

ΕΠΕΑΚ “Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος”

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας

*Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής*

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

“Μελέτη της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου  
Οξικού Οξέος με Επιφάνειες Πάγου”

Αντωνία Γ. Ζόγκα

Ηράκλειο, 2009

## Επιστημονικός Υπεύθυνος

---

Πάνος Παπαγιαννακόπουλος,

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

---

1. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Κεφάλαιο 0 : Εισαγωγή

### Εισαγωγή

## Κεφάλαιο 1 : Η Χημεία της Ατμόσφαιρας

1.1.	Εισαγωγή	1
1.2.	Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας	2
1.3.	Ομογενής Χημεία	3
1.3.1.	Τροποσφαιρική Χημεία	3
1.3.1-A.	Οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας	3
1.3.1-B.	Τροποσφαιρικό Όζον	6
1.3.2.	Στρατοσφαιρική Χημεία	8
1.3.2-A.	Στρατοσφαιρικό Όζον	8
1.3.2-B.	Κύκλος του Charman	10
1.3.2-Γ.	Καταλυτική Κύκλοι Καταστροφής Όζοντος	11
1.3.2-Δ.	Χλωροφθοράνθρακες	15
1.3.2-E.	Αραίωση της Στιβάδας του Όζοντος	16
1.4.	Ετερογενής Χημεία	18
1.4.1.	Ετερογενής Τροποσφαιρική Χημεία	18
1.4.1-A.	Αερολύματα στην Τροπόσφαιρα - Aerosols	19
1.4.1-B.	Μια Ματιά στα Σύννεφα της Τροπόσφαιρας	22
1.4.1-B.1.	Σχηματισμός Σύννεφων	22
1.4.1-B.2.	Κατηγορίες Σύννεφων	22
1.4.1-B.3.	Οι Θύσανοι «Αποκρύπτουν» Παγοκρυστάλλους	24
1.4.2.	Ετερογενής Στρατοσφαιρική Χημεία	24
1.4.2-A.	Μια Ματιά στα Στρατοσφαιρικά Σύννεφα	24
1.4.2-A.1.	Σχηματισμός PSCs	25
1.4.2-A.2.	Κατηγορίες PSCs	25
1.4.2-A.3.	Συνεισφορά των PSCs στην Τρόπα του Όζοντος	26
1.4.2-A.4.	Ανταρκτική - Αρκτική	29

## Κεφάλαιο 2 : Φυσική και Χημεία του Πάγου

2.1.	Εισαγωγή	34
2.2.	Δομές Πάγου	34
2.2.1.	Κυβικός και Άμορφος Πάγος	35
2.2.2.	Εξαγωνικός Πάγος	36
2.2.2-A.	Μοναδιαία Κυψελίδα Εξαγωνικού Πάγου	37
2.2.2-B.	Δυναμική της Επιφάνειας του Εξαγωνικού Πάγου	38
2.2.2-Γ.	Αταξία στην Επιφάνεια του Εξαγωνικού Πάγου	39
2.3.	Πάγος- Ένα Στερεό που «Αναπνέει»	40
2.4.	Πορώδης Πάγος	41
2.5.	«Αντίδραση» Πάγου Παρουσία Ιχθών Αέριων	42

## Κεφάλαιο 3 : Προσρόφηση Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες

3.1.	Προσρόφηση σε Επιφάνειες	45
3.1.1.	Φυσιορρόφηση	45
3.1.2.	Χημειορρόφηση	46
3.1.3.	Κινητικότητα Πάνω στις Επιφάνειες	47

3.2.	Ισόθερμες Προσρόφησης	47
	3.2.1. Ισόθερμη Langmuir	48
	3.2.1-A. Κινητική Μελέτη Συσχετιζόμενης Προσρόφησης	48
	3.2.1-B. Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης	49
	3.2.2. Ισόθερμη BET	50
3.3.	Κινητική της Προσρόφησης	53
3.4.	Ενδιάμεσο Μοντέλο Προσρόφησης	54
3.5.	Πειραματικές Τεχνικές Προσρόφησης Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες	55
	3.5.1. Συστήματα Ταχείας Ροής (Flow Tube)	55
	3.5.2. Συστήματα Συνεχούς Ροής επί Συστάδων Πάγου (Packed Ice Bed Flow Tube)	57
	3.5.3. Συνδυαστική Τεχνική Υπερ-υψηλού Κενού Διαφορικών Θαλάμων	58
	3.5.4. Τεχνικές Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FTIR-RAS και DRIFT)	59
	3.5.5. Τεχνική Περιθλασης Ηλεκτρονίων Χαμηλής Ενέργειας (LEED)	61
<b>Κεφάλαιο 4 : Καρβοξυλικά Οξέα και Αιθανοϊκό Οξύ</b>		
4.1.	Καρβοξυλικά Οξέα στην Τροπόσφαιρα	63
	4.1.1. Πηγές Καρβοξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα	63
	4.1.2. Συγκεντρώσεις Καρβοξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα	64
	4.1.3. Αποικοδόμηση Καρβοξυλικών Οξέων	65
4.2.	Αιθανοϊκό Οξύ: Το Αφθονότερο των Οργανικών Οξέων	66
	4.2.1. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Αιθανοϊκού Οξέος	66
	4.2.2. Διμερές Αιθανοϊκού Οξέος	67
	4.2.3. Χρήσεις Αιθανοϊκού Οξέος	67
	4.2.4. Παγκόσμια Κατανάλωση Αιθανοϊκού Οξέως	68
	4.2.5. Το Αιθανοϊκό Οξύ στην Ατμόσφαιρα	69
	4.2.5-A. Πηγές Αιθανοϊκού Οξέος	69
	4.2.5-B. Συγκεντρώσεις Αιθανοϊκού Οξέως	69
<b>Κεφάλαιο 5: Στόχος</b>		
5.1.	Στόχος Διατριβής	72
5.2.	Συνδρομή Διατριβής	74
<b>Κεφάλαιο 6 : Πειραματική Τεχνική</b>		
6.1.	Εισαγωγή	77
6.2.	Οργανολογία Τεχνικής VLPR	77
	6.2.1. Σύστημα Ροής	77
	6.2.2. Σύστημα Αντίδρασης	78
	6.2.3. Σύστημα Εκκένωσης	80
	6.2.4. Σύστημα Ανίχνευσης	80
6.3.	Αρχές Λειτουργίας	81
	6.3.1. Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής	82
	6.3.2. Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής	86
	6.3.3. Βαθμονόμηση Έντασης Συγκέντρωσης	89
6.4.	Πειραματική Διαδικασία	91
	6.4.1. Σχηματισμός Επιφάνειας Πάγου	91
	6.4.2. Προσρόφηση $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ σε Επιφάνειες Πάγου και Πάγου Εμπλουτισμένου με $\text{HNO}_3$	93
	6.4.2-A. Διαδικασία Μέτρησης Αριθμού Προσροφημένων Μορίων στην Επιφάνεια	94
	6.4.2-B. Διαδικασία Μέτρησης Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης	94

## Κεφάλαιο 7 : Αποτελέσματα-Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

7.1.	Επιστροφή Πάγου	97
7.1.1.	Σχηματισμός και Χαρακτηρισμός Επιστρωμάτων Πάγου	97
7.1.2.	Μέτρηση Μορίων H <sub>2</sub> O Επιστρωμάτων Πάγου	97
7.1.3.	Προσδιορισμός Πάχους Επιστρωμάτων Πάγου	99
7.1.4.	Προσδιορισμός Στιβάδων Επιστρωμάτων Πάγου	100
7.2.	Προσρόφηση CH <sub>3</sub> C(O)OH σε Επιφάνειες Πάγου και Πάγου Εμπλουτισμένου με HNO <sub>3</sub>	100
7.2.1.	Μέτρηση Συγκέντρωσης CH <sub>3</sub> C(O)OH	101
7.2.2.	Παράγοντες Καθορισμού Προσρόφησης CH <sub>3</sub> C(O)OH	103
7.2.3.	Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης σε Επιφάνειες Πάγου	106
7.2.3-A.	Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων (N <sub>s</sub> )	106
7.2.3-A.1.	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος	107
7.2.3-A.2.	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος	112
7.2.3-B.	Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων-Ισόθερμη Langmuir	113
7.2.3-B.1.	Προσδιορισμός Διαθέσιμων προς Προσρόφηση Θέσεων	113
7.2.3-B.2.	Προσδιορισμός Σταθεράς Ισορροπίας K <sub>Lang</sub>	115
7.2.3-B.3.	Εξάρτηση της Σταθεράς Ισορροπίας από τη Θερμοκρασία	118
7.2.3-Γ.	Μέτρηση Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης	120
7.2.3-Γ.1.	Εξάρτηση του Συντελεστή γ από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος	121
7.2.3-Γ.2.	Εξάρτηση του Συντελεστή γ από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος	126
7.2.4.	Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης σε Επιφάνειες Πάγου Εμπλουτισμένες με HNO <sub>3</sub>	128
7.2.4-A.	Σχηματισμός Εμπλουτισμένων με HNO <sub>3</sub> Επιφανειών Πάγου	128
7.2.4-B.	Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων (N <sub>s</sub> )	128
7.2.4-B.1.	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος	129
7.2.4-B.2.	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος	132
7.2.4-Γ.	Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων-Ισόθερμη Langmuir	133
7.2.4-Γ.1.	Προσδιορισμός Διαθέσιμων προς Προσρόφηση Θέσεων	133
7.2.4-Γ.2.	Προσδιορισμός Σταθεράς Ισορροπίας	135
7.2.4-Γ.3.	Εξάρτηση της Σταθεράς Ισορροπίας από τη Θερμοκρασία	137
7.2.4-Δ.	Μέτρηση Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης	138
7.2.4-Δ.1.	Εξάρτηση του Συντελεστή γ από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος	139
7.2.4-Δ.2.	Εξάρτηση του Συντελεστή γ από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος	141

## Κεφάλαιο 8 : Συνολική Αποτίμηση-Συζήτηση Αποτελεσμάτων

8.1.	Ετερογενής Αλληλεπίδραση σε Επιφάνειες «Καθαρού» Πάγου	145
8.1.1.	Πως Αλληλεπιδρά το Αιθανοϊκό Οξύ με την Επιφάνεια του Πάγου;	145
8.1.2.	Σύγκριση Προσρόφησης Αιθανοϊκού και Ισχυρών Οξέων	149
8.1.3.	Σύγκριση Προσρόφησης Αιθανοϊκού και Καρβοξυλικών Οξέων	151
8.1.3-A.	Εξάρτηση N <sub>s</sub> από την Ανθρακική Αλυσίδα των Οξέων	151
8.1.3-B.	Εξάρτηση N <sub>max</sub> από την Ανθρακική Αλυσίδα των Οξέων	152
8.1.3-Γ.	Εξάρτηση Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία Υποστρώματος	153
8.1.3-Δ.	Εξάρτηση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης από την Ανθρακική Αλυσίδα των Οξέων	155
8.1.4.	Σύγκριση Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία	156
8.1.5.	Ανάλυση Σφαλμάτων	157
8.2.	Σύγκριση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αιθανοϊκού Οξέος με Επιφάνειες Καθαρού και Εμπλουτισμένου με Νιτρικό Οξύ Πάγου	158
8.3.	Σύγκριση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Μεθανοϊκού και Αιθανοϊκού Οξέος με Επιφάνειες Εμπλουτισμένου	

	με Νιτρικό Οξύ Πάγου	161
8.4.	Επιπτώσεις στην Ατμόσφαιρα	162
<b>Κεφάλαιο 9 : Συμπεράσματα</b>		
	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>168</b>

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση αέριου αιθανοϊκού οξέος με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ). Το αιθανοϊκό οξύ αποτελεί το πλέον άφθονο οργανικό οξύ στην ατμόσφαιρα, με υψηλές συγκεντρώσεις σε παγκόσμια κλίμακα και έντονη συμμετοχή σε κρίσιμες ετερογενείς διαδικασίες. Οι συγκεκριμένες διεργασίες κατέχουν σημαίνοντα ρόλο στη χημεία της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Χαμηλότερης Στρατόσφαιρας (UTLS), ενώ συγχρόνως επιδρούν σημαντικά στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τις συντελούμενες Κλιματικές Μεταβολές. Για τη διεκπεραίωση της προτεινόμενης μελέτης, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR) συζευγμένη με Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών (QMS) και εφοδιασμένη με κατάλληλα τροποποιημένο Knudsen αντιδραστήρα.

Οι επιφάνειες των επιστρωμάτων πάγου σχηματίστηκαν με εναπόθεση ατμών νερού σε κρυστατούμενη επιφάνεια χαλκού. Το εύρος της θερμοκρασίας του επιστρώματος κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν  $T: 196\text{-}209\text{ K}$ , ενώ οι συγκεντρώσεις του υπερκείμενου αερίου κυμάνθηκαν μεταξύ  $(0.02\text{-}1.2) \cdot 10^{12}\text{ molecule cm}^{-3}$ . Για τις συγκεκριμένες συνθήκες μετρήθηκαν οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης αιθανοϊκού οξέος ( $\gamma$ ) και ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στις επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου ( $N_s$ ), καθώς και η εξάρτηση αυτών από τη συγκέντρωση του αιθανοϊκού οξέος και τη θερμοκρασία του επιστρώματος. Επιπρόσθετα, μέσω προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων με το θεωρητικό μοντέλο ισόθερμης Langmuir, προσδιορίστηκαν ο αριθμός διαθέσιμων θέσεων  $N_{\max}$  για τα δύο διαφορετικά επιστρώματα πάγου  $N_{\max}(\text{H}_2\text{O})$  και  $N_{\max}(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O})$ , καθώς και το ποσοστό επικάλυψης τους ( $\theta$ ). Εν συνεχεία, προσδιορίστηκε η σχετική ισχύς της αλληλεπίδρασης του αιθανοϊκού οξέος με τις επιφάνειες ( $K_{\text{Lang}}$ ) και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία ( $K_{\text{Lang}}(T)$ ). Τα πειράματα που διεξήχθησαν σε επιφάνειες καθαρού πάγου αποτύπωσαν, ποσοτικά, τη σχετική δραστικότητα του αιθανοϊκού οξέος, ενώ τα πειράματα σε εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$  επιφάνειες πάγου κατέδειξαν τον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζει το  $\text{HNO}_3$  στην έκταση και την ένταση του φαινομένου. Τέλος, προσδιορίστηκε ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής της ετερογενούς κατανάλωσής του οξικού οξέος,  $\tau_{\text{het}}$  και το κλάσμα των μορίων,  $a$ , που αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες των σύννεφων συναρτήσει της επιφανειακής τους πυκνότητας (SAD). Η συσχέτιση των  $\tau_{\text{het}}$  και  $a$  είναι απαραίτητη προκειμένου να αποτιμηθεί πλήρως ο ρόλος των ετερογενών διεργασιών στις οποίες συμμετέχει το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , στην Ατμόσφαιρα.

## Abstract

In the present study, the heterogeneous interactions of ethanoic acid with pure and doped with nitric acid ice surfaces were investigated. Ethanoic Acid is the most abundant organic acid in the atmosphere, with increased concentrations, globally. Heterogeneous processes are of significant importance in Upper Troposphere/Lower Stratosphere (UTLS) chemistry and hence they play a central role in Air Quality and Climate Change issues. In order to carry out the proposed work, the Continuous Flow Technique of Very Low Pressure Reactor (VLPR) coupled with a quadrupole mass spectrometer (QMS) equipped with a properly modified Knudsen Reactor was employed.

Ice surfaces were formed gradually by water vapors deposition on a cryostatted copper surface. Experiments performed over substrate temperature range  $T$ : 196-209 K, while gas phase concentrations varied over  $2 \times 10^{10} - 1.2 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . The initial uptake coefficients ( $\gamma$ ) and the number of adsorbed molecules ( $N_s$ ), as well as their dependences on substrate temperature and concentration of ethanoic acid on the various ice surfaces studied in this work, were measured under the title temperature and pressure conditions. Subsequently, the coverage ( $\theta$ ), the maximum substrate available sites ( $N_{max}$ ) and the strength of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  interaction with the different ice surfaces ( $K_{\text{Lang}}$ ), as well as their dependence on substrate temperature was determined via fitting experimental data with the Langmuir isotherm model, at the different temperatures experiments performed ( $K_{\text{Lang}}(T)$ ).

Measurements performed using pure ice surfaces as substrates provided with quantitative information about reactivity of acetic acid, while the corresponding experiments using doped ice surfaces with nitric acid instead showed that  $\text{HNO}_3$  plays a critical role on enhancing their storage efficiency. Finally, both atmospheric lifetime of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  due to its heterogeneous loss ( $\tau_{\text{het}}$ ), and the molecular fraction ( $a$ ) that interact with cirrus clouds as a function of Surface Area Density (SAD,  $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ ) were determined. The quantitative determination of the interrelation between  $\tau_{\text{het}}$  and  $a$  the two last properties is essential in order to systematically evaluate the impact of ethanoic acid in the Atmosphere.




