

Βιολογικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

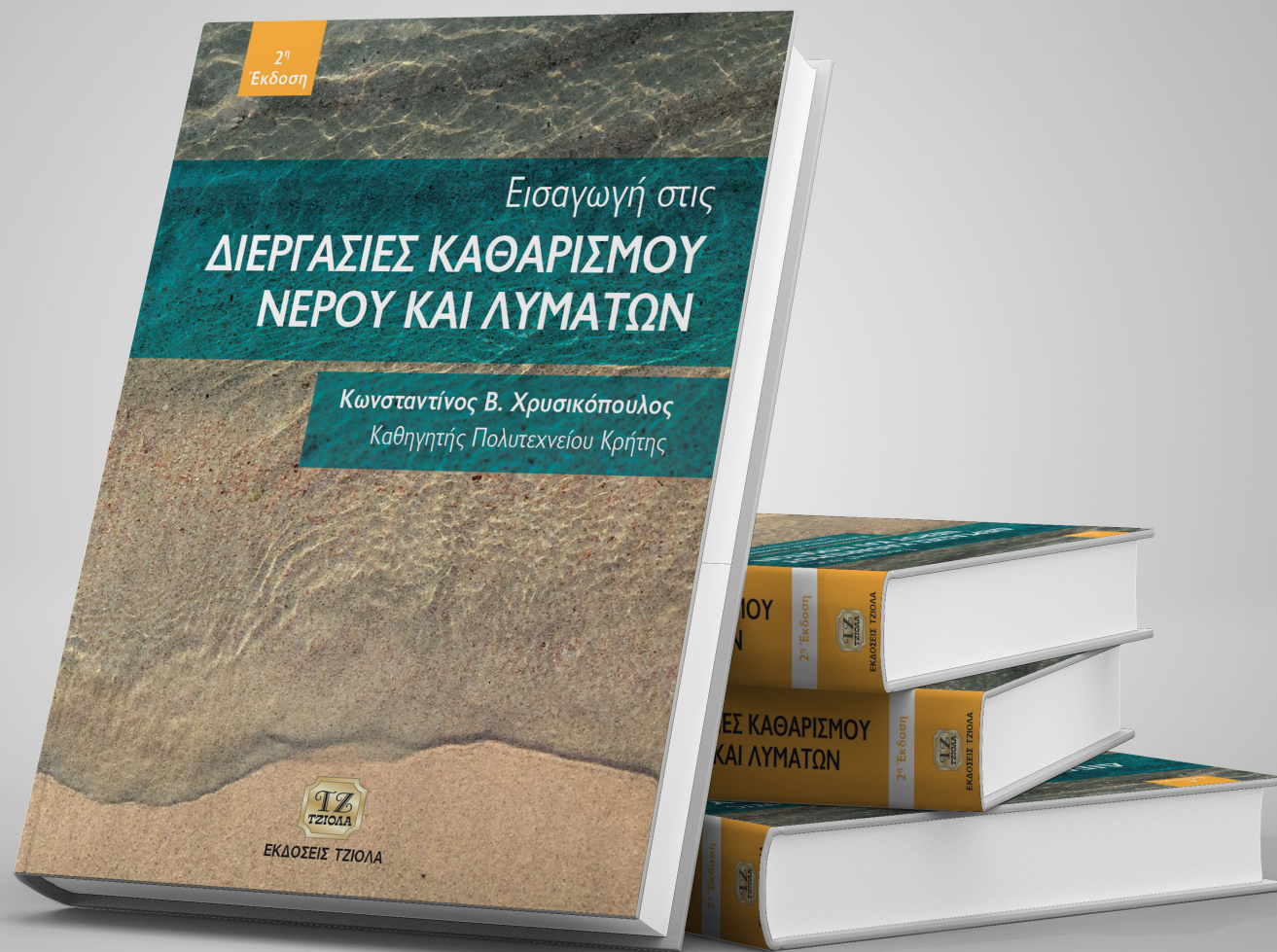
Διδάσκων: Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος, Καθηγητής

Εργαστηριακές Ασκήσεις: Ροίκα Σαρίκα, ΕΕΔΙΠ

Απαιτήσεις Μαθήματος: 90% Βαθμός γραπτής τελικής εξέτασης
10% Εργαστήρια

Διδακτικά Βοηθήματα :

- Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος, **Εισαγωγή στις Διεργασίες Καθαρισμού Νερού και Λυμάτων**, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 616 pp., 2018.
- Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (παραδόσεις στην αίθουσα διδασκαλίας: e-class)



Τα νερά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο σε διάφορες οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές ονομάζονται **υγρά απόβλητα**.

Περιέχουν ρυπαντικές και μολυσματικές ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να διατεθούν σε φυσικούς αποδέκτες για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας.

Περιεχόμενα (I)

Κεφάλαιο 2: Βασικές έννοιες υδατικής χημείας

Μονάδες συγκέντρωσης
Χημική ισορροπία
Ταχύτητα αντίδρασης – Μονόδρομες αντιδράσεις
Εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη θερμοκρασία
Χημική κινητική
Σταθερά γινομένου διαλυτότητας
Ιοντισμός οξέων και βάσεων (διάσταση)
Ιοντισμός του νερού – pH

Κεφάλαιο 3: Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού

Τυπικά συστατικά φυσικών υδατικών πόρων
Εφαρμογή ηλεκτρικής ουδετερότητας
Θολρότητα (turbidity)
Ειδική αγωγιμότητα (specific conductance)
Σκληρότητα (hardness)
Αλκαλικότητα (alkalinity)
Στερεά

Κεφάλαιο 4: Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυμάτων

Ποιότητα ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων
Μέθοδοι μέτρησης BOD
Ανόργανα χημικά χαρακτηριστικά
Μικροβιολογικά χαρακτηριστικά

