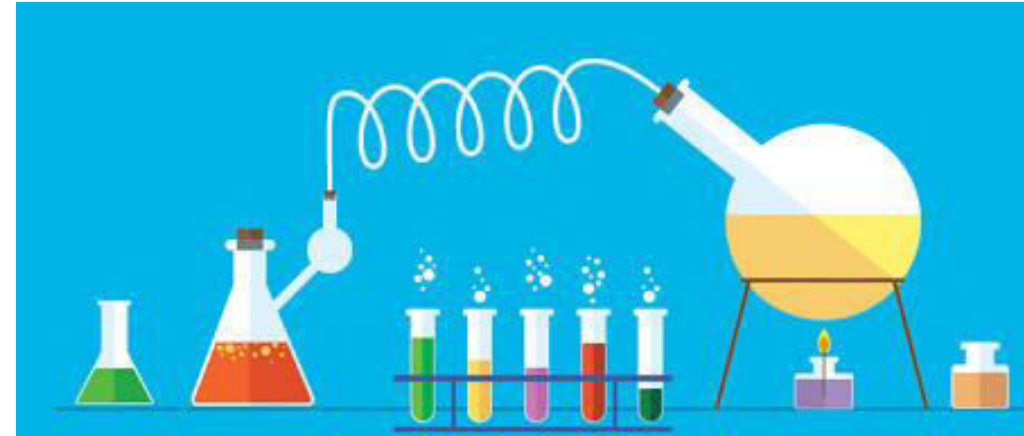




Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 28210 06121, astefanakis@enveng.tuc.gr

- Εισαγωγικές έννοιες
- Χημική ισορροπία στο νερό / Χημική κινητική (Chemical equilibrium in water/kinetics)
- Σχηματισμός συμπλόκων (Formation of complexes)
- Διαλυτότητα αλάτων (Solubility of salts)
- Κροκίδωση & συσσωμάτωση (Flocculation and coagulation)
- Κατακρήμνιση (Precipitation)
- Προσρόφηση (Adsorption)
- Ιοντοανταλλαγή (Ion exchange)
- Απολύμανση (Disinfection)



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ (υποχρεωτικά)

- Κροκίδωση & συσσωμάτωση για την απομάκρυνση θολότητας από το νερό
- Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- Απολύμανση με χρήση χλωρίου και υπολογισμός υπολειμματικού χλωρίου κατά τη χλωρίωση πόσιμου νερού

Ομάδες των 4 ατόμων



Ξεκινάνε τρίτη εβδομάδα Οκτωβρίου

(θα γίνει ανακοίνωση στο e-class)

ΜΑΣΚΕΣ – ΑΠΟΛΥΜΑΝΤΙΚΑ – ΑΤΟΜΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ



- Metcalf & Eddy, 2018. Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση. 4^η έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα
- Πανεπιστημιακές σημειώσεις που θα ανεβαίνουν στο e-class

Συμπληρωματικά

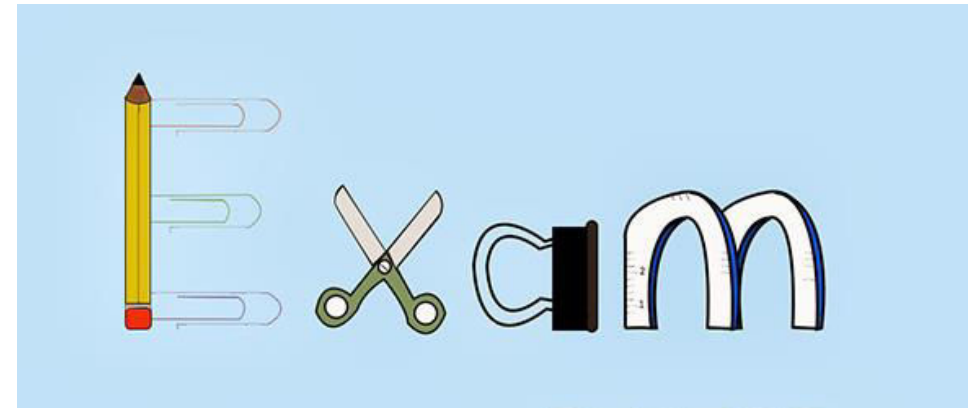
- G. Tchobanoglous , F.L. Burton, H.D. Stensel, 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Edition, Mc Graw Hill.

➤ Παρασκευή 13:00 – 16:00

Υπάρχει και μόνιμος σύνδεσμος Zoom στο e-class (αν χρειαστεί...).

Αξιολόγηση & βαθμολόγηση

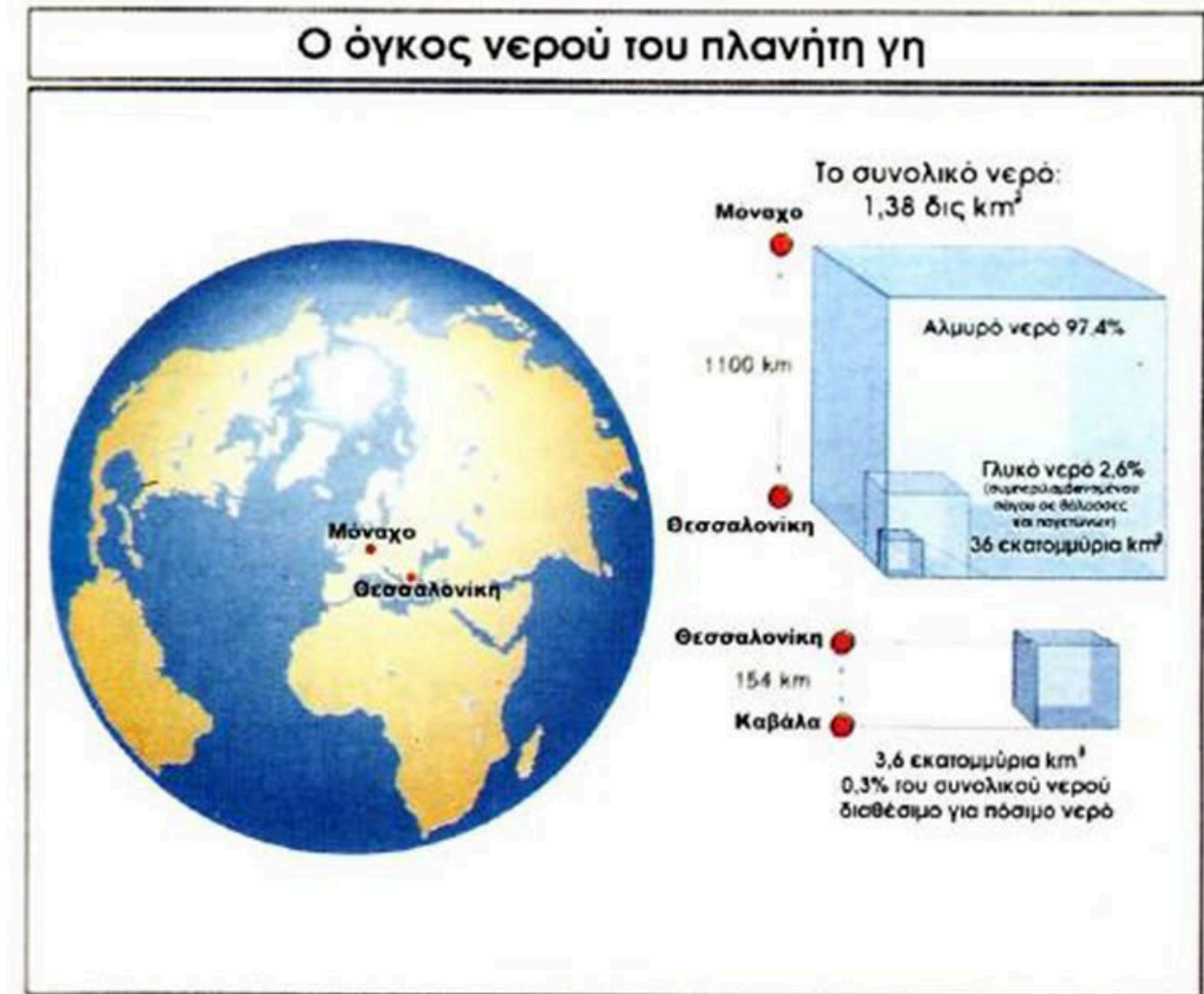
- Αναφορές εργαστηριακών ασκήσεων (10%)
- Δύο σειρές προβλημάτων (εθελοντικά) (20%)
- Τελική γραπτή εξέταση (70% ή 90%)



ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

- 2/3 επιφάνειας γης = ΝΕΡΟ
- 97.4% αλμυρό θαλασσινό
- 2.6% γλυκό

** Μόνο 0.3% συνολικής ποσότητας νερού
μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πόσιμο **



Ποταμοί, λίμνες, ρυάκια:

- πηγή ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος
- μέσο κίνησης για μηχανές-αντλίες
- μέσο ψύξης για βιομηχανία
- μέσο για διάλυση, ανάμιξη, διαχωρισμό ουσιών για την παραγωγή
- μέσο μεταφοράς για πρώτες ύλες, βοηθητικές ύλες για εμπορικά προϊόντα
- αποχετευτικό δίκτυο για γεωργία, δήμους, βιομηχανία
- περιβάλλον για αθλητικές δραστηριότητες και αναψυχή
- πηγή πόσιμου νερού

ΕΛΛΑΔΑ: ετήσιες ανάγκες σε νερό 7.5 δισ. m³

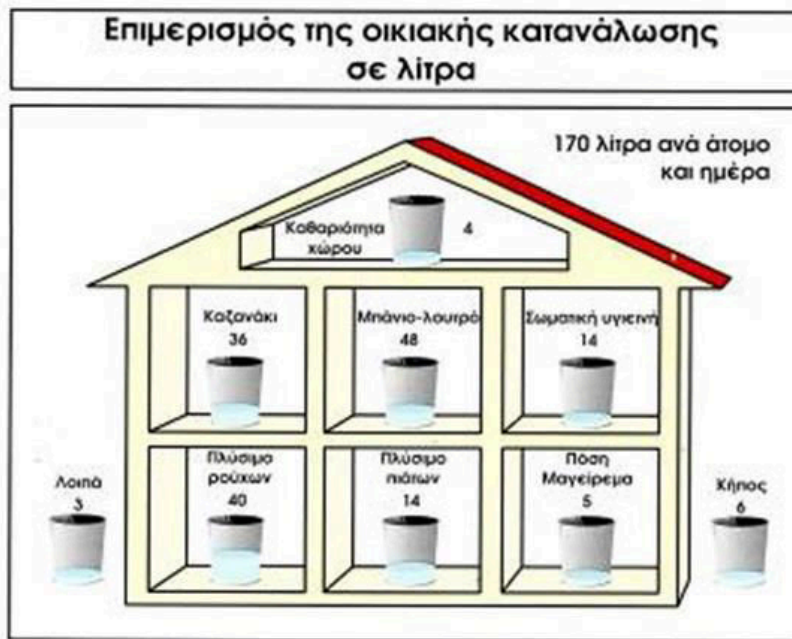
~ 13% συνολικού διαθέσιμου υδάτινου δυναμικού