## Εισαγωγή


Η ανάπτυξη του κλάδου της Χημικής Κινητικής, έχει συνδράμει στην κατανόηση και την πρόβλεψη των επικείμενων χημικών μεταβολών, που συντελούνται καθημερινά, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου. Σκοπός της χημικής κινητικής είναι η μέτρηση χρήσιμων κινητικών παραμέτρων, όπως οι συντελεστές ταχύτητας αντιδράσεων, οι συντελεστές κατακράτησης αερίων σε επιφάνειες, αλλά και η διερεύνηση του μηχανισμού των χημικών διεργασιών, προκειμένου η προκύπτουσα γνώση να αποτελέσει εργαλείο για την παραμετροποίηση και την προσομοίωση της χημείας της ατμόσφαιρας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, από την κινητική και μηχανιστική μελέτη τόσο των αντιδράσεων ομογενούς όσο και ετερογενούς φάσης, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης πολύπλοκων διεργασιών. Στόχος των συγκεκριμένων μοντέλων και του γενικότερου τομέα είναι η πρόβλεψη και πρόληψη δυσάρεστων καταστάσεων για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και έχει συνεισφέρει σημαντικά στην αναγνώριση της ατμοσφαιρικής χημείας, ως έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της χημείας, καθιστώντας ταυτόχρονα τη Χημική Κινητική απαραίτητη και άρρηκτα συνδεδεμένη, τόσο με τη γενικότερη εξέλιξη της ερευνητικής χημείας, όσο και με την βελτίωση της καθημερινής ποιότητας διαβίωσης.

Πέρα λοιπόν από το επιστημονικό ενδιαφέρον η Χημική Κινητική συγκεντρώνει και το γενικότερο ενδιαφέρον, καθώς αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα της ατμοσφαιρικής χημείας. και εμπλέκεται σε σημαίνοντα περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως η αραίωση της στιβάδας του όζοντος, η όξινη βροχή, ο σχηματισμός σύννεφων, και η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ως εκ τούτου, αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής αποτελεί η διερεύνηση σπουδαίων χημικών φαινομένων, που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, σε συνδυασμό με την πολυσήμαντη συνεισφορά της ετερογενούς χημείας στην ποιότητά της και στη διαμόρφωση του κλίματος. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα των εφαρμογών της Χημικής Κινητικής και βασικό της εργαλείο στην ατμοσφαιρική χημεία αποτελεί ο προσδιορισμός χρόνων ζωής διαφόρων αερίων στην τροπόσφαιρα, με υπαρκτή σημασία για τους φιλοξενούμενους του πλανήτη μας.



# *“Κεφάλαιο 1”*



## 1.1. Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται από ένα μείγμα πολλών αέριων χημικών συστατικών, σωματιδίων και αερολυμάτων. Τα αφθονότερα αυτών είναι το **άζωτο** (78%) και το **οξυγόνο** (21%), τα οποία διαδραματίζουν σημαίνοντα ρόλο στην ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Τα αέρια αυτά, όπως και τα ευγενή χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλους χρόνους ζωής και συνεπώς είναι καλώς αναμιγμένα σε όλη την ατμόσφαιρα. Επιπρόσθετα, είναι τα πρωταρχικά συστατικά βιογεωχημικών κύκλων και καθορίζουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας και κατά επέκταση τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των βιογενών και ανθρωπογενών εκπομπών οργανικών πιητικών ενώσεων (VOC). Δευτερεύοντα σε αφθονία συστατικά όπως οι **υδρατμοί**, το **διοξείδιο του άνθρακα** και το **όζον**, παρά τα σχετικά χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων τους, διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ατμοσφαιρικό ρόλο, καθώς επιδρούν άμεσα και έμμεσα στο ενεργειακό ισοζύγιο και τη σύσταση της ατμόσφαιρας και διαμορφώνουν το Κλίμα της Γης. Συγκεκριμένα, απορροφώντας και επανεκπέμποντας, μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στην τροπόσφαιρα και ανακλάται από την επιφάνεια της Γης, επάγουν το γνωστό ως φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου και ανυψώνοντας τη θερμοκρασία σε συγκεκριμένα επίπεδα, καθιστούν τη Γη βιώσιμο πλανήτη. Ωστόσο, εκπομπές φυσικών και μη θερμοκηπιακών αερίων, ανθρωπογενούς προελεύσεως, τις τελευταίες δεκαετίες, επέφερε την προσαύξηση των επιπέδων των συσσωρευτών της ακτινοβολίας και επακόλουθα των θερμικών πομπών με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη, σε παγκόσμια κλίμακα που αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά, σύγχρονα προβλήματα που ταλανίζουν την κοινωνία μας και χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης.

<i>ppmv: part per million by volume<sup>1</sup></i>	
<b>Gas</b>	<b>Volume</b>
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	780,840 ppmv (78.084%)
Oxygen (O <sub>2</sub> )	209,460 ppmv (20.946%)
Argon (Ar)	9,340 ppmv (0.9340%)
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	383 ppmv (0.0383%)
Neon (Ne)	18.18 ppmv
Helium (He)	5.24 ppmv
Methane (CH <sub>4</sub> )	1.745 ppmv
Krypton (Kr)	1.14 ppmv
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	0.55 ppmv
Nitrous oxide	0.5 ppmv
Xenon	0.09 ppmv
Ozone	0.0 to 0.07 ppmv
Nitrogen dioxide	0.02 ppmv
Iodine	0.01 ppmv
Carbon monoxide	ίχνη
Ammonia	Ίχνη

**Πίνακας 1.1-1.** Κυριότερα συστατικά της ατμόσφαιρας.

## 1.2. Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας

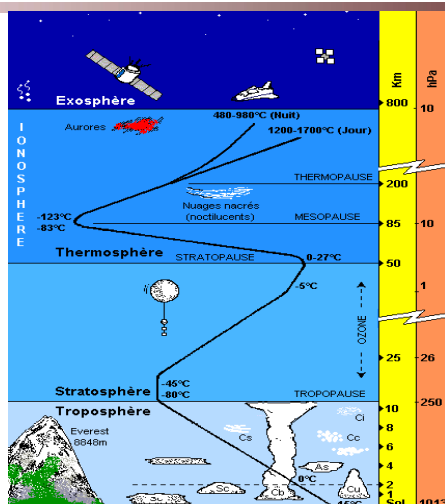
Η ατμόσφαιρα της Γης διαμερίζεται νοητά σε τέσσερα στρώματα, με γνώμονα την τάση της **θερμοκρασίας με το υψόμετρο (σχήμα 1.2-1)**: α) την τροπόσφαιρα, β) τη στρατόσφαιρα, γ) τη μεσόσφαιρα και δ) τη θερμόσφαιρα.

Το πλησιέστερο στη γη στρώμα είναι η **τροπόσφαιρα**, η οποία εκτείνεται από την επιφάνεια της Γης έως τα 12 km, σε μέσα γεωγραφικά πλάτη και χαρακτηρίζεται από μείωση της θερμοκρασίας αυξανόμενου του υψόμετρου, με ρυθμό  $\sim 6.5$  °C το χιλιόμετρο. Η εν λόγω μείωση της θερμοκρασίας αυξανόμενου του υψόμετρου οφείλεται στην απομάκρυνση από το βασικό πομπό θερμικής ακτινοβολίας της περιοχής (χαμηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας), που είναι η Γη. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η δυναμική αστάθεια που παρουσιάζει η τροπόσφαιρα, καθώς χαρακτηρίζεται από έντονη μεταβλητότητα και έντονη κατακόρυφη ανάμιξη των συστατικών της.

Επόμενη κατά σειρά στιβάδα είναι η **στρατόσφαιρα**, η οποία εκτείνεται έως τα 50 km. Τα πρώτα χιλιόμετρα της στρατόσφαιρας αποτελούν το ισοθερμικό στρώμα, όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Σε υψόμετρο μεγαλύτερο των 20 χιλιομέτρων η θερμοκρασιακή διαβάθμιση αντιστρέφεται (συγκριτικά με την τροπόσφαιρα), κυρίως εξαιτίας της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την πιο άφθονη ένωση της περιοχής, το όζον (90% της συνολικής συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα). Συνεπώς, το στρώμα αυτό χαρακτηρίζεται από δυναμική σταθερότητα, χωρίς έντονες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών, ενώ οι ενώσεις που φτάνουν μέχρι τη στρατόσφαιρα παραμένουν για αρκετούς μήνες έως έτη.

Σε υψόμετρο μεταξύ 50 έως 90 km βρίσκεται η **μεσόσφαιρα**, όπου εξαιτίας της απουσίας όζοντος και υδρατμών, η θερμοκρασία μειώνεται συναρτήσει του υψόμετρου, με χαμηλότερη τιμή της τους  $-90$ °C, καθιστώντας την περιοχή δυναμικά ασταθή. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες συναντώνται στη περιοχή της **θερμόσφαιρας**, άνω των 85 km, λόγω της ισχυρής ηλιακής ακτινοβολίας και της έντονης απορρόφησης της από μόρια αζώτου και οξυγόνου, τα οποία αφθονούν στην περιοχή αυτή.

Η διαμέριση της ατμόσφαιρας, με γνώμονα τη θερμοκρασιακή τάση, απλοποιεί τη μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας. Για παράδειγμα, η διάκριση των δυο εγγύτερων στην επιφάνεια της Γης και συνεπώς, σημαντικότερων περιοχών της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα και στρατόσφαιρα), αντανakλά τόσο τη διαφορετική **χημική σύσταση** των περιοχών, όσο και την αλληλεπίδραση τους με διαφορετικά μήκη κύματος ηλιακής ακτινοβολίας, που φτάνουν στο κάθε στρώμα και εκκινούν διαφορετικές **χημικές διεργασίες**.



Σχήμα 1.2-1. Διαστρωμάτωση της ατμόσφαιρας με βάση τη θερμοκρασιακή τάση αυξανόμενου του υψομέτρου.

### 1.3. Ομογενής Χημεία

Οι αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα μπορούν να διακριθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Οι ομογενείς αντιδράσεις έχουν ερευνηθεί εκτενώς, εδώ και πολλές δεκαετίες. Η μελέτη τους έχει επικεντρωθεί κυρίως στην αντίδραση των ενώσεων που εκπέμπονται ανθρωπογενώς και βιογενώς από την επιφάνεια της Γης, με τα καθοριστικότερα οξειδωτικά της τροπόσφαιρας (OH, Cl, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>).

#### 1.3.1. Τροποσφαιρική Χημεία

Η παρουσία ελεύθερων ριζών OH, Cl, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>, τα γνωστά οξειδωτικά ή απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας, σε συνδυασμό με την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων βιογενούς ή/και ανθρωπογενούς προελεύσεως, οδηγούν σε μια σειρά αλληλένδετων αντιδράσεων. Η ακριβής γνώση των μηχανισμών παραγωγής των οξειδωτικών, καθώς και οι διαδικασίες παραγωγής και καταστροφής του όζοντος βοηθούν στη βέλτιστη κατανόηση της τροποσφαιρικής χημείας.

##### 1.3.1-A. Οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας

Η κυριότερη πηγή παραγωγής ελευθέρων ριζών είναι η διαδικασία φωτόλυσης πρόδρομων ενώσεων.<sup>2</sup>

###### ➤ Ρίζες υδροξυλίου (OH)

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι το κυρίαρχο απορρυπαντικό της τροπόσφαιρας, καθώς βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία και θεωρούνται υπεύθυνες για την πρωτογενή αποικοδόμηση των περισσότερων VOC, καθορίζοντας τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τους. Παράγονται κυρίως μέσω της **φωτόλυσης του όζοντος** προς ηλεκτρονικά διεγερμένο ατομικό οξυγόνο, O(<sup>1</sup>D), το οποίο στην συνέχεια αντιδρά ταχύτατα με τους άφθονους υδρατμούς, προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου:



Η αντίδραση (A.1.3.1-A-2) είναι αποδοτικότερη σε χαμηλότερα ύψη, όπου οι συγκεντρώσεις των υδρατμών κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα. Ωστόσο, η αυξημένη συνολική πίεση της περιοχής οδηγεί στην ταχεία αποδιέγερση των  $\text{O}({}^1\text{D})$  προς  $\text{O}({}^3\text{P})$ , μέσω κρούσεων (A.1.3.1-A-3), η οποία δρα ανταγωνιστικά, ως προς την παραγωγή ριζών υδροξυλίου:



Σε περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, εξίσου σημαντική πηγή ριζών υδροξυλίου αποτελεί η **φωτόλυση του νιτρώδους οξέος (HONO) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):**



Όπως φαίνεται, η παραγωγή ριζών OH λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω φωτοχημικών διαδικασιών και συνεπώς η ατμοσφαιρική τους δραστηριότητα είναι εντονότερη την ημέρα. Η μέση **συγκέντρωσή** τους στην περιοχή της τροπόσφαιρας είναι **0.04ppt** ( $1 \times 10^6$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ),<sup>3</sup> ενώ σε ορισμένες περιοχές, κατά τις μεσημβρινές ώρες είναι σημαντικά αυξημένη και φτάνει τα **0.8ppt** ( $2 \times 10^7$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ).<sup>4</sup>

➤ **Νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>)**

Οι νιτρικές ρίζες παράγονται μέσω της αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>) με το (O<sub>3</sub>):



Αποτελούν σημαντικές οξειδωτικές ενώσεις, αλλά η δραστηριότητά τους περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά τις **νυκτερινές ώρες**, εφόσον κατά τη διάρκεια της ημέρας φωτοδιασπώνται ταχύτατα.

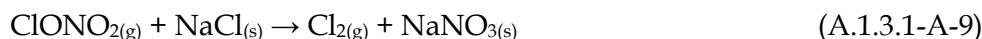
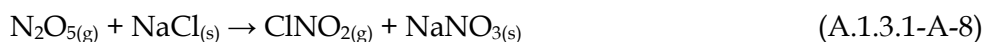


Το εύρος των **συγκεντρώσεων** τους κυμαίνεται μεταξύ **5-450 ppt** ( $1.2 \times 10^8$ - $1.1 \times 10^{10}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται τη νύχτα.<sup>7</sup>

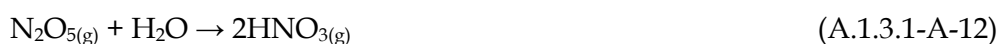
➤ **Ατομικό χλώριο (Cl)**

Σημαίνοντα ρόλο στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση, κυρίως σε θαλάσσιες περιοχές, διαδραματίζει επίσης, το ατομικό χλώριο (Cl). Τα άτομα Cl παράγοντα κυρίως μέσω ετερογενών διεργασιών που συντελούνται επί **σωματιδίων NaCl**, που αφθονούν σε θαλάσσιες περιοχές. Η

αλληλεπίδρασή τους με  $N_2O_5$  και το  $ClONO_2$  κατά τα ακόλουθα σχήματα οδηγεί σε σχετικά ασταθείς αποθήκες  $Cl$ , που φωτολυόμενες σε ακτινικά μήκη κύματος παράγουν ατομικό  $Cl$  (A.1.3.1-A-10 και A.1.3.1-A-11): <sup>5,6</sup>



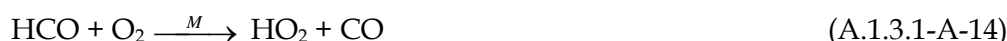
Ωστόσο, η ταχεία **υδρόλυση** των  $N_2O_5$  και  $ClONO_2$  (A.1.3.1-A-12) ανταγωνίζεται την ετερογενή τους αντίδραση με το  $NaCl$  (A.1.3.1-A-8) και (A.1.3.1-A-9) και αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για τη δημιουργία  $Cl$ : <sup>7,8</sup>



Το ατομικό χλώριο είναι ανομοιογενώς κατανεμημένο στην περιοχή της τροπόσφαιρας, τόσο λόγω των μη ομοιογενώς κατανεμημένων γεωγραφικών πηγών τους, όσο και της αυξημένης του δραστηριότητας. Το γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη μεγάλη διακύμανση των συγκεντρώσεών του, που παρατηρούνται μεταξύ παράκτιων περιοχών,  $> 0.04\text{pprt}$  ( $> 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ ) και της ελεύθερης, χερσαίας τροπόσφαιρας, όπου τα επίπεδα είναι σημαντικά μικρότερα. <sup>9</sup>

#### ➤ Υδροπερόξυ ρίζες ( $HO_2$ )

Μια εξίσου σημαντική ένωση που συναντάται στην τροπόσφαιρα και συγκαταλέγεται στη κατηγορία των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας είναι οι υδροπερόξυ ρίζες ( $HO_2$ ), με ιδιαίτερο ρόλο στην παραγωγή και κατανάλωση των οξειδίων του αζώτου ( $NO_x$ ), αλλά και του τροποσφαιρικού όζοντος ( $O_3$ ). Βασικές πηγές  $HO_2$  αποτελούν τα **άτομα H και οι ρίζες HCO** που προέρχονται από ποικίλες αντιδράσεις και οξειδωτικούς κύκλους. Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή υδροπερόξυ ριζών στην τροπόσφαιρα σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:



Παρόμοιες αντιδράσεις φωτόλυσης αλδεϋδών με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα ( $RCHO$ ) αποτελούν επίσης πηγή  $HO_2$ , με μικρότερες βέβαια αποδόσεις. Εξίσου σημαντική πηγή υδροπερόξυ ριζών είναι η οξείδωση των αλκόξυ ριζών, οι οποίες παράγονται από την οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων ( $VOC$ ):



Η μέση **συγκέντρωση** των HO<sub>2</sub> είναι περίπου **8ppt** (2×10<sup>8</sup> molecule cm<sup>-3</sup>). παραπάνω

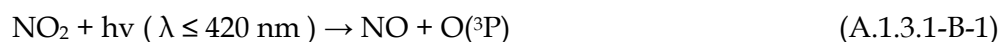
### ➤ Όζον (O<sub>3</sub>)

Βασική πηγή παραγωγής όζοντος αποτελεί η αντίδραση ατόμων O(<sup>3</sup>P) με το άφθονο μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) της τροπόσφαιρας (A.1.3.1-B-2). Η τιμή της **συγκέντρωσής** του κυμαίνεται από **10 έως 100 ppb**, και εξαρτάται άμεσα από το γεωγραφικό πλάτος. Η μέση τιμή της συγκέντρωσής του είναι 34 ppb, με τοπικά μέγιστα πάνω από αστικές περιοχές και σε υψόμετρο μέχρι 5km.<sup>10</sup> Το όζον αποτελεί βασικό οξειδωτικό τόσο λόγω των αντιδράσεων που εκκινεί το ίδιο, όσο και αυτών που εκκινούνται από τις ρίζες OH, που αποτελούν το βασικό φωτοοξειδωτικό του παράγωγο. Επιπλέον, το τροποσφαιρικό όζον εντάσσεται στα σημαντικά θερμοκηπιακά αέρια και η συνδρομή του στην υπερθέρμανση του πλανήτη είναι μείζονος σημασίας.

