskytem  $O_2$  a  $H_2O$  v podmínkách blízkých trojnému bodu
- ❖ obecným rysem atmosfér je velká cirkulace a rychlý pohyb mas daný rozdílným ohřevem

## Atmosféra - 2. složení

constituent	average concentration (ppm v <sup>-1</sup> )	residence time
N <sub>2</sub>	780 840	10 <sup>6</sup> years
O <sub>2</sub>	209 460	5000 years
Ar	9 340	
Ne	18	
Kr	1.1	
Xe	0.09	
CO <sub>2</sub>	356	15 years
CO	0.1	65 days
CH <sub>4</sub>	1.65	7 years
H <sub>2</sub>	0.58	10 years
N <sub>2</sub> O	0.33	20 years
O <sub>3</sub>	0.01 - 0.1	100 days
NO/NO <sub>2</sub>	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-2</sup>	1 day
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>	5 days
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup>	10 days
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-3</sup>	1 day

## Atmosféra - 2. složení

Rozdíly v uváděných obsazích vznikají

- vývojem analytických technik, možnostmi měření
- růstem koncentrací některých komponent ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )
- znečištěním ovzduší v některých oblastí

## Atmosféra - 2. složení

- ◆ Obsah hlavních komponent v atmosféře úzce souvisí s „dobou setrvání“

$$t = \frac{m_i}{r_i}$$

- ◆ Doba setrvání - residence time  $t$  (turnover time, lifetime)
- ◆  $m_i$ ... množství látky v daném rezervoáru v daném čase
- ◆  $r_i$ ... rychlost vstupu, výstupu

## Atmosféra - 2. složení

◆  $t > 10\ 000$  let

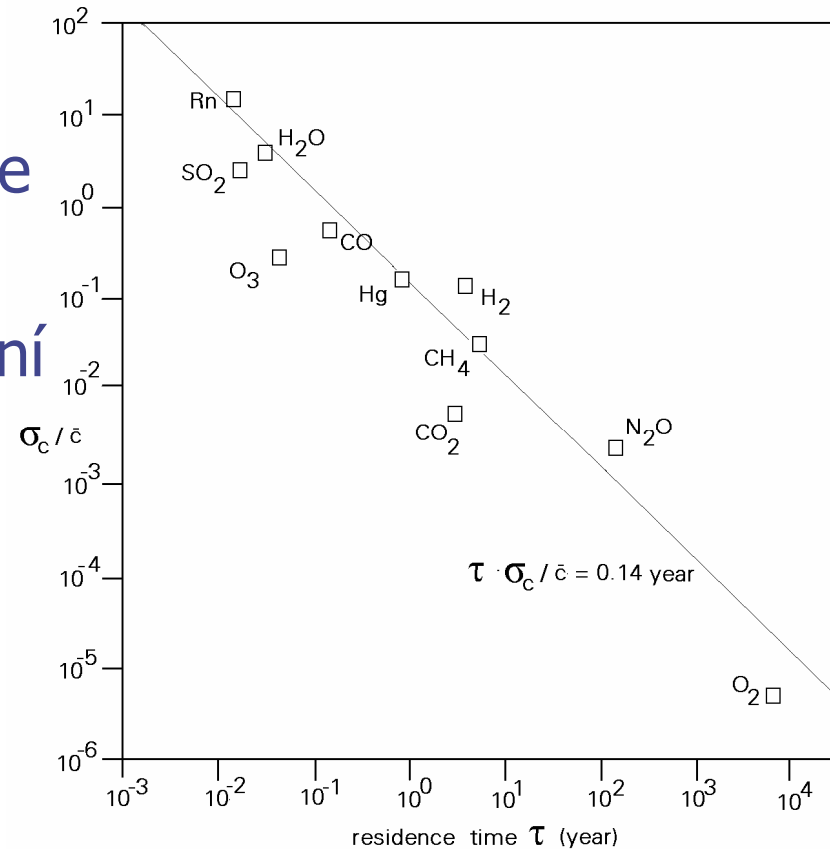
- ◆ molekulární dusík
- ◆ molekulární kyslík ( $t$  - 10 000 let)
- ◆ vzácné plyny (doba setrvání milióny - miliardy let, největší doba setrvání Ne)