Κεφάλαιο 5: Διεργασίες επεξεργασίας νερού και λυμάτων

Βασικές διεργασίες
Επιλογή διεργασιών
Πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων
Κατηγορίες αντιδραστήρων
Σχεδιαστικές εξισώσεις αντιδραστήρων
CMFR αντιδραστήρας σε μη-μόνιμη κατάσταση
Σύγκριση αντιδραστήρων CMFR και PFR
Συστοιχία αντιδραστήρων CMFR σε σειρά
Συστοιχία αντιδραστήρων CMFR και PFR
Αντιδραστήρες με ανακυκλοφορία

Κεφάλαιο 7: Καθίζηση (sedimentation)

Τύποι καθίζησης
Καθίζηση διακεκριμένων στερεών
Δεξαμενή καθίζησης διακεκριμένων σωματιδίων
Εκτίμηση ποσοστού αφαίρεσης στερεών
Καθίζηση τύπου II – Συσσωμάτωση σωματιδίων
Καθίζηση τύπου III – Καθίζηση κατά ζώνες
Καθίζηση τύπου IV – Συμπύκνωση
Καθίζηση μη-σφαιρικών σωματιδίων

Περιεχόμενα (II)

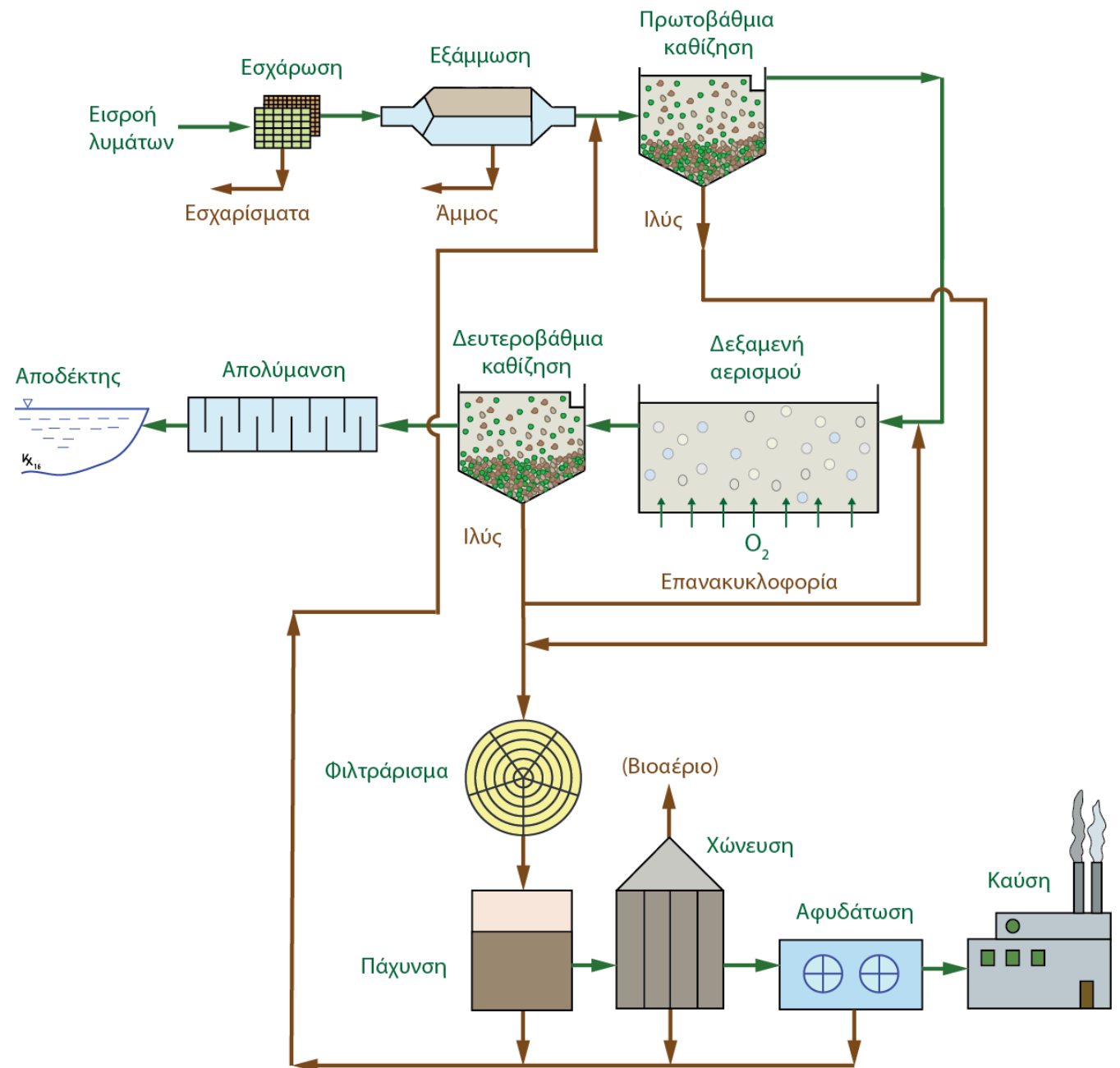
Κεφάλαιο 10: Βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων

- Στοιχεία μικροβιολογίας
- Κατηγορίες μικροβίων
- Ανάπτυξη μικροοργανισμών
- Συστήματα ενεργού ιλύος
 - Λειτουργικές παράμετροι
 - Θεωρητικές σχέσεις για S_e και X_v
 - Σύστημα ενεργού ιλύος με εμβολική ροή
 - Δεξαμενές αερισμού
 - Μεταφορά οξυγόνου
 - Λειτουργικά προβλήματα
 - Σχεδιασμός δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης
 - Ανάλυση ροής στερεών σε δεξαμενή καθίζησης
- Συστήματα προσκολλημένης βιομάζας
 - Χαλικοδιϋλιστήρια (Trickling filters)
 - Περιστρεφόμενοι βιοδίσκοι
- Βιολογική αφαίρεση θρεπτικών συστατικών
 - Νιτροποίηση (Nitrification)
 - Απονιτροποίηση (Denitrification)
 - Βιολογική αφαίρεση φωσφόρου