### 1.3.1-B. Τροποσφαιρικό Όζον

Το Όζον είναι μια σχετικά ασταθής ένωση με έντονη χαρακτηριστική οσμή και εκρηκτική δραστηριότητα. Στην περιοχή της τροπόσφαιρας χαρακτηρίζεται ως «**κακό όζον**» διότι είναι επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία, καθώς επηρεάζει τη λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος των ζωικών οργανισμών καταστρέφοντας τους ιστούς των πνευμόνων και εξασθενίζοντας την αντίσταση του οργανισμού στην πνευμονία και τις καρδιακές παθήσεις.<sup>11</sup> Επίσης, εμποδίζει την ανάπτυξη του φυτικού κόσμου και επιδρά στην επιβίωση ή/και την ανάπτυξη βιοτόπων.

Η τροποσφαιρική αφθονία του O<sub>3</sub> φτάνει το 10% της συνολικής συγκέντρωσής του και ρυθμίζεται κυρίως από τα επίπεδα συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών ρυπαντών, όπως τα οξείδια του αζώτου, (NO<sub>x</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και άλλους υδρογονάνθρακες. Επιπρόσθετα, η παρουσία του όζοντος στην τροπόσφαιρα οφείλεται σε μικρό ποσοστό 0.1% στην περιοδική κατακόρυφη ανάμιξη με τη στρατόσφαιρα, καθώς και στην αντίδραση των VOC με NO<sub>x</sub>. Συγκεκριμένα, η κυριότερη **πηγή** τροποσφαιρικού όζοντος είναι η φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub> προς NO και O(<sup>3</sup>P), σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:



Σε περιβάλλοντα με αυξημένες συγκεντρώσεις NO η **κατανάλωση** του O<sub>3</sub> συντελείται μέσω της αντίδρασης:

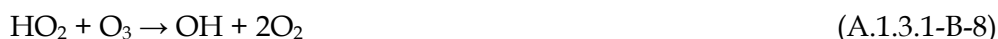




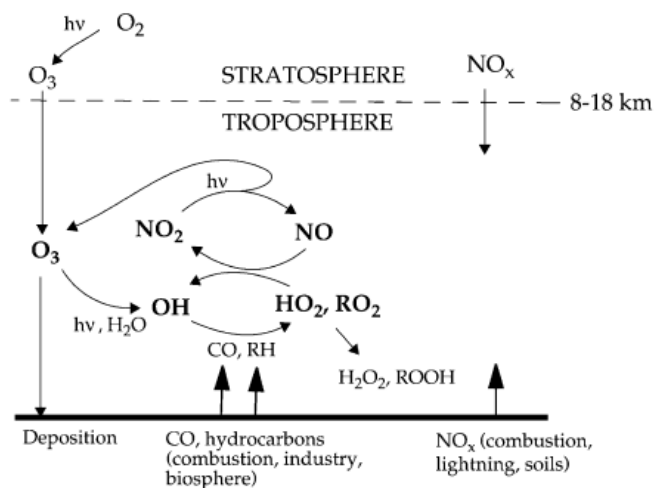
Οι αντιδράσεις (A.1.3.1-B-1), (A.1.3.1-B-2) και (A.1.3.1-B-3) δεν παράγουν ούτε καταναλώνουν όζον, παράγοντας ένα **μηδενικό κύκλο**. Ωστόσο, σε **ρουπασμένες περιοχές**, η οξειδωση των VOCs, προς αλκυλοπερόξυ ρίζες (RO<sub>2</sub>) και η αντίδραση αυτών με NO παράγει εκ νέου NO<sub>2</sub>. Με τον τρόπο αυτό επαναδημιουργούνται οι πρόδρομες ενώσεις του όζοντος και **καταναλώνεται το NO**. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η αντίδραση (A.1.3.1-B-3) να είναι λιγότερο σημαντική και ο κύκλος των προηγούμενων αντιδράσεων να **παράγει τελικά όζον**.



Ωστόσο σε **περιβάλλον με μειωμένα επίπεδα NO<sub>x</sub>** (σε παράκτιες συνήθως περιοχές), η αντίδραση των ριζών RO<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub> με το όζον οδηγούν τελικά στην καταστροφή του:



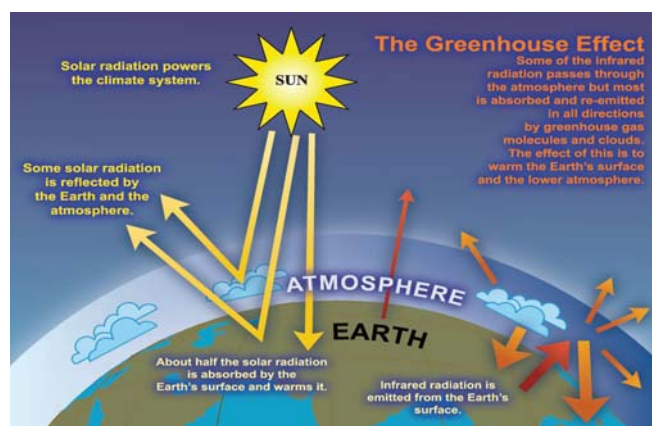
Συνεπώς, καταλυτικό ρολό στη ρύθμιση των συγκεντρώσεων του τροποσφαιρικού όζοντος διαδραματίζουν διεργασίες, οι οποίες καθορίζουν τα επίπεδα NO<sub>x</sub> και VOC.



**Σχήμα 1.3.1-B-1.** Σχηματική αναπαράσταση της τροποσφαιρικής χημείας του όζοντος. Συνδυασμός των χημικών κύκλων των O<sub>3</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> και RO<sub>2</sub> σε σχέση με τις οργανικές περόξυ ρίζες.<sup>12-13</sup>

Ο σπουδαίος ρόλος που διαδραματίζει το O<sub>3</sub> στη χημεία της ατμόσφαιρας δεν αφορά μόνο στη συμμετοχή του σε σωρεία φωτοχημικών διεργασιών. **Το τροποσφαιρικό όζον αποτελεί σημαντικό θερμοκηπιακό αέριο, καθώς δεσμεύει την IR ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης και δεν της επιτρέπει να διαφύγει από την ατμόσφαιρα.** Ακολούθως, κατά την

επανεκπομπή της ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη (σχήμα 1.3.1-B-2).



Σχήμα 1.3.1-B-2. Το τροποσφαιρικό όζον συμβάλλει σε ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, το φαινόμενο του θερμοκηπίου.<sup>14</sup>

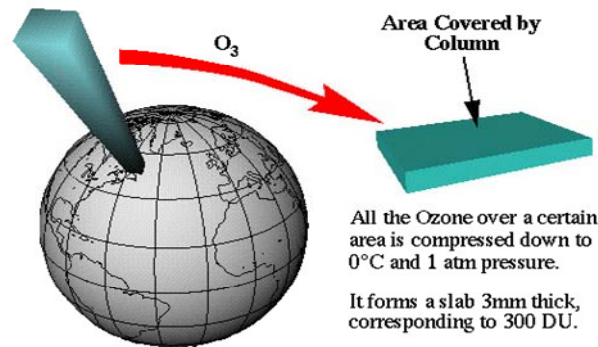
### 1.3.2. Στρατοσφαιρική Χημεία

Η χημεία της στρατόσφαιρας καθορίζεται από τις **συνθήκες** που επικρατούν σε αυτήν, αλλά και τη **χημική σύσταση** της περιοχής.<sup>15</sup> Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη στρατόσφαιρα χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος μεγαλύτερα των 180nm, ενώ η θερμοκρασία και η πίεση της περιοχής κυμαίνονται μεταξύ  $T = 185 - 275 \text{ K}$  και  $P = 1 - 100 \text{ Torr}$ , αντίστοιχα.<sup>16</sup> Τις σημαντικότερες χημικές ενώσεις της περιοχής τις συνιστούν το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλους χρόνους ζωής, ενώ έχουν ανιχνευθεί θετικές ενώσεις και αερολύματα σε περιόδους μεγάλων ηφαιστειακών εκρήξεων. Άλλες ανόργανες ενώσεις, που κυριαρχούν στη σύσταση της στρατόσφαιρας είναι τα οξείδια του αζώτου, το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ, τα οξείδια των αλογόνων και άλλες αλογονομένες ενώσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δεύτερο κατά σειρά στρώμα της ατμόσφαιρας συγκέντρωσε, για πρώτη φορά, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τη δεκαετία του **1920**, όταν παρατηρήσεις φασμάτων υπεριώδους του ήλιου υπέδειξαν την ύπαρξη ενός σημαντικού απορροφητή στην περιοχή, που κατόπιν χαρακτηρίστηκε του διαπιστώθηκε η **μεγάλη συγκέντρωση όζοντος στην περιοχή** (το αφθονότερο συστατικό στην Στρατόσφαιρα).

#### 1.3.2-A. Στρατοσφαιρικό Όζον

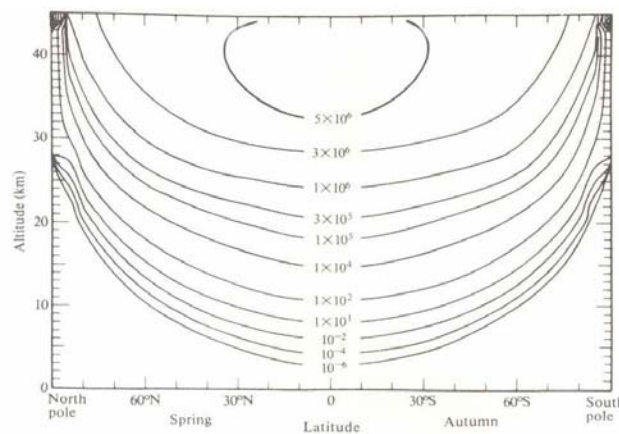
Το 90% της συνολικής συγκέντρωσης του όζοντος βρίσκεται στη στρατόσφαιρα και σχηματίζει ένα στρώμα πάχους 20 km και ξεκινά από ύψος 25 -30 km.<sup>11</sup> Μονάδες μέτρησης του όζοντος αποτελούν οι μονάδες Dobson (DU, 1 DU ισοδυναμεί με  $2.69 \times 10^{16}$  μόρια όζοντος σε στρώμα πάχους 0.01mm, υπό κανονικές συνθήκες). Αν όλο το όζον βρισκόταν στο επίπεδο του εδάφους,

δηλαδή σε πίεση μιας ατμόσφαιρας, τότε θα καταλάμβανε στρώμα πάχους 3mm (σχήμα 1.3.2-A-1). το οποίο αντιστοιχεί σε 300 DU.<sup>17</sup>



Σχήμα 1.3.2-A-1. Σε κανονικές συνθήκες, όλο το O<sub>3</sub> θα καταλάμβανε στρώμα πάχους μονάχα 3mm.<sup>1</sup>

Η παγκόσμια αφθονία όζοντος κυμαίνεται μεταξύ 200 και 500 DU και κατανέμεται **ανομοιόμορφα** τόσο σε γεωγραφικό πλάτος και ύψος, όσο και ανάλογα με την εποχή αναφοράς. Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται στους πόλους και σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη τον χειμώνα και το φθινόπωρο, ενώ κατά την άνοιξη η συγκέντρωση μειώνεται στους πόλους, όπως επίσης, χαμηλή συγκέντρωση όζοντος παρατηρείται καθόλη τη διάρκεια του έτους στις τροπικές περιοχές. Γενικά, η κατανομή του όζοντος σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη είναι **κατακόρυφη** (σχήμα 1.3.2-A-2.) και αυξανόμενου του ύψους οι συγκεντρώσεις αυξάνονται.



Σχήμα 1.3.2-A-2. Μέσος ρυθμός παραγωγής όζοντος από τη φωτοδιάσπαση του O<sub>2</sub> (molecule cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) με το γεωγραφικό πλάτος. Κατακόρυφη κατανομή στρατοσφαιρικού όζοντος.

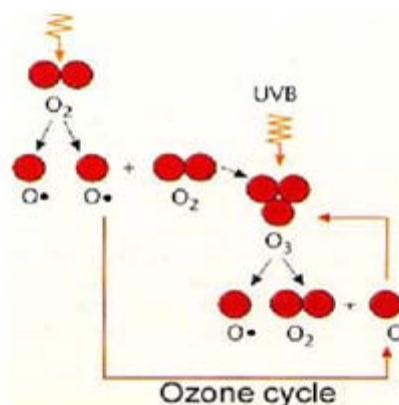
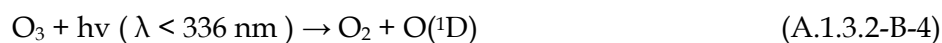
Το γεγονός αυτό, είναι άμεσο αποτέλεσμα της αυξανόμενης παραγωγής όζοντος κατά την αποτελεσματικότερη φωτοδιάσπαση του οξυγόνου σε μεγαλύτερα υψόμετρα και την επακόλουθη συνένωσή του με μοριακό οξυγόνο, σε συνδυασμό με την τάση καταστροφής του μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών. Ο κύκλος του όζοντος (αντιδράσεις παραγωγής και καταστροφής του) προτάθηκε για πρώτη φορά το 1930 από τον **Chapman**.<sup>18</sup>

### 1.3.2-B. Κύκλος του Chapman

Ο Sydney Chapman πρότεινε ένα μηχανισμό, που συμπεριλάμβανε μία σειρά αντιδράσεων για τον υπολογισμό της στάσιμης συγκέντρωσης του όζοντος, συναρτήσε της ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής του και της καταστροφής του (**σχήμα 1.3.2-B-1**). Η ενέργεια δεσμού του  $O_2$  ( $498\text{kJ mol}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε φωτόνιο UV ακτινοβολίας μήκος κύματος  $242\text{nm}$ . Συνεπώς, η φωτοδιάσπαση του  $O_2$  απαιτεί ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερη των  $242\text{nm}$  (A.1.3.2-B-1). Τα άτομα οξυγόνου που παράγονται βρίσκονται στη βασική ηλεκτρονιακή τους κατάσταση  $O(^3P)$  και είναι σχετικά δραστικά εξαιτίας των δυο ελεύθερων ηλεκτρονίων που διαθέτουν. Ο συνδυασμός τους με μοριακό οξυγόνο (A.1.3.2-B-2) οδηγεί τελικά στην **παραγωγή όζοντος**.



Ο κύκλος ολοκληρώνεται με την **καταστροφή** του όζοντος μέσω της αντίδρασής του με ατομικό οξυγόνο (A.1.3.2-B-3) και της φωτόλυσής του (A.1.3.2-B-4) σε μήκος κύματος περίπου  $320 \text{ nm}$ .



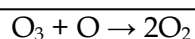
**Σχήμα 1.3.2-B-1.** Συνολική απεικόνιση του μηδενικού κύκλου του Chapman.