ΑΝΑΓΚΕΣ ΣΕ ΝΕΡΟ

Άρδευση: 88%

Νοικοκυριά, μικρές επιχειρήσεις, δημόσιοι οργανισμοί: 9%

Βιομηχανία: 3%

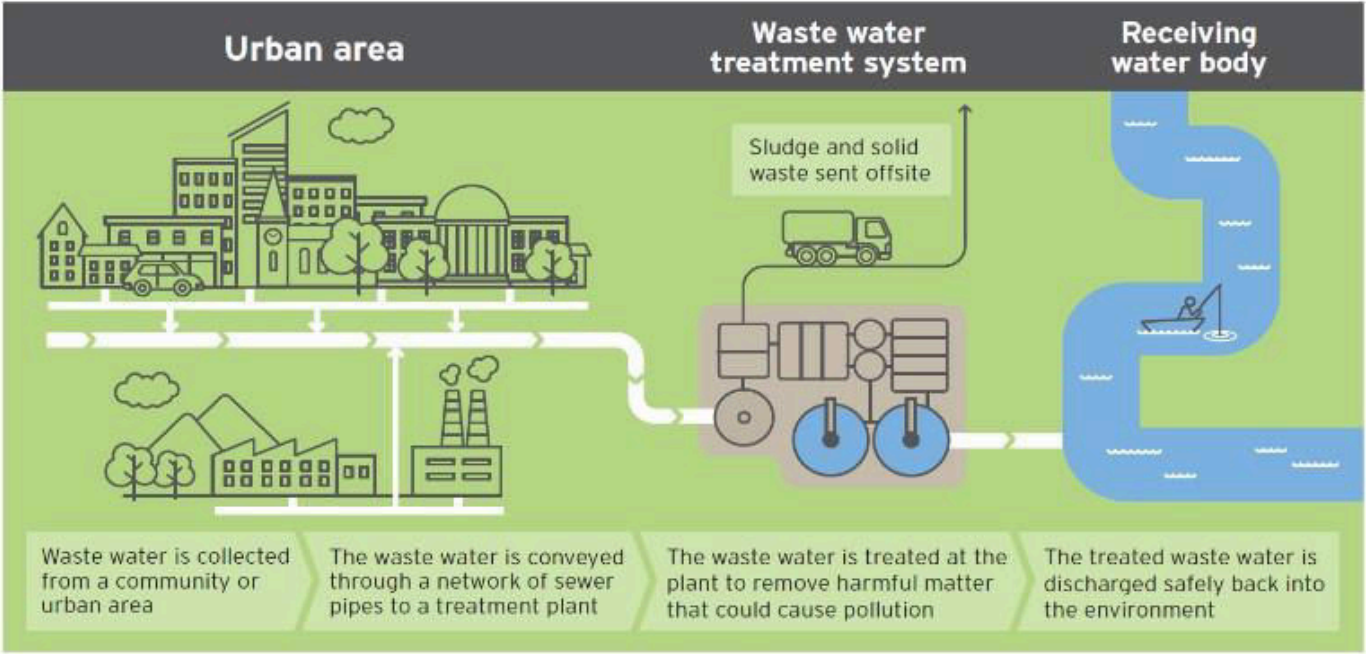


- Ημερήσια κατανάλωση: 5 L/άτομο πόσιμο
- 130-200 L για προσωπική υγιεινή, καθαριότητα σπιτιών, χρήση στην τουαλέτα

ΤΥΠΙΚΗ ΑΣΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΝΕΡΟΥ

Χρήση	Παροχή (L/άτομο/ημέρα)		
	Εύρος	Μέση τιμή	% της μέσης παροχής
Οικιακή	150-490	228	36,4
Βιομηχανική	38-380	266	42,4
Δημόσια	19-76	38	6,0
Απώλειες και διαρροές	38-152	95	15,2
	247-1102	627	100

Οικιακή χρήση	%
Μπάνιο	8,9
Πλύσιμο πιάτων	3,1
Πόσιμο	11,7
Ντουζ	21,2
Τουαλέτα	28,4
Διαρροές τουαλέτας	5,5
Πλυντήριο ρούχων	21,2

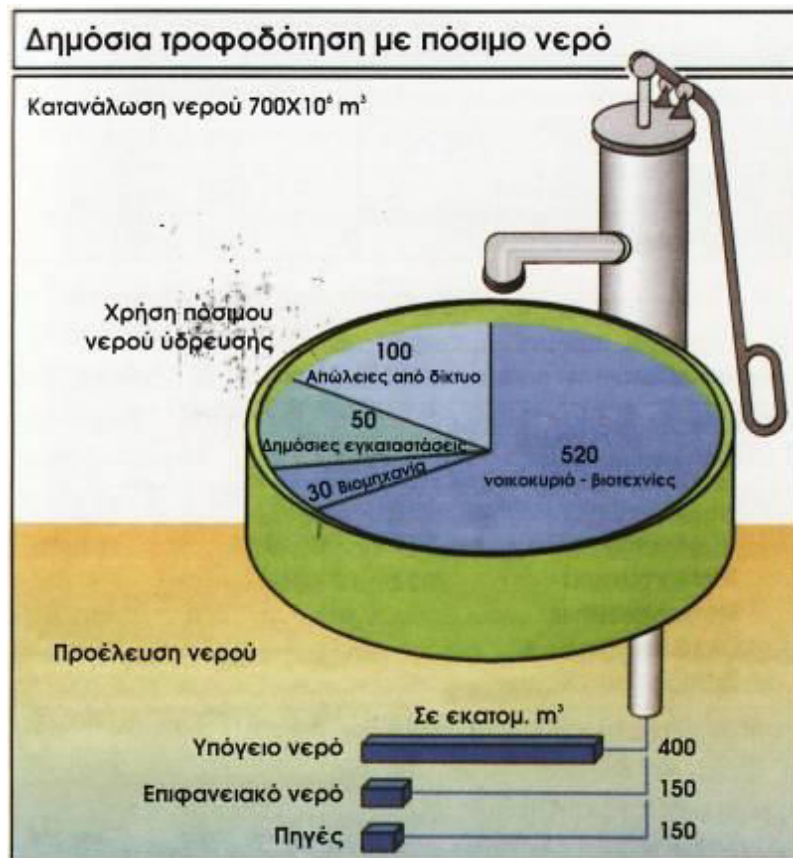


ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΜΕ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

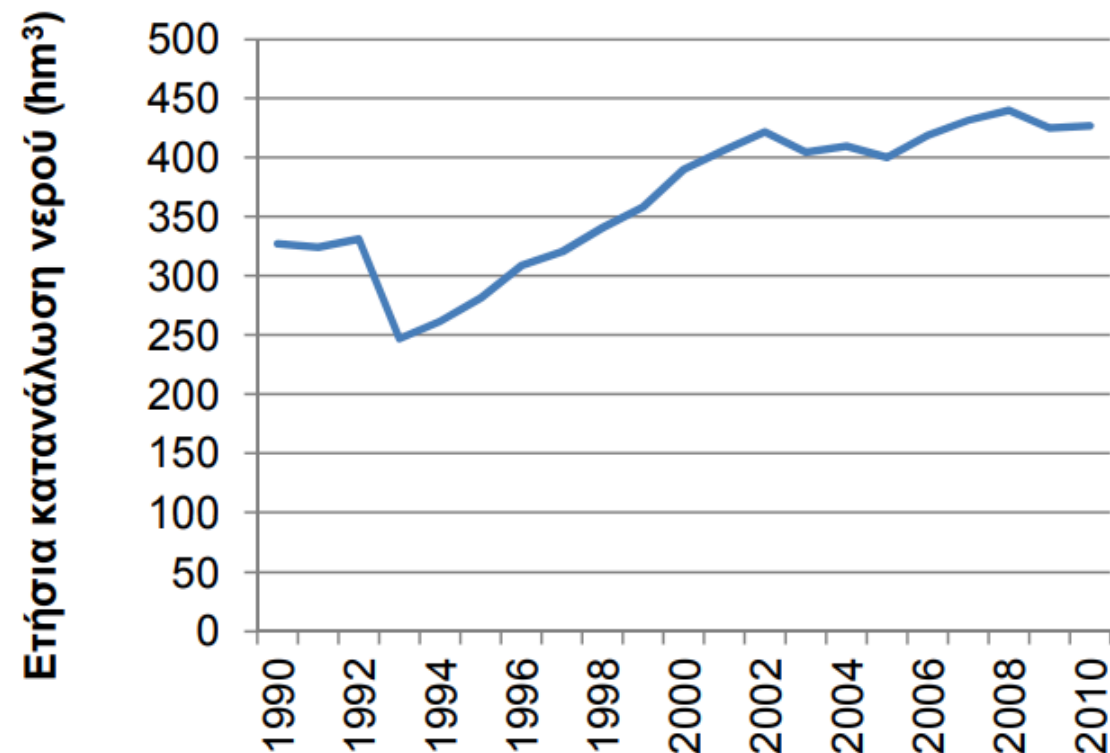
60% από υπόγεια νερά (γεωτρήσεις)

20% από επιφανειακά (φράγματα, λίμνες, ποταμοί)

20% νερό πηγών



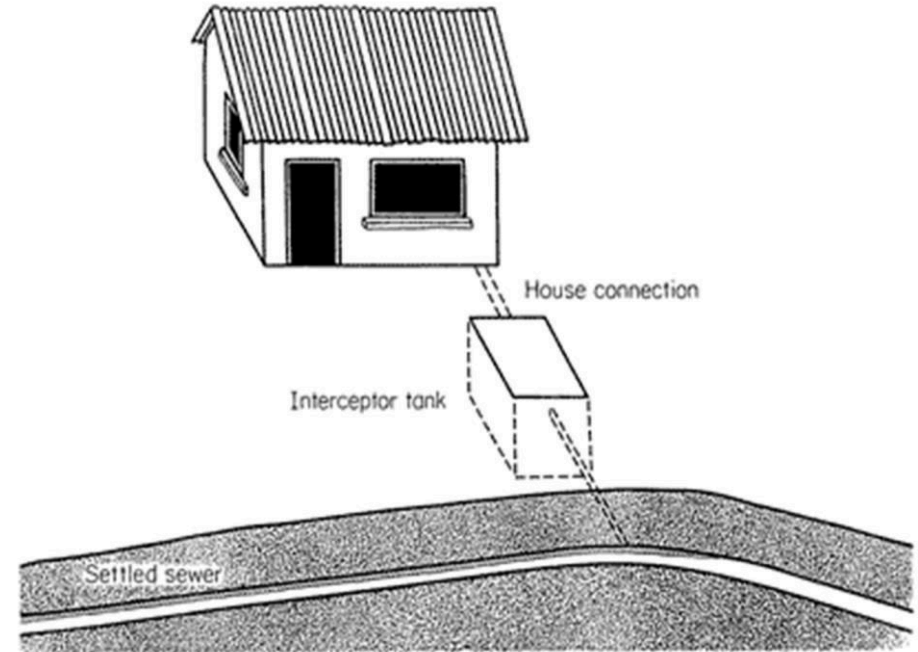
Αθήνα: εξέλιξη ετήσιας κατανάλωσης νερού (1990-2010)