Κεφάλαιο 11: Απολύμανση νερού και λυμάτων

- Απολυμαντικά
- Χλωρίωση
 - Υποχλωριώδη άλατα
 - Αντιδράσεις του χλωρίου με την αμμωνία
 - Χλωρίωση μετατροπής (breakpoint chlorination)
 - Οξείδωση των χλωροαμινών
 - Αποχλωρίωση (dechlorination)
 - Πραγματικό και διαθέσιμο χλώριο
 - Κινητική απολύμανσης με χλώριο
- Διοξείδιο του χλωρίου
- Οζόνωση
 - Διάλυση όζοντος στο νερό
 - Κινητική απολύμανσης με όζον
- Υπεριώδη ακτινοβολία
 - Προσδιορισμός της δόσης ακτινοβολίας UV
 - Κινητική απολύμανσης με ακτινοβολία UV

Διάγραμμα
ροής τυπικής
μονάδας
επεξεργασίας
υγρών
αποβλήτων



Βασικές έννοιες υδατικής χημείας

Μονάδες συγκέντρωσης

Η συγκέντρωση ενός συστατικού στο νερό μπορεί να εκφραστεί με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους, είτε με φυσικές μονάδες (μάζα, όγκος) είτε με χημικές μονάδες (γραμμοϊσοδύναμο, γραμμομόριο):

(α) Χιλιοστογραμμάρια ανά λίτρο (milligrams per liter, mg/L).

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{μάζα συστατικού (mg)}}{\text{όγκος διαλύματος (L)}}$$

όπου $1 \text{ mg/L} = 1 \text{ g/m}^3$.

(β) Μέρη ανά εκατομμύριο μέρη (parts per million, ppm).

Η μονάδα συγκέντρωσης ppm είναι ο λόγος της μάζας συστατικού προς τη μάζα του διαλύματος:

$$\text{ppm} = \frac{\text{μάζα συστατικού (mg)}}{\text{μάζα διαλύματος (kg)}}$$

Η μονάδα συγκέντρωσης ppm είναι ο λόγος της μάζας συστατικού προς τη μάζα του διαλύματος

$$\text{ppm} = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού (mg/L)}}{\rho_w \text{ (kg/L)}}$$

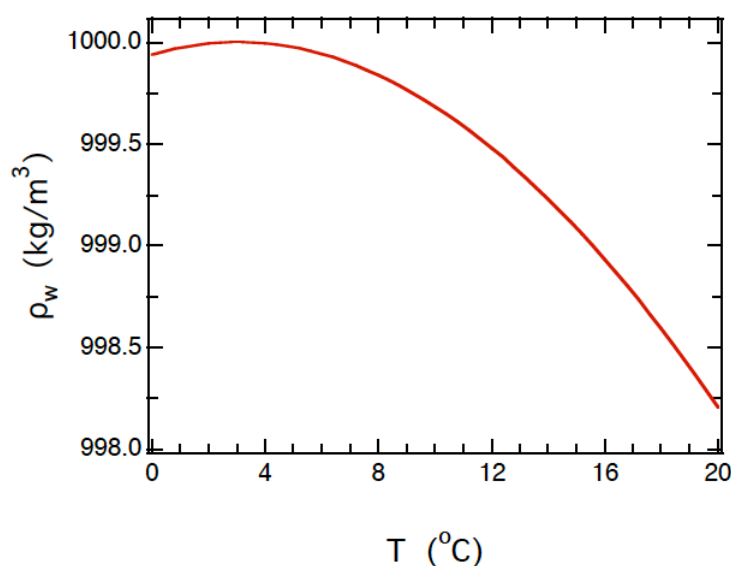
$$\rho_w \text{ (kg/L)} = \frac{\text{μάζα διαλύματος (kg)}}{\text{όγκος διαλύματος (L)}}$$

Η μονάδα ppm ισοδυναμεί με την μονάδα mg/L μόνον όταν η πυκνότητα του νερού είναι $\rho_w = 1 \text{ kg/L} = 1000 \text{ kg/m}^3$.

mg/L vs ppm

Πρέπει σημειωθεί ότι η μονάδα **mg/L** είναι πιο εύχρηστη από τη μονάδα **ppm**.

Η μονάδα **ppm** εξαρτάται από το $\rho_w = f(T)$.



(γ) Κανονικότητα N (normality).

Εκφράζει τη συγκέντρωση συστατικού σε χιλιοστογραμμαμοϊσοδύναμα ανά λίτρο (milliequivalents per liter, meq/L):

$$N \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού (mg/L)}}{\text{Ισοδύναμο Βάρος (I.B.)}}$$

$$\text{I.B.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) = \frac{\text{Τυπικό Βάρος: A.B. ή M.B. (mg/mmol)}}{n \text{ (meq/mmol)}}$$

όπου το n είναι ακέραιος αριθμός και εξαρτάται από τον τύπο αντίδρασης εκ της οποίας προέκυψε το ιόν (για τυπικά ιόντα φυσικών νερών το n είναι ίσο με το σθένος του ιόντος, για οξέα ή βάσεις είναι ίσο με τον αριθμό των H^+ ή OH^- που αντιδρούν και για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ίσο με τον αριθμό των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων).