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970, ο άνωθι μηχανισμός θεωρείτο ως μοναδικός για την καταστροφή του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Τα επίπεδα όμως του όζοντος που παρατηρήθηκαν με τη χρήση στρατοσφαιρικών μπαλονιών έδειξαν πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές που προέβλεπε ο κύκλος του Chapman. Η **ασυμφωνία μετρήσεων και θεωρίας** υπέδειξε σημεία

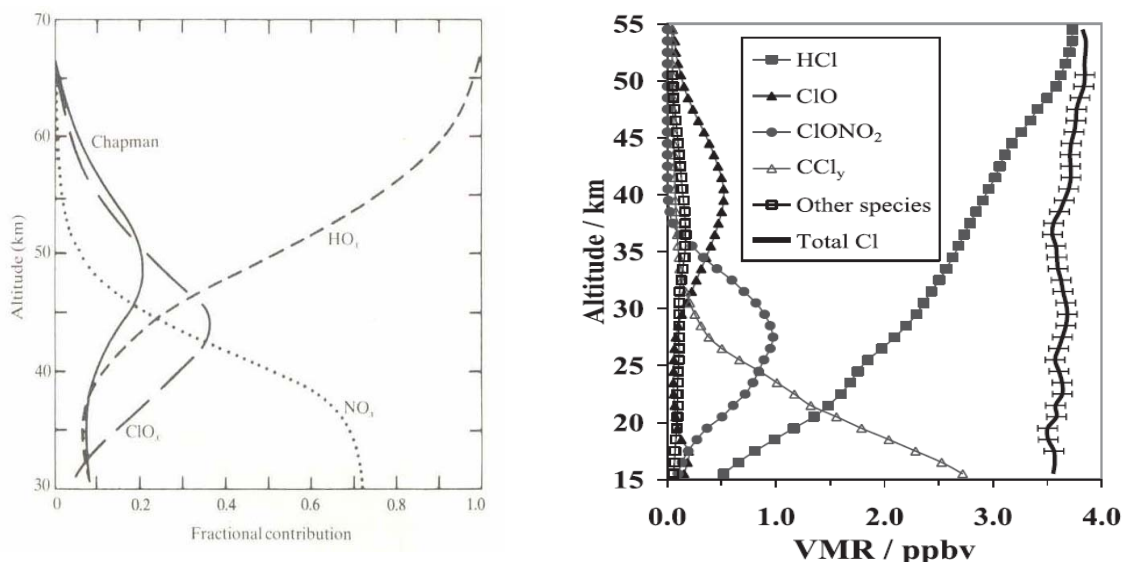
αστοχίας της θεωρίας. Τα επικρατέστερα σενάρια για την ερμηνεία της παρατηρούμενης απόκλισης ήταν αφενός η αβεβαιότητα των συντελεστών ταχύτητας που χρησιμοποιούνται στον κύκλο του Chapman και αφετέρου, η μη συμπερίληψη επιπλέον χημικών διεργασιών στον κύκλο που καταναλώνουν όζον.

### 1.3.2-Γ. Καταλυτικοί Κύκλοι Καταστροφής Οζοντος

Ανθρωπογενώς εκπεμπόμενα αέρια, όπως  $\text{NO}_x$ , αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  αλλά και οι ευρέως βιομηχανικά παραγόμενοι τη δεκαετία του 1970 χλωροφθοράνθρακες, είναι δυνατό να μεταφερθούν από την τροπόσφαιρα στην στρατόσφαιρα και να διαταράξουν το φυσικό κύκλο ζωής του όζοντος καταστρέφοντάς το καταλυτικά. Η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος συνοψίζεται στο παρακάτω κύκλο :



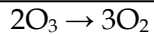
όπου το  $\text{X}$  μπορεί να είναι  $\text{HO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  ή άλλο αλογόνο. Η συμμετοχή των χημικών οντοτήτων αυτών στην καταστροφή του  $\text{O}_3$  εξαρτάται από το υψόμετρο (σχήμα 1.3.2-Γ-1).



**Σχήμα 1.3.2-Γ-1.** Α) Μεταβολή της συμμετοχής των διαφόρων ενώσεων στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος ανάλογα με το ύψος. Β) Συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού χλωρίου (30°N-60°N) το 2004 (vmr: volume mixing ratio). Περιλαμβάνει μετρήσεις  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  και  $\text{ClO}$  από δορυφόρους και στρατοσφαιρικά μπαλόνια. <sup>19</sup>

#### 1) Υδροπερόξυ-ρίζες ( $\text{HO}_x$ )

Καταλυτικοί κύκλοι οι οποίοι εκκινούνται από την οξείδωση ατμών νερού, καταναλώνουν το όζον στην στρατόσφαιρα σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα αντιδράσεων:

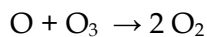


Οι αντιδράσεις (A.1.3.2-Γ-3) και (A.1.3.2-Γ-4) καταναλώνουν  $\text{O}_3$ , ενώ διατηρούν τις ρίζες  $\text{HO}_x$ . Ο κύκλος καταστροφής σταματά με την **τερματική αντίδραση** κατανάλωσης των  $\text{HO}_x$ :



## 2) Οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ )

Η παρουσία των οξειδίων του αζώτου στη στρατόσφαιρα, και ιδιαίτερα του  $\text{NO}$  δεν οφείλεται τόσο στη μεταφορά του από την τροπόσφαιρα, εφόσον ο χρόνος ζωής του είναι πολύ μικρός, όσο στις εκπομπές των υπερηχητικών αεροσκαφών, που πετάνε στο ύψος της τροπόπαυσης, στις πυρηνικές εκρήξεις, στους βομβαρδισμούς πρωτονίων από ήλιο και στις ηλεκτρικές εκκενώσεις (κεραυνούς). Μελέτη της χημείας των  $\text{NO}_x$  έδειξε ότι ένα μέρος του  $\text{NO}_2$  αντιδρά με το ατομικό οξυγόνο και παράγει  $\text{NO}$ , το οποίο εν συνεχεία οδηγεί στην καταστροφή του όζοντος:



Η **τερματική αντίδραση** του κύκλου είναι διαφορετική κατά τη διάρκεια της μέρας από τη νύχτα:

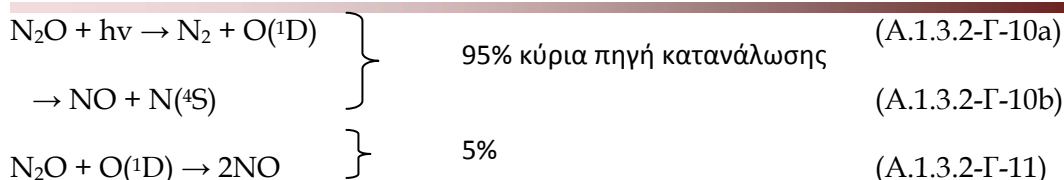
- την **ημέρα** τα  $\text{NO}_x$  οξειδώνονται σε νιτρικό οξύ, κατά την αντίδραση τους με τις ρίζες υδροξυλίου



- κατά τη διάρκεια της **νύχτας**, όταν δεν σχηματίζονται  $\text{O}(^1\text{D})$ , η τερματική διαδικασία περιλαμβάνει την οξείδωση του  $\text{NO}_2$  σε  $\text{N}_2\text{O}_5$ :

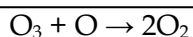


Μια εξίσου σημαντική πηγή  $\text{NO}_x$  στην στρατόσφαιρα είναι το  $\text{N}_2\text{O}$ , το οποίο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα μέσω βιογενών και ανθρωπογενών διεργασιών. Όντας πολύ σταθερό και αδρανές μόριο, με **χρόνο ζωής 150 -200 έτη**, φτάνει στη στρατόσφαιρα, όπου μέσω φωτοδιάσπασης ή αντίδρασής του με  $\text{O}(^1\text{D})$  οδηγεί στην παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου:

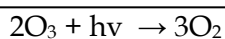
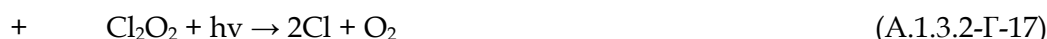


### 3) Άτομα χλωρίου (Cl)

Το 1970 οι Molina και Rowland, παρατήρησαν αυξημένες συγκεντρώσεις χλωροφθορανθράκων (CFC) και τις συσχέτισαν με την καταστροφή του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Οι συγκεκριμένες ενώσεις ούσες χημικά **αδρανείς στην περιοχή της τροπόσφαιρας**, φτάνουν στη στρατόσφαιρα, όπου **φωτολύονται** προς παραγωγή δραστικών ατόμων χλωρίου. Στη συνέχεια αυτά αντιδρούν με το όζον καταστρέφοντας το, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα για το CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:



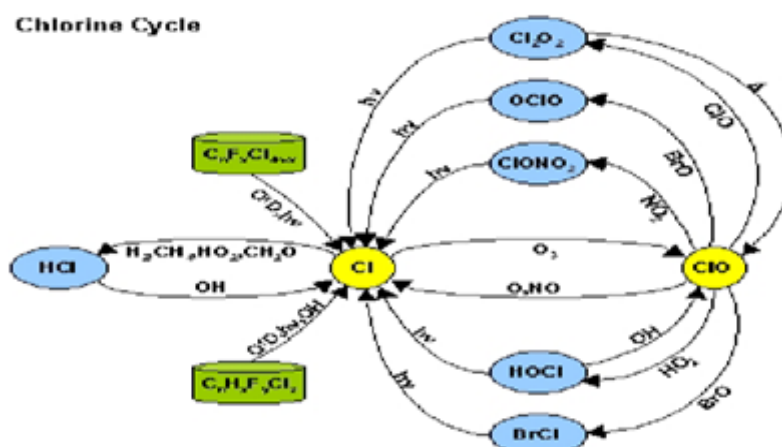
Ο καταλυτικός αυτός κύκλος είναι σημαντικός σε μεγάλο υψόμετρο, αφού η συγκέντρωση του O(<sup>1</sup>D) αυξάνεται με το ύψος. Ένας άλλος καταλυτικός κύκλος καταστροφής όζοντος λαμβάνει χώρα εξαιτίας των ClO :



Το **μονοξείδιο του χλωρίου (ClO)**, όπως και το μονοξείδιο του βρωμίου (BrO) μέσω του διμερισμού τους (A.1.45) αποτελούν αποτελεσματικές διαδικασίες κατανάλωσης όζοντος.<sup>20,21</sup> **Πρόσφατες μελέτες υποστηρίζουν ότι τα διμερή φωτολύονται ταχύτατα (A.1.46) και σχηματίζονται ακόμη πιο γρήγορα, με αποτέλεσμα τελικά την καταστροφή του όζοντος μέσω των αποδοτικών αυτών καταλυτικών κύκλων που συνεισφέρουν περισσότερο από το 50% στη συνολική μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος (σχήμα 1.3.2-Γ-2).**<sup>22</sup> Εν συνεχεία η αντίδραση των δυο μονοξειδίων έχει τρία πιθανά κανάλια:



Τα κανάλια a,c και b, με θερμική διάσπαση των ClOO και OClO και φωτόλυση του BrCl αντίστοιχα οδηγούν στην ελάττωση του όζοντος (σχήμα 1.3.2-Γ-2.).



Σχήμα 1.3.2-Γ-2. Περαιτέρω αντιδράσεις του δραστικού ClO με OH, NO<sub>2</sub>, BrO, ClO και HO<sub>2</sub> οδηγούν σε αναγέννηση των δραστικών ριζών χλωρίου.

Έχει υπολογιστεί ότι κάθε άτομο χλωρίου που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα είναι υπεύθυνο για την καταστροφή περίπου 100.000 μορίων όζοντος, εφόσον τα άτομα αυτά αναδημιουργούνται ταχύτατα από τις περαιτέρω αντιδράσεις του ClO με OH, NO<sub>2</sub>, BrO, ClO και HO<sub>2</sub>.

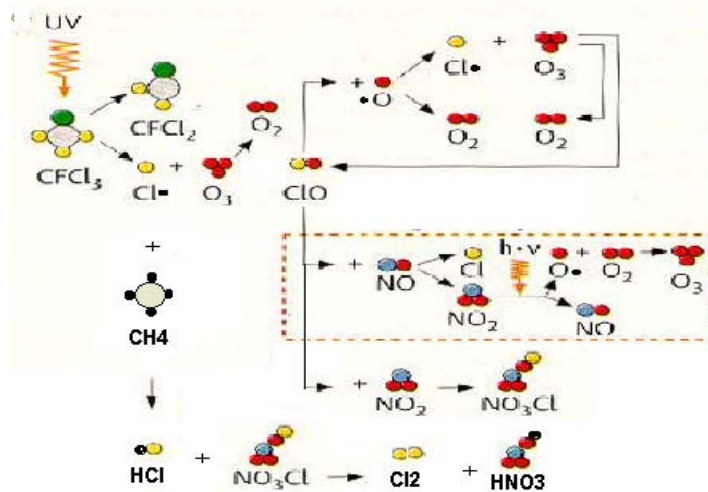
Η διαδικασία σταματά με **τερματικές αντιδράσεις**, οι οποίες **μπλοκάρουν** τους δυνητικούς δολοφόνους του όζοντος μετατρέποντάς τους σε μη ενεργές αποθήκες χλωρίου:



} **μπλοκάρισμα δολοφόνων O<sub>3</sub>**

Ανακεφαλαιώνοντας, μεγαλύτερη συνεισφορά στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος κατέχουν οι χλωροφθοράνθρακες, αφού τα φωτολυτικά τους παράγωγα, άτομα Cl, **αναδημιουργούνται** κατόπιν κάθε κύκλου και ενεργοποιούν καταλυτικές αντιδράσεις (σχήμα 1.3.2-Γ-2. και σχήμα 1.3.2-Γ-3.), χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία τους σε συγκρίσιμες, με το όζον, συγκεντρώσεις.





Σχήμα 1.3.2-Γ-3. Συνοπτική απεικόνιση της επίδρασης των δραστικών ατόμων χλωρίου στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και μπλοκάρισμά τους μέσω των αποθηκών ClONO<sub>2</sub> και HCl.

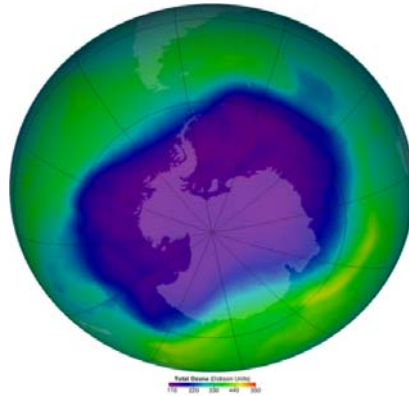
### 1.3.2-Δ. Χλωροφθοράνθρακες (ChloroFluoroCarbons, CFC)

Τα CFCs χαρακτηρίζονται αποκλειστικά από **ανθρωπογενείς πηγές** και είναι υπεύθυνα για το 90 % των επιπέδων των συγκεντρώσεων των ατόμων Cl στη στρατόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες. Ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1930 από τον **Thomas Midgley** για βιομηχανικούς σκοπούς και η χρήση τους αυξήθηκε δραματικά τα επόμενα χρόνια. Ιδιαίτερα εύλογο, εφόσον είχαν ευρύ φάσμα χρήσης, όπως για παράδειγμα, προωθητικά αέρια σε φιάλες ψεκασμού, ως ψυκτικά μέσα σε συστήματα ψύξης, σαν υλικά μόνωσης και διόγκωσης, ως διαλύτες καθαρισμού διαφόρων ηλεκτρονικών συσκευών, σαν αποστειρωτικά διαλύματα με ιατρικές εφαρμογές, καθώς ακόμα και για την κάλυψη διαφόρων οικιακών αναγκών.

Τα CFCs διακρίνονται για τη μη τοξικότητα τους, τη μη διαβρωτικότητα, τη συμβατότητα που επιδεικνύουν ως προς μεγάλη ποικιλία υλικών, καθώς και τη μη ευφλεκτότητα τους. Το γεγονός αυτό τα καθιστά χημικά **αδρανείς ενώσεις** στην περιοχή της τροπόσφαιρας, με αποτέλεσμα να φθάνουν "**ανέπαφα**" στην περιοχή της στρατόσφαιρας μέσω της γενικής αέριας κυκλοφορίας. Στην περιοχή αυτή φωτοδιασπώνται εκτιθέμενα σε ηλιακή ακτινοβολία μεγάλης ενέργειας, στα 20 -25 km και απελευθερώνουν δραστικά άτομα χλωρίου. Τελικό αποτέλεσμα είναι η συμμετοχή τους στον κύκλο του όζοντος ενεργοποιώντας καταλυτικές αντιδράσεις και επιταχύνοντας την καταστροφή του όζοντος.<sup>23</sup>

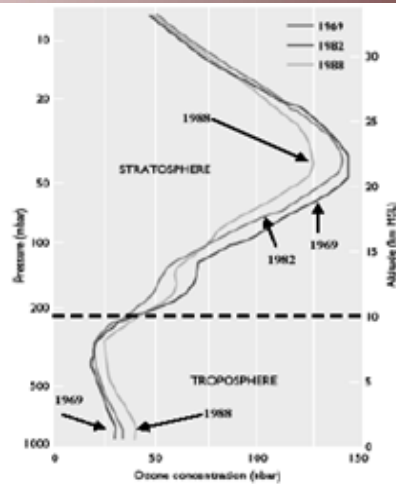
### 1.3.2-E. Αραίωση της Στιβάδας του Όζοντος

Τη δεκαετία του 1980 παρατηρήθηκε από τον Farman και την ερευνητική του ομάδα μια βαθμιαία αραίωση της στιβάδας του όζοντος πάνω από την **Ανταρκτική (σχήμα 1.3.2.E-1)**.