Υγρά απόβλητα: συστατικά ρύπανσης

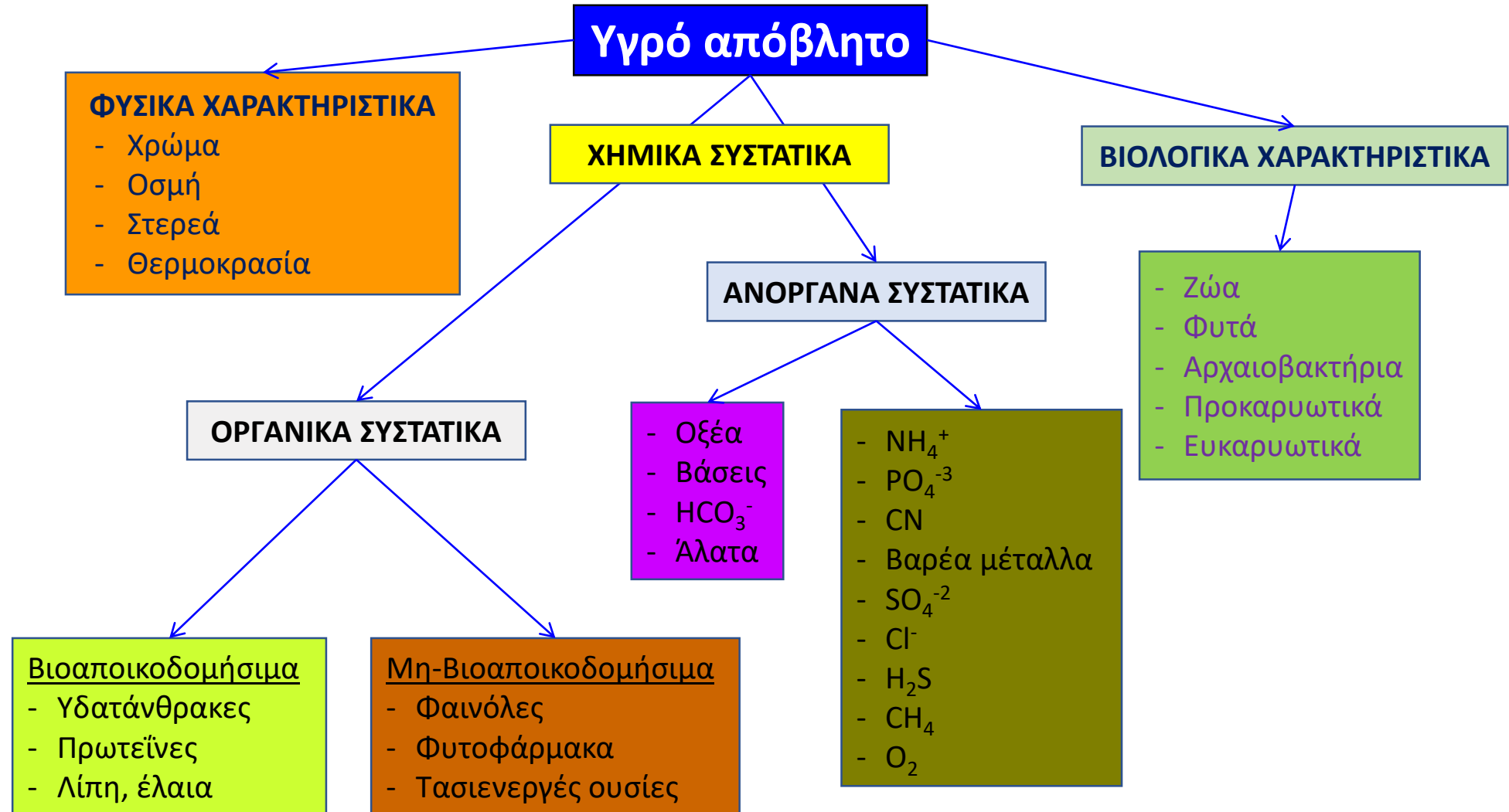
- **Αστικά:** δημων, κατοικημένων περιοχών, γραφείων, εμπορικών περιοχών, σχολείων, ξενοδοχείων, κλπ
- **Βιομηχανικά** (χωρίς ή με μερική επεξεργασία)
- **Αστική απορροή:** νερό βροχής, απορροή από δρόμους κλπ

- Βιομηχανίες,
- αγροτική οικονομία,
- μικρές επιχειρήσεις,
- δημόσιοι οργανισμοί,
- δήμοι,
- ιδιωτικά νοικοκυριά



ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

- ΦΥΣΙΚΑ
- ΧΗΜΙΚΑ
- ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ



Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ως προς τα
κύρια συστατικά, ανάλογα με την προέλευσή τους



- **Οσμή:** από αποσύνθεση οργανικού υλικού από ζωντανά άλγη, φαινολικές ενώσεις κ.ά σήψη με απουσία οξυγόνου (δράση αναερόβιων μικροβίων) → έκλυση υδρόθειου (δυσάρεστη οσμή)

- **Θερμοκρασία:** κυμαίνεται περίπου από 2-21°C στο αστικό λύμα. Η μέση τιμή: 15,6°C

Αύξηση

- . ταχύτερη ανάπτυξη μικροοργανισμών
- . επιτάχυνση βιοχημικών αντιδράσεων
- . μείωση διαλυτότητας αερίων (οξυγόνου)

- **Χρώμα:** φαινομενικό (αιωρούμενες ύλες), πραγματικό (κολλοειδείς ύλες),
γκρίζο: όχι σήψη, μαύρο: ενδεικτικό σήψης *παρουσία χρωστικών από βιομηχανίες
- **Θολότητα:** από αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά, επηρεάζει αρνητικά τη φωτοσύνθεση, εμπόδιο για απολύμανση
- **Στερεές ουσίες:** αιωρούμενα - διαλυμένα στερεά, οργανικά και ανόργανα

- **Οργανικά στοιχεία:** αποτελούν σχεδόν το 75% του υγρού αποβλήτου

πρωτεΐνες (C, H₂, O₂, N)-τρόφιμα,

υδατάνθρακες (C, H₂, O₂)

σάκχαρα (εύκολη διάσπαση),

άμυλο (δύσκολη διάσπαση),

λιπίδια, υγρά λάδια, στερεά λίπη,

φαινόλες - βιομηχανικά απόβλητα,

εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα,

απορρυπαντικά

Τυπική σύσταση αστικών αποβλήτων

Πρωτεΐνες	Υδατάνθρακες	Λιπίδια
40-60%	25-50%	10%

Μέθοδοι προσδιορισμού

A) Με βάση την απαίτηση οξυγόνου

- Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5)
- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

B) Με βάση την περιεκτικότητα άνθρακα

- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Μονάδα Ισοδύναμου πληθυσμού (ΙΠ)

* Ποσότητα οργανικών ουσιών η οποία προκύπτει σε σχέση με την ανθρώπινη σωματική υγιεινή ημερησίως

60 g BOD_5 ανά κάτοικο και ημέρα ή 120 g COD/κάτοικο/μέρα

* Σημαντικός δείκτης για τη διαστασιολόγηση εγκαταστάσεων επεξεργασίας και σύγκριση παραγωγικών διεργασιών,

Π.χ. 1 τόνος χάρτου στη χαρτοβιομηχανία $\approx$ 200-900 ΜΙΠ

1000 λίτρα ζύθου $\approx$ 150-350 ΜΙΠ

ρύπανση από ορυκτό πετρέλαιο 11.000 ΜΙΠ ανά τόνο



Οργανική ένωση

+ O₂

➔ νέοι μικροοργανισμοί + CO₂ + NH₃ + H₂O + ενέργεια

+ αερόβιοι μικροοργανισμοί

BOD = οξυγόνο που απαιτείται για τη βιοχημική αποδόμηση οργανικών ουσιών από αερόβιους μικροοργανισμούς

~60-70% του συνολικά απαιτούμενου οξυγόνου

Μεταβολή BOD με το χρόνο = ρυθμός κατανάλωσης οργανικών [κινητικής 1^{ης} τάξης]

$$\frac{dL_t}{dt} = -kL_t \rightarrow \ln L_t = \ln L_o - kt \rightarrow \ln \frac{L_t}{L_o} = -kt \rightarrow L_t = L_o e^{-kt}$$

$$\text{BOD}_t = L_o - L_t = L_o e^{-kt}$$

$L_{o,t}$ = ολικό / αρχικό BOD

k = σταθερά διάσπασης [d⁻¹] (~ θ)

$$k_t = k_{20} \theta^{(T-20)}$$

$$\theta = 1,056 \text{ (20-30}^\circ\text{C)} \\ 1,135 \text{ (4-20}^\circ\text{C)}$$

COD: οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών σε CO_2 & H_2O με ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα σε όξινες συνθήκες

$$\text{Αστικά ΥΑ: } \text{BOD}_5/\text{COD} = 1/1,25 - 1/2,5$$

TOD: Total Oxygen Demand

Οξυγόνο που απαιτείται για τη χημική οξείδωση και ορισμένων ανόργανων ουσιών σε θερμοκρασίες μέχρι 900°C , με καταλύτη Pt (platinum / λευκόχρυσος)

$$\text{TOD} > \text{BOD}, \text{COD}$$

ThOD: θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση μιας οργανικής ουσίας

Υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο



$$180\text{g} \quad 6 \times 32 = 192\text{g}$$

$$\text{ThOD γλυκόζης} = 192 \text{ g/mol}$$

$$\text{BOD}_5 < \text{COD} < \text{TOD} < \text{ThOD}$$

TOC: συνολικός οργανικός άνθρακας

ThOC: θεωρητικός οργανικός άνθρακας = το CO_2 που θεωρείται για την πλήρη οξείδωση οργανικής ουσίας

$$\text{Αστικά ΥΑ: } \text{BOD}_5/\text{TOC} = 1/1 - 1/0,63$$

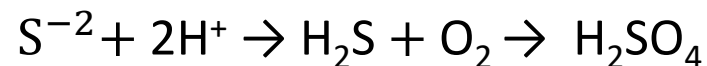
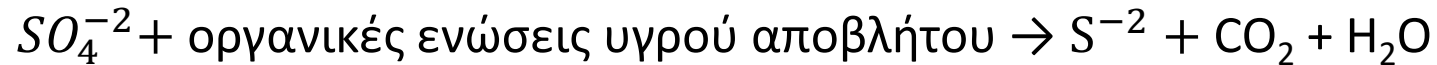
- **pH:** αυξομειώσεις: προβλήματα διάβρωσης σε αγωγούς και μηχανολογικό εξοπλισμό - συνεχής έλεγχος
- **Αλκαλικότητα:** παρουσία στοιχείων, πχ ασβέστιο, μαγνήσιο, αμμωνία... - ενδιαφέρει όταν θα εφαρμόσουμε χημική επεξεργασία ή βιολογική αφαίρεση θρεπτικών ουσιών
- **Διαλυμένο οξυγόνο:** αναγκαίο για αερόβιες βιολογικές διεργασίες
αυξημένη θερμοκρασία $\rightarrow$ μειωμένη διαλυτότητα O_2 στο νερό

- **Άζωτο**: οργανικό (πρωτεΐνες, ουρία αμινοξέα), αμμωνιακό (αμμωνία), νιτρώδη και νιτρικά
- **Φώσφορος**: ανόργανος (ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά), οργανικός

Στα αστικά λύματα η τυπική συγκέντρωση

$N \approx 40 - 50 \text{ mg/L}$ $P \approx 4 - 15 \text{ mg/L}$

- **Θείο**: διάβρωση αγωγών (οξειδωση υδρόθειου σε θειικό ιόν, αναγωγή σε υδρόθειο, αντίδραση με οξυγόνο, σχημ. θειικού οξέος)



- **Χλωριούχα**: μειώνουν τη διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό

Μικρόβια (Δείκτες ή παράγοντες μόλυνσης)	Σαπροφυτικοί οργανισμοί	Υδρόβιοι οργανισμοί
(i) Παθογόνα (ii) Κολοβακτηρίδια, TC, <i>E.Coli</i> , Fecal Coliforms	Βακτήρια, Μύκητες, Φύκη, Πρωτόζωα,	Πλαγκτόν, Βένθος, Νηκτό.

Στην Ελλάδα τα ανεπεξέργαστα αστικά
υγρά απόβλητα περιέχουν:

$100-1000 \times 10^6 / 100 \text{ mL}$ κολοβακτηρίδια



- Τα **οργανικά δηλητήρια**, βαριά μέταλλα, ραδιενεργές ύλες, οξέα και βάσεις που μεταβάλλουν το pH του αποδέκτη και δεν είναι ανεκτά από τους ζώντες οργανισμούς τους. Οι τοξικοί ρύποι των λυμάτων μπορούν να μεταφερθούν στον άνθρωπο κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας
- **Βαρέα Μέταλλα**: Cu, Pb, Cr, As, Ag, Ni, Mn, Cd, Zn, Fe, Hg.
- Στα αστικά λύματα προέρχονται κυρίως από βιομηχανίες που αποχετεύουν στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο.
- Η εξουδετέρωσή τους πρέπει να γίνεται στην πηγή τους.

ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Συνηθέστερα: mg/L ή g/m³

Ιχνοστοιχεία: µg/L ή ng/L

parts per million (μέρη στο εκατομμύριο)

ppm = $\frac{\text{mg/L}}{\text{ειδικός βάρος υγρού}}$

ppb (μέρη στο δισεκατομμύριο) = µg/L

ppt (μέρη στο τρισεκατομμύριο) = ng/L

1 g = 10³ mg = 10⁶ µg = 10⁹ ng = 10¹² pg

Παράμετρος	Εξήγηση	Μονάδα
Φυσικές αναλύσεις:		
Πυκνότητα	$\frac{\text{Μάζα διαλύματος}}{\text{Όγκος διαλύματος}}$	kg/m ³
Ποσοστό όγκου	$\frac{\text{Όγκος διαλύματος} \times 100}{\text{Συνολικός όγκος διαλύματος}}$	% (κατά όγκο)
Ποσοστό μάζας	$\frac{\text{Μάζα διαλύματος} \times 100}{\text{Συνολική μάζα διαλυμένης ύλης + διαλύτη}}$	% (κατά βάρος)
Αναλογία όγκου	$\frac{\text{Χιλιοστόλιτρα (milliliters)}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	mL/M
Μάζα ανά μονάδα όγκου	$\frac{\text{Πικογραμμάρια (picograms)}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	pg/L
	$\frac{\text{Νανογραμμάρια (nanograms)}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	ng/L
	$\frac{\text{Μικρογραμμάρια (micrograms)}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	µg/L
	$\frac{\text{Χιλιοστόγραμμα (milligrams)}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	mg/L
Αναλογία μάζας	$\frac{\text{Γραμμάρια (grams)}}{\text{Κυβικό μέτρο διαλύματος}}$	g/m ³
	$\frac{\text{Χιλιοστόγραμμα}}{10^9 \text{ χιλιοστόγραμμα}}$	ppb
Χημικές αναλύσεις:	$\frac{\text{Χιλιοστόγραμμα}}{10^6 \text{ χιλιοστόγραμμα}}$	ppm
	$\frac{\text{Γρομμομόρια διαλυμένης ουσίας}}{1000 \text{ γραμμάρια διαλύτη}}$	mol/kg
Μοριακότητα κατά βάρος	$\frac{\text{Γραμμομόρια διαλυμένης ουσίας}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	mol/L
Μοριακότητα κατά όγκο	$\frac{\text{Ισοδύναμα διαλυμένης ουσίας}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	eq/L
Κανονικότητα	$\frac{\text{Χιλιοστοϊσοδύναμα διαλυμένης ουσίας}}{\text{Λίτρο διαλύματος}}$	meq/L

- **Μέσα 19ου αιώνα:** αύξηση ανθρωπογενών μολυσματικών ασθενειών σε πυκνοκατοικημένες περιοχές (χολέρα)
- Σύγχρονες πρακτικές επεξεργασίας - από τα μέσα του 20ου αιώνα
- Σήμερα: μείωση παθογενών μικροβίων και απομάκρυνση τοξικών συστατικών

Στόχοι

- Προστασία δημόσιας υγείας από τη μόλυνση αποθεμάτων πόσιμου νερού
- Αξιόπιστη και οικονομική λειτουργία
 - Απομάκρυνση αιωρούμενων, διαλυτών υλών
 - Μείωση BOD, COD, παθογενών οργανισμών και θρεπτικών
 - Διατήρηση της αισθητικής των φυσικών υδάτινων φορέων και της οικολογίας των υδάτινων συστημάτων

- Αποτελεσματική αποδόμηση και με σύντομες διεργασίες της **οργανικής ύλης** των λυμάτων
- Συγκράτηση του μεγαλύτερου ποσοστού των **μικροοργανισμών** που επιτελούν την αποδόμηση
- **Απολύμανση** των επεξεργασμένων λυμάτων
- **Διάθεση** του νερού των επεξεργασμένων λυμάτων, που οφείλει να είναι διαυγές, στο περιβάλλον / επαναχρησιμοποίηση
 - Ανάγκη προστασίας δημόσιας υγείας
 - Αναπτυξιακός σχεδιασμός και ποιότητα ζωής
 - Εφαρμογή Νόμων - Κανονισμών



Τυπικά χαρακτηριστικά αστικών υγρών αποβλήτων

BOD ₅ (mg/L)	200-400
Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/L)	200-300
Άζωτο (mg/L)	20-40 (σαν αμμωνία) 30-70 Ολικό
Φώσφορος (mg/L)	8-16 Ολικός
Ολικά διαλυμένα στερεά (mg/L)	400-600
Τοξικά, πχ μέταλλα, έλαια	μεταβαλλόμενο
Ολικά κολοβακτηρίδια (αριθμός/mL)	10 ⁵ -10 ⁶
Κοπρανώδη βακτηρίδια (αριθμός/mL)	10 ⁴ -10 ⁵
Στρεπτόκοκκοι (αριθμός/mL)	10 ³ -10 ⁴
Εντερικοί ιοί (αριθμός/mL)	10-10 ²



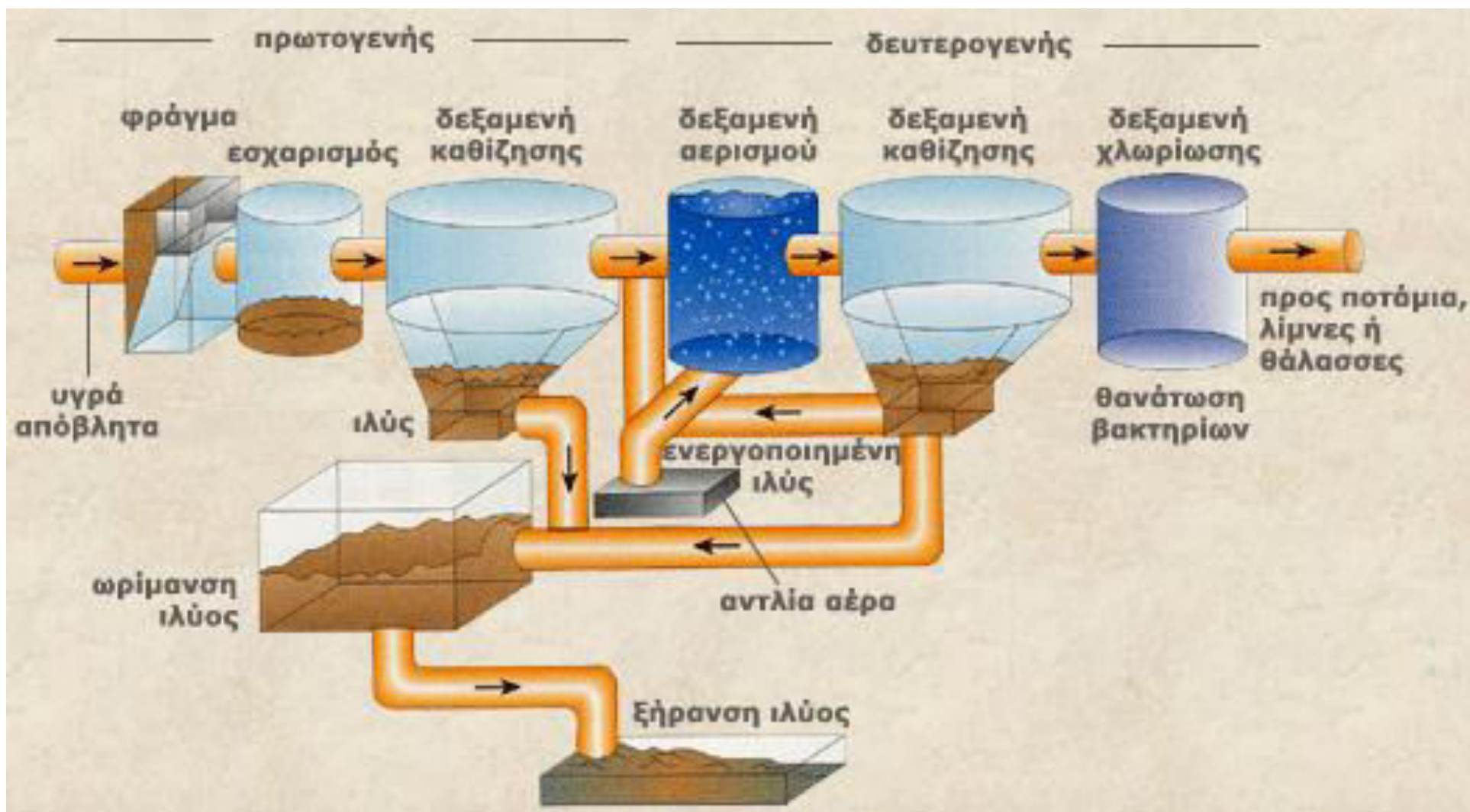
ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

- Πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τριτοβάθμια επεξεργασία
- Τέταρτη βαθμίδα (προχωρημένη)

Η επιλογή της κατάλληλης επεξεργασίας και διεργασιών εξαρτάται από τη φύση και τη συγκέντρωση των ρύπων, καθώς και από τα όρια διάθεσης και τελικής χρήση του επεξεργασμένου νερού



Τυπική Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων



Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΜΕΥΑ)

Που χρειάζεται;

- Δήμοι & Δίκτυο Αποχέτευσης με πληθυσμό > 2000 κατοίκους
- Αποκεντρωμένα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων και διαχείρισης νερού (μικροί οικισμοί με < 2000 κατοίκους)
- Αυτόνομα Συστήματα Επεξεργασίας Λυμάτων με ή χωρίς δίκτυο αποχέτευσης (επίπεδο οικίας)
- Μονάδες Επεξεργασίας Βιομηχανικών Αποβλήτων

- I. Ποιοτικός χαρακτηρισμός του προς επεξεργασία νερού/υγρού αποβλήτου
- II. Καθορισμός της επιθυμητής και/ή απαιτούμενης διάθεσης ή χρήσης της επεξεργασμένης εκροής και υιοθέτηση των αντιστοίχων επιτρεπτών ορίων εκπομπής (effluent quality standards)
- III. Προκαταρκτικός σχεδιασμός (concept design)
- IV. Επιλογή κατάλληλων διεργασιών
- V. Δοκιμή και επαλήθευση λειτουργίας και απόδοσης σε εργαστηριακή κλίμακα
- VI. Δοκιμή και επαλήθευση λειτουργίας και απόδοσης σε πιλοτική κλίμακα
- VII. Βελτιστοποίηση κατασκευαστικών και/ή λειτουργικών παραμέτρων
- VIII. Λεπτομερής σχεδιασμός τελικής διαμόρφωσης διεργασιών
- IX. Κατασκευή – Λειτουργία – Συντήρηση εγκατάστασης

Φυσικές

Με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά των ρυπαντών: ειδικό βάρος, μέγεθος, κλπ

Π.χ. εσχαρισμός, εξάμμωση, καθίζηση, διύλιση, επίπλευση, διήθηση

ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Χημικές

Με προσθήκη χημικών ουσιών και διενέργεια χημικών αντιδράσεων

Π.χ. κροκίδωση, προσρόφηση, κατακρήμνιση, ιοντοανταλλαγή, χλωρίωση

ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ &
ΤΕΤΑΡΤΗ ΒΑΘΜΙΔΑ

Βιολογικές

Βιολογική δραστηριότητα (αερόβια/αναερόβια)

Π.χ. ενεργός ιλύς, βιολογικά φίλτρα, αναερόβια χώνευση, απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου

ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ



ΜΟΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ (mole fraction)

Αναλογία αριθμού γραμμομορίων (moles) ενός συστατικού προς το συνολικό αριθμό γραμμομορίων όλων των συστατικών του διαλύματος