Πίνακας 2.1: Διάφορες τιμές του n^*

n	Μεταθετικές Αντιδράσεις (οξέα, βάσεις, άλατα)	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις (οξειδωτικές, αναγωγικές ουσίες)
1	HCl, NaOH, NH ₃ , NaHPO ₄ (για το H ⁺)	FeSO ₄ (για Fe ²⁺ → Fe ³⁺)
2	H ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂ , FeSO ₄ , NaHPO ₄ (για το Na ⁺)	H ₂ S (για S ²⁻ → S)
3	Al(OH) ₃ , Na ₂ HPO ₄ (για το PO ₄ ³⁻)	KMnO ₄ (για MnO ₄ ⁻ → MnO ₂)
5		KMnO ₄ (για MnO ₄ ⁻ → Mn ²⁺)
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ (για Cr ₂ O ₇ ²⁻ → Cr ³⁺)

(δ) Γραμμομοριακή συγκέντρωση, M (molarity)

Εκφράζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού σε γραμμομόρια ανά λίτρο ή moles ανά λίτρο (mol/L):

$$M \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{moles συστατικού (mol)}}{\text{όγκος διαλύματος (L)}}$$

Το mole ορίζεται ως η ποσότητα μιας δεδομένης ουσίας η οποία περιέχει τόσα μόρια, όσα υπάρχουν σε 12 g άνθρακα-12 (C-12). Ο αριθμός των ατόμων σε 12 g C-12 ονομάζεται Αριθμός Avogadro ($N_A=6,0221367 \times 10^{23}$ άτομα).

Η **molarity** και η **normality** ενός υδατικού διαλύματος σχετίζονται ως εξής:

$$N = n M$$

(ε) Γραμμομοριακή συγκέντρωση ανά μάζα διαλύτη, m (molality)

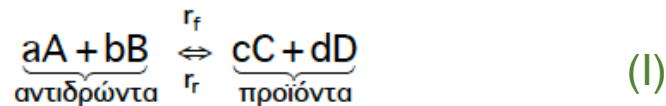
Εκφράζει τη συγκέντρωση σε γραμμομόρια διαλυμένου συστατικού ανά 1000 g διαλύτη:

$$m \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{moles συστατικού (mol)}}{\text{μάζα διαλύτη (kg)}}$$

Η **molality** είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος γιατί οι μάζες δεν μεταβάλλονται με την θερμοκρασία.

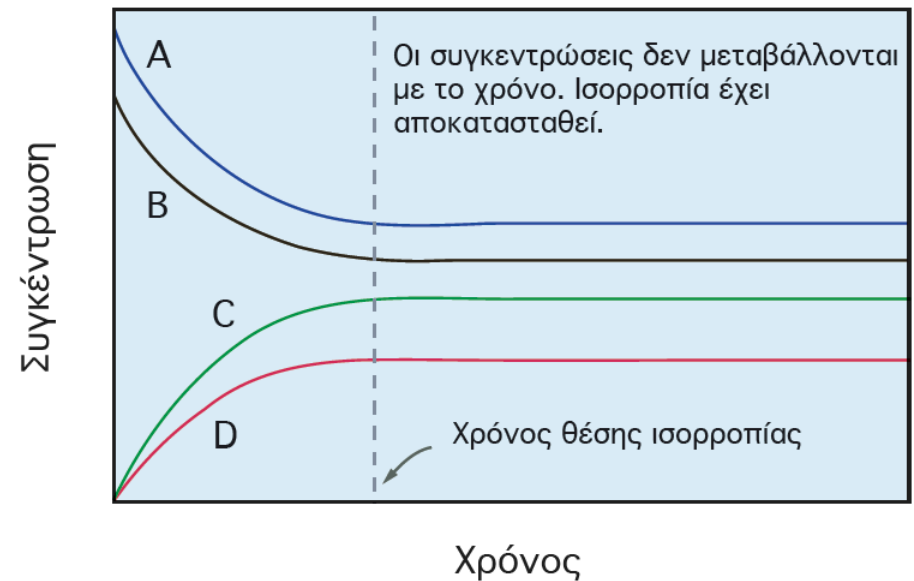
Χημική ισορροπία

Σχεδόν κάθε χημική αντίδραση είναι **αντιστρέψιμη** ως ένα ορισμένο βαθμό. Η γενική αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων A και B κατά την οποία παράγονται τα προϊόντα C και D είναι:



όπου **a**, **b**, **c** και **d** είναι οι **συντελεστές** της στοιχειομετρικής χημικής εξίσωσης (αμφίδρομη αντίδραση).

Χημική ισορροπία επέρχεται μόνον όταν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά, r_f , ισούται με την ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης προς τ'αριστερά, r_r .



Σταθερά ισορροπίας

Σε σταθερά θερμοκρασία, η συνθήκη η οποία εκπληρώνεται στη **θέση χημικής ισορροπίας** είναι είναι:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

όπου K_{eq} είναι η **σταθερά ισορροπίας** και οι αγκύλες συμβολίζουν γραμμομοριακή συγκέντρωση. Η συνθήκη αυτή είναι γνωστή ως **νόμος δράσης των μαζών (law of mass action)**.

Ταχύτητα αντίδρασης

Εάν μια αντίδραση δεν βρίσκεται σε ισορροπία, η αντίδραση θα πάει προς τα δεξιά ή προς τ' αριστερά. Η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά δίνεται από τη σχέση:

$$r_f = \lambda_f [A]_t^a [B]_t^b$$

όπου λ_f είναι ο **συντελεστής ρυθμού αντίδρασης προς τα δεξιά**, και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τ'αριστερά δίνεται από τη σχέση:

$$r_r = \lambda_r [C]_t^c [D]_t^d$$

όπου λ_r είναι ο **συντελεστής ρυθμού αντίδρασης προς τ'αριστερά**.