◆  $t < 10\ 000$  let

- ◆ CO<sub>2</sub>, oxidy síry a dusíku
- ◆ amoniak, ozón
- ◆ uhlovodíky

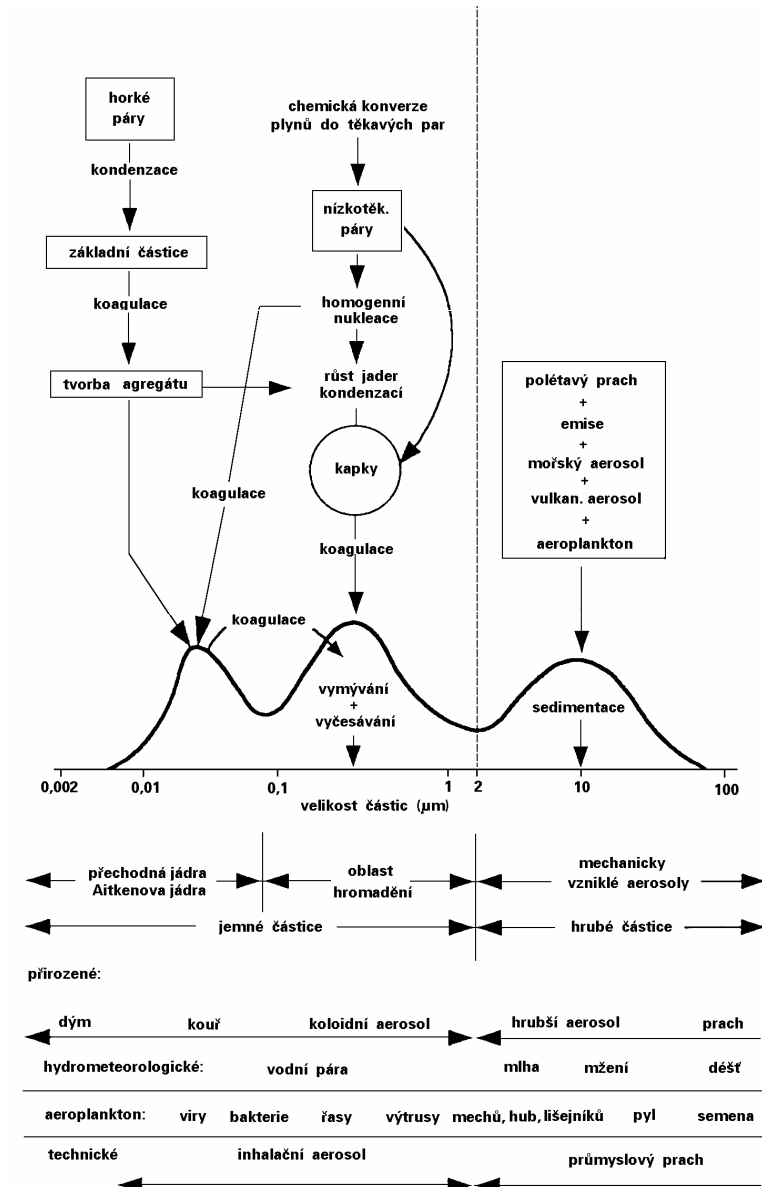
## Atmosféra - 2. složení

Závislost mezi koeficientem variace stanovení koncentrace plynu a dobou setrvání v atmosféře (Junge, 1974)  
Plyny s dlouhou dobou setrvání v atmosféře mají malou variabilitu v obsazích danou dokonalým mísením atmosféry.



# Atmosféra - 2. složení

- ◆ Atmosférický aerosol
- ◆ aerodisperzní soustavy pevných a kapalných součástí
- ◆ liší se složením, vznikem, funkcí
- ◆ nejčastější složkou jsou organické látky a elementární uhlík (v čistých oblastech síran amonný)





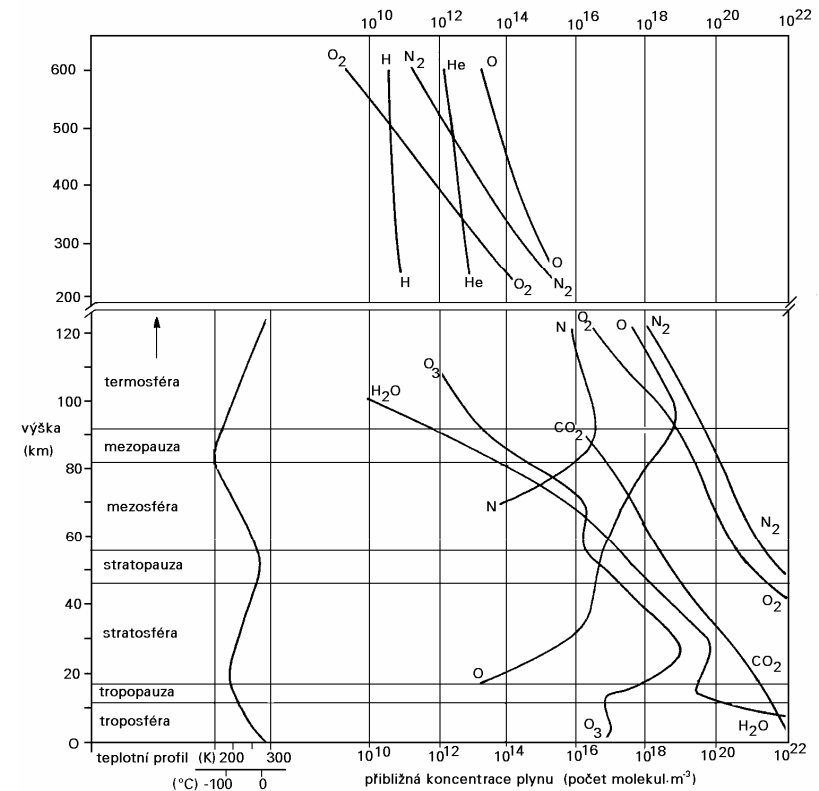
# Atmosféra - 2. Složení aerosol

- ◆ „pozitivní role“
  - ◆ kondenzační jádra oblačnosti (kapének 0,05 - 1  $\mu\text{m}$ , sněhových vloček 5 - 50  $\mu\text{m}$ )
  - ◆ „plynulá“ kondenzace vody
  - ◆ optické jevy
- ◆ „negativní role“
  - ◆ poškozování povrchů přírodnin i lidských produktů
  - ◆ distribuce škodlivin
  - ◆ vliv na biosféru

# Atmosféra - 3. Stratifikace

**Troposféra** - sahá do 7 - 18 km, -vzniká v ní klima, intenzivní pohyb mas je dán ohřevem zemského povrchu a pohybem lehkého vzduchu směrem vzhůru

Opačné situace - chladný vzduch je při zemi, teplejší nahoře (inverze) nepříznivě ovlivňuje konec troposféry je dán teplotním minimem, které představuje ledovou past pro vodu



