



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Τίτλος Μαθήματος

Ενότητα 1: Βασικές αρχές και γνώσεις υποβάθρου

Αριάδνη Αργυράκη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Βασικές αρχές και γνώσεις υποβάθρου

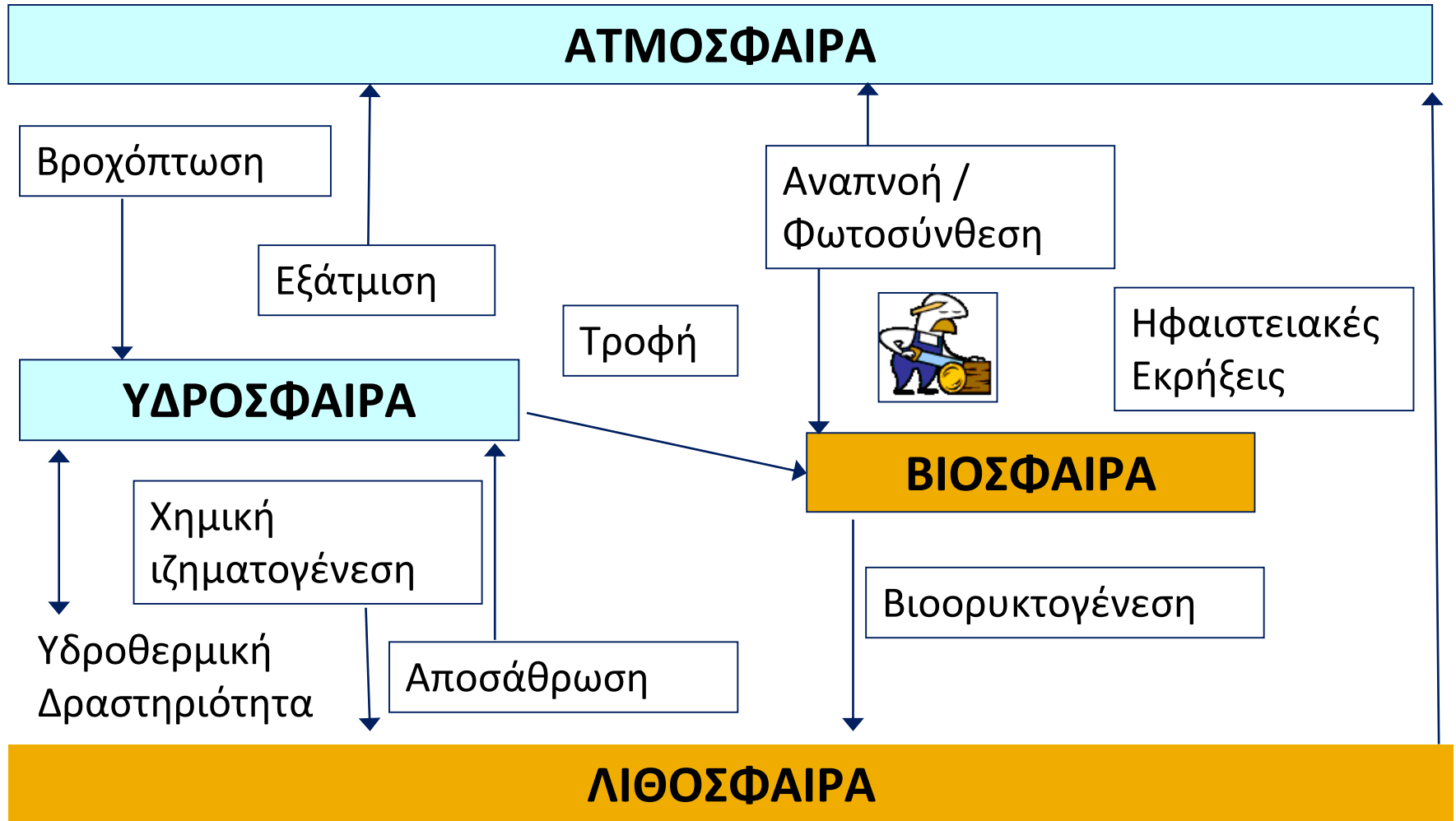
Κινητική – Δυναμική Γεωχημικών Συστημάτων

Περιεχόμενα ενότητας

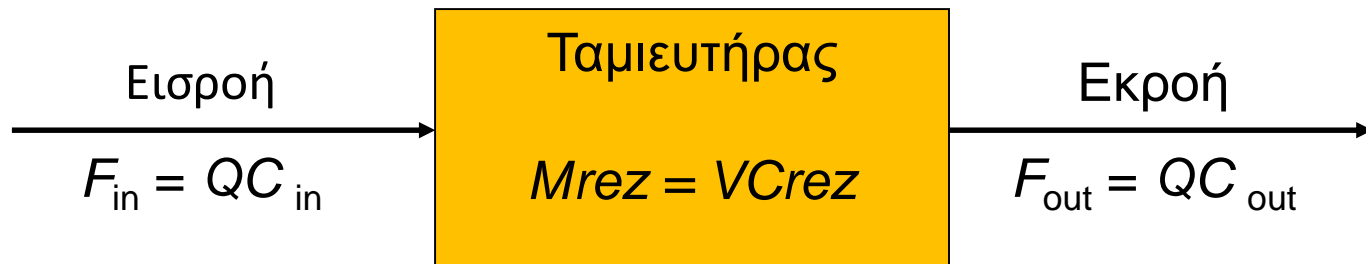
1. Μοντέλα εισροής – εκροής
2. Χρόνοι παραμονής χημικών στοιχείων σε «ταμιευτήρες»
3. Κινητική χημικών αντιδράσεων
4. Παράγοντες ταχύτητας αντιδράσεων



ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ (box models)



ΜΟΝΤΕΛΑ ΕΙΣΡΟΗΣ - ΕΚΡΟΗΣ



F = ροή χημικών φάσεων (μάζα/ χρόνο)

