

Βιολογικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Μάθημα 2

Χημική κινητική

Μονόδρομες αντιδράσεις

Αντίδραση μηδενικής τάξης με κινητική: $r_f = \lambda_0$

Μία αντίδραση με ρυθμό ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων θεωρείται ότι είναι αντίδραση **μηδενικής τάξης**:

$$r_f = -\frac{dC_A}{dt} = \lambda_0$$

όπου το C_A [M/L³] είναι η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού A, και το λ_0 [M/L³·t] είναι η κινητική σταθερά ή ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης μηδενικής τάξης. Το **αρνητικό πρόσημο** υποδηλώνει ότι το συστατικό A χάνεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει:

$$\begin{aligned}\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A &= -\int_0^t \lambda_0 dt \\ \Rightarrow C_A - C_{A0} &= -\lambda_0 t \\ \Rightarrow C_A &= C_{A0} - \lambda_0 t\end{aligned}$$

όπου C_{A0} [M/L³] είναι η αρχική συγκέντρωση του A.

Ο **χρόνος ημιζωής**, $t_{1/2}$ [t], αντιπροσωπεύει τη χρονική περίοδο κατά την οποία η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού έχει ελαττωθεί στο ήμισυ της αρχικής της τιμής ($C_A = C_{A0}/2$), και υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned}\frac{C_{A0}}{2} &= C_{A0} - \lambda_0 t_{1/2} \\ \Rightarrow \frac{C_{A0}}{2} &= \lambda_0 t_{1/2} \\ \Rightarrow t_{1/2} &= \frac{C_{A0}}{2\lambda_0}\end{aligned}$$

Αντίδραση πρώτης τάξης με κινητική: $r_f = \lambda_1 C_A$

Μία αντίδραση με ρυθμό ανάλογο της συγκέντρωσης C_A θεωρείται ότι είναι αντίδραση **πρώτης τάξης**:

$$r_f = -\frac{dC_A}{dt} = \lambda_1 C_A$$

όπου το λ_1 [1/t] είναι ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης (διάσπασης) πρώτης τάξης.

Με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} &= \int_0^t \lambda_1 dt \\ \Rightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} &= \lambda_1 t \Rightarrow \ln \left[\frac{C_{Ao}}{C_A} \right] = \lambda_1 t \\ \Rightarrow C_A &= C_{Ao} e^{-\lambda_1 t} \end{aligned}$$

Ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{C_{Ao}}{2} &= C_{Ao} e^{-\lambda_1 t_{1/2}} \\ \Rightarrow \ln(0,5) &= -\lambda_1 t_{1/2} \\ \Rightarrow -0,693 &= -\lambda_1 t_{1/2} \\ \Rightarrow t_{1/2} &= \frac{0,693}{\lambda_1} \end{aligned}$$

Αντίδραση δεύτερης τάξης με κινητική: $r_f = \lambda_2 C_A^2$

Μία αντίδραση με ρυθμό ανάλογο του τετραγώνου της συγκέντρωσης C_A θεωρείται ότι είναι αντίδραση **δεύτερης τάξης**:

$$r_f = -\frac{dC_A}{dt} = \lambda_2 C_A^2$$

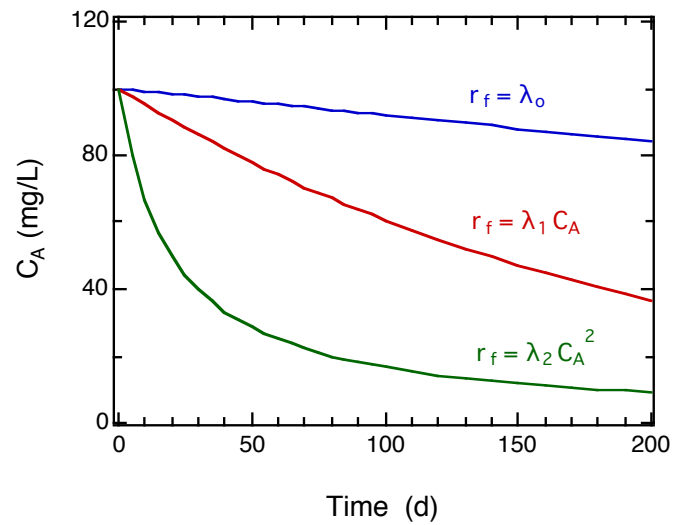
όπου το λ_2 [$L^3/M \cdot t$] είναι ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης δεύτερης τάξης.

Με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει:

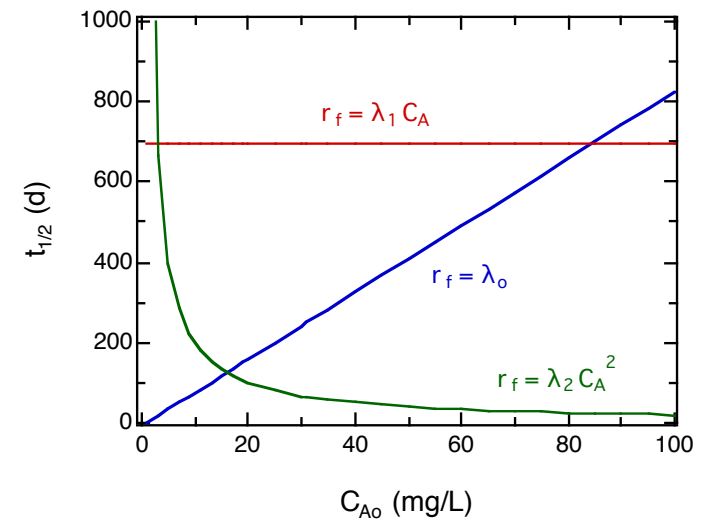
$$\begin{aligned} -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} &= \int_0^t \lambda_2 dt \\ \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} &= \lambda_2 t \end{aligned}$$

Ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{2}{C_{Ao}} - \frac{1}{C_{Ao}} &= \lambda_2 t_{1/2} \\ \Rightarrow t_{1/2} &= \frac{1}{\lambda_2 C_{Ao}} \end{aligned}$$



Συμπεριφορά της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για μονόδρομες αντιδράσεις μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης ($C_{A0}=100$ mg/L, $\lambda_0=0,08$ mg/L·d, $\lambda_1=0,005$ 1/d, $\lambda_2=0,0005$ L/mg·d).