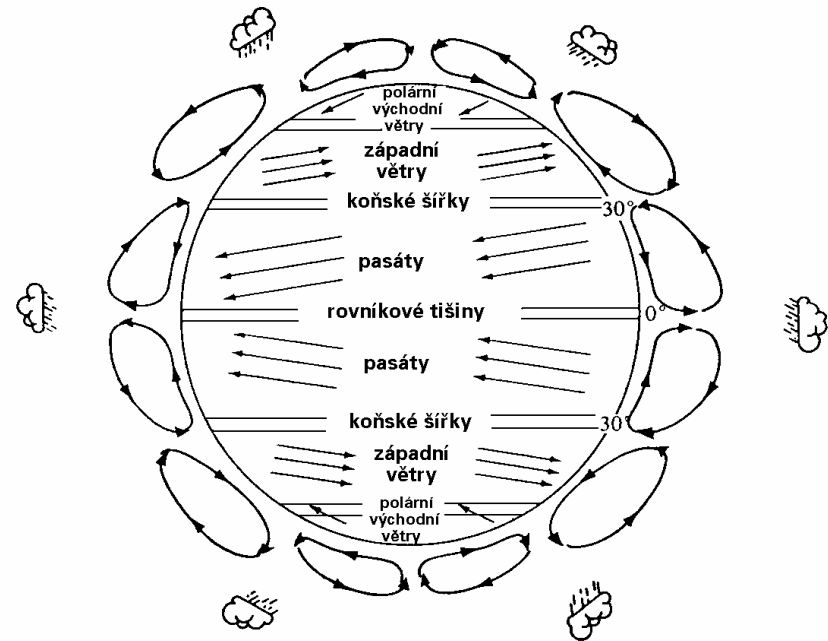
# Atmosféra - 3. Stratifikace, proudění

obecným rysem atmosféry je velká cirkulace a rychlý pohyb mas daný rozdílným ohřevem vertikální pohyby úzce souvisí s pohyby horizontálními

- základní systém globální cirkulace ovzduší  
(Ferrelův model) tvoří dva subsystemy severní a jižní polokoule

- každý subsystem se skládá ze třech konvekčních buněk jejichž hranice jsou dány základními zeměpisnými šířkami (rovník, obratníky a pol. kruh)

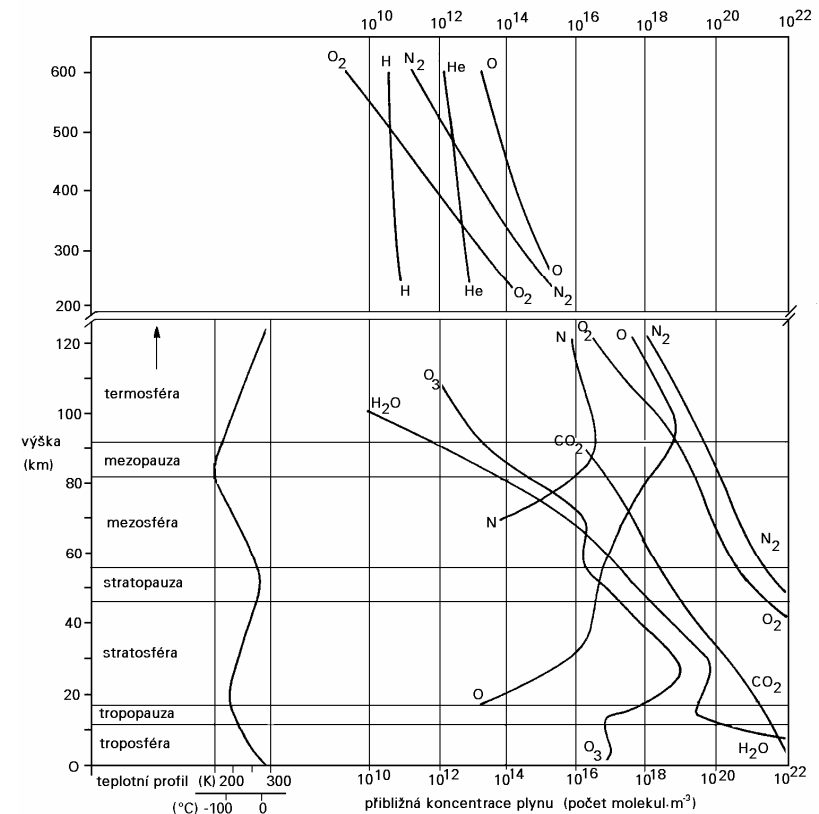
- základní směry proudění větru vznikají ohřevem vzduchu v oblastech rovníkových a jejich poklesem kolem obratníků



# Atmosféra - 3. Stratifikace

## Stratosféra

- na bázi se nachází ozónová vrstva, kde při radikálových reakcích dochází k produkci  $O_3$ , pohlcování tvrdého záření
- méně intenzivní mísení mas, delší setrvání stabilních škodlivin
- více fotochemických reakcí
- hranice daná teplotním minimem v cca 50 km
- látková výměna mezi stratosférou a troposférou je omezená a episodická děje se variacemi v Hadleyove cele, při bouřích, vulkanických erupcích či difuzí