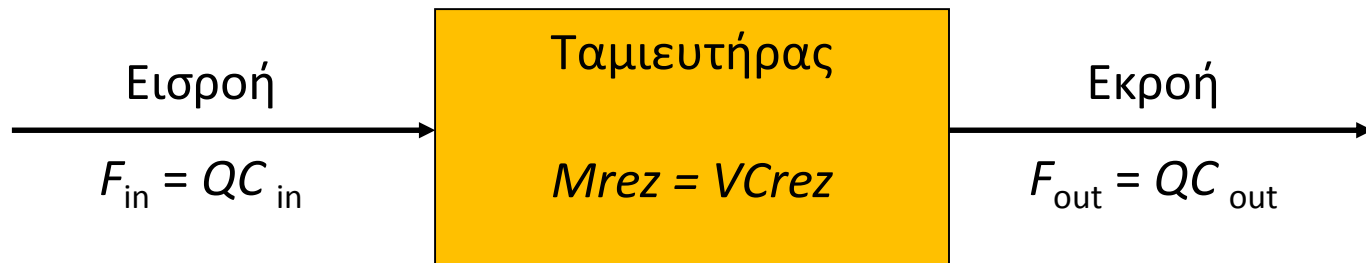
Q = παροχή (όγκος/ χρόνο)

V = όγκος ταμιευτήρα

C = συγκέντρωση (μάζα/ όγκο)



ΣΤΑΘΕΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ



- Το σύστημα σε **σταθερή κατάσταση** όταν $F_{in} = F_{out}$

ΔΗΛΑΔΗ ο ρυθμός εισροής ισούται με τον ρυθμό εκροής έτσι ώστε η ολική ποσότητα μιας ουσίας στον ταμιευτήρα ανά πάσα στιγμή να παραμένει σταθερή.



ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ

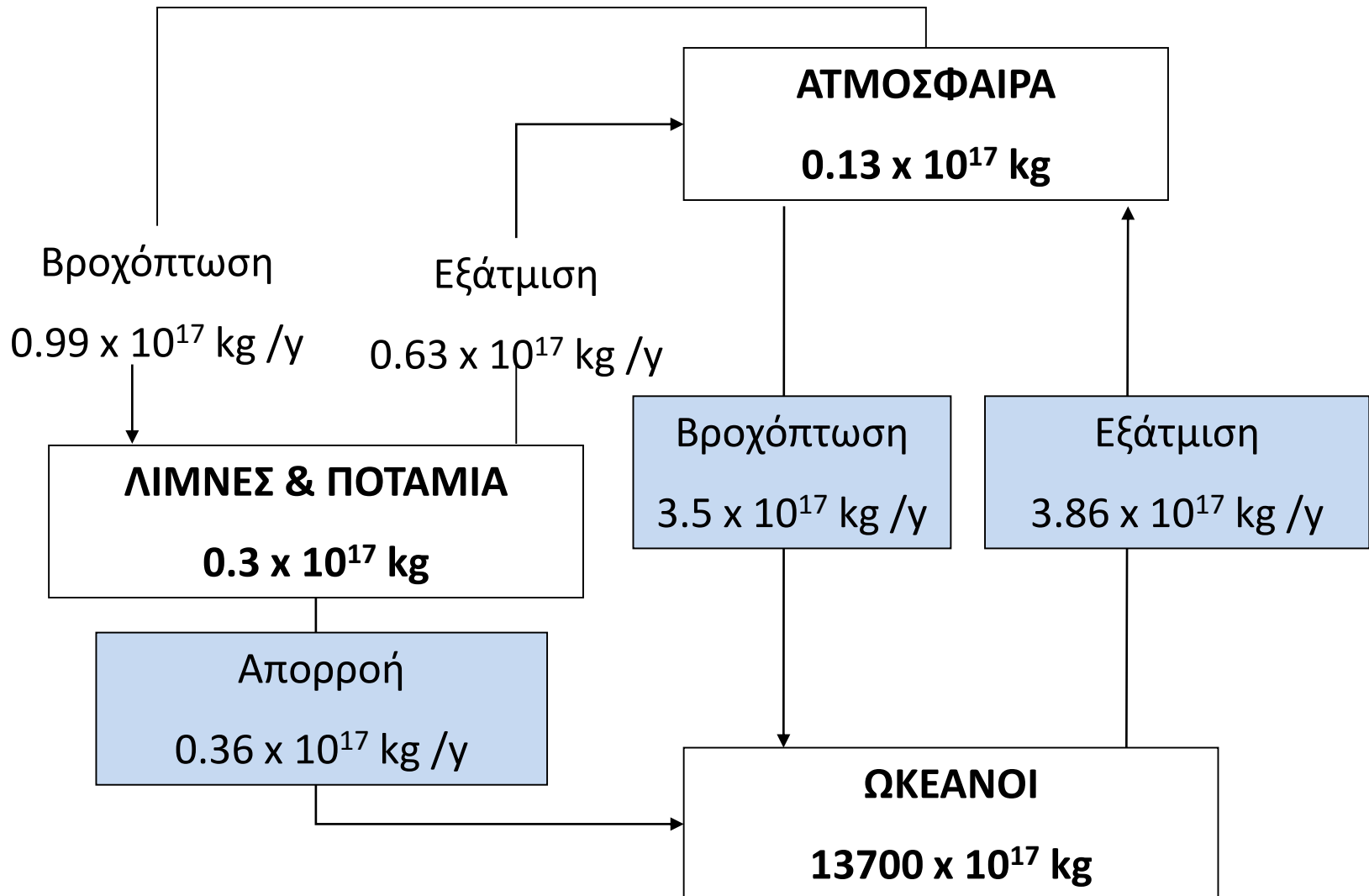
- **Χρόνος παραμονής** (t_R) μιας χημικής φάσης είναι ο μέσος χρόνος για τον οποίο ένα άτομο ή χημική ένωση παραμένει εντός του ταμιευτήρα.

ΔΗΛΑΔΗ ποσότητα ουσίας στον ταμιευτήρα
ρυθμός προσθήκης (απομάκρυνσης)
ή

$$t_R = \frac{V_{res} C_{res}}{F_{out}}$$



ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ



Χρόνος παραμονής νερού στην ατμόσφαιρα

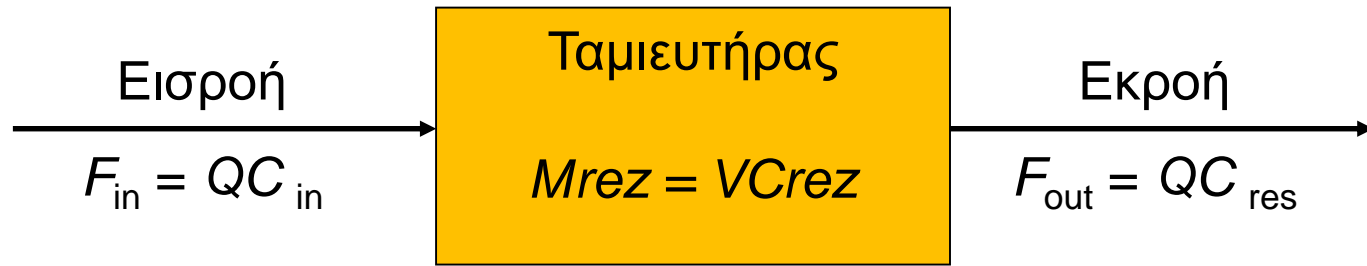
$$t_R = \frac{M_{res}}{F_{out}} = \frac{0.13 \times 10^{17} \text{ kg}}{4.49 \times 10^{17} \text{ kg y}^{-1}} = 0.029 \text{ y} = 10.6 \text{ d}$$