Οι εκθέτες **a, β, γ και δ** δεν είναι πάντα ακέραιοι, προσδιορίζονται πειραματικά και δεν μπορούν να προκύψουν από τη στοιχειομετρική χημική εξίσωση. Στη **θέση χημικής ισορροπίας** οι δύο ταχύτητες είναι ίσες ($r_f=r_r$):

$$\lambda_f [A]_t^a [B]_t^b = \lambda_r [C]_t^c [D]_t^d$$

Όταν μια αντίδραση βρίσκεται σε **χημική ισορροπία**, οι εκθέτες συσχετίζονται ως εξής: **a=a, b=β, c=γ και d=δ**. Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφρασθεί και με το λόγο των συντελεστών ρυθμού αντίδρασης ως εξής:

$$K_{eq} = \frac{\lambda_f}{\lambda_r}$$

Επίσης για τη γενική αντίδραση (I) ισχύουν τα εξής:

όταν $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} > \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$, η αντίδραση θα πάει προς τα δεξιά,

όταν $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} < \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$, η αντίδραση θα πάει προς τα αριστερά,

όταν $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$, η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.

Παράδειγμα 1

Για την αντίδραση $A \rightarrow B$ βρέθηκε πειραματικά ότι ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή: $r_f = \lambda_f [A]^n$. Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εννεαπλασιάζεται όταν η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος A τριπλασιάζεται. Να βρεθεί ο εκθέτης n στο νόμο ταχύτητας.

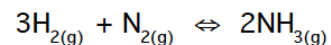
Λύση:

Παίρνοντας το λόγο των δύο ταχυτήτων και λύνοντας ως προς το n προκύπτει:

$$\frac{r_f}{9r_f} = \frac{\lambda_f [A]^n}{\lambda_f [3A]^n} \Rightarrow \frac{1}{9} = \left(\frac{1}{3}\right)^n \Rightarrow n=2 \quad \bullet$$

Παράδειγμα 2

Η αμμωνία παράγεται από άζωτο και υδρογόνο βάσει της αντίδρασης:



όπου ο κάτω δείκτης (g) υποδηλώνει αέρια φάση. Η σταθερά ισορροπίας στους 500°C είναι $K_{\text{eq}}=0,06 \text{ L}^2/\text{mol}^2$. Εάν στη θέση ισορροπίας υπάρχουν 0,25 mol/L H_2 και 0,05 mol/L NH_3 μέσα στο δοχείο αντίδρασης, να υπολογιστεί η συγκέντρωση του N_2 .

Λύση:

Ο νόμος δράσης των μαζών γι' αυτή την αντίδραση είναι:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = 0,06 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$$

Γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις H_2 και NH_3 στη θέση χημικής ισορροπίας. Εάν υποθέσουμε ότι $x \text{ mol/L}$ είναι η συγκέντρωση N_2 στη θέση χημικής ισορροπίας, τότε ο νόμος δράσης των μαζών δίνει:

$$\frac{(0,05 \text{ mol/L})^2}{(0,25 \text{ mol/L})^3 (x \text{ mol/L})} = 0,06 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$$

$$\Rightarrow x = \frac{(0,05 \text{ mol/L})^2}{(0,25 \text{ mol/L})^3 (0,06 \text{ L}^2/\text{mol}^2)}$$

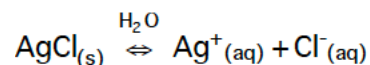
$$\Rightarrow x = 2,67 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Επομένως η συγκέντρωση του N_2 στη θέση χημικής ισορροπίας είναι 2,67 mol/L.

Σταθερά γινομένου διαλυτότητας

Ορισμένα άλατα είναι δυσδιάλυτα ή σχεδόν αδιάλυτα στο νερό. Όταν μια δυσδιάλυτη ιοντική ένωση αναμιγνύεται με νερό, προκύπτει ένα κορεσμένο διάλυμα της στερεάς ένωσης και των ιόντων της σε ισορροπία.

Για παράδειγμα, όταν ο δυσδιάλυτος **χλωριούχος άργυρος**, $\text{AgCl}_{(s)}$, αναμιχθεί με νερό έχουμε την εξής χημική ισορροπία:



όπου ο κάτω δείκτης (s) υποδηλώνει στερεά μορφή και ο κάτω δείκτης (aq) υποδηλώνει την υδατική φάση. Η χημική ισορροπία αυτή μπορεί να περιγραφεί με τον **νόμο δράσης των μαζών**:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

Ο χλωριούχος άργυρος είναι **δυσδιάλυτος** και η συγκέντρωσή του μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι **σταθερή**. Επομένως, η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται με αντικατάσταση του γινομένου των δύο σταθερών, $K_{eq}[\text{AgCl}_{(s)}]$, με μια άλλη σταθερά:

$$K_{sp} = K_{eq}[\text{AgCl}_{(s)}]$$

$$\Rightarrow K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας** (solubility product).

Η **καθίζηση** ή **καταβύθιση** ενός ιζήματος είναι ένας διαφορετικός τρόπος (αντίστροφος) εφαρμογής μιας ισορροπίας διαλυτότητας. Αντί να εξεταστεί πόση είναι η ποσότητα ενός άλατος που διαλύεται στο νερό, εξετάζεται αν οι δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων είναι επαρκείς για να καταλήξουν σε καθίζηση ιζήματος.

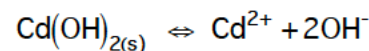
Καταβύθιση συμβαίνει όταν το **γινόμενο ιόντων**, Q_{sp} , είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας ($Q_{sp} > K_{sp}$).