# Atmosféra - 3. Stratifikace

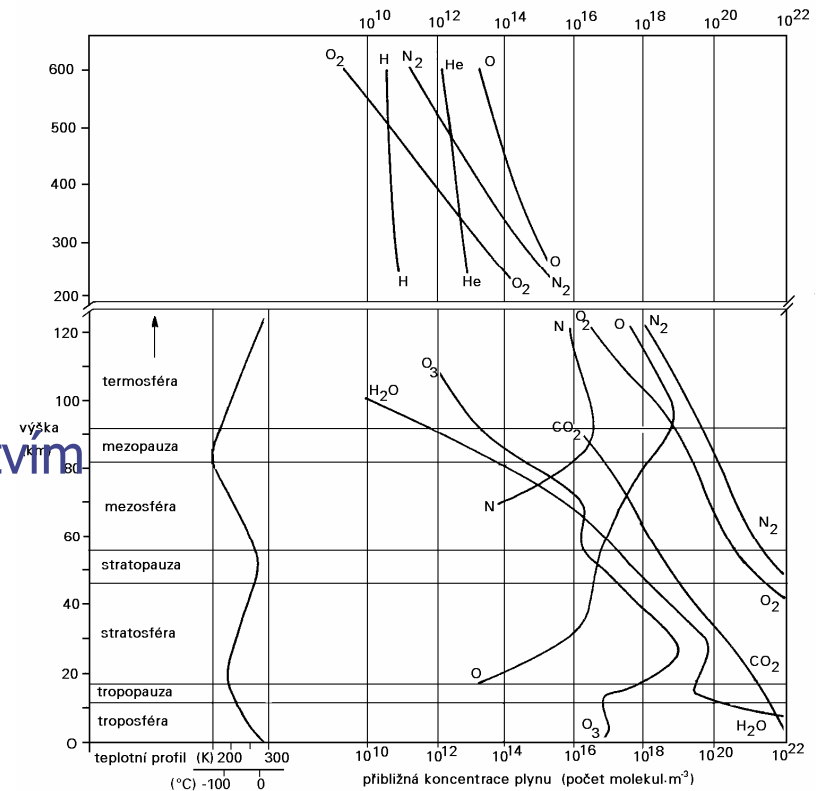
Ostatní sféry

- **mesosféra** pokles teploty daný menším vlivem fotochemických reakcí ve srovnání s ozonosférou, vzniká slabá vrstva mraků mezopauza cca 85 km

- **termosféra** nárůst teploty daný množstvím fotochemických reakcí sahá do cca 150 km

- vznik optických jevů (polární záře, světélkující oblaka)

vertikální profil je závislý na zeměpisné šířce a mění se rovněž v závislosti na sluneční aktivitě



## Atmosféra - 4. Vznik

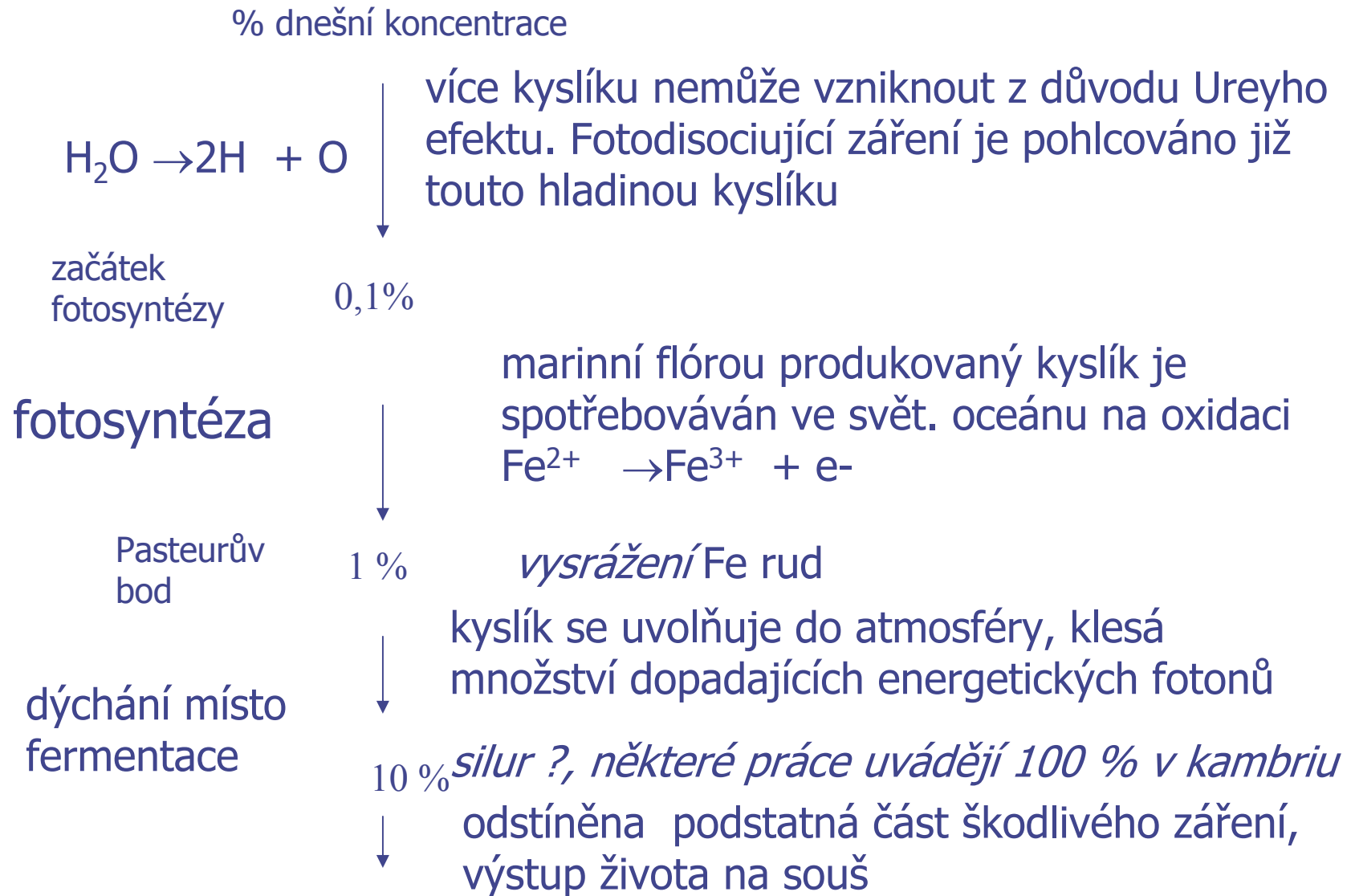
$N_2$  - hromadění v atmosféře během geologických procesů z původních látek obsahujících  $NH_4^+$ ,  $NH_2$ , nitridy