**Σχήμα 1.3.2.E-1.** Σεπτέμβριος 2000: η περιοχή της τρύπας στην Ανταρκτική καταλάμβανε περίπου 30 εκατομμύρια km<sup>2</sup> και η συγκέντρωση του όζοντος τη μικρότερη τιμή που έχει παρατηρηθεί ποτέ.<sup>24</sup>

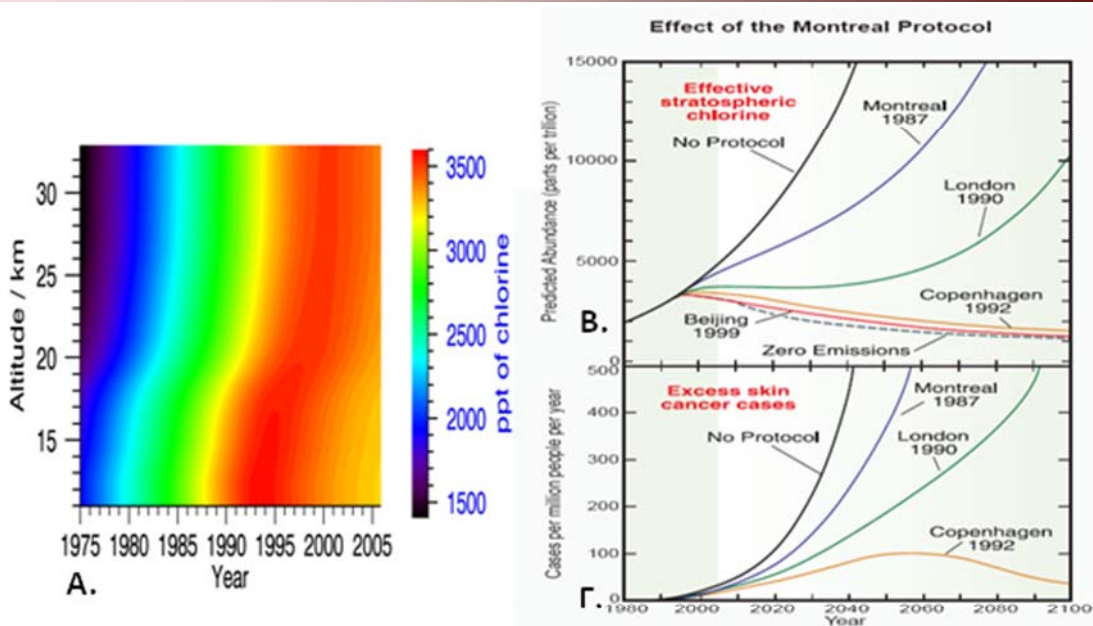
Η μείωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, έχει άμεσες και έμμεσες καταστροφικές **επιπτώσεις** για την χλωρίδα και την πανίδα του πλανήτη, εφόσον το όζον έχει ευεργετικό ρόλο στη διατήρηση της ζωής, απορροφώντας ένα σημαντικό μέρος της επιβλαβούς **υπεριώδους ακτινοβολίας UV-B**, που εκπέμπεται από τον ήλιο. Εξαιτίας της αραίωσης της στιβάδας του, η ποσότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη αυξάνεται, με αποτέλεσμα να εντείνεται η πιθανότητα για δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς. Η ακτινοβολία σε μήκη κύματος  $280 < \lambda < 320$  nm, είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για τους μονοκύτταρους οργανισμούς και για τα κύτταρα ανώτερων φυτικών και ζωικών οργανισμών, αφού μπορεί να προκαλέσει μεταλλάξεις στο DNA, καρκίνο του δέρματος, μελανώματα και καταρράκτη στα μάτια. Αυξημένη επίσης υπεριώδης ακτινοβολία πιθανώς να οδηγεί στην αύξηση του όζοντος στην τροπόσφαιρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του τροποσφαιρικού όζοντος (οξειδωση των CH<sub>4</sub> και CO παρουσία NO<sub>x</sub>) και η δραματική μείωση της συγκέντρωσης του στρατοσφαιρικού (αραίωση της στιβάδας του όζοντος), πρωτοεμφανίστηκε τη δεκαετία του 1970 (**σχήμα 1.3.2.E-2**), όταν δηλαδή ξεκίνησε η εντατική καύση ορυκτών καυσίμων, η ανέγερση μεγάλων βιομηχανικών μονάδων με αποτέλεσμα την εκπομπή πολυάριθμων βιομηχανικών ρύπων, η μαζική χρήση αυτοκινήτων, καθώς επίσης και η εκτενής χρήση των χλωροφθορανθράκων ως ψυκτικά υγρά και ως προωθητικά αέρια στα σπρέι.



**Σχήμα 1.3.2.E-2.** Μεταβολή της συγκέντρωσης του όζοντος από το 1969 ως το 1988 ως προς το ύψος και την πίεση. Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του τροποσφαιρικού και μείωση της συγκέντρωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Η σταδιακή κατάργηση των CFCs υπογράφηκε το 1987 με τη **συνθήκη του Montreal**, βάσει της οποίας 24 κράτη δεσμεύτηκαν να περιορίσουν την παραγωγή χλωροφθορανθράκων και θεοπίστηκε νομικά το 1989. Ωστόσο τα περιοριστικά μέτρα δεν ήταν αρκετά και υπαγορεύτηκε η καθολική κατάργηση των εκπομπών τους.<sup>†</sup> Παράλληλα εντατικοποιήθηκαν οι έρευνες για εύρεση υποκατάστατων ενώσεων των CFCs τα οποία οδήγησαν σε μία σειρά ενώσεων σταδιακής απαλλαγής τους από άτομα Cl στο μόριό τους (υδροχλωροφθοράνθρακες: HCFC, υδροφθοράνθρακες: HFC) και αύξησης της χημικής τους δραστικότητας (υδροφθοροαιθέρες: HFE, υδροφθοροαλκοόλες: HFA και ακόρεστους υδροφθοράνθρακες: u-HFC), προκειμένου να περιοριστεί επίσης η συνδρομή τους στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Οι συνθήκες και τα υποκατάστατα έφεραν απτά αποτελέσματα αφού η συγκέντρωση του όζοντος στη στρατόσφαιρα έχει πλέον σταθεροποιηθεί (θα χρειαστούν ωστόσο τουλάχιστον 4 δεκαετίες μέχρι την επαναφορά τους στα αρχικά επίπεδα), και η συγκέντρωσή του χλωρίου κυμαίνεται τα τελευταία έτη στα ίδια, αν όχι σε **χαμηλότερα επίπεδα (σχήμα 1.3.2.E-3)**.<sup>25</sup> Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί από πληθώρα μετρήσεων, οι οποίες δείχνουν μείωση της συνολικής συγκέντρωσης του χλωρίου τα τελευταία 12 χρόνια σε ποσοστό περίπου 0.70% ppt ανά έτος (**σχήμα 1.3.2.E-4**).<sup>26</sup>

<sup>†</sup> Το τροποποιημένο πρωτόκολλο έχουν υπογράψει σήμερα πάνω από 185 χώρες.



**Σχήμα 1.3.2.E-3.** Α. Μεταβολή της συγκέντρωσης του χλωρίου από το 1975 έως το 2005 ως προς το ύψος. Μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωρίου παρατηρείται στη χαμηλότερη στρατόσφαιρα το 1995 και σε ύψος 30km το 2000. Από το 2000 και έπειτα παρατηρείται ευνοϊκή μείωση της συγκέντρωσης του χλωρίου. <sup>27</sup> Β. Εκτιμήσεις για εντυπωσιακή μείωση της συγκέντρωσης του χλωρίου με βάση το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και πρόσθετες συνθήκες. Τα ονόματα των πόλεων και οι χρονολογίες υποδεικνύουν που και πότε διεκπεραιώθηκαν αλλαγές του Πρωτόκολλου του Μόντρεαλ. Έως το 2060 αναμένεται η συγκέντρωση του χλωρίου να κατέχει τιμή μικρότερη από 2ppbv. Γ. Σημαντική μείωση του καρκίνου του δέρματος με βάση τους όρους των συνθηκών.<sup>28</sup>

## 1.4. Ετερογενής Χημεία

Η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα πολυφασικό σύστημα στο οποίο **αλληλεπιδρούν οι τρεις φάσεις της ύλης**. Η συστηματική απόκλιση μεταξύ ατμοσφαιρικών μετρήσεων και θεωρητικών μοντέλων για μια σειρά ενώσεων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος στα στρώματα της τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας ανέδειξε τη σπουδαιότητα των ετερογενών αλληλεπιδράσεων. Η ετερογενής χημεία, αφορά αντιδράσεις κυρίως της αέριας φάσης με την υγρή ή με αερολύματα, καθώς και αλληλεπιδράσεις αέριων ουσιών με «παγωμένα σωματίδια» και επιφάνειες πάγου. Η ακριβής γνώση λοιπόν αυτών των διεργασιών παρέχει σημαντικές πληροφορίες για μια σειρά φαινομένων που σχετίζονται άμεσα με την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τις συντελούμενες Κλιματικές Αλλαγές.

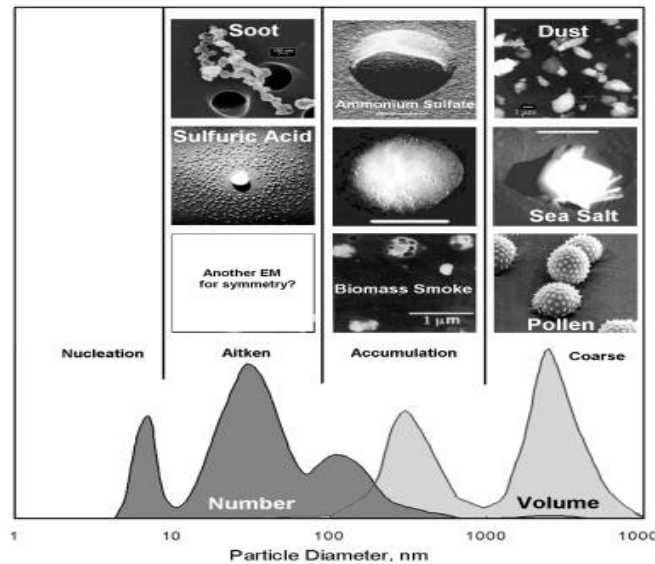
### 1.4.1. Ετερογενής Τροποσφαιρική Χημεία

Η τροπόσφαιρα αποτελεί μια ασταθή περιοχή, που αλληλεπιδρά άμεσα με τη Γη και αποτελεί το φωτοχημικό σύστημα του πρώτου σταδίου αποικοδόμησης των ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνειά της. Η περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας κατακλύζεται από αέρια **σωματίδια**, στερεά ή υγρά και γενικότερα από επιφάνειες πρόσφορες για ετερογενείς διεργασίες.

### 1.4.1-A. Αερολύματα στην Τροπόσφαιρα - Aerosols

Αιωρούμενα σωματίδια είναι τα αιωρήματα της ατμόσφαιρας, που βρίσκονται στην **ενδιάμεση φάση** μεταξύ στερεής και υγρής κατάστασης. Η ατμόσφαιρα βρίθεται από τέτοιου είδους μικροσκοπικά σωματίδια ξένης ύλης, τα οποία βρίσκονται σε διάφορες ποσότητες και αποτελούνται από θεικές, ανθρακικές και νιτρικές ενώσεις, χλώριο, νάτριο, αμμωνία, ίχνη μετάλλων και υγρασία. **Ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργούνται** διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα **πρωτογενή** σωματίδια εκπέμπονται άμεσα μέσω βιογενών και ανθρωπογενών διεργασιών που συντελούνται στην επιφάνεια της Γης. Τα σωματίδια άλατος που δημιουργούνται από την εξάτμιση των ψεκάδων της θάλασσας αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή πρωτογενών αερολυμάτων στη περιοχή της τροπόσφαιρας.<sup>29</sup> Ωστόσο, εξίσου σημαντικές πηγές τους αποτελούν φυσικές διεργασίες όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η αέρια κυκλοφορία, καθώς και ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η κατασκευαστική και γεωργική ενασχόληση και ιδιαίτερα η καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων. Δευτερογενώς, σχηματίζονται κατά τη συμπύκνωση ενώσεων καθώς και από τη χημική μετατροπή αερίων ενώσεων.

Τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από το μέγεθός τους, τη χημική τους σύσταση και τη φάση στην οποία βρίσκονται. Στη μελέτη τους δε λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία τους, διότι θεωρείται ότι έχουν σφαιρικό μέγεθος που περιγράφεται από τη διάμετρό τους, η οποία κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως δέκα μικρόμετρα. **Με βάση το μέγεθός τους** τα σωματίδια διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (**σχήμα 1.4.1-A-1**), στα λεπτά (fine), τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μm και στα **χονδρά** (coarse), με διάμετρο μεγαλύτερη από 1 μm, τα οποία λόγω του μεγέθους τους καθιζάνουν ή ξεπλένονται από τη βροχή. Τα **λεπτά** σωματίδια κατανέμονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες α) στην περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων (ultra fine), όπου είναι τα σωματίδια με διάμετρο από 3 έως περίπου 10 nm, β) στην περιοχή των πυρήνων συμπύκνωσης Aitken για διάμετρο από 10 έως 100 nm, περιοχή που αποτελεί το 95% του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, και γ) στην περιοχή της συσσώρευσης την οποία αποτελούν σωματίδια με διάμετρο από 0.1 έως 1 μm, τα οποία προκύπτουν έπειτα από συμπύκνωση ατμών ή από συσσωμάτωση Aitken σωματιδίων μεταξύ τους ή με υπέρλεπτα. Στις δύο πρώτες περιοχές παρουσιάζεται το μέγιστο, στον αριθμό σωματιδίων, αλλά μόνο ένα μικρό μέρος από τη μάζα τους. Αντιθέτως στην περιοχή της συσσώρευσης παρουσιάζεται το μέγιστο ως προς την επιφάνεια των σωματιδίων.



**Σχήμα 1.4.1-A-1.** Κατηγορίες αερολυμάτων με βάση το μέγεθός τους (διάμετρο). Aitken: 10-100nm, 95% συνολικού αριθμού σωματιδίων. Accumulation (συσσώρευσης): 0.1-1μm. Coarse (χονδρά): >1 μm.

Η σπουδαιότητα των αερολυμάτων στην ετερογενή χημεία πηγάζει από το «πρόσφορο έδαφος» των επιφανειών τους για **ετερογενείς διεργασίες**, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και τη νύχτα, όπως η οξείδωση του SO<sub>2</sub> που λαμβάνει χώρα πάνω σε σωματίδια γραφίτη ή άνθρακα, καθώς επίσης και οξειδώσεις ποικίλων ενώσεων σε επιφάνειες σκόνης ή στάχτης, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>.<sup>30</sup> Η παρουσία του νερού είτε επιταχύνει τις αντιδράσεις αυτές, είτε δημιουργεί εναλλακτικές πορείες καθώς ευθύνεται για την απομάκρυνση των ενώσεων από την αέρια φάση. Οι πλέον συνηθέστεροι τρόποι απομάκρυνσης των αερολυμάτων είναι η ξηρή και η υγρή εναπόθεση. Η υγρή εναπόθεση περιλαμβάνει το φαινόμενο της διάλυσης/κατακρήμνισης (Rain out) όπου λαμβάνει χώρα διάλυση ουσιών στο νερό της βροχής και απομάκρυνση τους κατά την βροχόπτωση, καθώς επίσης και το φυσικό φαινόμενο μεταφοράς/κατακρήμνισης (Wash out), κατά το οποίο οι μεγάλες σταγόνες νερού παρασέρνουν σωματίδια κατά την πτώση τους.