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_N}$$

x_B = γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού B

n_B = αριθμός γραμμομορίων του συστατικού B

n_A = αριθμός γραμμομορίων του συστατικού A

n_C = αριθμός γραμμομορίων του συστατικού C

n_N = αριθμός γραμμομορίων του συστατικού N

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να βρεθεί το γραμμομοριακό κλάσμα (ΓΚ) του οξυγόνου στο νερό, αν η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου είναι 10 mg/L

$$\text{γραμμομόρια οξυγόνου } n_{O_2} = \frac{10 \text{ mg/L}}{32 \times 10^3 \text{ mg/mole } O_2} = 3125 \times 10^{-4} \text{ mole/L}$$

$$\text{γραμμομόρια νερού } n_w = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mole νερού}} = 55.556 \text{ mole/L}$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_w} = \frac{3125 \times 10^{-4}}{3125 \times 10^{-4} + 55.556} = 5,62 \times 10^{-6}$$

Το σύνολο των θετικών ιόντων (κατιόντα) = σύνολο αρνητικών ιόντων (ανιόντα)

$$\sum \text{κατιόντων} = \sum \text{ανιόντων}$$

κατιόντα, ανιόντα: εκφράζονται σε όρους ισοδύναμου βάρους ανά λίτρο, eq/L ή meq/L

Χημικό ισοδύναμο (equivalent weight) ενός συστατικού

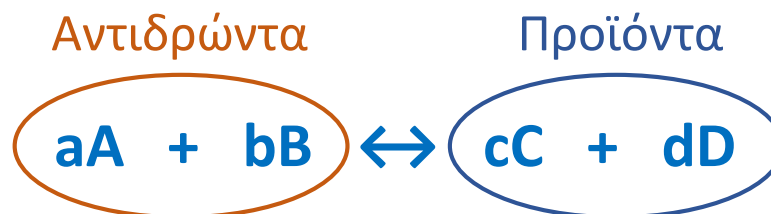
$$\text{Χημικό ισοδύναμο, g / eq} = \frac{\text{μοριακό βάρος, g}}{Z}$$

Z = (1) η απόλυτη τιμή του φορτίου του ιόντος, (2) ο αριθμός των ιόντων H^+ ή OH^- με τα οποία μπορεί να αντιδράσει ένα στοιχείο ή να παράγει σε μια αντίδραση καύσης, ή (3) η απόλυτη τιμή της μεταβολής του σθένους που παρατηρείται σε μια αντίδραση οξειδαναγωγής.

Χημικές αντιδράσεις γίνονται όταν συγκρούονται μεταξύ τους μόρια ή άτομα διαφόρων ουσιών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων των μορίων → νέα προϊόντα.

Μια χημική αντίδραση όπου τα αντιδρώντα A και B αντιδρούν και παράγουν τα προϊόντα C και D:

χημική εξίσωση:



a,b,d,e = στοιχειομετρικοί συντελεστές, αντιστοιχούν στον αριθμό γραμμομορίων των συστατικών A,B,C,D αντίστοιχα

Στοιχειομετρία: ορισμός των ποσοτήτων των χημικών συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση (a για το A, b για το B, κλπ)

Καταστάσεις ή φάσεις των ουσιών:

g = αέριο (gas)

ℓ = υγρό (liquid)

s = στερεό (solid)

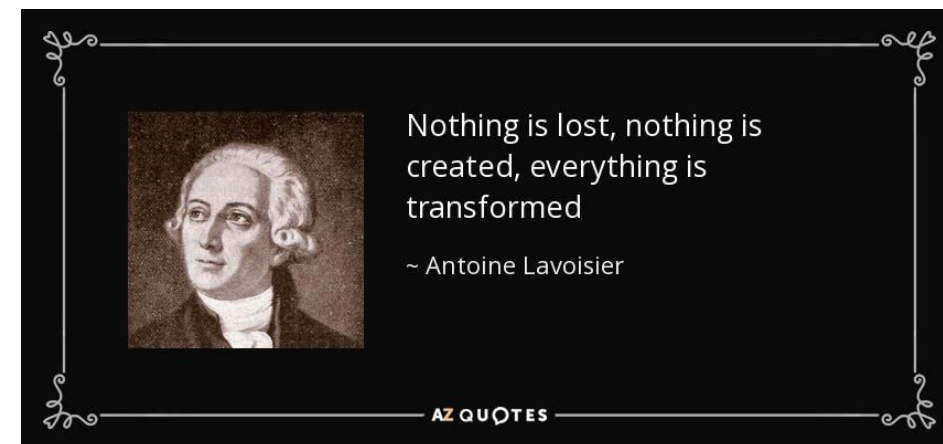
aq = υδατικό διάλυμα (aqueous solution)



ΝΟΜΟΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ

Όταν λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση, δεν δημιουργούνται στοιχεία ούτε καταστρέφονται, απλά ανακατανέμονται

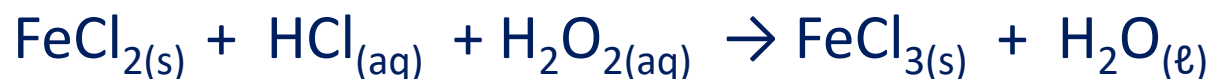
*«Σε κάθε χημική αντίδραση η μάζα των αντιδρώντων
είναι ίση με τη μάζα των προϊόντων»
A. Lavoisier*



Μια ισοσταθμισμένη χημική αντίδραση αναπαριστά επακριβώς τα στοιχεία πριν και μετά την αντίδραση, δηλαδή οι **αριθμοί ατόμων** των στοιχείων πριν την αντίδραση είναι ίσοι με εκείνους μετά την αντίδραση:



Παραδείγματα ισοστάθμισης





2 moles HI αντιδρούν με 2 moles HNO_2 και δίνουν 2 moles NO, 1 mol I_2 και 2 moles H_2O

Παράδειγμα

Το χλωρίδιο του αργιλίου παρασκευάζεται με επίδραση αερίου χλωρίου επί του μετάλλου

α) Γράψτε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση για αυτή την αντίδραση

β) Πόσα moles αερίου χλωρίου και πόσα γραμμάρια μετάλλου απαιτούνται για να παρασκευαστούν 150 γραμμάρια χλωριδίου του αργιλίου

		<u>moles</u>	
$\text{Al}_{(\text{s})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{s})}$	<u>Μοριακή μάζα (g/mol)</u>	θέλω 150 g $\text{AlCl}_{3(\text{s})}$ άρα	<u>Βάρος</u>
	Al = 26,98	mol = $150/133,5 = 1,12$	Al = $1,12 \cdot 26,98 = 30,35$
$2\text{Al}_{(\text{s})} + 3\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{AlCl}_{3(\text{s})}$	Cl = $35,5 \times 2 = 70$	Al = 1,12 (ίδια με $\text{AlCl}_{3(\text{s})}$)	Cl = $1,68 \cdot 70 = 119,6$
Ατομικά βάρη	$\text{AlCl}_{3(\text{s})} = 26,98 + 35,5 \times 3$	Cl = από τα mol, η	$\text{AlCl}_{3(\text{s})} = 1,12 \cdot 133,34 = 150$
Al = 26,98 Cl = 35,5	= 133,5	αναλογία είναι 3/2, άρα	
		= $1,12 \times 3/2 = 1,68$	

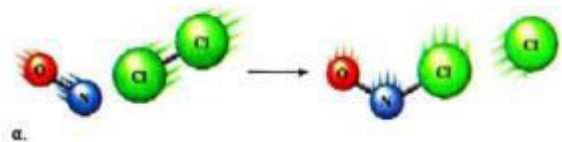
Ασχολείται με τη μελέτη της εξέλιξης των χημικών αντιδράσεων συναρτήσει του χρόνου, δηλ. ασχολείται με την **ταχύτητα** και το **μηχανισμό** μιας αντίδρασης

Οι χημικές αντιδράσεις είναι αποτέλεσμα ενεργών συγκρούσεων μεταξύ ατόμων ή μορίων μιας ουσίας.

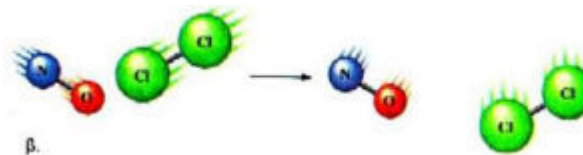
Οι συγκρούσεις δεν οδηγούν πάντοτε σε χημικές αντιδράσεις.

Θεωρία των συγκρούσεων (Arrhenius)

Για να έχουμε αποτελεσματικές (ενεργές) συγκρούσεις, πρέπει τα συγκρουόμενα συστατικά να είναι κατάλληλα **προσανατολισμένα** (δομή των μορίων & σωστή κατεύθυνση), και να έχουν κατάλληλη **ταχύτητα** και αρκετή **ενέργεια** (κινητική)



α. αποτελεσματική σύγκρουση



β. μη αποτελεσματική σύγκρουση

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων τους είναι τεράστιος.

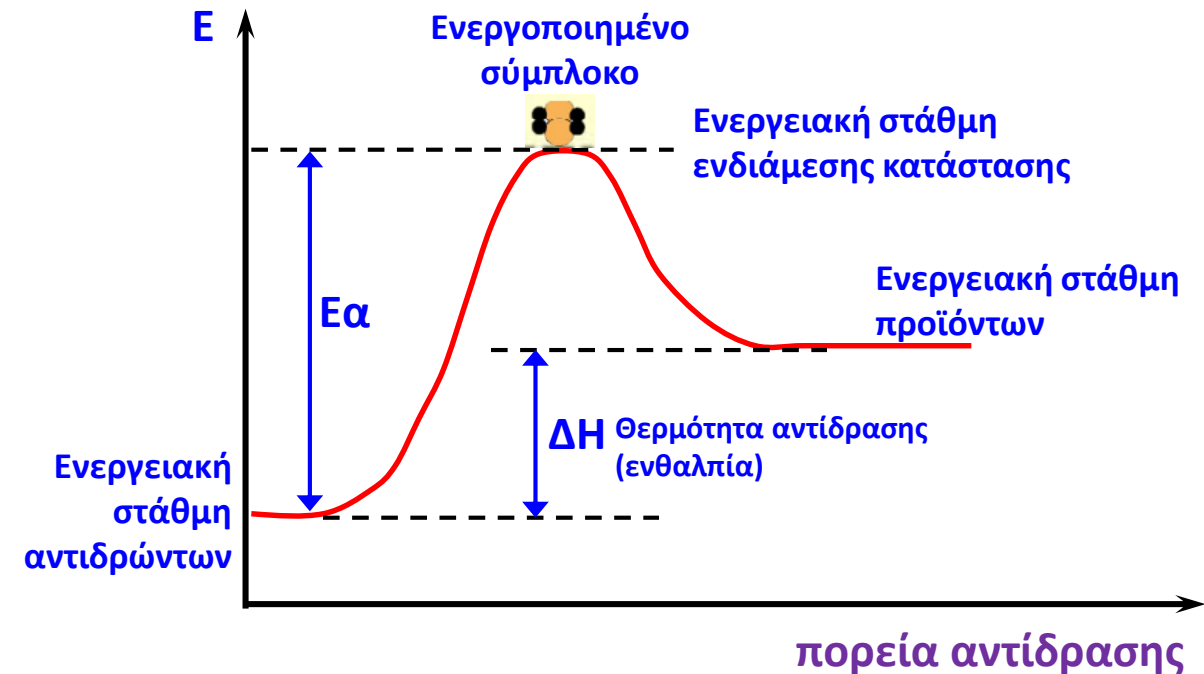
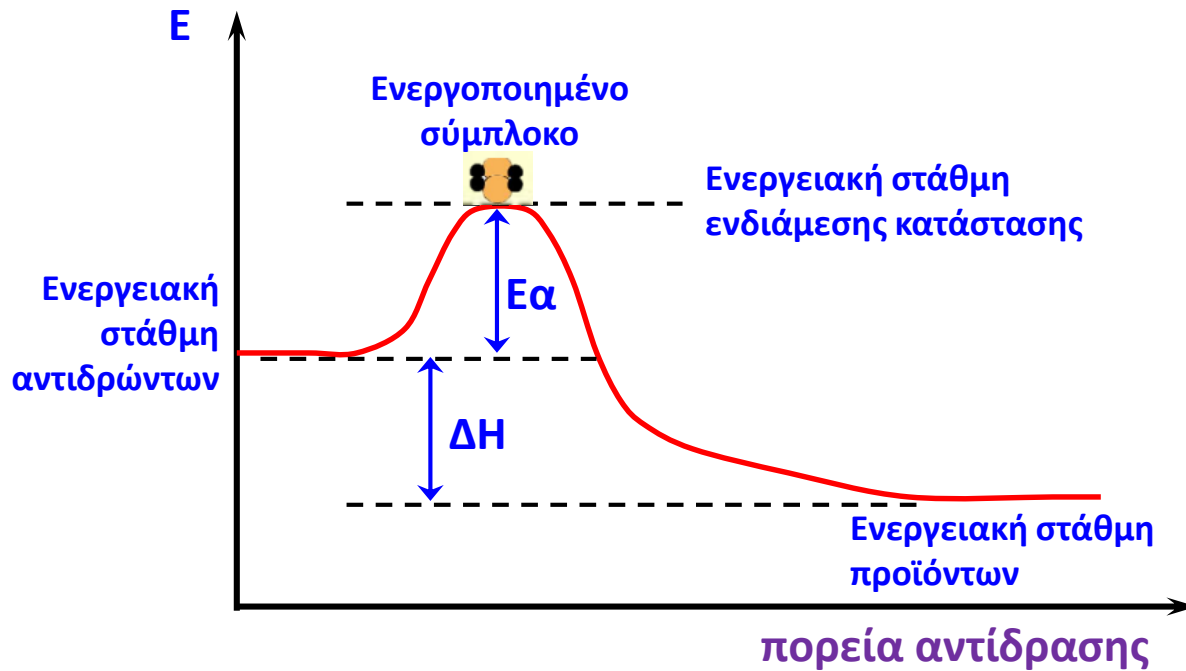
Από αυτές τις συγκρούσεις, μόνο μία στα 100 εκατομμύρια είναι αποτελεσματική