$O_2$  - fotochemický rozklad vody (méně významný) fotosyntéza

Ar - produkt radioaktivního rozpadu K

# Atmosféra - 4. Vznik, kyslík

## Vývoj obsahu kyslíku v atmosféře



# Atmosféra - 5. Procesy, kyslík

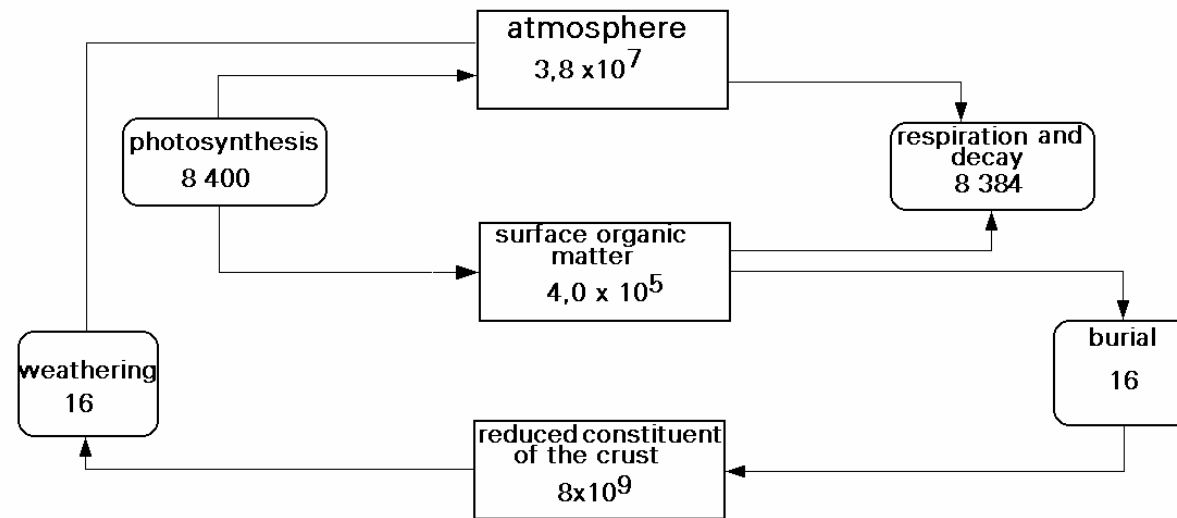


Schéma cyklu kyslíku (originál Walker, 1980), množství v  $10^{12}$  mol  $O_2$  nebo ekvivalentním množství oxidované organické hmoty, netýká se sloučenin kyslíku mobilizovaných v hydrologickém cyklu, při zvětrávání atd.

nejvýznamnější rezervoáry - atmosféra, organická hmota, hydrosféra



# Atmosféra - 5. Procesy, kyslík

Kyslík - atmosféra

- vliv disociace vody UV zářením byl významný pouze v začátcích geologického vývoje, dominantní vliv má fotosyntéza

reakce:

disociace vlivem ultrafialového záření (vlnová délka menší než 300 nm)



kde O (<sup>1</sup>D) je excitovaný kyslíkový atom

za přítomnosti oxidů dusíku může probíhat:

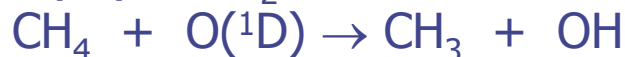


excitovaný kyslík reaguje za vzniku ozónu



časté reakční členy tvoří vody, uhlovodíky, které při fotochemických reakcích produkují

alkyl, hydroxo, peroxy a jiné radikály



# Atmosféra - 5. Procesy, kyslík

Kyslík - hydrosféra

kyslík, který se rozpouští ve vodě je jednou z nejdůležitějších látek určujících Eh