Αναμφισβήτητα, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων, ο αριθμός των οποίων φτάνει τα **10<sup>8</sup> σωματίδια ανά cm<sup>3</sup>** σε βιομηχανικές ζώνες, από τα 10<sup>3</sup> σωματίδια ανά cm<sup>3</sup> που απαντώνται σε απομακρυσμένες περιοχές. Η αύξηση του αριθμού των αερολυμάτων έχει άμεσες επιπτώσεις στον πλανήτη, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι:

- Η **όξινη βροχή**, εφόσον η απομάκρυνση των λεπτών σωματιδίων πραγματοποιείται μέσω της υγρής εναπόθεσης, με αποτέλεσμα αφενός το σχηματισμό νιτρικού και θεικού οξέος στα σύννεφα και αφετέρου το pH του βρόχινου νερού να λαμβάνει τιμές 4-5 στην Ευρώπη, ενώ το αντίστοιχο της ομίχλης τιμές μικρότερες του δύο.<sup>31</sup>

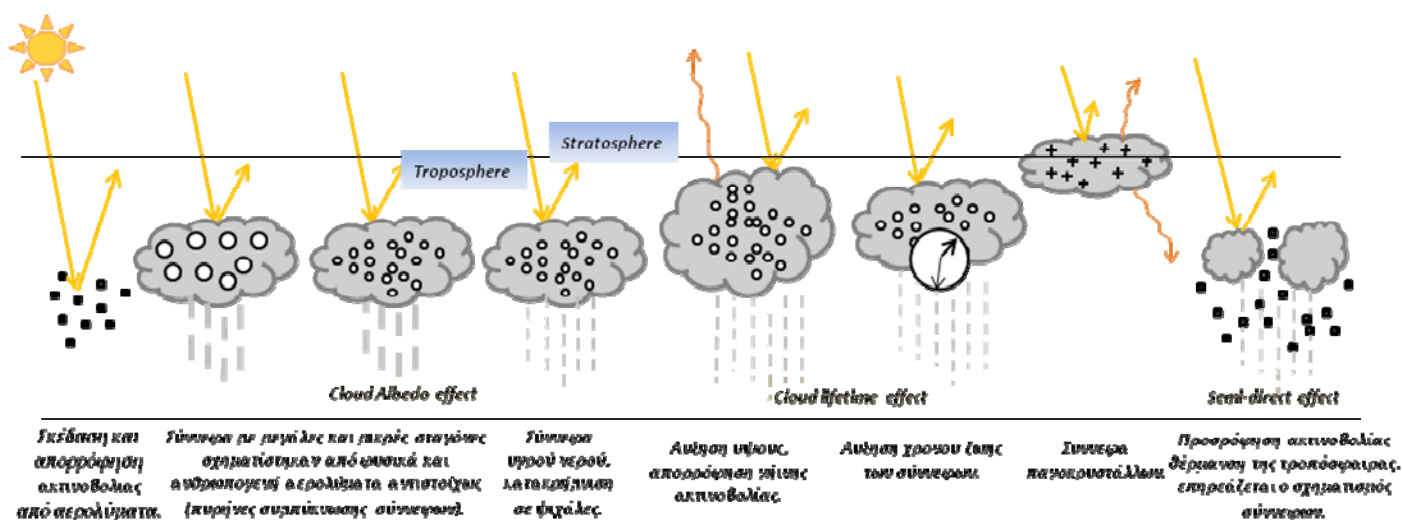
➤ Η σκέδαση του ηλιακού φωτός με τη συμβολή λεπτών σωματιδίων κυρίως των  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , και του στοιχειακού άνθρακα. Οι ενώσεις αυτές απομακρύνουν ένα μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη, σε αντίθεση με τα θερμοκηπιακά αέρια.<sup>32</sup>

➤ Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, μέσω κυρίως του στοιχειακού άνθρακα, προκαλεί θέρμανση και αστάθεια της τροπόσφαιρας, καθώς μεταβάλλει το ποσοστό της σχετικής υγρασίας, δρα καταλυτικά στο σχηματισμό σύννεφων<sup>33</sup> και καθορίζει το χρόνο ζωής τους.<sup>34,35</sup> Σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, όπου οι εκπομπές σωματιδίων είναι αυξημένες το φαινόμενο αναμένεται να είναι εντονότερο.

➤ Ο σχηματισμός σύννεφων, καθότι τα αερολύματα δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης και προκαλούν αύξηση της διαθλαστικότητας (albedo) και συνεπώς έμμεση σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας που έχει ως απώτερο αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της Γης.<sup>36,37</sup>

Η διατάραξη του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας που προκαλείται από την παρουσία των αερολυμάτων δεν έχει μέχρι σήμερα, αποσαφηνιστεί. Το φαινόμενο της σκέδασης και ταυτόχρονης απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας δεν έχει ποσοτικοποιηθεί, συνεπώς δεν μπορούν να αποτιμηθούν οι επιπτώσεις τους στη διαμόρφωση του κλίματος.

Η πληθώρα των φαινομένων που προκαλείται από τους μηχανισμούς σκέδασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4.1-A-2. Η πολύπλοκη αυτή αλληλεπίδραση εξαρτάται από το μέγεθος και τη χημική σύσταση των αρχικών πυρήνων συμπύκνωσης, οι οποίοι αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες στη δράση και τη δημιουργία σταγόνων σύννεφου.<sup>38</sup>



Σχήμα 1.4.1-A-2. Άμεσα και έμμεσα αποτελέσματα προκαλούν τα σωματίδια σε συνδυασμό με τα σύννεφα που σχηματίζουν, καθώς συμμετέχουν σε ποικίλους μηχανισμούς σκέδασης και απορρόφησης ακτινοβολίας.

### 1.4.1-B. Μια Ματιά στα Σύννεφα της Τροπόσφαιρας

Το 60% περίπου της επιφάνειας της Γης καλύπτεται από σύννεφα, αν και αποτελούν μόνο το 7% του συνολικού όγκου της τροπόσφαιρας. Τα σύννεφα έχουν την ικανότητα να ανακατανέμουν τις ενώσεις που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης μέχρι την ανώτερη τροπόσφαιρα. Διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση και ανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίων και σωματιδίων. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας σχετικά με τη μάζα τους οι σταγόνες στα σύννεφα αποτελούν το ιδανικό ενδιάμεσο αντίδρασης, αφού εκκινούν ετερογενείς διεργασίες οι οποίες είτε δεν θα πραγματοποιούνταν στην αέρια φάση είτε θα γινόταν με πολύ χαμηλότερο ρυθμό.<sup>39</sup>

#### 1.4.1-B.1. Σχηματισμός Σύννεφων

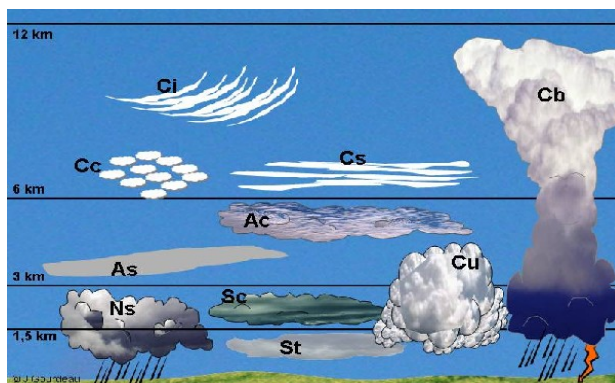
Το φαινόμενο της συμπύκνωσης των υδρατμών οφείλεται στην ψύξη τους και εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ποσότητα των υδρατμών και φυσικά την παρουσία αερολυμάτων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η κίνηση των μορίων του νερού επιβραδύνεται και καθώς αυτά συγκρούονται με σωματίδια ή άλλα μόρια έχουν την τάση να συσσωματώνονται. Ο υδρατμός αρχίζει έτσι να συμπυκνώνεται, και η ποσότητα του είναι καθοριστική για τη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η συμπύκνωση. Αν δηλαδή ο αέρας είναι πλούσιος σε μόρια υδρατμών, η συμπύκνωσή τους θα γίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία είναι η παρουσία μιας επιφάνειας, ενός **πυρήνα συμπύκνωσης** πάνω στον οποίο μπορεί να συμπυκνωθεί το νερό. Η αποτελεσματικότητα των πυρήνων αυτών εξαρτάται από το μέγεθός τους και από την ικανότητά τους να αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού. Συγκεκριμένα, τα μόρια του νερού, καθώς αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες των σωματιδίων έχουν την τάση να προσκολλώνται πάνω τους και στη συνέχεια έλκουν και άλλα μόρια αέριας φάσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο υδρατμός συμπυκνώνεται απευθείας σε παγοκρύσταλλο, ο οποίος με τη σειρά του δρα ως πεδίο πρόσφυσης για άλλα μόρια, νερού ή άλλων ενώσεων. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται τα σύννεφα των οποίων οι **ιδιότητες και οι τάσεις** καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά και το μέγεθος των σταγόνων, τη διαλυτότητα και την παρουσία διαφόρων ενώσεων, την περιεκτικότητα των σύννεφων σε παγοκρυστάλλους καθώς επίσης και τη μορφολογία των διάφορων ειδών σύννεφων.<sup>40</sup>

#### 1.4.1-B.2. Κατηγορίες Σύννεφων

Στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα ο Άγγλος χημικός Luke Howard χώρισε τα σύννεφα σε τρεις θεμελιώδεις κατηγορίες, ανάλογα με την όψη που παρουσιάζουν στον επίγειο παρατηρητή: **θυσάνους** (cirrus), **στρωματείτες** (stratus) και **σωρείτες** (cumulus). Οι θύσανοι αναφέρονται στα ψηλά σύννεφα που εμφανίζονται σε ύψος πάνω από 6km και εμφανίζουν δομή γραμμών, με



ασαφές περίγραμμα και λεπτή όψη. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι στρωματείτες (stratus), οι οποίοι σχηματίζονται σε πλατιές στιβάδες, ομοιόμορφες σε περίγραμμα και χρώμα. Οι σωρείτες (που καμιά φορά ονομάζονται και σύννεφα κουνουπίδια) ξεχωρίζουν με την κατακόρυφη ανάπτυξη και τη δομή τους. Οι κορυφές τους είναι συνήθως θολοειδείς, καμιά φορά με κυματοειδείς προεξοχές, ενώ οι βάσεις τους είναι επίπεδες.



**Σχήμα 1.4.1-B.2-1.** Κατηγορίες σύννεφων ανάλογα με το ύψος και την όψη τους.

Ci : θύσανοι, St : στρώματα, Cu : σωρείτες, Cb : σωρειτομελανίες Cs : θυσανοστρώματα, Cc : θυσανοσωρείτες, Ac : υψηλωρείτες, As: υψηλοστρώματα, Ns : μελανοστρώματα, Sc : στρωματοσωρείτες.

Μολονότι αυτές είναι οι κύριες κατηγορίες, σπάνια τα σύννεφα μπορούν να ενταχθούν σαφώς σε μια από αυτές. Οι ταξινομητές αναγκάστηκαν να επινοήσουν **σύνθετα ονόματα** για να περιγράψουν τις πάμπολλες ποικιλίες των νεφών που εμφανίζονται στην πραγματικότητα (**σχήμα 1.4.1-B.2-1**). Λόγου χάρη, οι παραγμένες μάζες γκριζόλευκων νεφών που καλύπτουν μεγάλες περιοχές του ουρανού, ιδιαίτερα τον χειμώνα, ονομάζονται στρωματοσωρείτες. Ένα υψηλό εκτεταμένο κάλυμμα από θυσάνους μπορεί να ονομαστεί θυσανόστρωμα, ενώ τα στρώματα από τα οποία πέφτει βροχή ή χιόνι ονομάζονται μελανοστρώματα.

<i>Τροποσφαιρικά σύννεφα</i>		
0-4km	Στρωματοσωρείτες	Stratocumulus(Sc)
0-2 km	Στρωματείτες (Στρώματα)	Stratus(St)
4km και άνω	Μελανοστρώματα	Nimbostratus(Ns)
2-7 km	Υψισωρείτες	Altostratus(As)
7-18 km	Υψιστρώματα	Altostratus(As)
	Θύσανοι	Cirrus(Ci)
Σύννεφα με κατακόρυφη ανάπτυξη 0-3 km	Θυσανοστρώματα	Cirrostratus(Cs)
	Θυσανοσωρείτες	Cirrocumulus(Cc)
	Σωρείτες	Cumulus (Cu)
	Σωρειτομελανίες	Cumulonimbus (Cb)
	Μελανίες	Nimbus(Nb)

**Πίνακας 1.4.1-B.2-1.** Κατηγορίες σύννεφων ανάλογα με το ύψος στο οποίο βρίσκονται.

Τα υγρά σύννεφα περιορίζονται μεταξύ 4-6 km, όπου μέσα σε αυτά τα ύψη σχηματίζονται και εξατμίζονται συνέχεια. Αξιοσημείωτο είναι ότι μόνο **το 10% από τα σύννεφα καταλήγει σε βροχή**.

### 1.4.1-B.3. Οι Θύσανοι «αποκρύπτουν» Παγοκρυστάλλους

Η πιο σημαντική κατηγορία σύννεφων στην τροπόσφαιρα είναι οι θύσανοι (cirrus). Τα cirrus clouds είναι παγκοσμίως κατανεμημένα, σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη, χωρίς καμία εξάρτηση από την μορφή της έκτασης που καλύπτουν (χέρσα ή θαλάσσια) ή την εποχή. Βρίσκονται σε ψυχρές περιοχές της ανώτερης τροπόσφαιρας, ενώ συχνά ανεβαίνουν σε ύψη 14 km όπου οι θερμοκρασίες είναι αρκετά χαμηλές, **-40 έως -50°C**. Μετρήσεις από αεροσκάφη έδειξαν ότι οι θύσανοι αποτελούνται από εκτεταμένες επιφάνειες πάγου, κυρίως κρυστάλλους πάγου μεγέθους από μερικά μικρόμετρα έως και χιλιοστόμετρα.<sup>41</sup> Το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται από το ύψος στο οποίο εμφανίζονται. Σε ύψη 15~18 km το μέγεθος τους είναι αρκετά μικρό, ενώ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι εμφανίζονται σε περιβάλλον με υψηλότερη θερμοκρασία.

Στα μέσα του 1930 ο Σουηδός μετεωρολόγος Tor Bergeron προσπάθησε να εξηγήσει πως πέφτει η βροχή και απέδειξε πως οι παγοκρύσταλλοι για θερμοδυναμικούς λόγους προκαλούν την εξάτμιση των σταγονιδίων του νερού που τους περιβάλλουν και κατόπιν τα αέρια πλέον αυτά μόρια εναποτίθενται στην επιφάνεια τους. Οι παγοκρύσταλλοι διογκώνονται, εφόσον προσκολλούνται πάνω τους συνεχώς μεγαλύτερος αριθμός μορίων, και καθώς ο όγκος των cirrus αυξάνεται, πέφτουν λόγω βαρύτητας με αποτέλεσμα να έλκουν περισσότερες σταγόνες, άλλα μόρια, και άλλους διογκωμένους κρυστάλλους. Με τον τρόπο αυτό οι παγοκρύσταλλοι δρουν καταλυτικά, ως **πυρήνες συμπύκνωσης** στο σχηματισμό θυσάνων και βροχής. Αξιοσημείωτο είναι ότι όλες σχεδόν οι κατακρημνίσεις, αρχίζουν σαν γοργά διογκούμενοι παγοκρύσταλλοι.

### 1.4.2. Ετερογενής Στρατοσφαιρική Χημεία

Η σπουδαιότερη κατηγορία σύννεφων στην περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας είναι τα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα (PSCs). Οι επιφάνειες των πολικών σύννεφων παρέχουν το πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση σωρείας αντιδράσεων σπουδαίου ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, οι οποίες αποτελούν αντικείμενο έντονης μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες. Ενώσεις χημικά αδρανείς στην περιοχή της τροπόσφαιρας φτάνουν στη στρατόσφαιρα και αντιδρούν ετερογενώς στην επιφάνεια των παγόμορφων σύννεφων.

#### 1.4.2-A. Μια Ματιά στα Στρατοσφαιρικά Σύννεφα

Η συγκέντρωση των υδρατμών στη στρατόσφαιρα είναι πολύ χαμηλή και κυμαίνεται από 2 έως 6 ppm, σε αντίθεση με την ανώτερη τροπόσφαιρα όπου η τιμή της φτάνει τα 100 ppm. Ως εκ τούτου ο σχηματισμός των σύννεφων στην περιοχή της στρατόσφαιρας είναι σπάνιος και απαιτεί πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για να επιτευχθεί. Η δημιουργία επομένως σύννεφων στις **πολικές περιοχές** δεν αποτελεί τυχαίο γεγονός. Οι κατάλληλες θερμοκρασιακές συνθήκες **-70 έως -90 °C**

που επικρατούν στους πόλους την πολική νύχτα, σε ύψος περίπου 20km, καθώς επίσης και η αυξημένη συγκέντρωση των υδρατμών εξαιτίας της αέριας κυκλοφορίας και των δινών στις περιοχές αυτές, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων (Polar Stratospheric Clouds).