Περίοδος ημιζωής σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του συστατικού για μονόδρομες αντιδράσεις μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης (όπου $\lambda_0=0,06$ mg/L·d, $\lambda_1=0,001$ 1/d, $\lambda_2=0,0005$ L/mg·d).

Αντίδραση τάξης n (όπου $n \neq 1$) με κινητική: $r_f = \lambda_n C_A^n$

Μία αντίδραση τάξης n έχει ρυθμό αντίδρασης ανάλογο της συγκέντρωσης του συστατικού C_A στη δύναμη n :

$$r_f = -\frac{dC_A}{dt} = \lambda_n C_A^n$$

όπου το λ_n [$L^{3n-1}/M^{n-1} \cdot t$] είναι ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης τάξης n .

Διαχωρίζουμε τις μεταβλητές της παραπάνω εξίσωσης και ολοκληρώνουμε θεωρώντας ότι για χρόνο $t=0$ η αρχική συγκέντρωση είναι C_{A0} , προκύπτει:

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{C_A^n} = \lambda_n dt$$

$$\Rightarrow -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t \lambda_n dt$$

$$\Rightarrow \frac{-1}{-n+1} C_A^{n-1} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = \lambda_n t \Rightarrow \frac{-1}{-(n-1)} \frac{1}{C_A^{n-1}} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = \lambda_n t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = \lambda_n t \quad (n \neq 1)$$

Ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται αντικαθιστώντας όπου $t=t_{1/2}$ και όπου $C_A=C_{A0}/2$:

$$\Rightarrow \frac{2^{n-1}}{C_{A0}^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) \lambda_n t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \lambda_n C_{A0}^{n-1}} \quad (n \neq 1)$$

Πίνακας 2.2: Μορφές μονόδρομων αντιδράσεων

Τάξη (κινητική)	Εξίσωση ρυθμού αντίδρασης	Ολοκληρωμένη μορφή εξίσωσης του ρυθμού αντίδρασης	Χρόνος ημιζωής
Μηδενική ($r_f = \lambda_0$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_0$	$C_{A0} - C_A = \lambda_0 t$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2\lambda_0}$
Πρώτη ($r_f = \lambda_1 C_A$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_1 C_A$	$\ln \left[\frac{C_{A0}}{C_A} \right] = \lambda_1 t$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda_1}$
Δεύτερη ($r_f = \lambda_2 C_A^2$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \lambda_2 t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda_2 C_{A0}}$
n -οστή ($n \neq 1$) ($r_f = \lambda_n C_A^n$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_n C_A^n$	$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = \lambda_n t$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \lambda_n C_{A0}^{n-1}}$
Δεύτερη ($C_{A0} \neq C_{B0}$) ($r_f = \lambda_2 C_A C_B$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_2 C_A C_B$	$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \left[\frac{C_B / C_{B0}}{C_A / C_{A0}} \right] = \lambda_2 t$	$\delta / \pi^\dagger$
Τρίτη ($r_f = \lambda_3 C_A C_B^2$)	$-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_3 C_A C_B^2$	$\frac{C_{B0} - C_B}{(2C_{A0} - C_{B0}) C_B C_{B0}} + \frac{1}{(C_{B0} - 2C_{A0})^2} \ln \left[\frac{C_B / C_{B0}}{C_A / C_{A0}} \right] = \lambda_3 t$	$\delta / \pi^\dagger$

[†] δ / π (δεν προσδιορίζεται) ο χρόνος ημιζωής με μοναδική εξίσωση όπως για τις αντιδράσεις του τύπου $A \rightarrow \text{προϊόντα}$.

Παράδειγμα 1

Μια ένωση με αρχική συγκέντρωση 0,046 M διασπάται με ρυθμό αντίδρασης πρώτης τάξης. Εάν μετά από 50 s η συγκέντρωση της ένωσης είναι 0,03 M, να βρεθεί πόση θα είναι η συγκέντρωση της ένωσης μετά από 85 s.

Λύση:

Από την ολοκληρωμένη εξίσωση ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης και τις δύο γνωστές συγκεντρώσεις της ένωσης, υπολογίζουμε πρώτα το συντελεστή του ρυθμού αντίδρασης

$$\Rightarrow C_A = C_{A0}e^{-\lambda_1 t} \Rightarrow \ln\left[\frac{C_A}{C_{A0}}\right] = -\lambda_1 t$$

$$\Rightarrow \ln\left[\frac{0,03 \text{ M}}{0,046 \text{ M}}\right] = -\lambda_1(50 \text{ s}) \Rightarrow -\lambda_1 = \frac{-0,43}{50} \frac{1}{\text{s}}$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = 8,5 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

Εφαρμόζουμε ξανά την ολοκληρωμένη εξίσωση ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης με άγνωστο μόνο την τιμή της ένωσης σε χρόνο 85 s

$$C_A = C_{A0}e^{-\lambda_1 t} \Rightarrow C_A = (0,046 \text{ M})\exp\left[-\left(8,5 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}\right) \times 85 \text{ s}\right]$$

$$\Rightarrow C_A = 0,022 \text{ M} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 2

Ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης, $-dC_A/dt$, ενός τοξικού συστατικού σε ένα αντιδραστήρα καθορίζεται πειραματικά για δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις C_{A0} όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας Π2.10: Πειραματικά δεδομένα ρυθμού αντίδρασης

Πείραμα	$-dC_A/dt$ [mol/L.min]	C_{A0} [mol/L]
1	32,4	142,4
2	3,7	48,1

Να βρεθεί η τάξη, n , της αντίδρασης: $-\frac{dC_A}{dt} = \lambda_n C_A^n$.

Λύση:

Παίρνουμε το λόγο των πειραματικών δεδομένων του πειράματος 1 ως προς το πείραμα 2:

$$\frac{(dC_A/dt)_1}{(dC_A/dt)_2} = \frac{\lambda_n C_{A1}^n}{\lambda_n C_{A2}^n} = \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}}\right)^n = \left(\frac{C_{A01}}{C_{A02}}\right)^n$$

$$\Rightarrow \frac{32,4}{3,7} = \left(\frac{142,4}{48,1}\right)^n$$

$$\Rightarrow 8,76 = (2,96)^n$$

$$\Rightarrow n = \log_{2,96}(8,76) = \frac{\log_{10}(8,76)}{\log_{10}(2,96)}$$

$$\Rightarrow n = \frac{0,943}{0,471} \approx 2 \quad \bullet$$

Δηλαδή η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης.