! Συνέπεια υπερθέρμανσης του πλανήτη η επιτάχυνση του υδρολογικού κύκλου:

Μικρός χρόνος παραμονής υδρατμών στην ατμόσφαιρα → η αύξηση ρυθμού εξάτμισης λόγω θέρμανσης του πλανήτη προκαλεί αύξηση ποσότητας βροχοπτώσεων.



ΑΔΡΑΝΕΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ



- Οι αδρανείς φάσεις δεν λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις $\rightarrow C_{out} = C_{res}$
- σύμφωνα με το νόμο **διατήρησης μάζας** είναι:

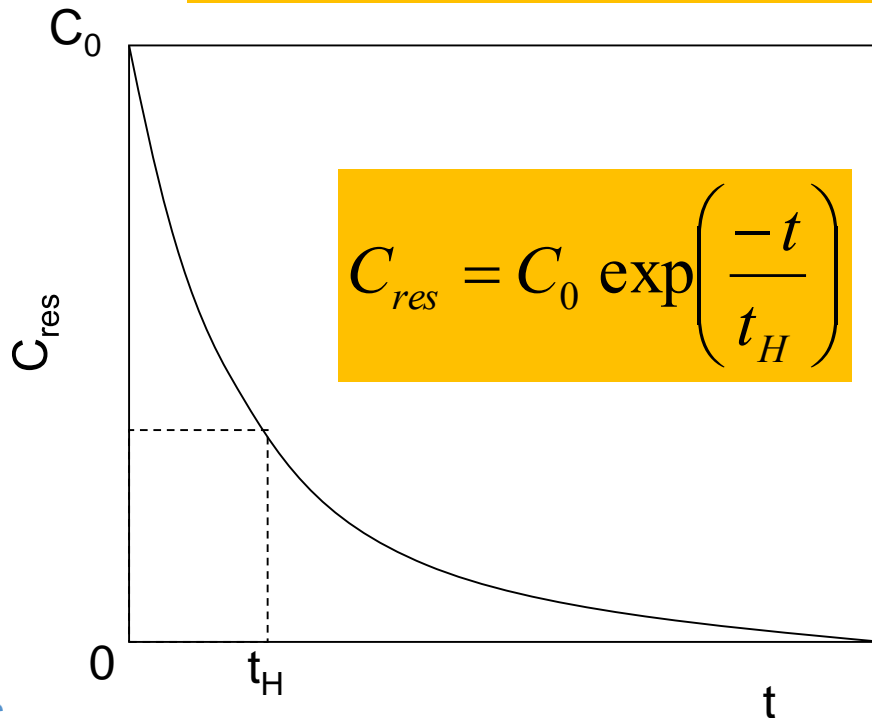
$$\frac{dM_{res}}{dt} = F_{in} - F_{out} \Rightarrow V \frac{dC_{res}}{dt} = Q(C_{in} - C_{res})$$
$$\Rightarrow \frac{V}{Q} \frac{dC_{res}}{dt} + C_{res} = C_{in}$$



ΑΔΡΑΝΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Έστω ότι διακόπτουμε την εισροή στο σύστημα ($C_{in} = 0$) και αφήνουμε το σύστημα να εξελιχθεί:

$$\frac{V}{Q} \frac{dC_{res}}{dt} + C_{res} = 0 \Rightarrow C_{res} = C_{res}^0 \exp\left(\frac{-t}{V/Q}\right)$$



Όπου $V/Q = t_H$

ο χρόνος παραμονής της ουσίας στον ταμιευτήρα



ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Έστω η αμφίδρομη αντίδραση:



η ταχύτητά της προς τα δεξιά είναι:

$$dB/dt = k_f [A]$$

και προς τα αριστερά είναι:

$$dA/dt = k_r [B]$$

Σε κατάσταση ισορροπίας είναι:

$$dB/dt = dA/dt \text{ και } k_f [A] = k_r [B]$$

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι:

$$K_{eq} = [B] / [A] = k_f / k_r$$



ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Για **στοιχειακές αντιδράσεις** της μορφής:



η ταχύτητα προς τα δεξιά είναι:

$$R = k_f [A]^a [B]^b \quad \text{όπου } n = a + b \text{ η τάξη της αντίδρασης.}$$

! Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στη φύση σπάνια είναι στοιχειακές. Η ταχύτητα εξέλιξης τους προσδιορίζεται πειραματικά.

π.χ. για τη διάλυση του ορυκτού γύψος ισχύει: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Η ταχύτητα της αντίδρασης έχει υπολογιστεί ως:

$$d[A]/dt = kA_w (C_s - C)$$

Όπου $k = 2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $A_w =$ υγρή επιφάνεια (m^2) εκτεθειμένη σε 1 m^3 νερού και $C_s = 15.5 \text{ mol/m}^3$ (Langmuir and Melchior, 1985)



ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΣΙΑΣ ΖΩΗΣ

Ο χρόνος που απαιτείται για να ελαττωθεί η ποσότητα της φάσης A στο ήμισυ της αρχικής. Για αντιδράσεις πρώτης τάξης είναι:

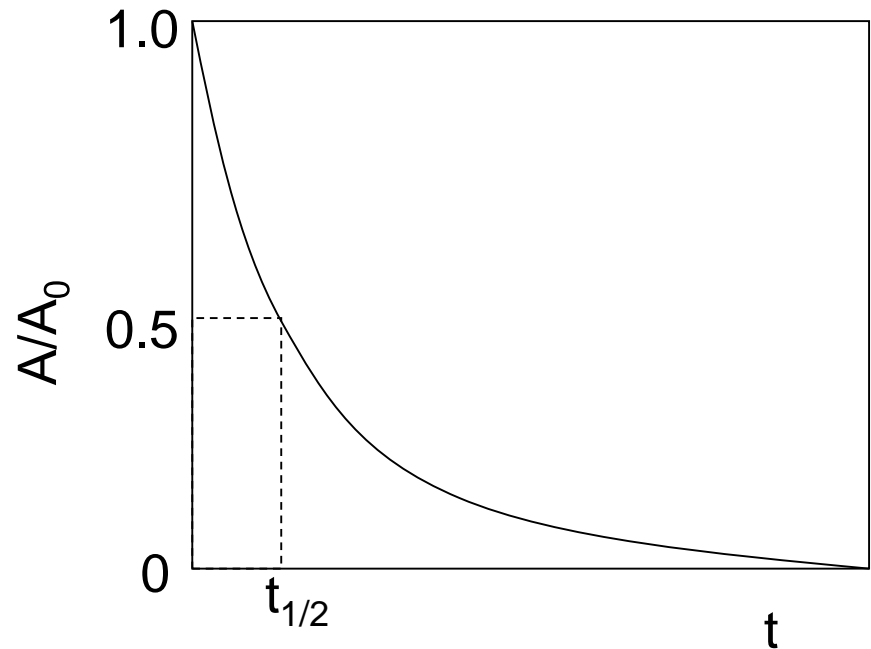
$$dA/dt = -k_f [A]$$

$$\ln A = \ln A_0 - k_f t$$

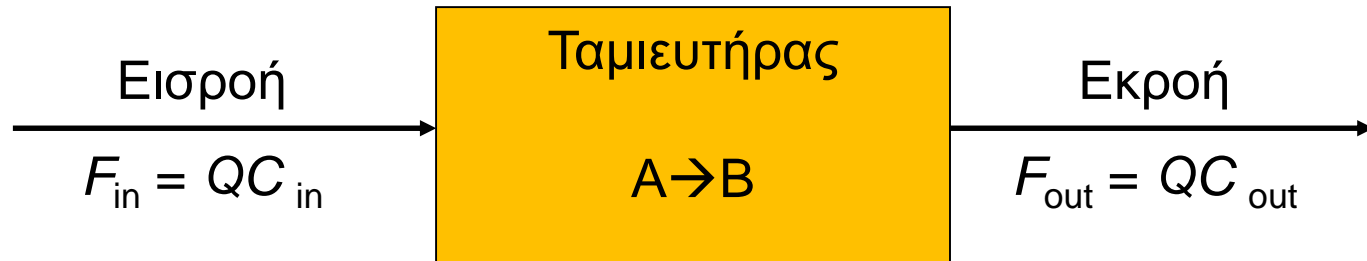
$$A = A_0 e^{-k_f t}$$

για $A = A_0/2$:

$$t_{1/2} = 0.693 / k_f$$



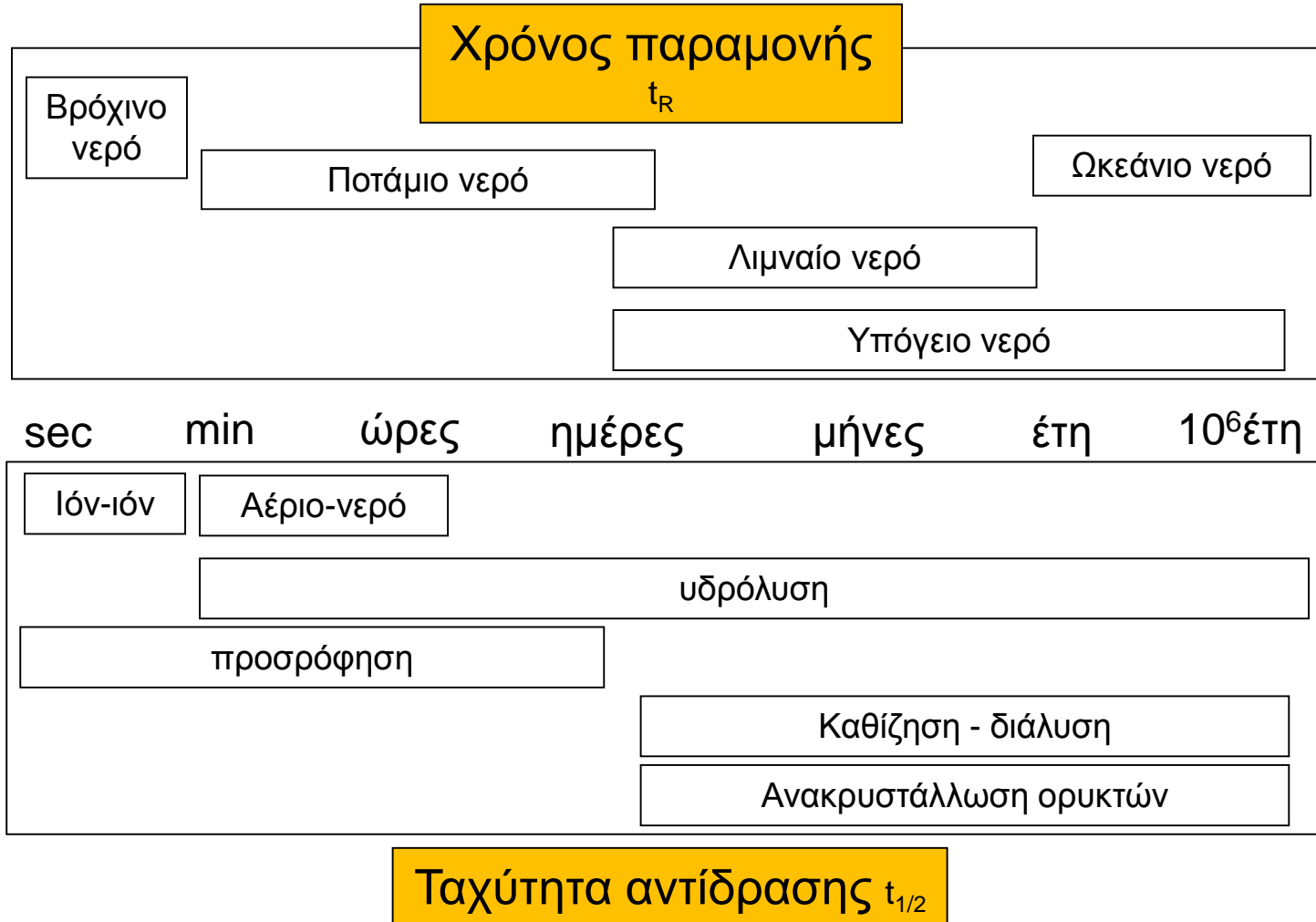
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΣΕ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ



Για αντιδράσεις 1ης τάξης εντός του ταμιευτήρα ($A \rightarrow B$) ισχύει:

$$\left(\frac{[A]}{[B]} \right)_{res} = \frac{1}{K_{eq}} + \frac{t_{1/2}}{0.693t_H}$$

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ



Επίτευξη χημικής ισορροπίας σε γεωχημικές αντιδράσεις

- $t_{1/2} < t_R \rightarrow$ Η διεργασία φτάνει σε χημική ισορροπία στο συγκεκριμένο ταμιευτήρα

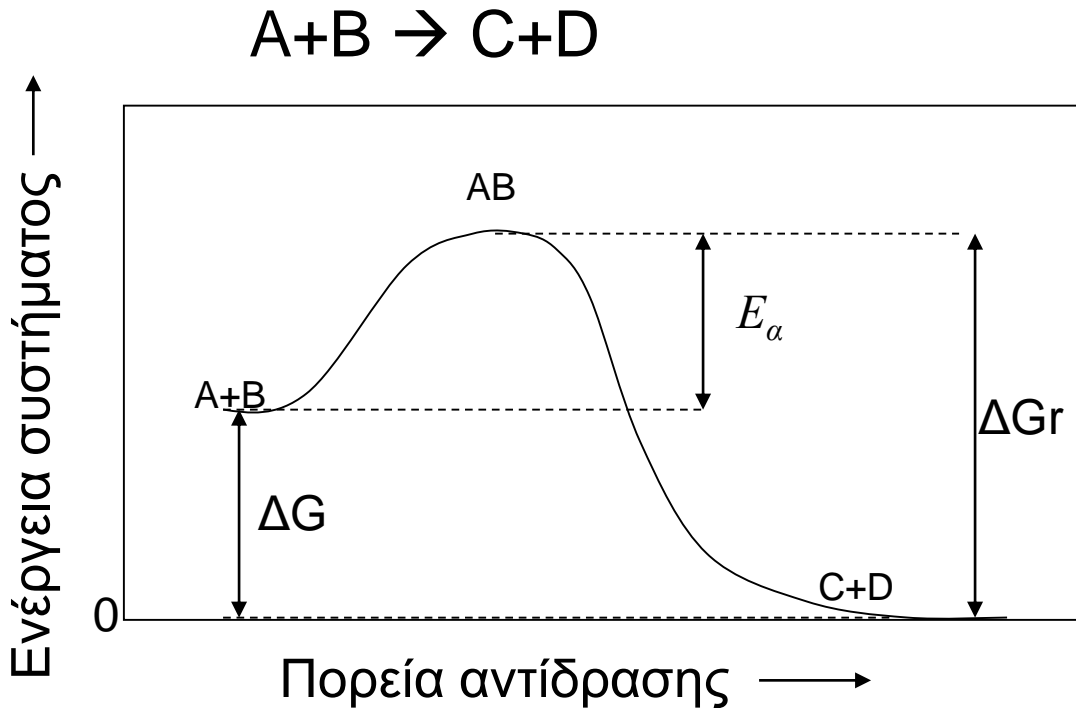
π.χ. αντιδράσεις αερίου- νερού στους ωκεανούς

- $t_{1/2} > t_R \rightarrow$ Η διεργασία δεν φτάνει σε χημική ισορροπία στο συγκεκριμένο ταμιευτήρα

π.χ. αντιδράσεις διάλυσης στο ποτάμιο νερό



ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ



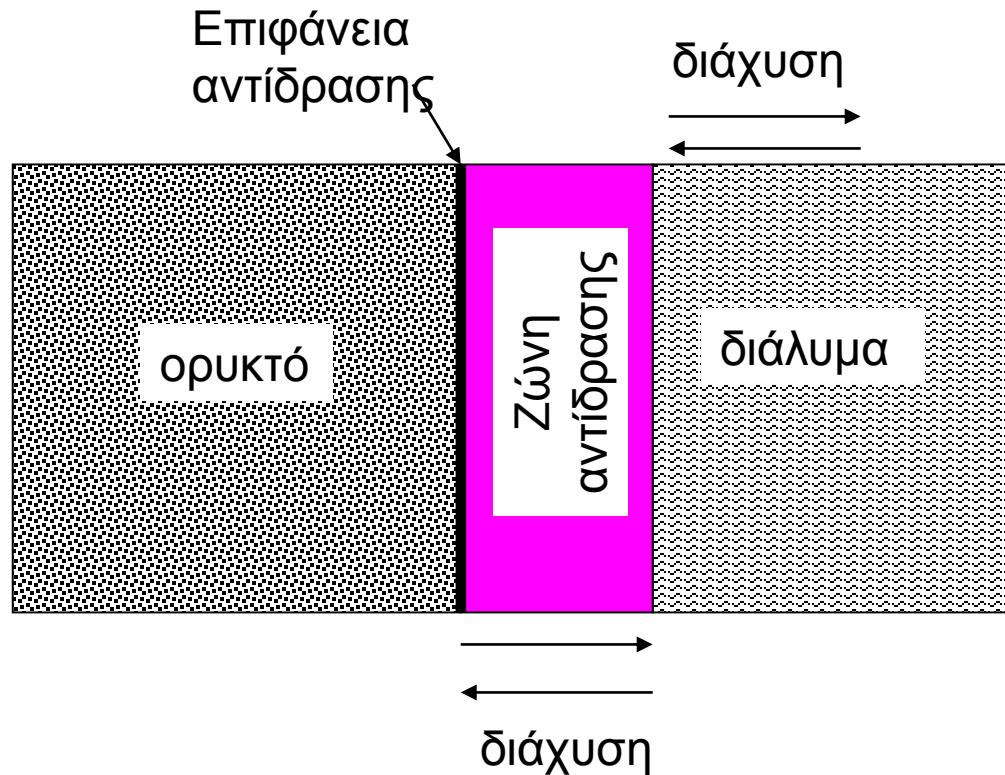
Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της θερμοκρασίας οπότε τα συστατικά A και B αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης E_{α}