### 1.4.2-A.1. Σχηματισμός PSCs

Τον πολικό χειμώνα, καθώς ο ήλιος φθίνει στον ορίζοντα, οι αέριες μάζες ψύχονται, εξαιτίας της μειωμένης ακτινοβολίας και στη συνέχεια βυθίζονται σε χαμηλότερα ύψη. Το βύθισμα αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση τους, αντισταθμίζοντας σταδιακά το φαινόμενο ψύξης τους. Ισορροπία επιτυγχάνεται σε ύψος κάτω των 30km. Άμεση συνέπεια είναι η πτώση της θερμοκρασίας,  $-88^{\circ}\text{C}$ . Στις χαμηλές αυτές θερμοκρασίες ακόμα και οι μικρές συγκεντρώσεις νερού στη στρατόσφαιρα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία κρυστάλλων πάγου πάνω στις οποίες προσροφώνται ενώσεις όπως το  $\text{HNO}_3$  και το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Συγκεκριμένα, η συμπύκνωση  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{O}$  λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη των  $-78^{\circ}\text{C}$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό τριωδριτών νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), το οποίο δρώντας ως **πυρήνας συμπύκνωσης**, οδηγεί στο σχηματισμό των πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων.



**Σχήμα 1.4.2-A.1-1.** Φωτογραφία πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων στην Αρκτική (Σουηδία  $67^{\circ}\text{N}$ ) τον Ιανουάριο του 2000. Τα σύννεφα είναι συχνά ορατά όταν ο Ήλιος αγγίζει τον ορίζοντα.

Η διαδικασία σχηματισμού των PSCs αναδεικνύει, αφενός την ύπαρξη πολυάριθμων σωματιδίων στο εσωτερικό τους και αφετέρου το διαχωρισμό τους σε τρεις επιμέρους κατηγορίες.†

### 1.4.2-A.2. Κατηγορίες PSCs

Τα PSCs εκτείνονται από 10 έως 100km σε μήκος και αρκετά km σε πάχος. Διακρίνονται σε **τρεις επιμέρους κατηγορίες**: τα PSCs τύπου 1, τύπου 2 και τύπου 3.

Τα **PSCs τύπου 1** εκτείνονται σε ύψος 20-30 km και δημιουργούνται το χειμώνα σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $-77^{\circ}\text{C}$ . Αποτελούν γρήγορα ψυχώμενα σύννεφα, ενώ ταυτόχρονα

† με μικρά σωματίδια  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  διαμέτρου  $\sim 1\mu\text{m}$  ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) και μεγαλύτερα σωματίδια  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  με διάμετρο  $\sim 20\mu\text{m}$  ( $-85^{\circ}\text{C}$ ) να βρίσκονται στον πυρήνα τους

συλλέγουν νερό, υδρίτες νιτρικού οξέως και νιτρικό οξύ καθώς κύματα αέρα περνούν μέσα από αυτά. Παρατηρούνται συχνά πάνω από ψηλά βουνά ως στάσιμα χρωματιστά<sup>§</sup> κύματα.

Τα **PSCs τύπου 2** αποτελούνται από εκτεταμένες επιφάνειες πάγου και σχηματίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των  $-85^{\circ}\text{C}$ . Οι μικροσκοπικοί παγοκρύσταλλοι που περιέχουν σκεδάζουν και ανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία σαν πρίσματα προσδίδοντας τους χαρακτηριστικά χρώματα.

Τα **PSCs τύπου 3** αποτελούνται από θειικό οξύ και υδρίτες θειικού οξέος και σχηματίζεται σε θερμοκρασία μικρότερη των  $-78^{\circ}\text{C}$ . Το μέγεθος τους αυξάνεται διαρκώς καθώς προσροφούν νιτρικό οξύ και νερό.

### 1.4.2-A.3. Συνεισφορά των PSCs στην Τρόπα του Όζοντος

Η ανακάλυψη της αραιώσης της στιβάδας του όζοντος στην Ανταρκτική την δεκαετία του 1970 ανέδειξε την πλήρη άγνοια που υπήρχε μέχρι τότε στην κατανόηση μηχανισμών που συντελούνται στις επιφάνειες των πολικών σύννεφων. Έκτοτε, πολυάριθμες ερευνητικές ομάδες, έχουν επικεντρωθεί στη διεξοδική μελέτη και αποσαφήνιση των μηχανισμών μέσω των οποίων συντελείται το φαινόμενο. Οι μελέτες απέδειξαν ότι τα PSCs στους πόλους και η καταστροφή του όζοντος στις περιοχές αυτές συνδέονται άμεσα. Τα PSCs επηρεάζουν την καταστροφή του όζοντος με 2 κυρίως τρόπους:

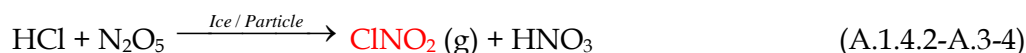
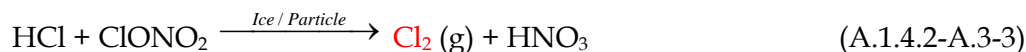
- 1) την ενεργοποίηση των αποθηκών χλωρίου που η φωτόλυσή τους οδηγεί σε ατομικό χλώριο και επομένως στην καταστροφή του όζοντος.
- 2) την ιζηματοποίηση των PSCs, η οποία οδηγεί στη λεγόμενη απονίτρωση της ατμόσφαιρας, την απομάκρυνση δηλαδή των νιτρικών ενώσεων, καθώς οι ουσίες αυτές προσροφώνται στα σύννεφα και τελικά κατακρημνίζονται.

Η διαδικασία εκκίνησης καταστροφής του όζοντος στην αέρια φάση συντελείται κατά τη διάρκεια της **πολικής άνοιξης**, καθότι το μπλοκάρισμα των δολοφόνων του όζοντος στα PSCs, μέσω των αποθηκών  $\text{ClONO}_2$  και  $\text{HNO}_3$  είναι **παροδικό**. Ως εκ τούτου, οι παραπάνω ουσίες δύνανται να φωτοδιασπαστούν την πολική ημέρα και να παράγουν ενώσεις που καταστρέφουν το όζον καταλυτικά.

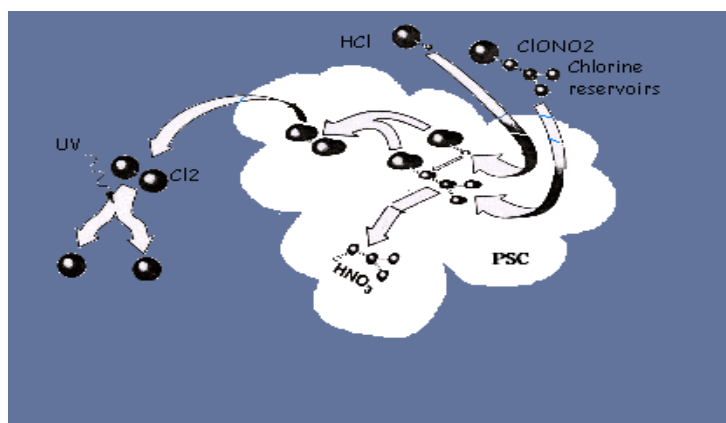


<sup>§</sup> από όπου προέρχεται άλλωστε και το όνομά τους Nacreous, mother of pearl, ιριδισμός θαλασσινού κοχυλίου

Ετερογενώς, η διαδικασία καταστροφής του όζοντος λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των PSCs ενεργοποιώντας τις παροδικές αποθήκες του Cl (ClONO<sub>2</sub> και HCl). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Αρχικά προσροφάται το HCl πάνω στην επιφάνεια και ακολουθεί η ετερογενής αντίδραση του ClONO<sub>2</sub> και του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> με το προσροφημένο HCl. Αξίζει να σημειωθεί στην αέρια φάση η ίδια αντίδραση είναι πολύ αργή, ~ 1x10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, ενώ σε επιφάνειες πάγου είναι ταχεία (A.1.4.2-A.3-3) και παράγει Cl<sub>2</sub> και HNO<sub>3</sub> :<sup>42</sup>

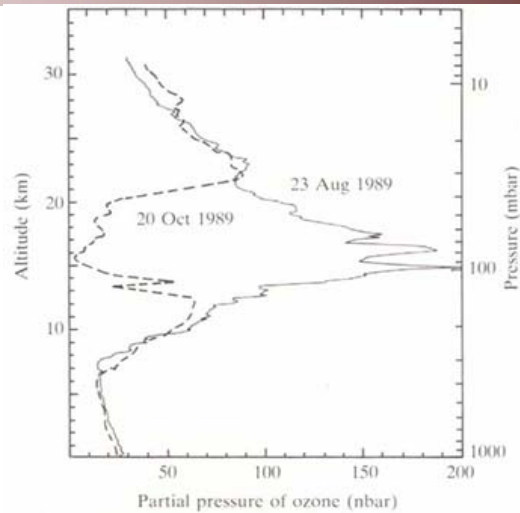


Όπως παρατηρείται από τα προηγούμενα σχήματα αντιδράσεων ενεργοποιούνται οι παροδικές αποθήκες χλωρίου προκαλώντας την αναγέννηση του μοριακού χλωρίου, το οποίο εν συνεχεία φωτολύεται (A.1.4.2-A.3-5), προς παραγωγή ατομικού χλωρίου (**σχήμα 1.4.2-A.3-1**):



**Σχήμα 1.4.2-A.3-1.** Σχηματική αναπαράσταση αναγέννησης μοριακού χλωρίου από τις αποθήκες ClONO<sub>2</sub> και HCl στα PSCs κατά τη διάρκεια της πολικής άνοιξης. Την πολική άνοιξη παρουσιάζει ηλιακή ακτινοβολία το Cl<sub>2</sub> φωτολύεται παράγοντας ατομικό χλώριο.

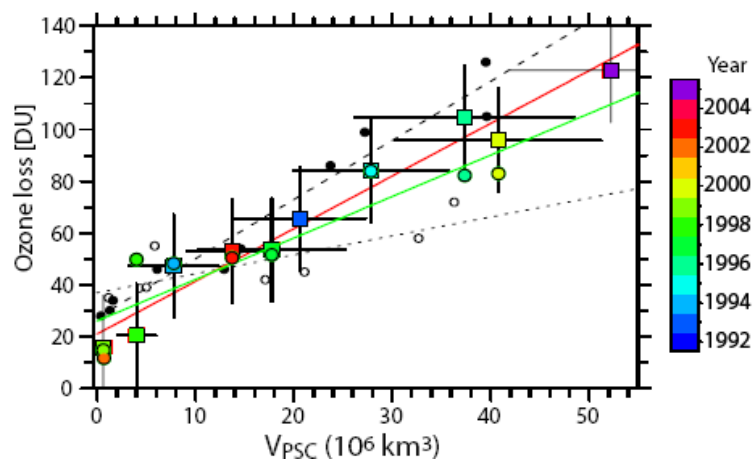
Όπως φαίνεται στις αντιδράσεις A.1.4.2-A.3-1 έως A.1.4.2-A.3-6, η ενεργοποίηση των ανενεργών αποθηκών χλωρίου είναι μια φωτοχημική διεργασία. Συνεπώς, οι καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής του όζοντος εκκινούνται την πολική άνοιξη, με αποτέλεσμα να παρατηρείται **εποχιακή μεταβολή** της συνολικής κολώνας του O<sub>3</sub> στα συγκεκριμένα γεωγραφικά πλάτη (**σχήμα 1.4.2-A.3-2**). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη συνεισφορά των ετερογενών αντιδράσεων, που συντελούνται στις επιφάνειες των PSCs, στην αραιώση της στιβάδας του όζοντος.



**Σχήμα 1.4.2-A.3-2.** Δραματική μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στα 14-22km στο νότιο ημισφαίριο από τον Αύγουστο (πολικός χειμώνας) ως τον Οκτώβριο (πολική άνοιξη). Στα 15km κατά τη διάρκεια της πολικής άνοιξης η μείωση αγγίζει το 98% και αναδεικνύει τη συνεισφορά των PSCs στην τρύπα του όζοντος.

Το ποσοστό μείωσης του όζοντος παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από το ύψος και την εποχή. Για παράδειγμα, η χημική αποικοδόμηση του όζοντος για το νότιο ημισφαίριο το 2006 αυξήθηκε σημαντικά το Σεπτέμβριο, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών συνθηκών που επικρατούσαν εκείνη τη περίοδο και της ηλιακής ακτινοβολίας. Στις αρχές του μήνα καταστράφηκαν 157 DU O<sub>3</sub>, ενώ 380-470 DU καταστράφηκαν μέχρι το τέλος του Σεπτεμβρίου.<sup>43</sup>

Ως εκ τούτου η αραιώση της στιβάδας του όζοντος εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα των PSCs. Μεταβολές στις εκάστοτε θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή της ανώτερης στρατόσφαιρας έχει αντίκτυπο και στο σχηματισμό, των PSCs. Οι ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της πολικής νύχτας επιφέρει σημαντική αύξηση του όγκου των PSCs, με αποτέλεσμα τη δραματική μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος (σχήμα 1.4.2-A.3-3.).



**Σχήμα 1.4.2-A.3-3.** Διάγραμμα εξάρτησης της συγκέντρωσης όζοντος από τον όγκο των πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων. Οι διαφορετικού χρώματος κύκλοι και τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν αποτελέσματα πληθώρας μετρήσεων, μελετών και αναλύσεων από το 1991 έως το 2005. Σε όλες τις περιπτώσεις αύξηση του όγκου των PSCs έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος.

Συμπερασματικά, ο ρόλος των PSCs συνοψίζεται στις παρακάτω προτάσεις:

- Οι επιφάνειες τους παρέχουν πρόσφορο έδαφος, όπου ταχείες ετερογενείς διεργασίες μετατρέπουν τις ανενεργές αποθήκες αλογονομένων ενώσεων σε δραστικές αλογονομένες ρίζες, ενισχύοντας την **αραίωση της στιβάδας του όζοντος**.
- Η απομάκρυνση του  $\text{HNO}_3$  από την αέρια φάση, εξαιτίας της προσρόφησης του, οδηγεί στην **απονίτρωση** της ατμόσφαιρας, η οποία με τη σειρά της ενισχύει το φαινόμενο καταστροφής του όζοντος.
- Η καθίζηση λόγω βαρύτητας των ενώσεων και ιδιαίτερα του νιτρικού οξέος που περιέχουν τα PSCs, οδηγεί σε κατακόρυφη ανακατανομή των ενώσεων αυτών, με επακόλουθο αποτέλεσμα την αφυδάτωση της περιοχής και την αύξηση του φαινομένου της **όξινης βροχής**.

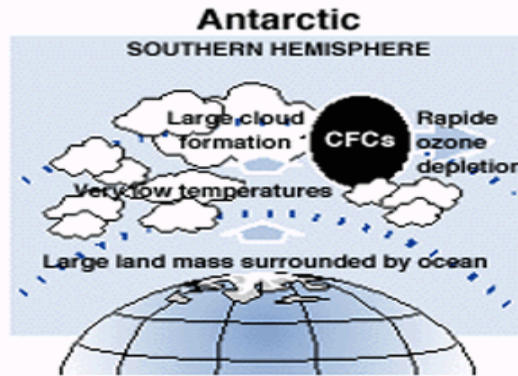
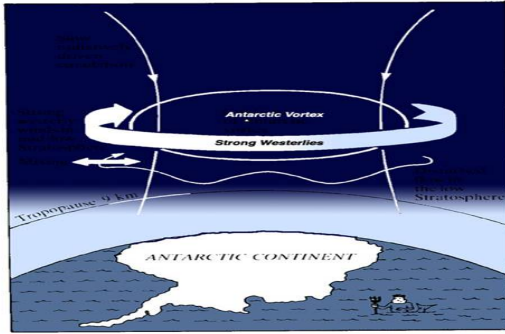
#### **1.4.2-A.4. Ανταρκτική - Αρκτική**

Οι **παράγοντες** που καθορίζουν την καταστροφή του όζοντος στους πόλους είναι:

- ✓ Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στις πολικές περιοχές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία των πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων (PSCs).
- ✓ Οι υψηλές συγκεντρώσεις των αλογονομένων ενώσεων στις παροδικές αποθήκες τους.
- ✓ Η πολική δίνη (Polar Vortex) που παρατηρείται στους πόλους.
- ✓ Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των στρατοσφαιρικών Aerosols.
- ✓ Οι γεωτοπολογικές ιδιαιτερότητες των περιοχών.