Όταν $Q_{sp} < K_{sp}$ δεν εμφανίζεται ιζήμα

Όταν $Q_{sp} = K_{sp}$ το διάλυμα βρίσκεται σε χημική ισορροπία

Για τον υπολογισμό του γινομένου ιόντων χρησιμοποιούνται οι αρχικές συγκεντρώσεις και όχι οι συγκεντρώσεις στη θέση ισορροπίας.

Για την περίπτωση σχηματισμού ιζήματος του **υδροξειδίου του καδμίου**, γνωρίζουμε ότι:



$$K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2 \times 10^{-14} \text{ M}^3$$

Επομένως, το γινόμενο ιόντων δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{sp} = [\text{Cd}^{2+}]_i [\text{OH}^-]_i^2$$

όπου ο κάτω δείκτης i υποδηλώνει **αρχικές συγκεντρώσεις**.

Πίνακας 2.3: Σταθερές γινομένου διαλυτότητας ορισμένων στερεών στους 25 °C*

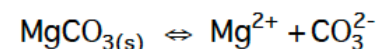
Όνομα στερεού	Εξίσωση ισορροπίας	K _{sp}
Ανθρακικό ασβέστιο (calcium carbonate)	$\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5 \times 10^{-9} \text{ M}^2$
Ανθρακικό μαγνήσιο (magnesium carbonate)	$\text{MgCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4 \times 10^{-5} \text{ M}^2$
Ανθρακικός δισθενής σίδηρος (iron(II) carbonate)	$\text{FeCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,8 \times 10^{-11} \text{ M}^2$
Ανθρακικός χαλκός (copper carbonate)	$\text{CuCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,3 \times 10^{-10} \text{ M}^2$
Θειικό ασβέστιο (calcium sulfate)	$\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2 \times 10^{-5} \text{ M}^2$
Θειικός άργυρος (silver sulfate)	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-5} \text{ M}^3$
Υδροργιλίτης (gibbsite)	$0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1 \times 10^{-34} \text{ M}^4$
Υδροξειδίο του αργιλίου (aluminum hydroxide)	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1 \times 10^{-32} \text{ M}^4$
Υδροξειδίο του αργύρου (silver hydroxide)	$\text{AgOH}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$2 \times 10^{-8} \text{ M}^2$
Υδροξειδίο του ασβεστίου (calcium hydroxide)	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$8 \times 10^{-6} \text{ M}^3$
Υδροξειδίο του δισθενούς σιδήρου (iron(II) hydroxide)	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5 \times 10^{-15} \text{ M}^3$
Υδροξειδίο του καδμίου (cadmium hydroxide)	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2 \times 10^{-14} \text{ M}^3$
Υδροξειδίο του μαγνήσιου (magnesium hydroxide)	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$9 \times 10^{-12} \text{ M}^3$
Υδροξειδίο του νικελίου (nickel hydroxide)	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2 \times 10^{-16} \text{ M}^3$
Υδροξειδίο του τρισθενούς σιδήρου (iron(III) hydroxide)	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6 \times 10^{-38} \text{ M}^4$
Υδροξειδίο του τρισθενούς χρωμίου (chromium(III) hydroxide)	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6 \times 10^{-31} \text{ M}^4$
Υδροξειδίο του χαλκού (copper hydroxide)	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2 \times 10^{-19} \text{ M}^3$
Φθοριούχο ασβέστιο (calcium fluoride)	$\text{CaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$3 \times 10^{-11} \text{ M}^3$
Φωσφορικό αργίλιο (aluminum phosphate)	$\text{AlPO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$3,2 \times 10^{-23} \text{ M}^2$
Φωσφορικό ασβέστιο (calcium phosphate)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1 \times 10^{-27} \text{ M}^5$
Χλωριούχος άργυρος (silver chloride)	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$3 \times 10^{-10} \text{ M}^2$

Παράδειγμα 3

Να εξετάσετε εάν θα σχηματισθεί ίζημα ανθρακικού μαγνήσιου, $\text{MgCO}_{3(s)}$, σε ένα υδατικό διάλυμα με αρχικές συγκεντρώσεις: $[\text{Mg}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ και $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ στους 25 °C.

Λύση:

Από τον Πίνακα 2.3 γνωρίζουμε ότι η εξίσωση ισορροπίας και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας είναι:



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

Υπολογίζουμε το γινόμενο ιόντων:

$$Q_{sp} = [\text{Mg}^{2+}]_i [\text{CO}_3^{2-}]_i = \left(1,4 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left(3,9 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

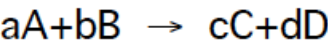
$$\Rightarrow Q_{sp} = 5,5 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

Το γινόμενο ιόντων είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας ($Q_{sp} = 5,5 \times 10^{-5} > K_{sp} = 4 \times 10^{-5}$), επομένως αναμένεται να σχηματισθεί ίζημα ανθρακικού μαγνήσιου.

Ταχύτητα αντίδρασης - Μονόδρομες αντιδράσεις

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης ορίζεται από την ποσότητα ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται ή την ποσότητα ενός προϊόντος που σχηματίζεται ανά μονάδα χρόνου.