Παράδειγμα 3

Η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός ρύπου, C με μονάδες [M]=[mol/L], συναρτήσει του χρόνου σε υγρά απόβλητα περιγράφεται αρκετά ικανοποιητικά από τη διαφορική εξίσωση

$$\frac{dC}{dt} = a - bC$$

όπου $a=0,012$ [M/hr] και $b=0,6$ [1/hr]. Εάν η αρχική ($t=0$ hr) συγκέντρωση του ρύπου είναι $C(0)=0,084$ [M], να βρεθεί η συγκέντρωση του ρύπου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

Λύση:

Όταν επιτευχθούν συνθήκες μόνιμης κατάστασης ο όρος dC/dt μηδενίζεται. Επομένως, για συνθήκες μόνιμης κατάστασης ισχύσουν τα εξής:

$$\frac{dC}{dt} = 0 = 0,012 \left[\frac{M}{hr} \right] - 0,6 \left[\frac{1}{hr} \right] C [M]$$

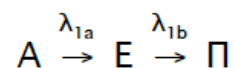
$$\Rightarrow 0,6 C = 0,012 M$$

$$\Rightarrow C = 0,02 M \quad \bullet$$

Αντιδράσεις σε σειρά (διαδοχικές αντιδράσεις)

Ορισμένες αντιδράσεις εξελίσσονται με σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος το οποίο μετατρέπεται στη συνέχεια στα τελικά προϊόντα. Δηλαδή, ο μηχανισμός αντίδρασης αποτελείται από αντιδράσεις σε σειρά.

Για την περίπτωση όπου το αντιδρών Α μετατρέπεται σε ενδιάμεσο προϊόν Ε με κινητική πρώτης τάξης και στη συνέχεια το Ε μετατρέπεται στο τελικό προϊόν Π με κινητική πρώτης τάξης ως εξής:



όπου λ_{1a} και λ_{1b} είναι οι συντελεστές ρυθμού αντίδρασης για το Α και Ε, αντίστοιχα. Θεωρούμε ότι αρχικά υπάρχει μόνο το αντιδρών Α με συγκέντρωση C_{A0} . Επομένως οι αρχικές συγκεντρώσεις των Ε και Π είναι μηδενικές ($C_{E0}=C_{\Pi0}=0$).

Ο ρυθμός αντίδρασης του αντιδρώντος Α περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\lambda_{1a} C_A$$

Ολοκληρώνοντας βρίσκεται η σχέση:

$$C_A = C_{A0} e^{-\lambda_{1a} t} \quad (*)$$

Το Α αντιδρά και παράγει το ενδιάμεσο προϊόν Ε με ρυθμό $\lambda_{1a} C_A$, συγχρόνως το Ε αντιδρά και παράγει το τελικό προϊόν Π με ρυθμό $-\lambda_{1b} C_E$. Επομένως, ο συνολικός ρυθμός της μεταβολής του ενδιάμεσου προϊόντος Ε δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dC_E}{dt} = \lambda_{1a} C_A - \lambda_{1b} C_E \quad (**)$$

και η σχέση που περιγράφει το ρυθμό σχηματισμού του τελικού προϊόντος Π είναι:

$$\frac{dC_{\Pi}}{dt} = \lambda_{1b} C_E$$

Αντικατάσταση της εξίσωσης (*) στην εξίσωση (**) δίνει:

$$\frac{dC_E}{dt} + \lambda_{1b} C_E = \lambda_{1a} C_{A0} e^{-\lambda_{1a} t}$$

Η παραπάνω συνήθης διαφορική εξίσωση περιγράφεται με τη γενική εξίσωση:

$$\frac{dy}{dx} + yf(x) = g(x)$$

η οποία έχει τη γνωστή λύση: $e^{\int f(x) dx} y = \int e^{\int f(x) dx} g(x) dx + c$

Για την παρούσα ειδική περίπτωση όπου $y=C_E$, $x=t$, $f(x)=\lambda_{1b}$ και $g(x)=\lambda_{1a}C_{Ao}\exp[-\lambda_{1a}t]$ η λύση για τη συγκέντρωση C_E βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} e^{\int_0^t \lambda_{1b} dt} C_E &= \int_0^t e^{\int_0^t \lambda_{1b} dt} \lambda_{1a} C_{Ao} e^{-\lambda_{1a}t} dt + c \\ \Rightarrow e^{\lambda_{1b}t} C_E &= \int_0^t e^{\lambda_{1b}t} \lambda_{1a} C_{Ao} e^{-\lambda_{1a}t} dt + c \\ \Rightarrow C_E &= e^{-\lambda_{1b}t} \int_0^t \lambda_{1a} C_{Ao} e^{(\lambda_{1b}-\lambda_{1a})t} dt + ce^{-\lambda_{1b}t} \\ \Rightarrow C_E &= e^{-\lambda_{1b}t} \frac{\lambda_{1a} C_{Ao}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \left[e^{(\lambda_{1b}-\lambda_{1a})t} - 1 \right] + ce^{-\lambda_{1b}t} \\ \Rightarrow C_E &= C_{Ao} \left(\frac{\lambda_{1a}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \right) \left[e^{-\lambda_{1a}t} - e^{-\lambda_{1b}t} \right] + ce^{-\lambda_{1b}t} \end{aligned}$$

Η παραπάνω εξίσωση πρέπει να ικανοποιεί την **αρχική συνθήκη** $C_{E0}=0$. Αντικαθιστώντας $C_E=C_{E0}=0$ σε χρόνο $t=0$ προκύπτει η σταθερά $c=0$. Επομένως,

$$C_E = C_{Ao} \left(\frac{\lambda_{1a}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \right) \left[e^{-\lambda_{1a}t} - e^{-\lambda_{1b}t} \right] \quad (***)$$

Βάσει της **αρχής διατήρησης μάζας** και δεδομένου ότι $C_{E0}=C_{Π0}=0$, ανά πάσα στιγμή ισχύει η σχέση:

$$C_A + C_E + C_{Π} = C_{Ao}$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (*) και (***) στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