*Παράγοντες που επηρεάζουν την
χημική αντίδραση*

- Η φύση των αντιδρώντων
- Η συγκέντρωσή τους
- Η ενεργειακή τους κατάσταση
- Ο αριθμός των συγκρούσεων

Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση ονομάζεται **Ενέργεια Ενεργοποίησης (E_a)**

Όσο πιο μικρή η E_a ενός συστήματος, τόσο πιο εύκολα πραγματοποιείται η αντίδραση



Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων ένα ενδιάμεσο προϊόν $\rightarrow$ απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**

Ταχύτητα (ρυθμός) χημικών αντιδράσεων

Η μεταβολή της συγκέντρωσης (C) των διάφορων ατόμων ή ενώσεων στην μονάδα του χρόνου, δηλ. μείωση της συγκέντρωσης αντιδρώντων & αύξηση συγκέντρωσης προϊόντων



Για τον προσδιορισμό της ταχύτητας στην αντίδραση, απαιτείται η γνώση της συγκέντρωσης ενός εκ των 4 συστατικών A,B,Γ,Δ.

Η ταχύτητα παραγωγής

$$r_{\Gamma} = \frac{dC_{\Gamma}}{dt} \quad r_{\Delta} = \frac{dC_{\Delta}}{dt}$$

Η ταχύτητα κατανάλωσης

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad r_B = -\frac{dC_B}{dt}$$

+ / - (??)

Αν το i είναι προϊόν, το $r_i > 0$

Αν το i είναι αντιδρόν, το $r_i < 0$

C_i = συγκέντρωση του συστατικού i

$d[\dots]$ είναι μια απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt γύρω από τη χρονική στιγμή t που μας ενδιαφέρει.

Ταχύτητα (ρυθμός) χημικών αντιδράσεων



Η ταχύτητα της αντίδρασης: $r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_\Gamma}{dt} = \frac{dC_\Delta}{dt}$

Υποθέτοντας ότι αρχικά υπάρχουν n_A moles του A, n_B moles του B κλπ., η ταχύτητα μεταβολής των moles ενός συστατικού σχετίζεται με την ταχύτητα μεταβολής των moles των υπολοίπων συστατικών, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Δηλ

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn_\Gamma}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn_\Delta}{dt}$$

$$\text{Συγκέντρωση (C)} = \frac{\text{Μάζα (n)}}{\text{Όγκο (V)}}$$

Η μείωση των C_A & C_B είναι ανάλογη με την αύξηση των C_Γ & C_Δ

Οι αντιδράσεις ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ή τάξεις



Αντιδράσεις μηδενικής τάξης

$$-\frac{dC_A}{dt} = K$$

$$\text{ή } C_A = C_{A0} - kt$$

ταχύτητα διάσπασης του A

$$\frac{dC_B}{dt} = K$$

C_{A0} συγκέντρωση του A σε χρόνο $t=0$

K : σταθερά ταχύτητας ή διάσπασης ή σχηματισμού, μονάδα: s^{-1} είναι ανεξάρτητη από την C, εξαρτάται από την T και τα υλικά που συμμετέχουν στην αντίδραση

Οι αντιδράσεις ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ή τάξεις



Αντιδράσεις 1ης τάξης

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_{1A} \cdot C_A$$

ταχύτητα διάσπασης του A

$$\frac{dC_B}{dt} = K_{1B} \cdot C_B$$

ταχύτητα δημιουργίας ή σχηματισμού του B

K_1 : σταθερά ταχύτητας ή διάσπασης ή σχηματισμού, μονάδα: s^{-1} είναι ανεξάρτητη από την C, εξαρτάται από την T και τα υλικά που συμμετέχουν στην αντίδραση

Η ταχύτητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διασπόμενων μορίων.

Προφανώς, στην αρχή των αντιδράσεων η C_A έχει την μέγιστη τιμή, άρα και η ταχύτητα έχει την μεγαλύτερη τιμή.



$$-\frac{dC_A}{dt} = K_{1A} \cdot C_A \quad \rightarrow \quad -\frac{dC_A}{C_A} = K_{1A} \cdot dt \quad \rightarrow \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -K_1 \int_0^t dt$$

$$\rightarrow \ln C_A - \ln C_{A0} = -K_1 \cdot t \quad (1) \quad \rightarrow \ln C_A = \ln C_{A0} - K_1 \cdot t$$

$$\rightarrow \boxed{C_A = C_{A0} \cdot e^{-K_1 t}}$$

Από (1) προκύπτει επίσης

$$K_1 \cdot t = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad \acute{\eta} \quad K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (2)$$

Για τον προσδιορισμό λοιπόν της K_1 απαιτείται η γνώση της C_A & C_o (C_A στο χρόνο t)



Μετρά κανείς την C_B της αντίδρασης, τότε επειδή: $C_B = C_{A0} - C_A$ ή $C_A = C_{A0} - C_B$
και από την (2) προκύπτει:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{A0}}{C_{A0} - C_B} \rightarrow -K_1 \cdot t = \ln \frac{C_{A0} - C_B}{C_{A0}}$$

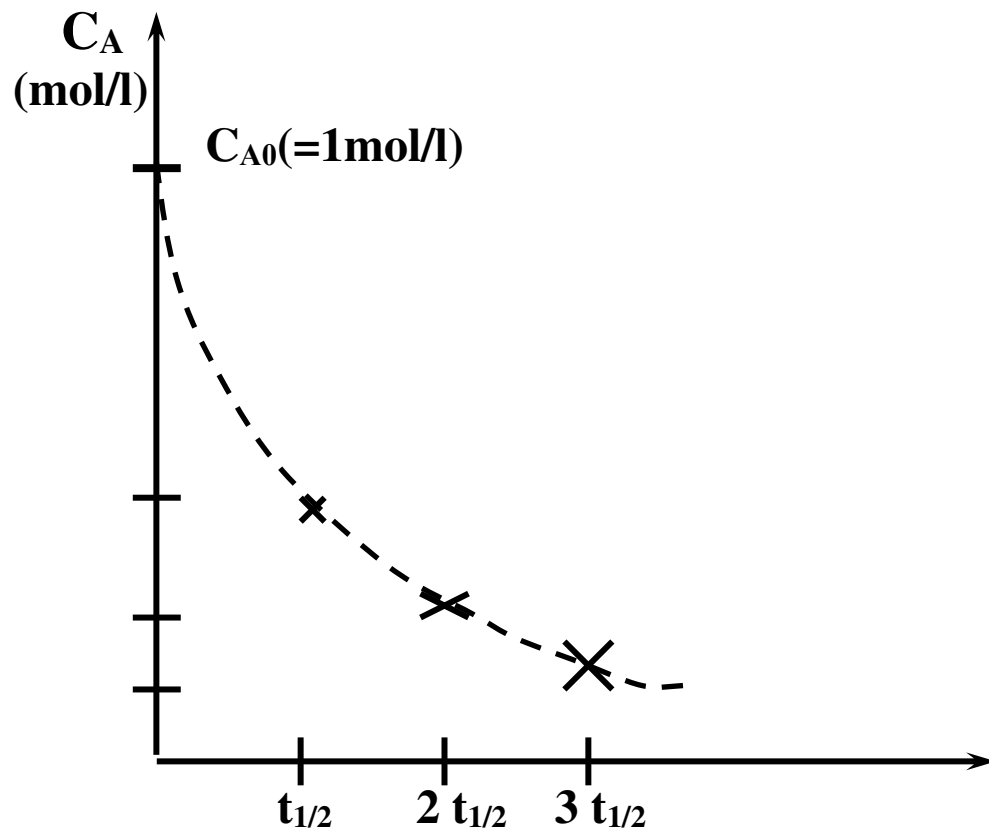
$$\text{ή } e^{-K_1 t} = 1 - \frac{C_B}{C_{A0}} \rightarrow \boxed{C_B = C_{A0}(1 - e^{-K_1 t})}$$

Η αρχική συνθήκη είναι $t=0$, $C=C_0$ Αν $C_A = C_{A0}/2$ τότε από την (2) προκύπτει

$$K_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \lg \frac{C_{A0}}{\frac{C_{A0}}{2}} = \frac{2,303}{t_{1/2}} \lg 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{2,303 \lg 2}{K_1} = \frac{0,693}{K_1}$$

η ημιπερίοδος ζωής ή ημιζωή, για
τις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης, είναι
ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση

Στις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης ανήκουν & οι ραδιενεργές διασπάσεις, οι οποίες δεν είναι χημικές αντιδράσεις, αλλά πυρηνικές & οι οποίες **δεν επηρεάζονται** από τις εξωτερικές συνθήκες



Σχέση συγκέντρωσης & χρόνου στις αντιδράσεις 1ης τάξης

Άσκηση

Υπολογίστε τη σταθερά διάσπασης & την ημιπερίοδο ζωής του ${}^{231}_{90}\text{Th}$ εάν μετά από 81h & 45min έμεινε μόνο το 10% της αρχικής ποσότητας

$$t=81,75\text{h} \quad C_A=0,1C_{A0}$$

$$K_1 = \frac{2,303}{81,75} \lg \frac{C_{A0}}{0,1C_{A0}} = 0,0282\text{h}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{0,0282} = 24,6\text{h}$$