Εξίσωση Arrhenious $k = A \exp \frac{-E_a}{RT}$

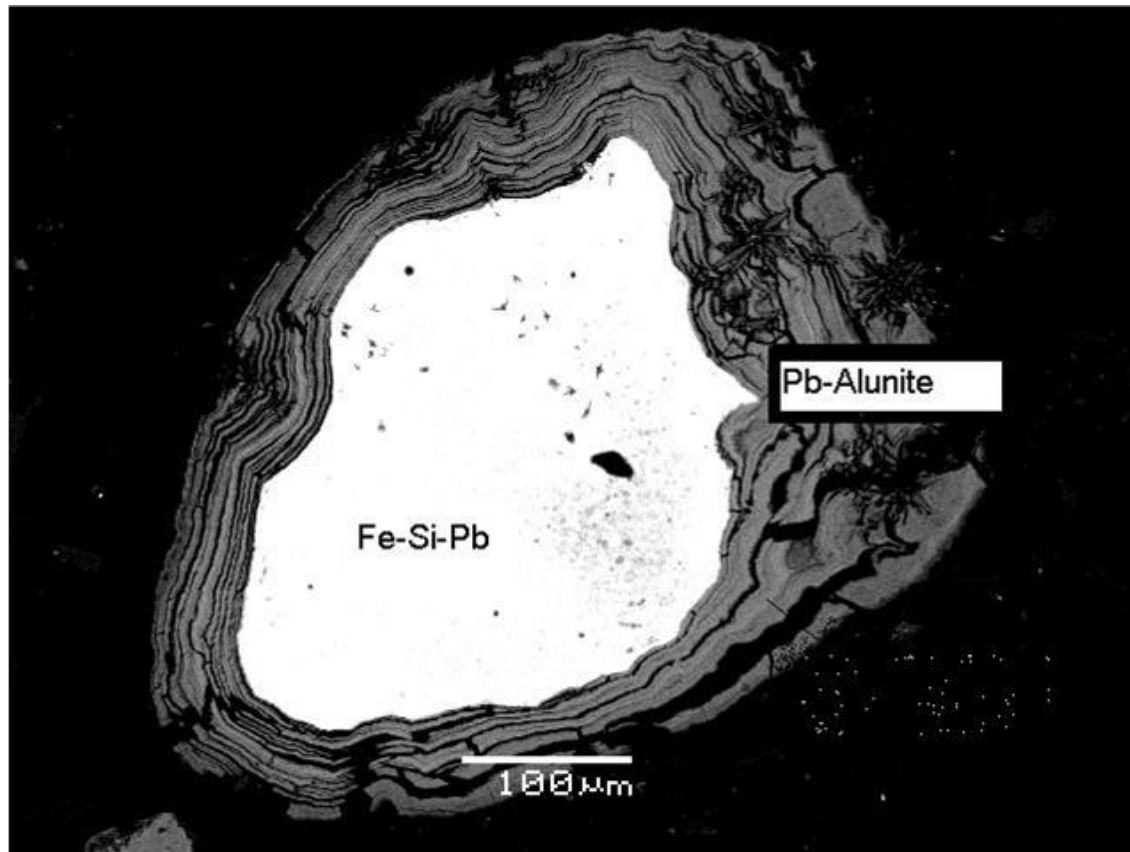
Όπου k η ταχύτητα της αντίδρασης

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΔΙΑΧΥΣΗ

Μετά την έναρξη σχηματισμού των προϊόντων μιας αντίδρασης το φαινόμενο της **διάχυσης** επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό εξέλιξης της αντίδρασης.



ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΔΙΑΧΥΣΗ



Pb-αλουνίτης
καθιζάνει σε
δακτύλιο
περιφερειακά
κόκκου
μεταλλουργικής
σκωρίας,
σταματώντας την
εξέλιξη της
αποσάθρωσής της.



Διεργασία-μοντέλο διασποράς του μολύβδου στο έδαφος



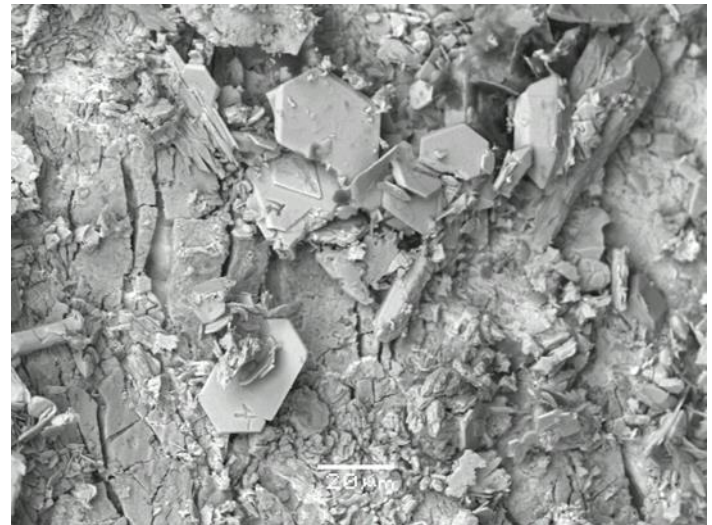
(Πετρακάκη, 2009)



Πείραμα διάβρωσης σκαγιών Pb σε τυπικό έδαφος (HS) της περιοχής Υμηττού

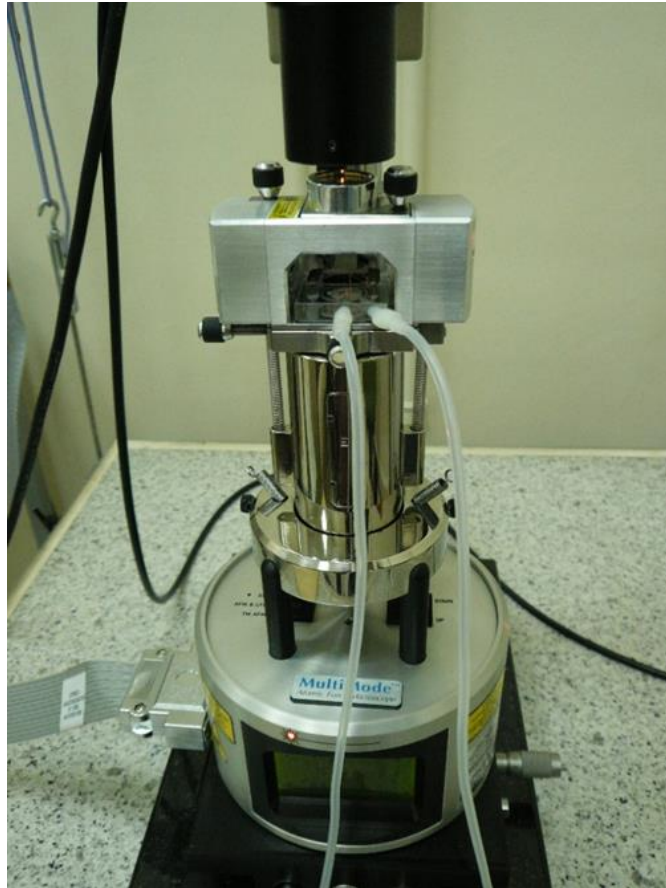


Σχηματισμός κρυστάλλων
ανθρακικών φάσεων του Pb
(υδροκερουασίτης, κερουσίτης)