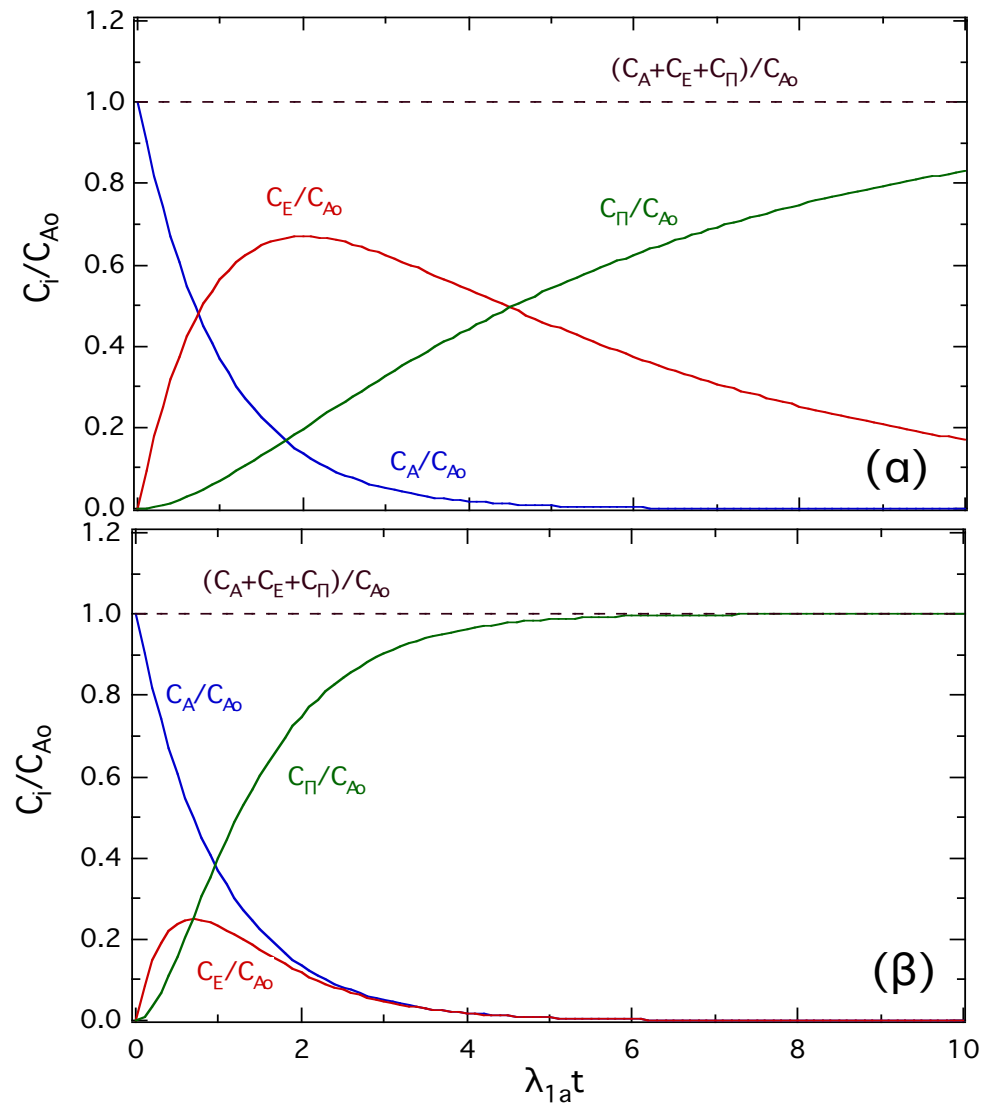
$$\begin{aligned} C_{Π} &= C_{Ao} - C_{Ao} e^{-\lambda_{1a}t} - C_{Ao} \left(\frac{\lambda_{1a}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \right) \left[e^{-\lambda_{1a}t} - e^{-\lambda_{1b}t} \right] \\ \Rightarrow C_{Π} &= C_{Ao} \left[1 - \frac{(\lambda_{1b} - \lambda_{1a}) e^{-\lambda_{1a}t} + \lambda_{1a} e^{-\lambda_{1a}t} - \lambda_{1a} e^{-\lambda_{1b}t}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \right] \\ \Rightarrow C_{Π} &= C_{Ao} \left[1 + \frac{\lambda_{1a} e^{-\lambda_{1b}t} - \lambda_{1b} e^{-\lambda_{1a}t}}{\lambda_{1b} - \lambda_{1a}} \right] \end{aligned}$$

Κατανομή των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων του αρχικού αντιδρώντος A, του ενδιάμεσου προϊόντος E και του τελικού προϊόντος Π για την περίπτωση αντιδράσεων σε σειρά τύπου: $A \rightarrow E \rightarrow \Pi$. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο άθροισμα των τριών κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων. Στη συγκέντρωση C_i , ο κάτω δείκτης i υποδηλώνει A, E ή Π. Εδώ (α) $\lambda_{1a}=5\lambda_{1b}$ και (β) $\lambda_{1a}=0,5\lambda_{1b}$.

Η συγκέντρωση του C_E φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και μετά μειώνεται σε μηδενική τιμή, ενώ η συγκέντρωση του C_Π προοδευτικά αυξάνει προς την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης C_{A0} .

Όταν $\lambda_{1a} > \lambda_{1b}$, η C_E είναι αρκετά μεγάλη.

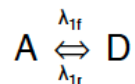
Όταν $\lambda_{1a} < \lambda_{1b}$ η C_E είναι σχετικά μικρή αλλά το τελικό προϊόν Π φτάνει την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης C_{A0} πολύ πιο γρήγορα.



Αμφίδρομες αντιδράσεις

Αρκετές αντιδράσεις ακολουθούν μια αμφίδρομη πορεία όπου τα αντιδρώντα και τα προϊόντα να βρίσκονται σε μια συνεχή ισορροπία.

Ας θεωρηθεί η αμφίδρομη αντίδραση κατά την οποία το αντιδρών A μετατρέπεται σε προϊόν D με κινητική πρώτης τάξης και στη συνέχεια το D ξανασχηματίζει το αντιδρών A με κινητική πρώτης τάξης ως εξής:



όπου λ_{1f} και λ_{1r} είναι οι συντελεστές ρυθμού αντίδρασης για το A και D, αντίστοιχα.