Συνοπτικά

A → προϊόντα

ταχύτητα $\frac{dC}{dt} = -kC^n$

C = μοριακή συγκέντρωση του A, ML^{-3}

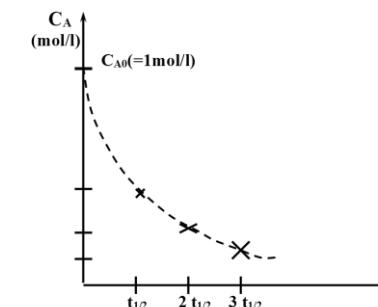
n = τάξη της αντίδρασης, αδιάστατο μέγεθος

t = χρόνος

Για να προσδιορίσουμε τη μορφή της καμπύλης $C=f(t)$ πρέπει να ολοκληρώσουμε την εξίσωση για διαφορετικές τιμές του n

Μηδενικής τάξης (n=0)

$$\frac{dC}{dt} = -kC^0 \rightarrow \frac{dC}{dt} = -k \rightarrow \int_{C_0}^C dC = -k \int_0^t dt \rightarrow \boxed{C = C_0 - kt}$$



1^ης τάξης (n=1)

$$\frac{dC}{dt} = -kC \rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln C - \ln C_0 = -kt \rightarrow \boxed{C = C_0 e^{-kt}}$$

Εκτός του χρόνου ημιζωής $t_{1/2}$ υπάρχει και ο **χρόνος ζωής** ή **χαρακτηριστικός χρόνος** ή **χρόνος χαλαρώσεως** (Lifetime, characteristic time, relaxation time), που ορίζεται ως $\tau = 1/k$

Για αντιδράσεις 1^ης τάξεως και $\tau=t$, η συγκέντρωση ελαττώνεται στο $1/e = 0,368$ της αρχικής συγκέντρωσης

Συνοπτικά

A → προϊόντα

n τάξης (n≠1)

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad \rightarrow \quad \int_{C_o}^C C^n dC = -k \int_0^t dt \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{1-n}\right) [C^{1-n} - C_o^{1-n}] = -kt$$

$$\rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{1}{1-n}\right) \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right) = -kt}$$

για n=2

$$\left(\frac{1}{1-2}\right) \left(\frac{1}{C^{2-1}} - \frac{1}{C_o^{2-1}}\right) = -kt \quad \rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right) = kt}$$

χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$

$$\frac{1}{C_o/2} - \frac{1}{C_o} = kt_{1/2} \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_o}$$

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων είναι:

- **Κλειστός αντιδραστήρας με πλήρη ανάμιξη (Batch reactor, BR):** στο είδος αυτό δεν υπάρχει εισροή και εκροή και το περιεχόμενο του αναδεύεται πλήρως
- **Αντιδραστήρας σωληνοειδούς ροής (Plug-flow reactor, PFR):** σε αυτό το είδος, τα στοιχειώδη σωματίδια του υγρού εισέρχονται ομοιόμορφα κατανεμημένα στη διατομή του αντιδραστήρα, διατηρούν σταθερές ταχύτητες κατά τη διέλευσή τους μέσα από αυτόν και εξέρχονται επίσης ομοιόμορφα κατανεμημένα. Η μεταβολή στη συγκέντρωση λόγω της αντίδρασης γίνεται κατά μήκος του αντιδραστήρα.
- **Αντιδραστήρας συνεχούς ροής με πλήρη ανάμιξη (Continuous Flow Stirred Tank Reactor, CSTR):** σε αυτό το είδος, τα στοιχειώδη σωματίδια του υγρού εισέρχονται στον αντιδραστήρα και διασπείρονται ομοιόμορφα, λόγω της ανάμιξης, σε όλο τον όγκο του. Η συγκέντρωση στον αντιδραστήρα θεωρείται ίδια με αυτή της εκροής.

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από: $r = f(C, T, \text{καταλυτών})$

■ Συγκέντρωση των αντιδρώντων

Αύξηση της συγκέντρωσης $\rightarrow$ αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων $\rightarrow$ αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Συνεπώς, με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα της αντίδρασης θα ελαττώνεται αφού, όσο προχωράει η αντίδραση, θα ελαττώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων.

■ Θερμοκρασία αντίδρασης

Αύξηση της μέσης κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων $\rightarrow$ αυξάνει ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων

■ Παρουσία καταλύτη

Καταλύτης = μια ουσία, η οποία με την παρουσία της σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη τόσο στη μάζα όσο και στη χημική της σύσταση

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης

Αύξηση της $T \rightarrow$ αύξηση αριθμού συγκρούσεων $\rightarrow$ αύξηση της ταχύτητας και του k

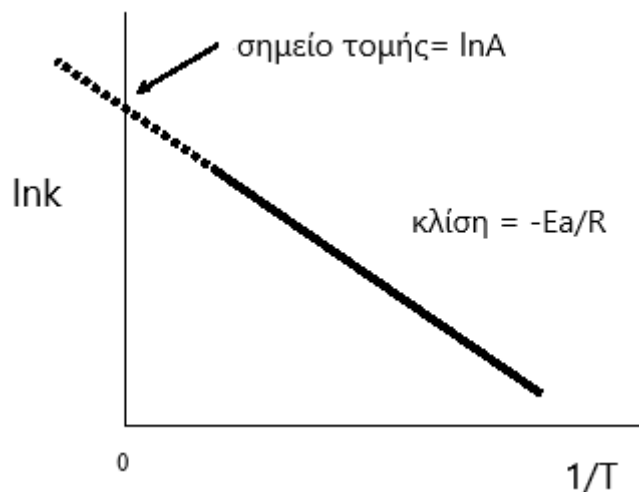
έμπειρική σχέση Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

↓ λογαρίθμηση

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

$$(y = Ax + B)$$



k = σταθερά ταχύτητας

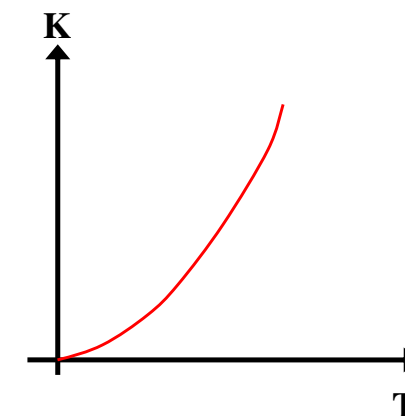
A = σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας για μια συγκεκριμένη αντίδραση. Λέγεται και παράγων συχνότητας (frequency factor) και έχει τις ίδιες διαστάσεις με το k

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης που λαμβάνεται επίσης ως σταθερά για μια συγκεκριμένη αντίδραση, cal/mol

R = παγκόσμια σταθερά αερίων = 1,99 cal/mol/°K

T = θερμοκρασία, °K

Μετρώντας τιμές k για διάφορες T , είναι δυνατόν με βάση το σχήμα, να υπολογίσουμε το A και το E_a , με γραμμική παλινδρόμηση



Η ταχύτητα αυξάνει με την αύξηση της T

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης

Αύξηση της $T \rightarrow$ αύξηση αριθμού συγκρούσεων $\rightarrow$ αύξηση της ταχύτητας και του k

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

Αν λοιπόν είναι γνωστές οι σταθερές ταχύτητας σε διάφορες θερμοκρασίες, τότε είναι δυνατός ο προσδιορισμός της E_a και της A .

Όταν η κλίση της ευθείας μεταβάλλεται σε περιοχή θερμοκρασιών, τότε μεταβάλλεται και η E_a και συνεπώς και ο μηχανισμός της αντίδρασης σ' αυτή την περιοχή.

Αν διατυπώσουμε την εξίσωση ως προς T_1 και T_2 και αφαιρέσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

δηλαδή αν K_1 και K_2 είναι γνωστές, υπολογίζεται η E_a ή υπολογίζεται μια σταθερά αν είναι γνωστή η E_a και μια σταθερά.

Σε πολλές αντιδράσεις η ταχύτητα αυξάνει στο διπλάσιο όταν η T αυξάνει κατά 10°C .

Την ταχύτητα μπορούμε να την αυξήσουμε και όταν μειώσουμε την E_a (καταλύτες)

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης

αποδόμηση οργανικών ουσιών

- η θερμοκρασία επηρεάζει την τιμή του συντελεστή k . Ο συντελεστής k σε θερμοκρασία T , σε συνάρτηση με το συντελεστή k_{20} σε θερμοκρασία 20°C , δίνεται από τη σχέση

$$k_T = k_{20} \Theta_2^{(T-20)}$$

$$\Theta_2 = 1,135 \text{ για } T = 4-20^{\circ}\text{C}$$

$$\Theta_2 = 1,056 \text{ για } T = 20-30^{\circ}\text{C}$$

- επηρεάζει την ίδια την τιμή του BOD. Είναι ευνόητο ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία του BOD_L (τελικό BOD) είναι μεγαλύτερο. Το $\text{BOD}_{L,T}$ σε θερμοκρασία T , σε συνάρτηση με το $\text{BOD}_{L,20}$ σε θερμοκρασία 20°C , δίνεται από τη σχέση:

$$\text{BOD}_{L,T} = \text{BOD}_{L,20} \Theta_1^{(T-20)}$$

$$\Theta_1 = 1,02 \text{ για } T = 20^{\circ}\text{C}$$

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης

$$\frac{dL_t}{dt} = -kL_t \rightarrow \ln L_t = \ln L_o - kt \rightarrow \ln \frac{L_t}{L_o} = -kt \rightarrow L_t = L_o e^{-kt}$$

$$\text{BOD}_t = L_o - L_t = L_o e^{-kt}$$

$L_{o,t}$ = ολικό / αρχικό BOD

k = σταθερά διάσπασης [d^{-1}] ($\sim \theta$)

$$k_t = k_{20} \theta^{(T-20)}$$

$$\theta = 1,056 \text{ (20-30}^\circ\text{C)}$$

$$1,135 \text{ (4-20}^\circ\text{C)}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Έχουμε απόβλητα με BOD_1 , σε θερμοκρασία 20°C , ίσο με 215 mg/L . Να βρεθούν το BOD_5 και το τελικό BOD_L σε θερμοκρασίες 20°C , 30°C και 10°C .

Δεδομένα

- Ο ρυθμός κατανάλωσης του BOD ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης
- $L_T = L_{20} \Theta_1^{(T-20)}$
- $K_T = K_{20} \Theta_2^{(T-20)}$
- $\Theta_1 = 1,02$ & $\Theta_2 = 1,135$ για $T = 4-20^\circ\text{C}$
- $\Theta_2 = 1,056$ για $T = 20-30^\circ\text{C}$
- $K_{20} = 0,23 \text{ ημ}^{-1}$

ΑΣΚΗΣΗ

Μας δίνεται το BOD_1 , σε θερμοκρασία 20°C . Με βάση αυτό θα βρούμε το τελικό BOD_L (L_{20}) σε 20°C . Εφόσον ο ρυθμός κατανάλωσης του BOD ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$BOD_1 = BOD_L (1 - e^{-kt}) \rightarrow BOD_L = 215 / [1 - e^{-(0,23 \times 1)}] \rightarrow BOD_L = 215 / (1 - 0,794) = 1043$$

Μετά βρίσκουμε το BOD_5 σε 20°C :

$$BOD_5 = BOD_L (1 - e^{-kt}) \rightarrow BOD_5 = 1043 [1 - e^{-(0,23 \times 5)}] = 713$$

Από το τελικό BOD σε 20°C , μπορούμε να βρούμε το τελικό BOD σε 10°C και 30°C

ΑΣΚΗΣΗ

Από το τελικό BOD σε 20°C, μπορούμε να βρούμε το τελικό BOD σε 10°C και 30°C

$$L_{10} = L_{20} \Theta_1^{(T-20)} \rightarrow L_{10} = 1043 \times 1,02^{-10} = 1043 \times 0,82 = 855$$

$$L_{30} = L_{20} \Theta_1^{(T-30)} \rightarrow L_{30} = 1043 \times 1,02^{+10} = 1043 \times 1,219 = 1271$$

Θα υπολογίσουμε τις τιμές του συντελεστή k σε 10°C και 30°C. Από το τελικό BOD σε 10°C και 30°C και τις τιμές του συντελεστή k στις ίδιες θερμοκρασίες, μπορούμε να υπολογίσουμε τα BOD_5 στις θερμοκρασίες αυτές.