(Πετρακάκη, 2009)

Ταχύτητα αντίδρασης-τοπολογία επιφάνειας ορυκτών

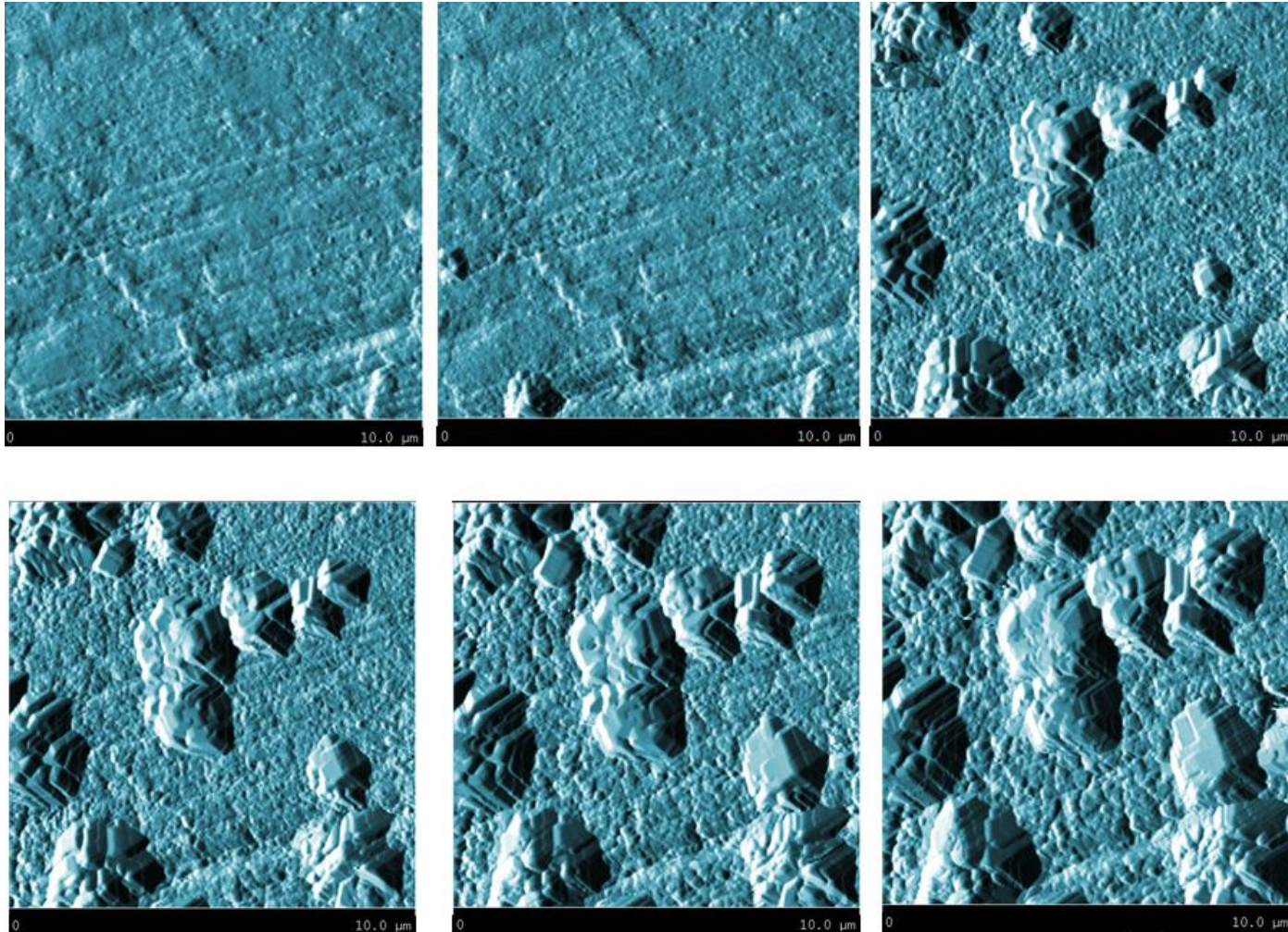


- Μελέτη ανάπτυξης ανθρακικών φάσεων Pb στην επιφάνεια φύλλου μεταλλικού Pb με χρήση AFM (Atomic Force Microscopy)
- In-situ μελέτη της εξέλιξης του φαινομένου μετά από επίδραση διαλύματος H_2CO_3 γνωστής συγκέντρωσης