Θεωρούμε ότι αρχικά υπάρχει μόνο το αντιδρών A με συγκέντρωση C_{A0} . Επομένως, η αρχική συγκέντρωση του D είναι μηδενική ($C_{D0}=0$) και βάσει της αρχής διατήρησης μάζας, ανά πάσα στιγμή ισχύει η σχέση:

$$C_A + C_D = C_{A0} \Rightarrow C_D = C_{A0} - C_A \quad (*)$$

Ο ρυθμός μεταβολής του αντιδρώντος A είναι συνάρτηση όχι μόνο του ρυθμού εξαφάνισης του A, αλλά και του ρυθμού σχηματισμού του A από το προϊόν D:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\lambda_{1f}C_A + \lambda_{1r}C_D \quad (**)$$

Ο ρυθμός μεταβολής του προϊόντος D είναι συνάρτηση όχι μόνο του ρυθμού εξαφάνισης του D, αλλά και του ρυθμού σχηματισμού του D από το αντιδρών A:

$$\frac{dC_D}{dt} = \lambda_{1f}C_A - \lambda_{1r}C_D$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (*) στην εξίσωση (**) προκύπτει η παρακάτω συνήθης διαφορική εξίσωση:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -\lambda_{1f}C_A + \lambda_{1r}(C_{A0} - C_A) \\ \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} + (\lambda_{1f} + \lambda_{1r})C_A &= \lambda_{1r}C_{A0} \end{aligned}$$

Η **λύση** της παραπάνω συνήθους διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$\begin{aligned}
 e^{\int_0^t (\lambda_{1f} + \lambda_{1r}) dt} C_A &= \int_0^t e^{\int_0^t (\lambda_{1f} + \lambda_{1r}) dt} \lambda_{1r} C_{Ao} dt + c \\
 \Rightarrow e^{(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} C_A &= \int_0^t e^{(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} \lambda_{1r} C_{Ao} dt + c \\
 \Rightarrow C_A &= e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} \left\{ \frac{\lambda_{1r} C_{Ao}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \left[e^{(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} - 1 \right] + c \right\} \\
 \Rightarrow C_A &= \frac{\lambda_{1r} C_{Ao}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \left[1 - e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} \right] + c e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t}
 \end{aligned}$$

Η παραπάνω εξίσωση **πρέπει να ικανοποιεί την αρχική συνθήκη** $C_A = C_{Ao}$. Αντικαθιστώντας $C_A = C_{Ao}$ σε χρόνο $t=0$ προκύπτει η σταθερά $c = C_{Ao}$. Επομένως,

$$\begin{aligned}
 C_A &= \frac{\lambda_{1r} C_{Ao}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \left[1 - e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} \right] + C_{Ao} e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t} \\
 \Rightarrow C_A &= \left[\frac{\lambda_{1r} + \lambda_{1f} e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \right] C_{Ao} \quad (***)
 \end{aligned}$$

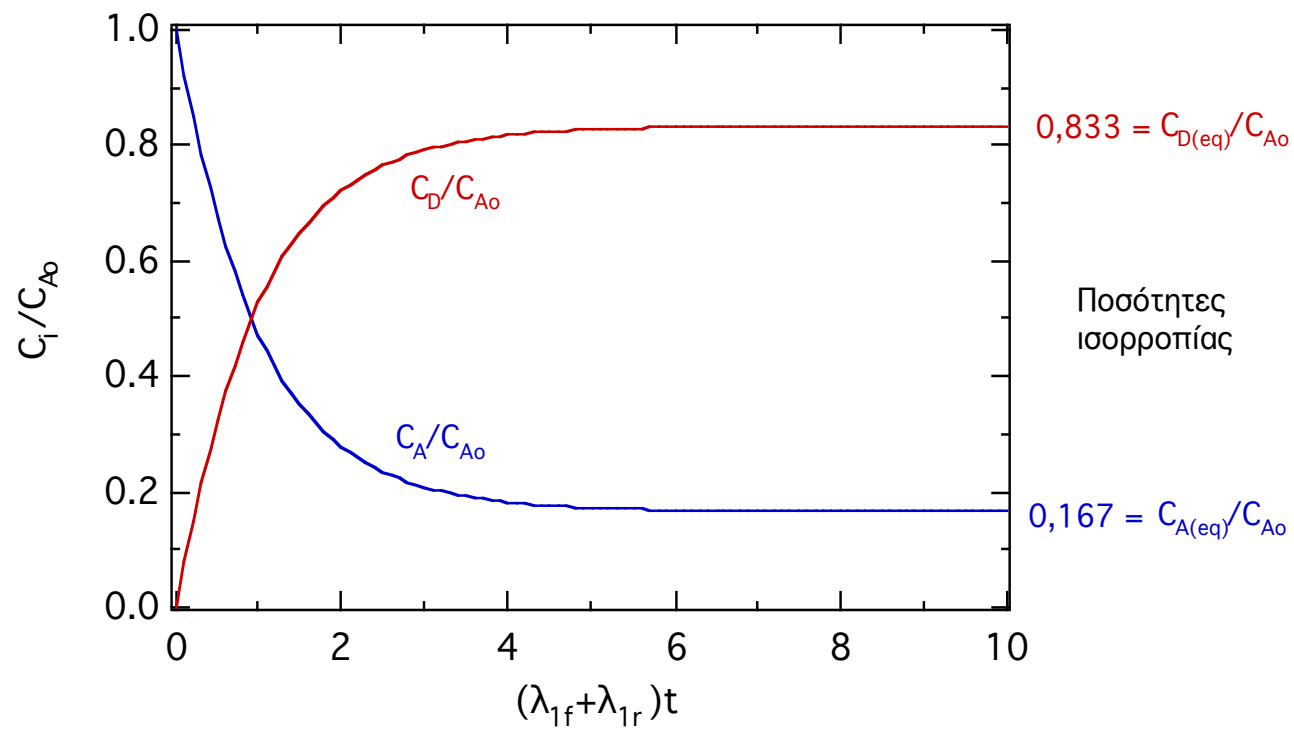
και η σχέση που περιγράφει τη συγκέντρωση C_D συναρτήσει του χρόνου βρίσκεται από τις εξισώσεις (*) και (***) ως εξής:

$$\begin{aligned}
 C_D = C_{Ao} - C_A &= C_{Ao} - \left[\frac{\lambda_{1r} + \lambda_{1f} e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \right] C_{Ao} \\
 \Rightarrow C_D &= \left[\frac{\lambda_{1f} - \lambda_{1r} e^{-(\lambda_{1f} + \lambda_{1r})t}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}} \right] C_{Ao} \quad (4*)
 \end{aligned}$$