Ας θεωρηθεί η γενική μονόδρομη αντίδραση:



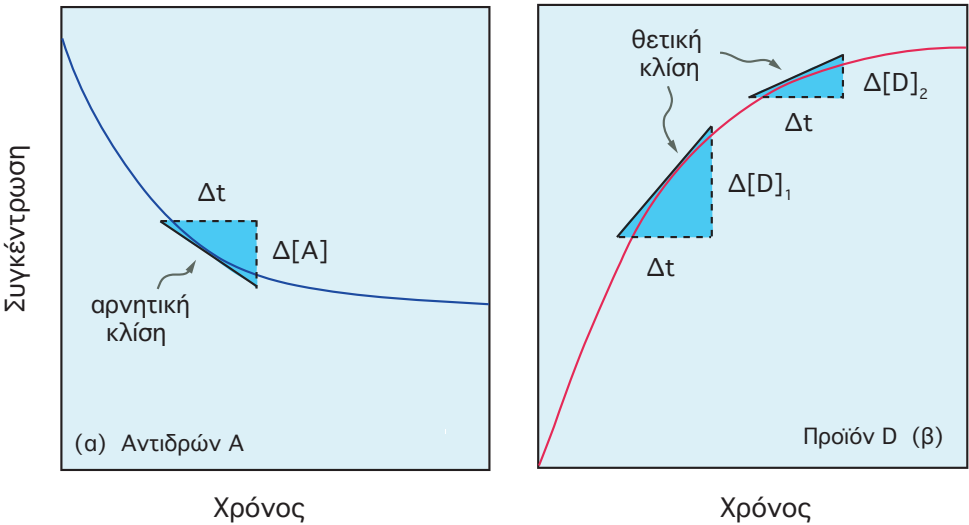
Η μέση ταχύτητα αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Ταχύτητα αντίδρασης} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

όπου το σύμβολο Δ σημαίνει μεταβολή. Το αρνητικό πρόσημο χρησιμοποιείται για τα αντιδρώντα που ελαττώνονται με το χρόνο γιατί η **ταχύτητα αντίδρασης έχει πάντα θετικό πρόσημο**.

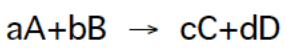
Η ταχύτητα αντίδρασης σε μια δεδομένη χρονική στιγμή βρίσκεται από την κλίση της εφαπτομένης της πειραματικής καμπύλης συγκέντρωσης συναρτήσεϊ του χρόνου του προϊόντος ή αντιδρώντος.

Η ταχύτητα αντίδρασης (κλίση της εφαπτομένης) δεν παραμένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου, αλλά συνήθως ελαττώνεται καθώς προχωρεί η αντίδραση.



Πειραματικός προσδιορισμός στιγμιαίας ταχύτητας μιας αντίδρασης από τη μεταβολή της συγκέντρωσης (α) του αντιδρώντος A και (β) του προϊόντος D. Η κλίση $\Delta[D]_1/\Delta t$ είναι μεγαλύτερη της $\Delta[D]_2/\Delta t$ γιατί η στιγμιαία ταχύτητα δεν παραμένει σταθερή με το χρόνο.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η ταχύτητα αντίδρασης για ένα πολύ μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, σε σταθερή θερμοκρασία, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων αντιδρώντων, υψωμένη σε μια δύναμη. Για τη γενική αντίδραση



η κινητική εξίσωση μπορεί να έχει μια από τις ακόλουθες απλές μορφές:

$$r_f = \lambda_0 [A]^0 [B]^0 = \lambda_0 \quad \text{μηδενικής τάξης}$$

$$r_f = \lambda_1 [A]^1 \quad \text{πρώτης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_1 [B]^1 \quad \text{πρώτης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_2 [A]^1 [B]^1 \quad \text{δεύτερης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_2 [A]^2 \quad \text{δεύτερης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_2 [B]^2 \quad \text{δεύτερης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_3 [A]^2 [B]^1 \quad \text{τρίτης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_3 [A]^1 [B]^2 \quad \text{τρίτης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_3 [A]^3 \quad \text{τρίτης τάξης}$$

$$r_f = \lambda_3 [B]^3 \quad \text{τρίτης τάξης}$$

όπου λ_0 , λ_1 , λ_2 και λ_3 είναι οι συντελεστές ρυθμού αντίδρασης μηδενικής, πρώτης, δεύτερης και τρίτης τάξης, αντίστοιχα.

Η συνολική τάξη των κινητικών εξισώσεων βρίσκεται από το άθροισμα των εκθετών στους οποίους είναι υψωμένες οι συγκεντρώσεις.

Η τάξη αντίδρασης ως προς ένα αντιδρών ισούται με τον εκθέτη της συγκέντρωσης αυτού του αντιδρώντος στην κινητική εξίσωση. Για παράδειγμα η κινητική εξίσωση $r_f = \lambda_f [A]^2 [B]$ είναι τρίτης συνολικής τάξης, δεύτερης τάξης ως προς το αντιδρών A και πρώτης τάξης ως προς το αντιδρών B.

Παράδειγμα 4

Η μονόδρομη αντίδραση $A+3B \rightarrow 2C+D$ έχει ταχύτητα αντίδρασης $r_f=2 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$. Να βρεθεί ο ρυθμός κατανάλωσης των αντιδρώντων A και B, και ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων C και D.

Λύση:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \Rightarrow \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad \bullet$$

$$-\frac{1}{3} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \Rightarrow \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -6 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad \bullet$$

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \Rightarrow \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = 4 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad \bullet$$

$$\frac{\Delta[D]}{\Delta t} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \Rightarrow \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad \bullet$$

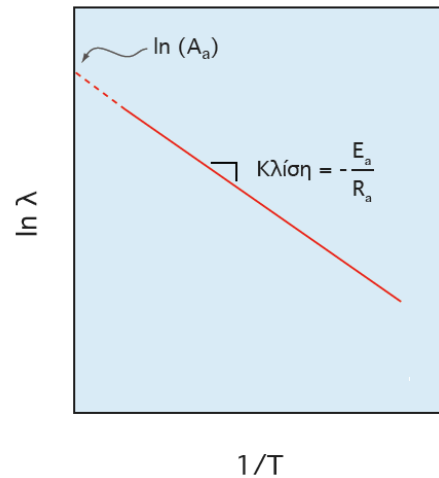
Εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη θερμοκρασία