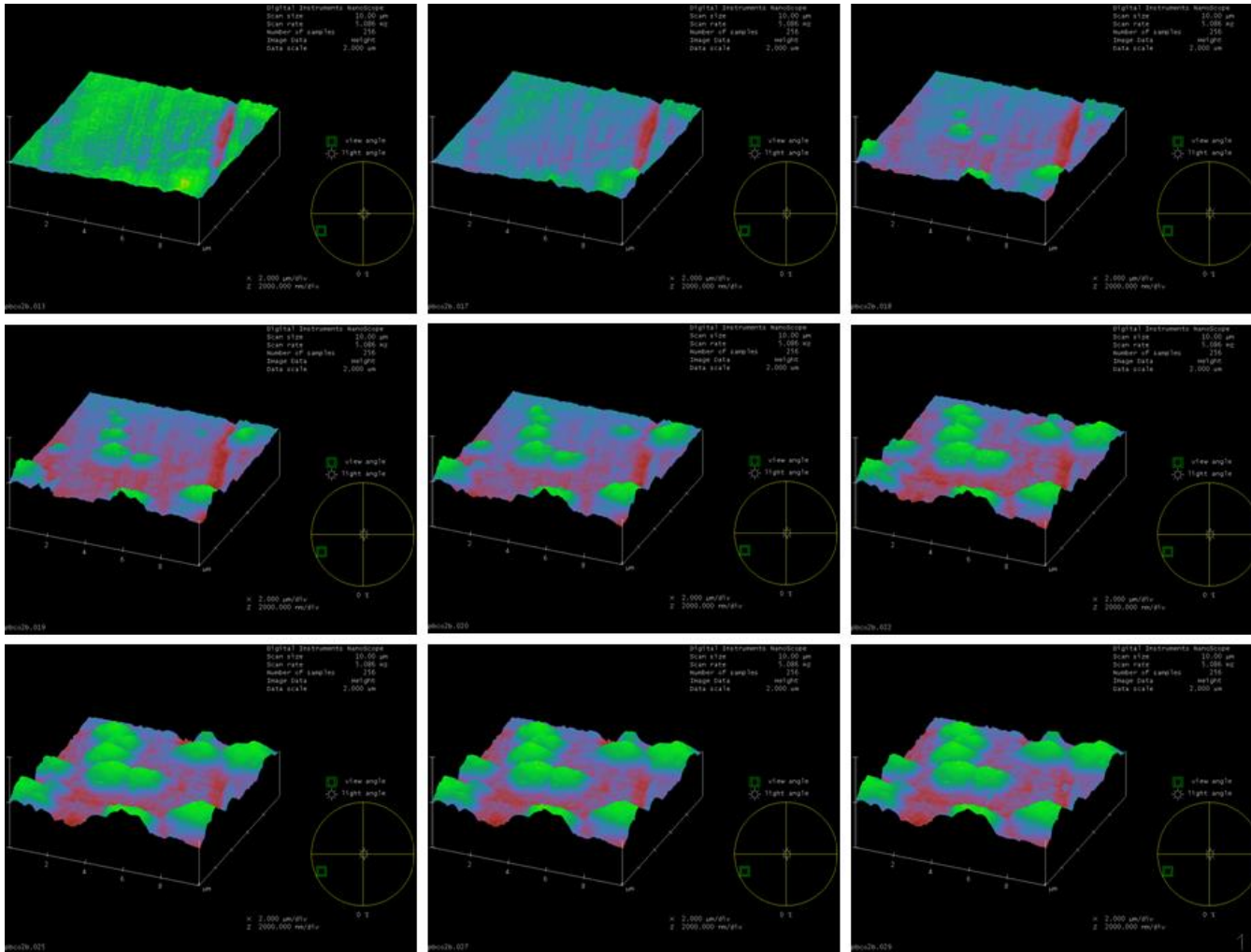
(Argyragi et al. 2011)



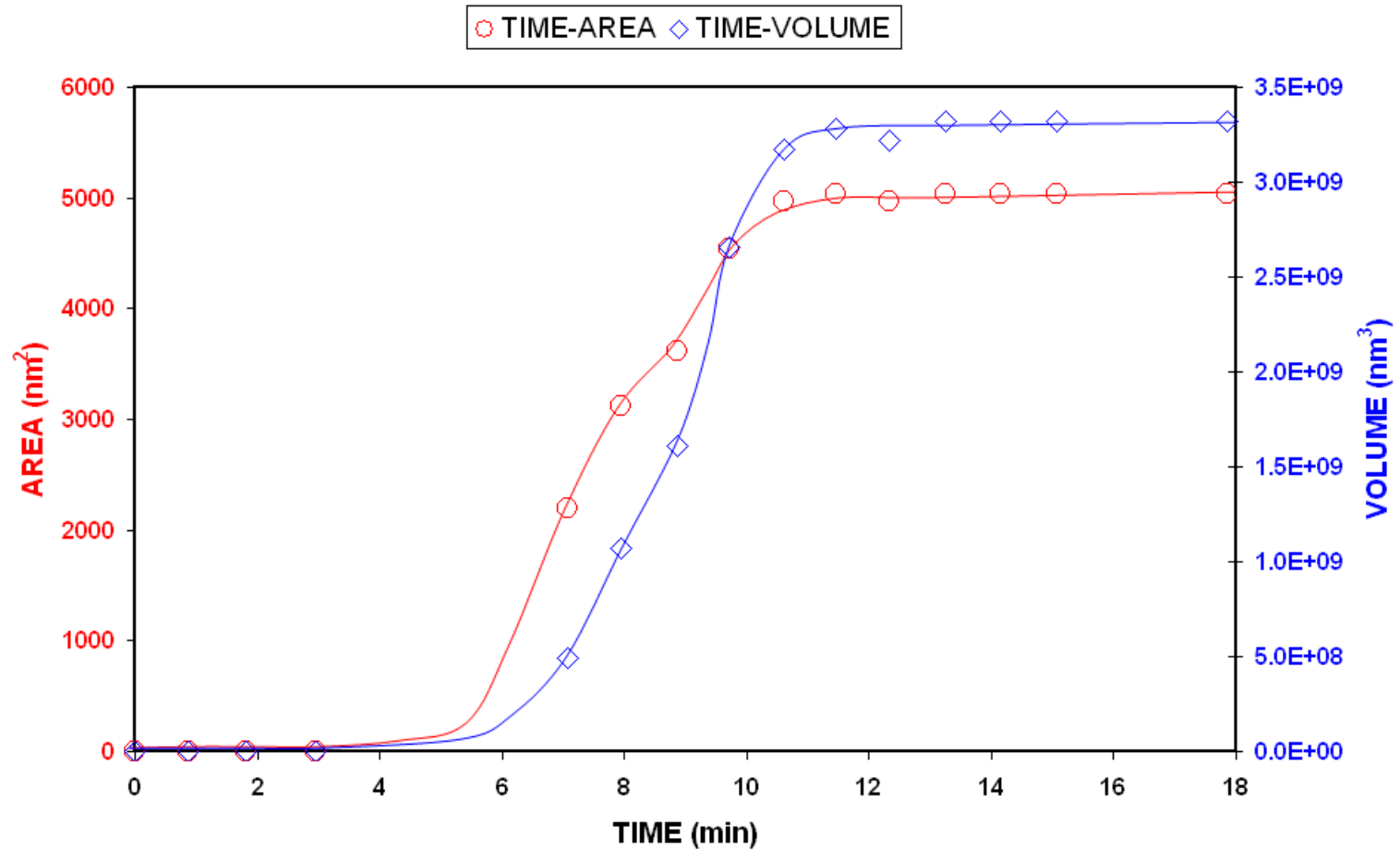
Ταχύτητα αντίδρασης-τοπολογία επιφάνειας ορυκτών



Ταχύτητα αντίδρασης-τοπολογία επιφάνειας ορυκτών



Ταχύτητα αντίδρασης-τοπολογία επιφάνειας ορυκτών



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη 2014. Αριάδνη Αργυράκη . «Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Εισαγωγή». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL1/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