Οι συγκεντρώσεις των A και D σε **θέση ισορροπίας**, $C_{A(eq)}$ και $C_{D(eq)}$, βρίσκονται από τις εξισώσεις (***) και (4*), αντίστοιχα θεωρώντας ότι ο χρόνος **ασυμπτωτικά** τείνει στο άπειρο ($t \rightarrow \infty$):

$$C_{A(eq)} = \frac{\lambda_{1r} C_{Ao}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}}$$

$$C_{D(eq)} = \frac{\lambda_{1f} C_{Ao}}{\lambda_{1f} + \lambda_{1r}}$$



Κατανομή των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων του αρχικού αντιδρώντος A και του προϊόντος D για την περίπτωση αμφίδρομης αντίδρασης τύπου: $A \rightleftharpoons D$. Στη συγκέντρωση C_i , ο κάτω δείκτης i υποδηλώνει A ή D. Εδώ $\lambda_{1f} = 5\lambda_{1r}$.

Ιοντισμός οξέων και βάσεων (διάσταση)

Χημικές ενώσεις, όπως π.χ. οξέα, βάσεις και άλατα **δίστανται** (**ιοντίζονται**) κατά τη διάλυση τους στο νερό.

Ο ιοντισμός τους μπορεί να είναι πλήρης ή και μερικός. Τα **ιοντικά διαλύματα** των χημικών ενώσεων αυτών ονομάζονται **ηλεκτρολύτες** γιατί περιέχουν ελεύθερα ιόντα, και επομένως, συμπεριφέρονται σαν ρευστά μέσα αγωγής ηλεκτρισμού.

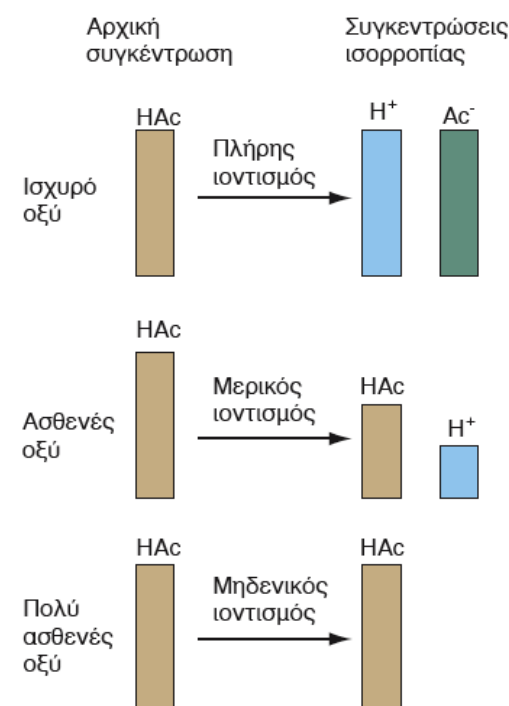
Ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται κυρίως από:

(α) Φύση του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη. Ιοντικές ή πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες. Μη πολικές ενώσεις διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, το NaCl διαλύεται στο νερό αλλά δεν διαλύεται στη βενζίνη.

(β) Θερμοκρασία. Γενικά η διαλυτότητα αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

(γ) Παρουσία κοινού ιόντος. Με την προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού.

Οι ηλεκτρολύτες που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται **ισχυροί** (π.χ. τα οξέα HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, και οι βάσεις KOH, NaOH). Οι ηλεκτρολύτες που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται **ασθενείς** (π.χ. H₂CO₃).

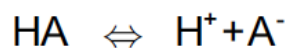


Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος.

Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) ή μίας βάσης (K_b) περιγράφει την ισχύ του οξέος ή της βάσης και μετρώνται σε μονάδες $[M]=[mol/L]$.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

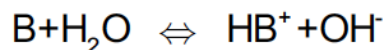
Σε ένα αραιό διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχουμε:



όπου το H^+ είναι το πρωτόνιο και A^- είναι η συζυγής βάση του οξέος HA. Η σταθερά ιοντισμού του οξέος, K_a , περιγράφεται ως εξής:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Σε ένα αραιό διάλυμα της ασθενούς βάσης B έχουμε:



όπου το OH^- είναι το ιόν του υδροξειδίου. Η σταθερά ιοντισμού της βάσης, K_b , περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

Πίνακας 2.4: Σταθερές ιοντισμού ασθενών μονοπρωτικών οξέων στους 25 °C*

Όνομα οξέος	Χημικός Τύπος	K_a [mol/L]	pK_a
Οξικό οξύ	CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
Βενζοϊκό οξύ	C_6H_5COOH	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Βορικό οξύ	HBO_2	$5,8 \times 10^{-10}$	9,24
Χλωροξικό οξύ	$ClCH_2COOH$	$1,38 \times 10^{-3}$	2,86
Κυανικό οξύ	HCN	$2,0 \times 10^{-4}$	3,70
Μυρμηκικό οξύ	$HCOOH$	$1,77 \times 10^{-4}$	3,75
Γλυκολικό οξύ	$HOCH_2COOH$	$1,32 \times 10^{-4}$	3,88
Υδροκυάνιο	HCN	$4,8 \times 10^{-10}$	9,32
Υδροφθόριο	HF	$6,75 \times 10^{-4}$	3,17
Υποχλωριώδες οξύ	$HOCl$	$2,95 \times 10^{-8}$	7,53
Γαλακτικό οξύ	$CH_3CHOHCOOH$	$1,38 \times 10^{-4}$	3,86
Νιτρώδες οξύ	HNO_2	$5,1 \times 10^{-4}$	3,29
Φαινόλη	C_6H_5OH	$1,05 \times 10^{-10}$	9,98
Προπιονικό οξύ	CH_3CH_2COOH	$1,34 \times 10^{-5}$	4,87
Ιόν αμμωνίου	NH_4^+	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
Ιόν πυριδίνης	$C_5H_5NH^+$	$6,2 \times 10^{-6}$	5,21