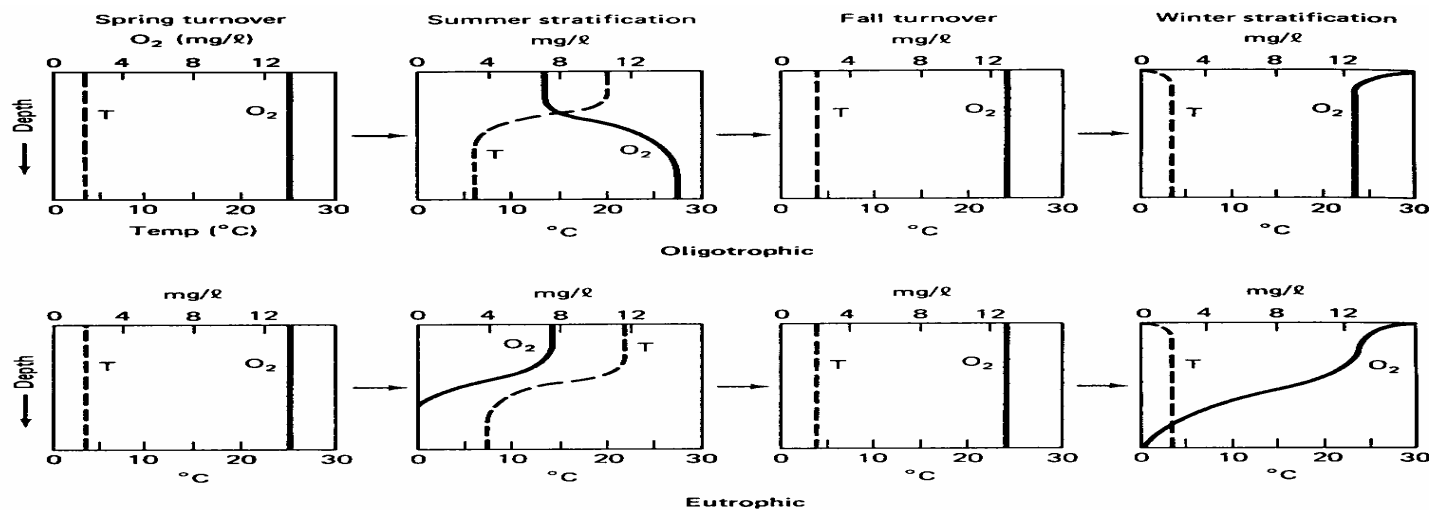
reakce probíhá ve dvou krocích



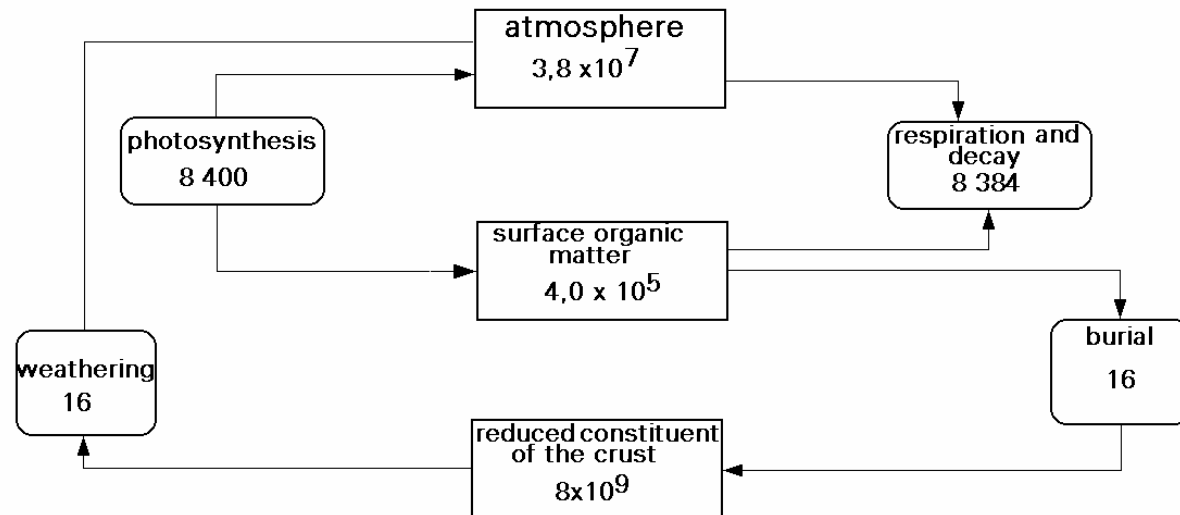
a



protože první reakční krok je mnohem rychlejší než druhý, stává se peroxid vodíku rovněž důležitou oxidační komponentou v přírodních vodách



# Atmosféra - 5. Procesy, kyslík



## Cyklus:

- klíčem je fotosyntéza  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$  prováděná zelenými rostlinami, intenzita závisí na množství světla, teplotě, množství  $\text{CO}_2$ , dalších živinách (zejména N, P)
- opačný proces je dýchání, v menší míře rozpad organické hmoty
- rozdíly v bilanci fotosyntézy a respirace určují množství organického uhlíku významné

## Atmosféra - 5. Procesy, dusík

mocenství	sloučenina	bod varu ° C	$\Delta H^{\circ}(f)$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^{\circ}$ kJ.mol <sup>-1</sup>
+5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g),	11	115	
	HNO <sub>3</sub> (g),	83	-135	-75
	CaNO <sub>3</sub> (s),		-900	-720
	HNO <sub>3</sub> (aq)		-200	-108
+4	NO <sub>2</sub> (g)	21	33	51
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		9	98
+3	HNO <sub>2</sub> (g)		-80	-46
	HNO <sub>2</sub> (aq)		-120	-55
+2	NO(g)	-152	90	87
+1	N <sub>2</sub> O(g)	-89	82	104
0	N <sub>2</sub> (g)	-196	0	0
-3	NH <sub>3</sub> (g)	-33	-46	-16.5
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)		-72	-79
	NH <sub>4</sub> Cl(s)		-201	-203
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (g)		-28	28
			-242	-229

Mocenství a vybrané chemické vlastnosti sloučenin dusíku

**HNO<sub>3</sub>**, silná minerální kyselina, příprava Haberovým procesem tj. oxidací amoniaku na **NO**, který je dále oxidován na **NO<sub>2</sub>**.

Rozpuštěním tohoto plynu ve vodě vzniká HNO<sub>3</sub> z kyseliny produkce umělých hnojiv a výbušnin. Kyselina dusičná vzniká rovněž v troposféře přirozenou cestou zejména vlivem radikálů HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> a OH.

# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

**NO<sub>2</sub>** je plyn žlutohnědé barvy, dráždivý, toxický součástí fotochemického smogu, vzniká zejména v městském prostředí.

**NO** oxid dusnatý je bezbarvý plyn rovněž součástí fotochemického smogu

**N<sub>2</sub>O** - oxid dusný používán jako anestetikum či jako hnací plyn, řadou vlastností podobný CO<sub>2</sub> (strukturou, počtem elektronů, nízkou reaktivitou) výjimkou je velká rozpustnost CO<sub>2</sub>

ve vodě a vznik významných rozpustných forem. Protože je poměrně málo reaktivní, má dlouhou dobu setrvání v troposféře a proniká i do stratosféry. Ve stratosféře může tento plyn mít vliv na koncentraci ozonu.

**N<sub>2</sub>** - molekulární dusík, je bezbarvý plyn, inertnost je daná velmi vysokou aktivační energií (přítomnost trojné vazby v molekule) a tudíž velice pomalou rychlostí při reakci této molekuly.

Kdyby složení Země bylo dané čistě termodynamickou rovnováhou, většina atmosférického dusíku

a kyslíku by se vyskytovala v oceánu jako 0.1 M HNO<sub>3</sub> (Lovelock, 1979).

Díky kinetice chemických procesů se vyskytuje v koncentraci 78 % objemových v atmosféře.

Získává se zkapalňováním a destilací vzduchu.

# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

**NH<sub>3</sub>** - amoniak - bezbarvý plyn, rozpustný ve vodě, silná báze..Organické deriváty amoniaku se nazývají **aminy**. nejjednodušší je metylamin - CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>.