Η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και ο **συντελεστής ρυθμού αντίδρασης** ακολουθεί τη γνωστή **εξίσωση Arrhenius**:

$$\ln(\lambda) = \ln(A_a) - \frac{E_a}{R_a T}$$

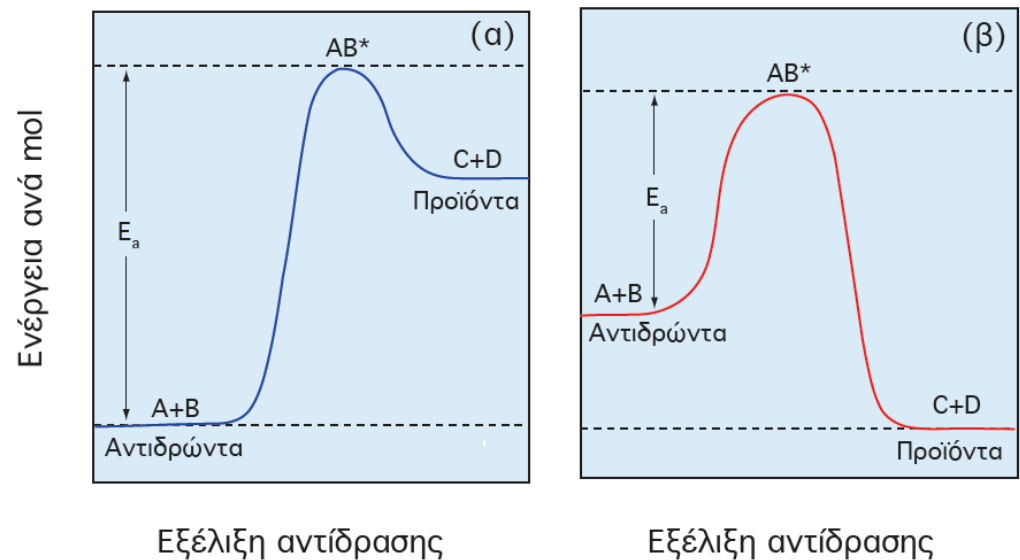
$$\Rightarrow \lambda = A_a \exp\left[-\frac{E_a}{R_a T}\right]$$

όπου A_a είναι ο **προεκθετικός παράγοντας** (pre-exponential factor), E_a [J/mol] είναι η **ενέργεια δραστηριοποίησης** (activation energy), $R_a = 8,314$ J/mol·K είναι η **παγκόσμια σταθερά των αερίων** και T [K] είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Οι δύο παράμετροι A_a και E_a ονομάζονται επίσης και παράμετροι Arrhenius.



Συμπεριφορά του $\ln(\lambda)$ συναρτήσει του $1/T$

Η εξίσωση Arrhenius παίρνει το όνομα του Σουηδού χημικού **Svante Arrhenius** που το 1889 δημοσίευσε ένα άρθρο στο οποίο περιέγραφε ότι τα αντιδρώντα μόρια πρέπει να έχουν αρκετή ενέργεια για να φτάσουν στην κατάσταση ενεργοποίησης πριν μπορέσουν να αντιδράσουν.



Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για (α) **ενδόθερμη αντίδραση**, όπου η ενέργεια των αντιδρώντων είναι χαμηλότερη από εκείνη των προϊόντων με αποτέλεσμα να απορροφάται ενέργεια και (β) **εξώθερμη αντίδραση**, όπου η ενέργεια των αντιδρώντων είναι υψηλότερη από εκείνη των προϊόντων με αποτέλεσμα να ελευθερώνεται ενέργεια. Ο εκθέτης * υποδηλώνει ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

Συχνά είναι επιθυμητό να βρεθεί η τιμή του συντελεστή ρυθμού αντίδρασης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία όταν είναι γνωστή τη τιμή του σε κάποια άλλη θερμοκρασία.

Γράφοντας την εξίσωση Arrhenius για δύο διαφορετικές απόλυτες θερμοκρασίες T_1 και T_2 με συντελεστές ρυθμού αντίδρασης λ_{T_1} και λ_{T_2} , αντίστοιχα και αφαιρώντας κατά μέλη τις δύο εξισώσεις προκύπτει η επιθυμητή σχέση:

$$\ln(\lambda_{T_1}) - \ln(\lambda_{T_2}) = -\frac{E_a}{R_a} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\Rightarrow \frac{\lambda_{T_1}}{\lambda_{T_2}} = \exp \left[\frac{E_a}{R_a} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Παράδειγμα 5

Ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης μιας μονόδρομης αντίδρασης δεύτερης τάξης στους 25°C είναι 0,0032 L/mol·s και στους 42°C είναι 0,0158 L/mol·s. Να προσδιοριστούν οι παράμετροι Arrhenius (A_a και E_a) για τη συγκεκριμένη αντίδραση.

Λύση:

$$\frac{\lambda_{T_{25}}}{\lambda_{T_{42}}} = \exp \left[\frac{E_a}{R_a} \left(\frac{1}{T_{42}} - \frac{1}{T_{25}} \right) \right]$$

$$\Rightarrow E_a = \ln \left(\frac{\lambda_{T_{25}}}{\lambda_{T_{42}}} \right) \frac{R_a}{(1/T_{42} - 1/T_{25})}$$

$$\Rightarrow E_a = \ln \left(\frac{0,0032}{0,0158} \right) \frac{8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}{[1/(273+42)\text{K} - 1/(273+25)\text{K}]}$$

$$\Rightarrow E_a = 73.308,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \bullet$$

Από την εξίσωση Arrhenius για απόλυτη θερμοκρασία T_1 ισχύει:

$$A_a = \lambda_{T_1} \exp \left[\frac{E_a}{R_a T_1} \right]$$

$$\Rightarrow A_a = \left(0,0032 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right) \exp \left[\frac{73.308,5 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \right]$$

$$\Rightarrow A_a = 2,27 \times 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad \bullet$$