Πίνακας 2.5: Σταθερές ιοντισμού ασθενών βάσεων στους 25 °C*

Όνομα βάσης	Χημικός Τύπος	K_b [mol/L]	pK_b
Αμμωνία	NH_3	$1,78 \times 10^{-5}$	4,75
Διμεθυλαμίνη	$(CH_3)_2NH$	$1,18 \times 10^{-3}$	2,93
Αιθυλαμίνη	$CH_3CH_2NH_2$	$4,7 \times 10^{-4}$	3,33
Μεθυλαμίνη	CH_3NH_2	$5,25 \times 10^{-4}$	3,28
Τριμεθυλαμίνη	$(CH_3)_3N$	$8,1 \times 10^{-5}$	4,09
Οξικό ιόν	CH_3COO^-	$5,75 \times 10^{-10}$	9,24
Βενζοϊκό ιόν	$C_6H_5COO^-$	$1,6 \times 10^{-10}$	9,80
Βορικό ιόν	BO_2^-	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76
Όξινο ανθρακικό ιόν	HCO_3^-	$2,2 \times 10^{-8}$	7,65
Ιόν φαινόλης	$C_6H_5O^-$	$1,0 \times 10^{-4}$	4,01

Παράδειγμα 4

Σε υδατικό διάλυμα 0,01 M NH_3 υπολογίστηκε ότι μόνο το 4,2% της αμμωνίας ιοντίζεται βάσει της αντίδρασης $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Να προσδιοριστεί η σταθερά ισορροπίας K_b .

Λύση:

Στη θέση χημικής ισορροπίας η σταθερά K_b ορίζεται ως εξής:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Από την αντίδραση ιοντισμού προκύπτει ότι

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

Δεδομένου ότι 0,01M NH_3 ιοντίζεται 4,2%,

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,042 \times 0,01 \text{ M} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Η συγκέντρωση της αμμωνίας στη θέση ισορροπίας είναι:

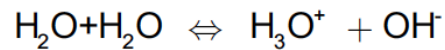
$$[\text{NH}_3] = 0,01 \text{ M} - 4,2 \times 10^{-4} \text{ M} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Αντικατάσταση των $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$ και $[\text{OH}^-]$ στη εξίσωση για τη K_b δίνει:

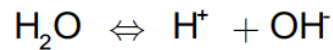
$$K_b = \frac{(4,2 \times 10^{-4} \text{ M})(4,2 \times 10^{-4} \text{ M})}{(9,6 \times 10^{-3} \text{ M})} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \bullet$$

Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά από μόρια νερού, αλλά και από τα ιόντα H_3O^+ (οξώνιο) και OH^- (υδροξείδιο) τα οποία προκύπτουν λόγω του ιοντισμού του νερού, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



ή για ευκολία απλουστεύουμε την παραπάνω ισορροπία ως εξής:



και η σταθερά ιοντισμού περιγράφεται με τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Επειδή η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή ($[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g/L} = 1000/18 \text{ mol/L} = 55,5 \text{ M}$), συμπεριλαμβάνεται στη σταθερά ιοντισμού τού νερού, K_w , η οποία στους 25°C δίνεται από τη σχέση:

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

$$\Rightarrow K_w = (55,5 \text{ M})(1,8 \times 10^{-16} \text{ M})$$

$$\Rightarrow K_w = 10^{-14} \text{ M}^2$$

όπου το K_w μετράται σε μονάδες $[\text{M}^2] = [(\text{mol/L})^2]$. Για καθαρό νερό ισχύει η σχέση:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Η σταθερά ιοντισμού τού νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία:

$$\text{p}K_w = -6,0875 + \frac{4.470,99}{T} + 0,01706 T$$

όπου η θερμοκρασία T μετράται σε Kelvin (K).

Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	$K_w (\text{M}^2)$
0	$1,2 \times 10^{-15}$
10	$2,9 \times 10^{-15}$
20	$6,8 \times 10^{-15}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
30	$1,47 \times 10^{-14}$
40	$2,95 \times 10^{-14}$
50	$5,48 \times 10^{-14}$

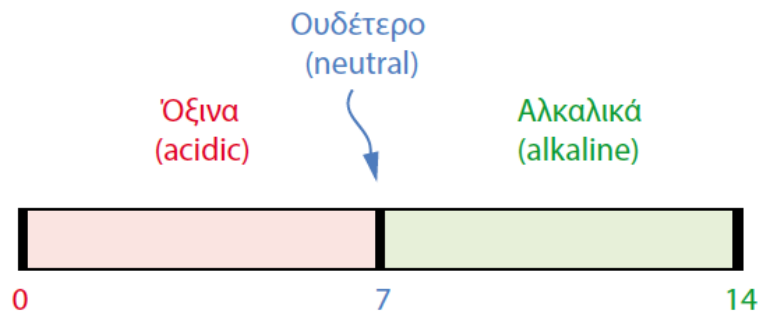
Για την διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωσης $[H^+]$ εισήχθη η **έννοια του pH**, το οποίο ορίζεται ως εξής:

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} = -\log_{10}[H^+]$$

$$0 \leq pH \leq 14$$

Εδώ θα πρέπει να θυμηθούμε ότι εάν $\log_{10} x = \alpha$ τότε $10^\alpha = x$.

Το pH για τα **όξινα (acidic) διαλύματα** είναι **pH < 7**, για τα **ουδέτερα (neutral) διαλύματα** είναι **pH = 7**, και για τα **βασικά ή αλκαλικά (alkaline) διαλύματα** είναι **pH > 7**.



Υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση του pH.

Κάθε μια μονάδα ελάττωσης του pH αντιστοιχεί σε δεκαπλάσια αύξηση της οξύτητας του διαλύματος.

Παραδείγματα **όξινων διαλυμάτων** είναι: **οξέα μπαταριών** (pH~0,5), **οξέα στομάχου** (pH~1,0-3,0), **χυμός λεμονιού** (pH~2,2-2,4), **ξίδι** (pH~2,4-3,4), **κρασί** (pH~3), **νερό με ανθρακικό** (pH~3,9), **ντοματοχυμός** (pH~4), **μπίρα** (pH~4,0-4,5), **καφές** (pH~5), και **γάλα** (pH~6,6).