**Amidy** jsou sloučeniny, které vzniknou jestliže nahradíme vodík v amoniaku skupinou R-CO, nejdůležitějších přírodních amidů je močovina NH<sub>2</sub> - CO - NH<sub>2</sub> - metabolit bílkovin a aminokyselin, dusíkaté hnojivo produkované vysokotlakou syntézou CO<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub>.

Významnou skupinu dusíkatých látek tvoří **bílkoviny**- stavebním materiálem tkání a katalyzátory biochemických procesů, nebo mohou mít speciální funkce.

Z chemického hlediska jsou bílkoviny polymery **aminokyselin** - organických sloučeniny, které obsahují jak karboxylovou skupinu, tak i aminoskupinu

Existuje celá řada dalších organických sloučenin s dusíkem např. kyano sloučeniny, nitrosoaminy, nitridy aj.

# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

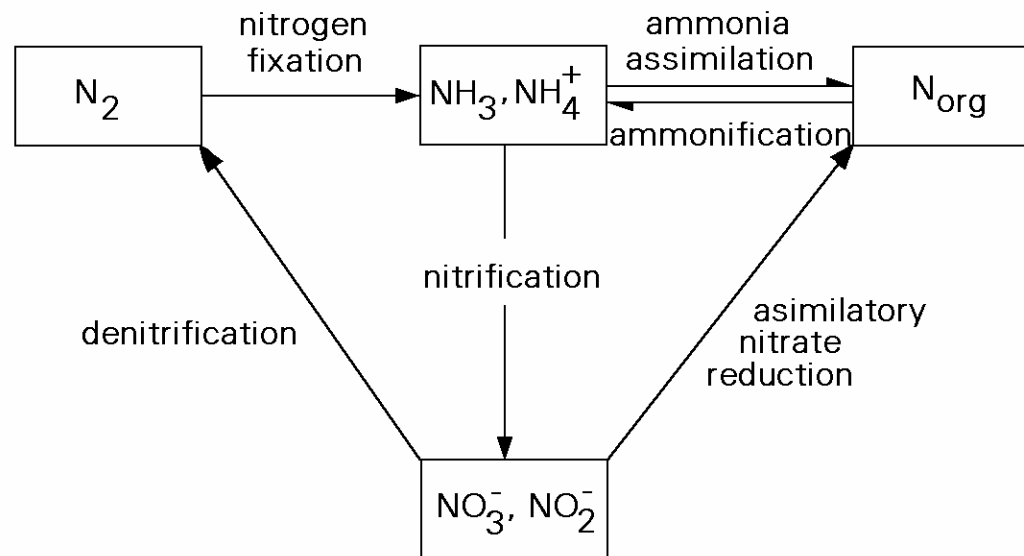
Cyklus dusíku bývá členěn na několik částí:

- **biologické procesy,**
- **abiotické transformace v atmosféře,**
- na **fyzikální procesy a transport sloučenin dusíku**

## biologické procesy

prováděné mikroorganismy

- fixace dusíku
- asimilace amoniaku
- nitrifikace
- asimilační nitrátová redukce
- amonifikace
- denitrifikace



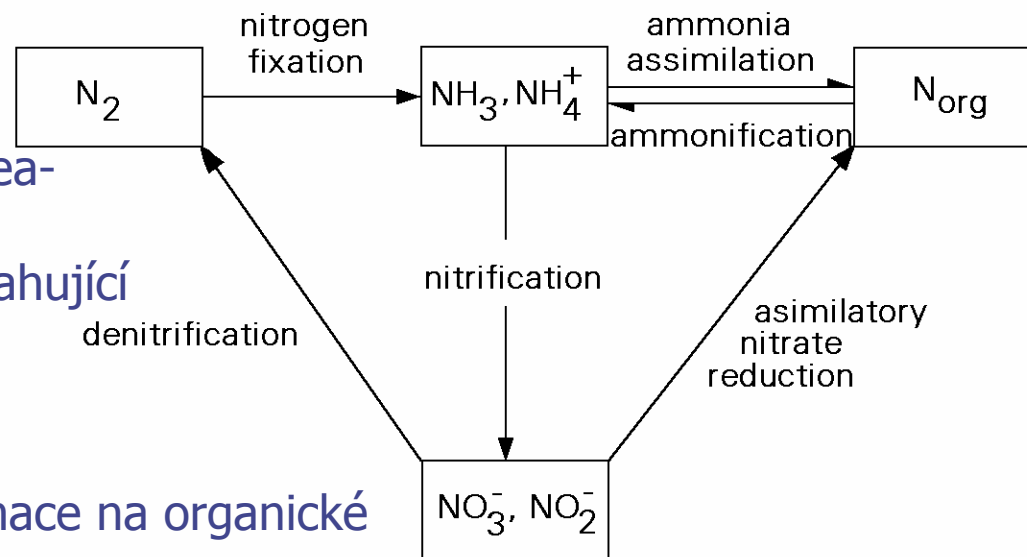
# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

**fixace dusíku** - klíčový proces, realizují symbiot. bakterie, sinice, proces umožňuje nitrogenasa obsahující Mo-Fe metaloproteiny  
*Rhizobium* na kořenech *Fabaceae*

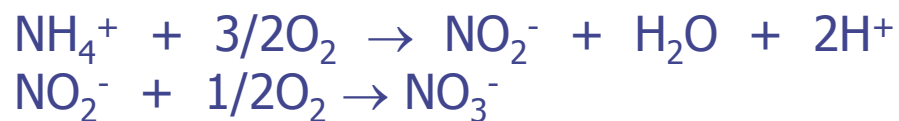
**asimilace amoniaku** - transformace na organické sloučeniny s dusíkem

**amonifikace** - první stupeň mineralizace sloučenin dusíku

**nitrifikace** je oxidace  $\text{NH}_3$  nebo  $\text{NH}_4^+$  na  $\text{NO}_2^-$  nebo  $\text{NO}_3^-$ . Tento proces využívá řada organismů jako zdroj energie *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*



nitrifikace je dvoustupňový proces



celková reakce probíhá podle schématu získaná energie  
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ . slouží pro fixaci dusíku