ΑΣΚΗΣΗ

$$k_{10} = k_{20} \Theta_2^{-10} = 0,065 \text{ ημ}^{-1}$$

$$k_{30} = k_{20} \Theta_2^{+10} = 0,4 \text{ ημ}^{-1}$$

Έτσι, σε θερμοκρασία 10°C, το BOD₅ είναι:

$$\text{BOD}_5 = \text{BOD}_L (1 - e^{-kt}) \rightarrow \text{BOD}_5 = 855 / [1 - e^{-(0,065 \times 5)}] = 237$$

Και σε θερμοκρασία 30°C, το BOD₅ είναι:

$$\text{BOD}_5 = \text{BOD}_L (1 - e^{-kt}) \rightarrow \text{BOD}_5 = 1271 / [1 - e^{-(0,4 \times 5)}] = 1099$$

Επίδραση της παρουσίας καταλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης

Καταλύτες: ουσίες που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

Τροποποιούν το μηχανισμό ή τη φύση του ενεργοποιημένου συμπλόκου, ώστε να μειώνεται σημαντικά η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Αν η ταχύτητα αντίδρασης σε 25°C διπλασιαστεί με προσθήκη ενός καταλύτη, η E_a ελαττώνεται κατά 409 cal/mol

αντίδραση χωρίς καταλύτη

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a,1}}{RT}$$

αντίδραση με καταλύτη

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a,2}}{RT}$$

αφαίρεση

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \ln k_1 - \ln(2k_1) = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT} \rightarrow RT \ln(0.5) = E_{a,2} - E_{a,1}$$

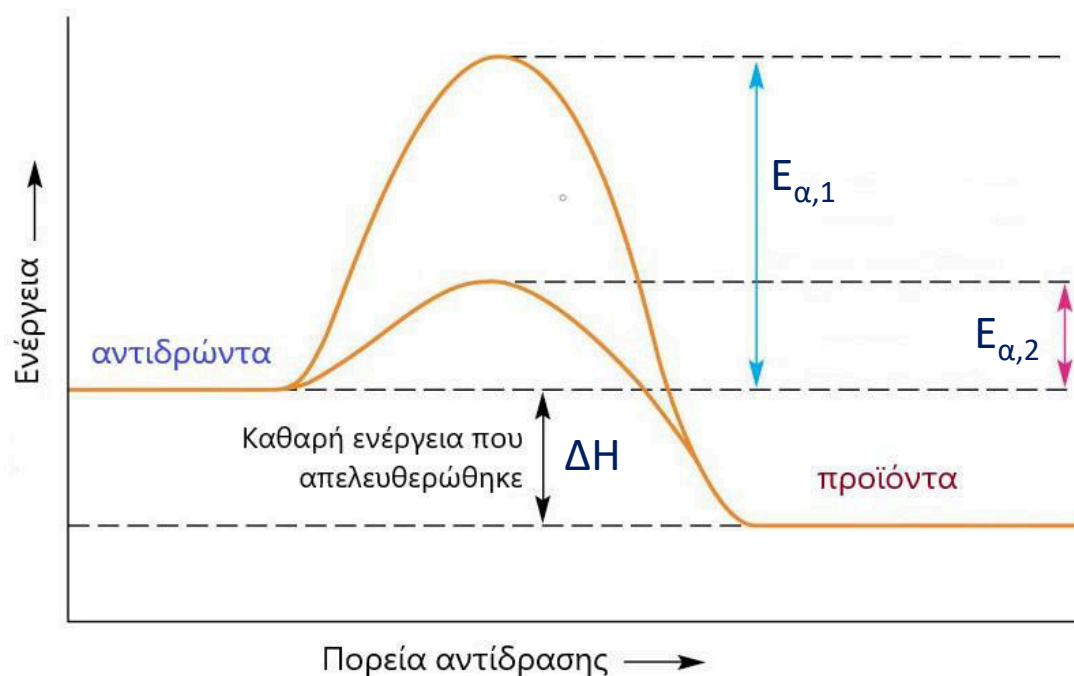
$$\rightarrow \left(\frac{1.99 \text{ cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right) (273 + 25^\circ\text{K}) \ln(0.5) = E_{a,2} - E_{a,1}$$

$$\rightarrow E_{a,2} = E_{a,1} - 409 \text{ σε cal/mol}$$

Επίδραση της παρουσίας καταλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης

Καταλύτες: ουσίες που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

Τροποποιούν το μηχανισμό ή τη φύση του ενεργοποιημένου συμπλόκου, ώστε να μειώνεται σημαντικά η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .



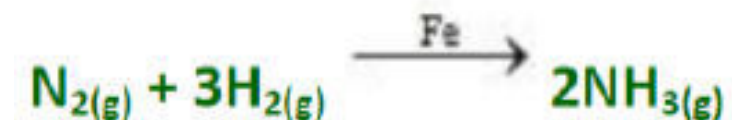
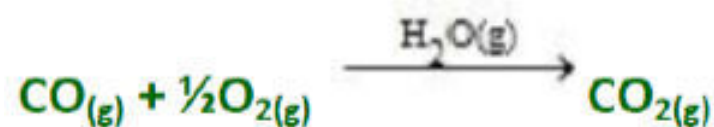
Αν και η παρουσία του καταλύτη επηρεάζει το μέγεθος της E_a , η **τιμή του ΔH δεν αλλάζει**.

Δηλ. ο καταλύτης επηρεάζει μόνο την ταχύτητα αλλά όχι το σημείο ισορροπίας μιας αντίδρασης.

Ο καταλύτης μπορεί να συμμετέχει στην αντίδραση, πχ ενσωματωμένος στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο, αλλά η συγκέντρωσή του στο σύστημα δεν ελαττώνεται

Επίδραση της παρουσίας καταλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης

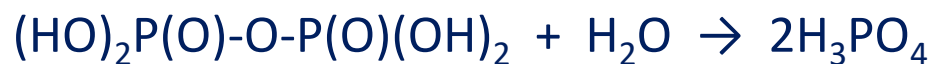
Ομοιογενείς Καταλύτες: όταν είναι κατανεμημένοι ομοιόμορφα σε μοριακό επίπεδο στο αντιδρόν μέσο (δηλ σχηματίζουν την ίδια φάση).



Διαφορετικά: ετερογενείς

Ιόντα H^+ και OH^- είναι κοινοί καταλύτες σε υδατικά συστήματα

Πχ ένα βασικό συστατικό των οικιακών συνθετικών απορρυπαντικών είναι τα άλατα Na, του συμπυκνωμένου φωσφορικού οξέος (πχ πυροφωσφορικό οξύ και τριπολυφωσφορικό οξύ). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το νερό και δίνουν ορθοφωσφορικό οξύ:



χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά για να δεσμεύσουν ιόντα Ca^{+2} & Mg^{+2}

*έχει απαγορευθεί η χρήση φωσφορικών αλάτων, διότι όταν καταλήξουν στα απόβλητα μετατρέπονται σε H_3PO_4 η που ευνοεί την ανάπτυξη φυτικών οργανισμών (φύκη κλπ) στις λίμνες, ποτάμια – πράσινο χρώμα - μείωση οξυγόνου - ευτροφισμός

Επίδραση της παρουσίας καταλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης

Καταλύτες αυτοκινήτων ή καταλυτικοί μετατροπείς

επιταχύνουν την καύση του CO, των οξειδίων του αζώτου και των άκαυστων υδρογονανθράκων που προέρχονται από την καύση του καυσίμου του αυτοκινήτου ώστε οι βλαβερές αυτές ουσίες να προλάβουν, μέχρι την έξοδό τους από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, να μετατραπούν σε αβλαβείς ουσίες (διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και υδρατμοί).

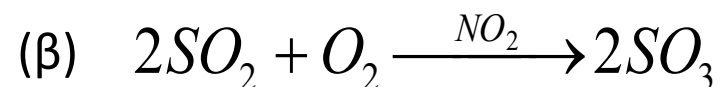
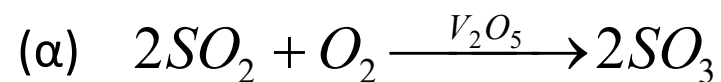
Οι καταλύτες αυτοί καταστρέφονται από τον μόλυβδο και γι' αυτό στα αυτοκίνητα με καταλυτικό μετατροπέα χρησιμοποιούνται καύσιμα χωρίς μόλυβδο (αμόλυβδη βενζίνη)



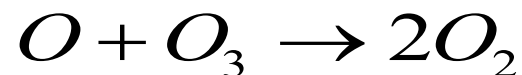
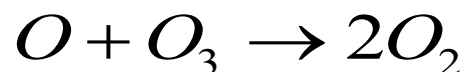
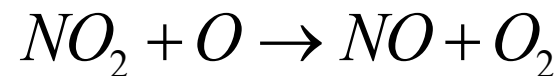
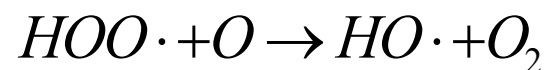
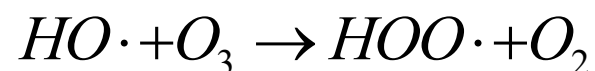
Επίδραση της παρουσίας καταλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης

Η σύνθεση πολλών χημικών ενώσεων γίνεται μόνο καταλυτικά, διαφορετικά απαιτούνται υψηλές τιμές T στις οποίες τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα καταστρέφονται ή δεν συμφέρουν οικονομικά.

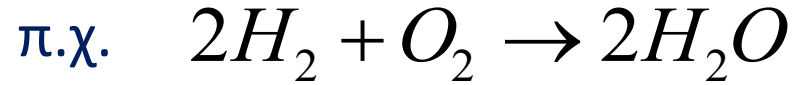
Π.χ. η σύνθεση του H_2SO_4 γίνεται:



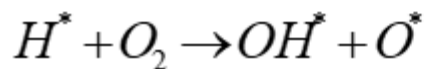
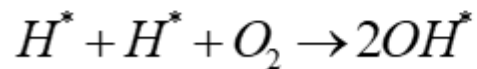
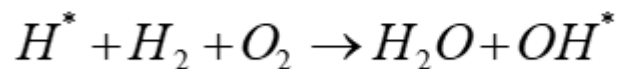
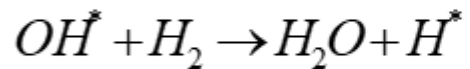
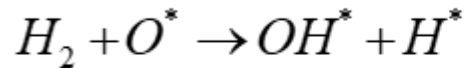
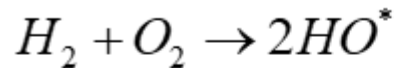
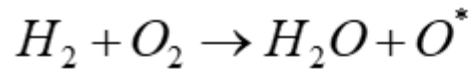
Π.χ. η διάσπαση του O_3 στην στρατόσφαιρα:



Εκρήξεις: εξώθερμες αντιδράσεις με πολύ μεγάλη ταχύτητα



Μηχανισμός Αντίδραση Εκκίνησης



- 1 Αρχικά σχηματίζονται άτομα H τα οποία
- 2 αντιδρούν σύμφωνα με τις 5&6 $\approx$ στους 400°C.
- 3 Σε υψηλότερες T λαμβάνει χώρα η [7], απ' όπου
- 4 ελευθερώνονται οι ρίζες και τα ενεργά άτομα O* που οδηγούν στην έκρηξη.
- 5 Σταματά λόγω τριπλών συγκρούσεων (υψηλή
- 6 πίεση) ή απώλειας ενέργειας
- 7