Παραδείγματα **αλκαλικών διαλυμάτων** είναι: **αίμα** (pH~7,4), **ασπράδι αυγού** (pH~8), **σόδα φαγητού** (pH~9), **διάλυμα σαπουνιού** (pH~10,5), **αμμωνία σε είδη οικιακής χρήσης** (pH~11) και **καθαριστικό φούρνου** (pH~13,5).

Τα **φυσικά νερά** έχουν pH μεταξύ 6,0 και 8,5. Το pH των φυσικών νερών καθορίζει τη διαβρωτική τους τάση και το είδος των βιολογικών οργανισμών που μπορούν να στηρίζουν.

Το ελάχιστο pH που αναμένεται να έχει το νερό σε ισορροπία με το CO₂ είναι περίπου 5,6. Όμως, το pH της βροχής και του χιονιού σε πολλές περιοχές της βόρειας Ευρώπης, έπεσε στο 5 και σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και στο 3 (όξινη βροχή).

Η όξινη βροχή οφείλεται στις αυξημένες ποσότητες αέριων ρύπων, όπως των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του διοξειδίου του θείου (SO₂) που προέρχονται από τις βιομηχανίες και τα αυτοκίνητα. Τα οξείδια αυτά μετατρέπονται στην ατμόσφαιρα σε NO₂ (διοξείδιο του αζώτου) και SO₃ (τριοξείδιο του θείου) και στη συνέχεια αντιδρώντας με το νερό της βροχής μετατρέπονται σε HNO₃ και H₂SO₄, αντίστοιχα.

Επεκτείνοντας την έννοια του pH, μπορούμε να ορίσουμε τα εξής:

$$pK_w = -\log_{10} K_w$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

Επίσης αρχίζοντας από τον ορισμό του K_w μπορούμε να συνάγουμε μία σχέση μεταξύ pK_w, pH και pOH ως εξής:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\Rightarrow -\log_{10} K_w = -\log_{10} ([H^+][OH^-])$$

$$\Rightarrow pK_w = -\log_{10} [H^+] - \log_{10} [OH^-]$$

$$\Rightarrow pK_w = pH + pOH$$

Παράδειγμα 5

Ποια είναι η συγκέντρωση $[H^+]$ σε ένα υδατικό διάλυμα εάν η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου είναι $[OH^-] = 10^{-2} \text{ M}$;

Λύση:

$$K_w = 10^{-14} \text{ M}^2 = [H^+][OH^-]$$

$$\Rightarrow 10^{-14} \text{ M}^2 = [H^+](10^{-2} \text{ M})$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-12} \text{ M} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 6

Υπολογίστε αν το pH καθαρού νερού αυξάνεται ή μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 20 σε 40 °C. Γνωρίζουμε από τον Πίνακα 2.6 ότι η σταθερά ιοντισμού του νερού, K_w , στους 20 και 40 °C είναι $6,8 \times 10^{-15}$ και $2,95 \times 10^{-14}$, αντίστοιχα.

Λύση:

Για καθαρό νερό ισχύει η σχέση:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Η συγκέντρωση $[H]$ μπορεί να βρεθεί από τον ορισμό της σταθεράς ιοντισμού του νερού ως εξής:

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$\Rightarrow K_w = [H^+]^2$$

$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_w}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[\sqrt{K_w}]$$

$$20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow pH = -\log[\sqrt{6,8 \times 10^{-15}}] = 7,1$$

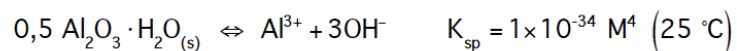
$$40\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow pH = -\log[\sqrt{2,9 \times 10^{-14}}] = 6,8$$

Επομένως το pH μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Θερμοκρασία (°C)	$K_w (M^2)$
0	$1,2 \times 10^{-15}$
10	$2,9 \times 10^{-15}$
20	$6,8 \times 10^{-15}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
30	$1,47 \times 10^{-14}$
40	$2,95 \times 10^{-14}$
50	$5,48 \times 10^{-14}$

Παράδειγμα 7

Το σπουδαιότερο ορυκτό του Al είναι ο βωξίτης, ο οποίος είναι πολύ διαδεδομένος στην Ελλάδα. Ο βωξίτης αποτελείται από διάσπορο (diasporo, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και υδραργιλίτη (gibbsite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), με προσμίξεις Fe_2O_3 , TiO_2 και SiO_2 , η δε περιεκτικότητα του σε Al_2O_3 κυμαίνεται από 55-65%. Το αργίλιο είναι τοξικό στα ψάρια σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,1 mg/L. Οι ελληνικές προδιαγραφές του πόσιμου νερού καθορίζουν ότι το ενδεικτικό επίπεδο για το αργίλιο είναι 0,05 mg/L. Υπόγεια νερά έρχονται συχνά σε επαφή με το ορυκτό υδραργιλίτη $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο διαλύεται στο νερό βάσει της εξίσωσης:



Να βρεθεί το pH του υπόγειου νερού στο οποίο η συγκέντρωση του αργιλίου σε ισορροπία με το $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι $[\text{Al}^{3+}] = 0,05 \text{ mg/L}$ (ατομικά βάρη: Al-27, O-16, H-1).

Λύση:

Από τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας γνωρίζουμε ότι:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-34} \\ \Rightarrow 10^{-34} \text{ M}^4 &= \left(0,05 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1}{27} \frac{\text{mol}}{\text{g}}\right) \left(\frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}}\right) [\text{OH}^-]^3 \\ \Rightarrow [\text{OH}^-] &= \left[\frac{10^{-34} \text{ M}^4}{1,85 \times 10^{-6} \text{ M}} \right]^{1/3} \\ \Rightarrow [\text{OH}^-] &= 3,78 \times 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

Από τη σταθερά ιοντισμού του νερού γνωρίζουμε ότι:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \text{ M}^2}{3,78 \times 10^{-10} \text{ M}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 2,65 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[2,65 \times 10^{-5}] = 4,6 \quad \bullet$$