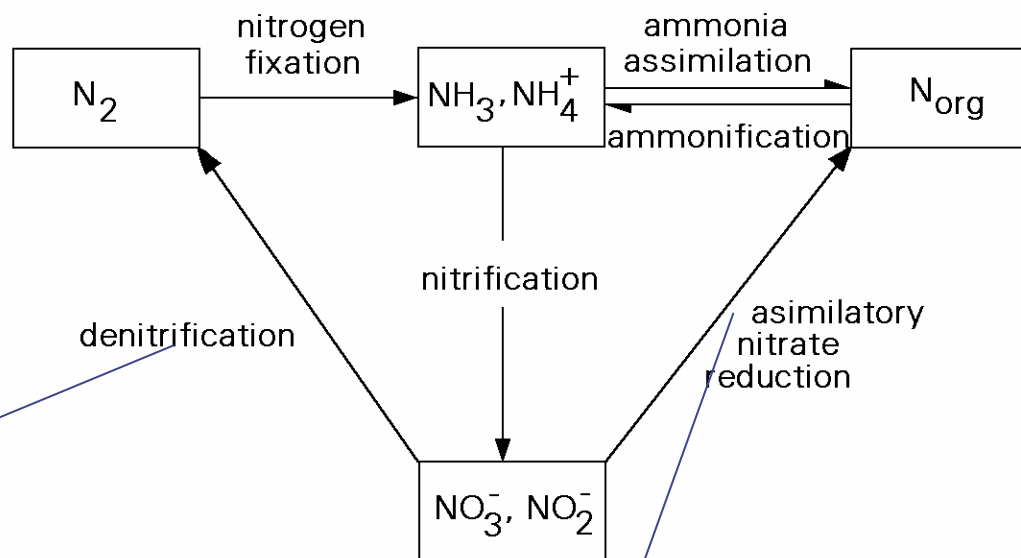


# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

**Denitrifikace** je proces redukce  $\text{NO}_3^-$  na řadu plyných forem dusíku zejména  $\text{N}_2$  nebo  $\text{N}_2\text{O}$ . Denitrifikace probíhá přes řadu mezistupňů, propadem elektronů jsou  $\text{NO}_3^-$ , namísto  $\text{O}_2$ , probíhá v mokřadech, hlubokých nádržích



v oxickém prostředí denitrifikační bakterie provádějí normální aerobní respiraci



Asimilace  $\text{NO}_3^-$  na Norg se nazývá **asimilační nitrátová redukce**, probíhá v aerobním prostředí s nižším množstvím amoniaku

# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

## **abiotické procesy** sloučenin dusíku

homogenní plynné reakce sloučenin dusíku

- nemají takový význam jako biologické (mikrobiální transformace)
- reakcí se účastní dále O<sub>2</sub>, uhlovodíky, fotony
- vznikají radikály, ozon, voda, CO, CH<sub>2</sub>O atd, alkylnitráty (hromadí se při fotochemnickém smogu)

např:



heterogenní reakce zahrnují

- rozpouštění plynů a solí ve vodě
- dissociace sloučenin ve vodě
- kondensace kapalin
- krystalizace sněhu a ledu

**činnost člověka** (pomezí biotických a abiotických procesů)

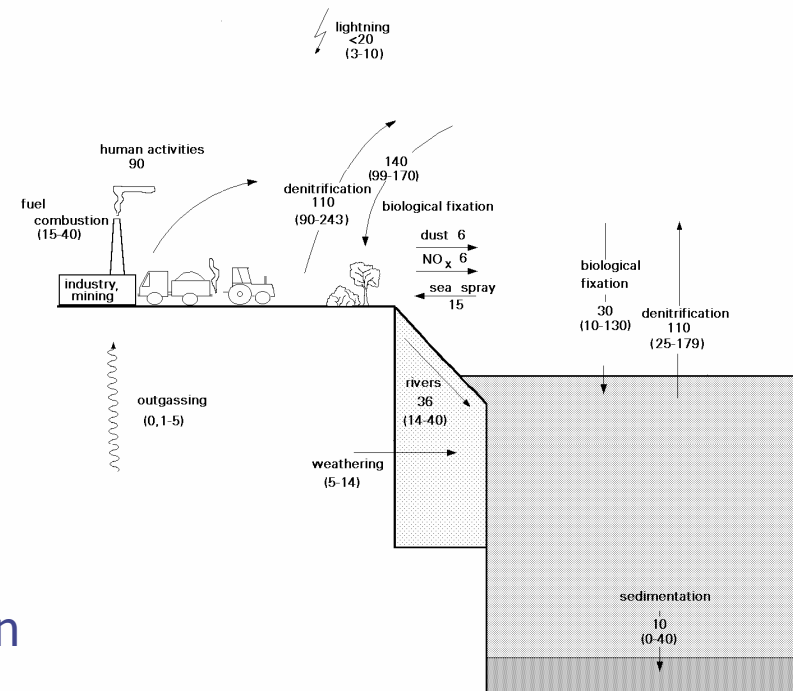
- fixace N<sub>2</sub> z atmosféry, výroba NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>
- produkce NO<sub>x</sub> během spalovacích procesů
- změny v charakteru krajiny, vliv na fixaci, denitrifikaci, nitrifikaci

# Atmosféra - 5. Procesy, dusík

Cyklus, nejdůležitější toky:

- biologická fixace
- spalování fosilních paliv
- emise z půd
- výboje v atmosféře
- spalování biomasy
- fotochemická oxidace  $\text{NH}_3$
- emise z letadel
- produkce amoniaku v zemědělství

odhady denitrifikace se značně liší,  
vliv člověka na denitrifikaci je způsoben  
meliorováním mokřadů a naopak  
budováním umělých nádrží



$10^{12}$  g rok<sup>-1</sup>