**Πως όμως σχηματίζεται η πολική δίνη; Πως δημιουργούνται χαμηλές θερμοκρασίες μέσα στην δίνη; Γιατί απομονώνεται ο πυρήνας της δίνης στο Νότιο Ημισφαίριο τον Οκτώβριο; Γιατί το φαινόμενο καταστροφής του όζοντος είναι εντονότερο στο Νότιο Πόλο από ότι στο Βόρειο;**

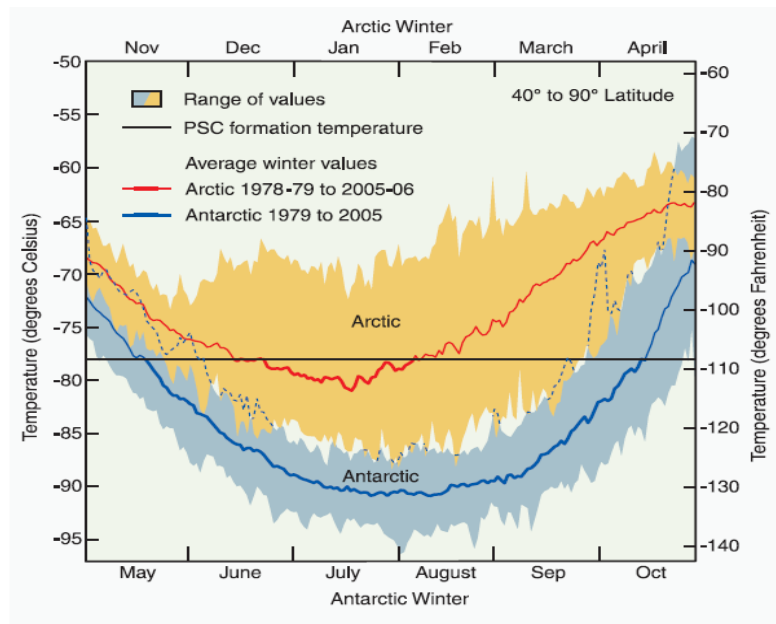
Η πολική δίνη δημιουργείται την περίοδο του χειμώνα, την πολική νύχτα (6 μήνες). Εξέχοντα ρόλο για τη δημιουργία της διαδραματίζει η μετεωρολογία και η αέρια κυκλοφορία της περιοχής (**σχήμα 1.4.2-A.4-1**). Οι ισχυροί δυτικοί άνεμοι που επικρατούν στη μέση και χαμηλότερη στρατόσφαιρα απομονώνουν τον πυρήνα της δίνης από την υπόλοιπη περιοχή. Αργή καθοδική πορεία πολικού αέρα κατευθύνεται προς τον κρύο πυρήνα της δίνης, που περιέχει τα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα.<sup>44</sup> Άμεση επίδραση των φαινομένων αυτών είναι η αύξηση των συγκεντρώσεων των φωτοχημικά ενεργών ενώσεων μέσα στο Vortex.<sup>45</sup> Τα αέρια αυτά του Vortex, που εκτίθενται στα PSCs, κατά τη διάρκεια της πολικής νύχτας συσχετίζονται άμεσα με την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος.



**Σχήμα 1.4.2-A.4-1.** Παράγοντες που καθορίζουν την καταστροφή του όζοντος στο Νότιο Ημισφαίριο. **A)** Η πολική δίνη (Vortex) στην Ανταρκτική.<sup>46</sup> **B)** Φαινόμενα που αιτιολογούν την έντονη αραιώση της στιβάδας του όζοντος στο Νότιο Πόλο.

Το πολικό Vortex είναι ισχυρότερο και σταθερότερο στην Ανταρκτική από ότι στα αντίστοιχα γεωγραφικά πλάτη του Βορείου Ημισφαιρίου, στην Αρκτική. Η σταθερότητα του Vortex στο Νότιο Πόλο οφείλεται εν μέρει στη παρουσία χερσαίων εδαφών τα οποία περιβάλλονται συμμετρικά από θάλασσα και γενικότερα στη συμμετρία του Νότιου Ημισφαιρίου.

Ως αποτέλεσμα η Ανταρκτική παρουσιάζει εμφανίζει χαμηλότερες θερμοκρασίες (~10 βαθμούς) από την Αρκτική, μεγαλύτερο σε διάρκεια πολικό χειμώνα (**σχήμα 1.4.2-A.4-2.**) και επομένως αυξημένη δυνατότητα σχηματισμού PSCs. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο σχηματισμός των PSCs στην Αρκτική διαρκεί 1-2 μήνες, ενώ στην Ανταρκτική 5-6 μήνες. Για το λόγο αυτό, η εποχιακή διακύμανση στη συγκέντρωση του όζοντος είναι εντονότερη στην Ανταρκτική και σημαντικά ισχυρότερη κατά τη διάρκεια της άνοιξης.



**Σχήμα 1.4.2-A.4-2.** Εποχιακή διακύμανση των στρατοσφαιρικών θερμοκρασιών στους πόλους. Ελάχιστη τιμή  $-90^{\circ}\text{C}$ , παρουσιάζεται στη χαμηλότερη στρατόσφαιρα την πολική νύχτα Ιούλιο-Αυγούστο για το Νότιο Ημισφαίριο και ελάχιστη τιμή  $-80^{\circ}\text{C}$  παρουσιάζεται την πολική νύχτα Ιανουάριο-Φεβρουάριο για το Βόρειο Ημισφαίριο. Η μαύρη γραμμή καταδεικνύει τη θερμοκρασία εκκίνησης σχηματισμού των PSCs  $-78^{\circ}\text{C}$ .




Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες και ιδιαίτερα τους χειμώνες των 1995/1996, 1999/2000 και 2004/2005 παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας την πολική νύκτα στην Αρκτική σε ύψος 15 km. Οι ψυχροί αυτοί χειμώνες σηματοδότησαν την αύξηση των PSCs, τα οποία διήρκησαν ως την άνοιξη, με συνακόλουθο αποτέλεσμα τη δραματική μείωση των επιπέδων του όζοντος. Πολυάριθμες μελέτες και μετρήσεις έδειξαν ότι ο χειμώνας του 2004/2005 ήταν ο ψυχρότερος πολικός χειμώνας στην Αρκτική και οι ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες στην περιοχή οδήγησαν σε αύξηση των PSC κατά 25%, σε ύψος μικρότερο των 18km. Η συγκεκριμένη περίοδος ήταν το διάστημα με τη μεγαλύτερη ελάττωση όζοντος που έχει ποτέ παρατηρηθεί στο Βόρειο Ημισφαίριο. Από την άλλη μεριά, το 2000 παρατηρήθηκε θερμή πολική άνοιξη στην Αρκτική, με σχετικά υψηλές για την εποχή θερμοκρασίες, καθώς και θερμοί χειμώνες 1998/1999, 2001/2002, και 2003/2004 όπου κάποιες φορές δεν επιτεύχθηκε ο σχηματισμός των PSCs, και η μείωση του Αρκτικού στρατοσφαιρικού όζοντος ήταν μηδαμινή.<sup>47</sup>


## Αναφορές

- <sup>1</sup> Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Ρωμανιάς Ν. Μανώλης, Ηράκλειο 2007
- <sup>2</sup> Mario J. Molina and Luisa T. Molina, *J. Phys. Chem.* Vol. 100, No. 31, 1996.
- <sup>3</sup> Berresheim, H.; Plass-Dulmer, C.; Mihalopoulos, N. and Rohrer, F.; *J. Atm. Chem. And Phys*; 2003, 3, 639.
- <sup>4</sup> Hein, R.; Crutzen, P.J.; *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11, 43
- <sup>5</sup> Finlayson-Pitts, B. J., *Res. Chem. Intermed.*, 19, 235-249 (1993).
- <sup>6</sup> De Haan et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* (1999).
- <sup>7</sup> Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, *Nature*, 321, 755-758 (1986)
- <sup>8</sup> Rowland, F.s.; Molina, M.J.; *Rev. Geophys. Space. Phys.*; 1975, 13, 1
- <sup>9</sup> Finlayson-Pitts, B. J., Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000, academic press
- <sup>10</sup> World Wide Web, <http://atmosphere.mpg.de>
- <sup>11</sup> Πανταζίδης Γ., Καλαιτζιδάκη, Βιολογία Γενικής Παιδείας Γ Γενικού Λυκείου ΟΕΔΒ, Αθήνα
- <sup>12</sup> Διδακτορική Διατριβή, Γιώργος Κουβαράκης, Ιούλιος 2002
- <sup>13</sup> Daniel J. Jacob, *Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone, Atmospheric Environment* 34 (2000) 2131-2159
- <sup>14</sup> Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC-2007
- <sup>15</sup> Rowland, F.s.; Molina, M.J.; *Rev. Geophys. Space. Phys.*; 1975, 13, 1
- <sup>16</sup> Διδακτορική Διατριβή, Παπαναστασίου Κ. Δημήτρης, Ηράκλειο 2007
- <sup>17</sup> Κανακίδου Μ., Μιχαλόπουλος Ν., Κουβαράκης Γ., Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας, Ηράκλειο 2004.
- <sup>18</sup> [http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap\\_5/5\\_2.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_2.htm)
- <sup>19</sup> Long-lived Compounds. Ozone Assessment, IPCC/TEAP, 2006
- <sup>20</sup> McElroy, M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, and J.A. Logan, *Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, Nature*, 321, 759-762, 1986.
- <sup>21</sup> Molina, L.T., and M.J. Molina, *Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the self-reaction of the ClO radical, J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- <sup>22</sup> Polar Ozone: Past and Present, IPCC/TEAP, 2006
- <sup>23</sup> Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Παπαδημητρίου Βασίλης, Ηράκλειο 2004
- <sup>24</sup> [www.hq.nasa.gov](http://www.hq.nasa.gov)
- <sup>25</sup> Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, IPCC-2007
- <sup>26</sup> Long-Lived Compounds C. Clerbaux D.M. Cunnold
- <sup>27</sup> Engel, A., M. Strunk, M. Muller, H.P. Haase, C. Poss, I. Levin, and U. Schmidt, *Temporal development of total chlorine in the high-latitude stratosphere based on reference distributions of mean age derived from CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>, J. Geophys. Res.*, 107 (D12), 4136, doi: 10.1029/2001JD000584, 2002.
- <sup>28</sup> Twenty Question and Answers about Ozone . IPCC/TEAP Panel Review 2006
- <sup>29</sup> Ο Καιρός, Μακρής, Γ.Ι., Αθήνα : Μακρής, 1991.
- <sup>30</sup> Μιχαλόπουλος Ν., Ατμοσφαιρική Χημεία, ηράκλειο 1998
- <sup>31</sup> Θεοδωρόπουλος Π., Παπαθεοφάνους Π., Σιδερέ Φ., Χημεία Γ Γυμνασίου, ΟΕΔΒ, Αθήνα
- <sup>32</sup> Hansen, J., M. Sato, and R. Reudy, 1995: Long-term changes of the diurnal temperature cycle: Implications about mechanisms of global climate change. *Atmos. Res.*, 37, 175-209.
- <sup>33</sup> Johnson, B.T., 2005: The semidirect aerosol effect: comparison of a single column model with large eddy simulation for marine stratocumulus. *J. Clim.*, 18, 119-130.

- <sup>34</sup> Menon, S., and A. Del Genio, 2007: *Evaluating the impacts of carbonaceous aerosols on clouds and climate*. In: *Human-Induced Climate Change: An Interdisciplinary Assessment* [Schlesinger, M., et al. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, in press.
- <sup>35</sup> Cook, J., and E.J. Highwood, 2004: *Climate response to tropospheric absorbing aerosols in an intermediate general-circulation model*. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **130**, 175–191.
- <sup>36</sup> Junge, C.E., 1975: *The possible influence of aerosols on the general circulation and climate and possible approaches for modelling*. In: *The Physical Basis of Climate and Climate Modelling: Report of the International Study Conference in Stockholm, 29 July–10 August 1974: organised by WMO and ICSU and supported by UNEP Global Atmospheric Research Programme (GARP), WMO-ICSU Joint Organising Committee*. World Meteorological Organization, Geneva, pp. 244–251.
- <sup>37</sup> Ackerman, A.S., et al., 2000b: *Effects of aerosols on cloud albedo: evaluation of Twomey's parametrization of cloud susceptibility using measurements of ship tracks*. *J. Atmos. Sci.*, **57**, 2684–2695.
- <sup>38</sup> Erlick, C., L.M. Russell, and V. Ramaswamy, 2001: *A microphysics-based investigation of the radiative effects of aerosol-cloud interactions for two MAST Experiment case studies*. *J. Geophys. Res.*, **106**(D1), 1249–1269.
- <sup>39</sup> <http://www.igac.noaa.gov/newsletter/23/fuzzi.php>
- <sup>40</sup> McFiggans, G., et al., 2006: *The effect of aerosol composition and properties on warm cloud droplet activation*. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2593–2649.
- <sup>41</sup> Barry, R. G. and Chorley, R. J. (1998) *Atmosphere, weather and climate*. Routledge, London, Great Britain.
- <sup>42</sup> Demore, W.B., S. P. Sander, D.M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Molina, J.P.L January 15, 1997.
- <sup>43</sup> Tilmes, S., R. Müller, J.-U. Grooß, R. Spang, T. Sugita, H. Nakajima, and Y. Sasano, *Chemical ozone loss and related processes in the Antarctic winter 2003 based on improved limb atmospheric spectrometer (ILAS)-II observations*, *J. Geophys. Res.*, **111**, D11S12, doi: 10.1029/2005JD006260, 2006b.
- <sup>44</sup> Rex, M., R.J. Salawitch, P. von der Gathen, N.R.P. Harris, M.P. Chipperfield, and B. Naujokat, *Arctic ozone loss and climate change*, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L04116, doi: 10.1029/2003GL018844, 2004.
- <sup>45</sup> Tilmes, S., R. Müller, J.-U. Grooß, and J.M. Russell III, *Ozone loss and chlorine activation in the Arctic winters 1991-2003 derived with the tracer-tracer correlations*, *Atmos. Chem. Phys.*, **4** (8), 2181-2213, 2004.
- <sup>46</sup> [www.antarctica.ac.uk](http://www.antarctica.ac.uk)
- <sup>47</sup> Manney, G.L., M.L. Santee, L. Froidevaux, K. Hoppel, N.J. Livesey, and J.W. Waters, *EOS MLS observations of ozone loss in the 2004-2005 Arctic winter*, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L04802, doi: 10.1029/2005GL024494, 2006.



## *“Κεφάλαιο 2”*

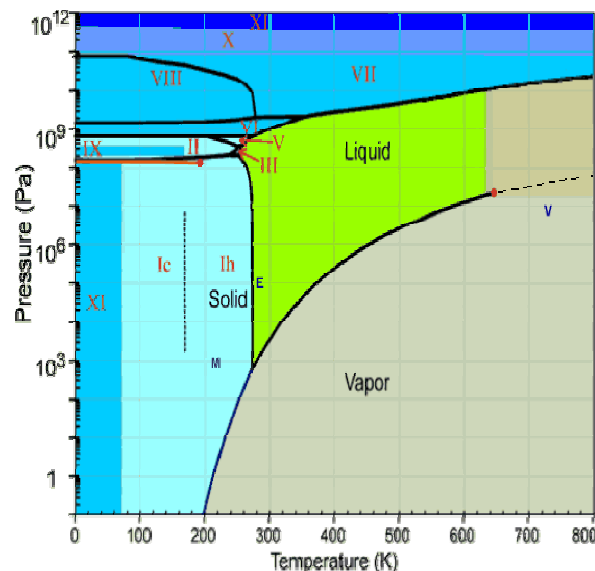


## 2.1. Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί την πιο άφθονη ένωση στη βιόσφαιρα, με την στερεή του κατάσταση, τον πάγο, να συναντάται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα. Αξιοσημείωτο είναι ότι η μισή μάζα του νερού που συμπυκνώνεται στα σύννεφα, τόσο στην περιοχή της τροπόσφαιρας όσο και στην περιοχή της στρατόσφαιρας, μετατρέπεται σε πάγο, ενώ όσον αφορά τα χερσαία εδάφη, τεράστιες ποσότητες χιονιού καλύπτουν περισσότερο από το 50% του εδάφους του Βόριου Ημισφαιρίου. Ως εκ τούτου, η διερεύνηση της φύσης του πάγου, των ιδιοτήτων του, καθώς και η διάκριση και περιγραφή των δομών που εμφανίζει, έχουν απασχολήσει, απασχολούν και θα απασχολούν την επιστημονική κοινότητα για πολλά συναπτά έτη.

## 2.2. Δομές Πάγου

Ο πάγος, όπως προκύπτει από το διάγραμμα φάσης του (σχήμα 2.2-1.), παρουσιάζει **11 διαφορετικές δομές**.



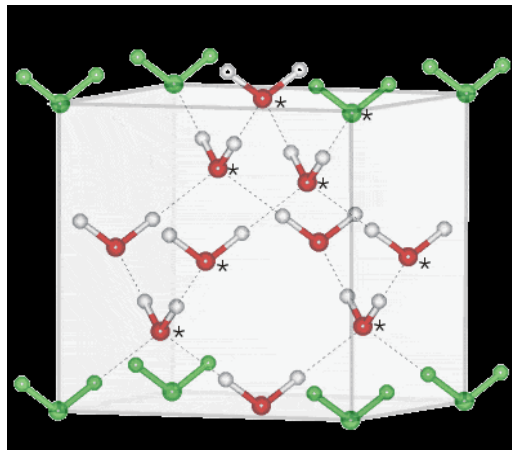
**Σχήμα 2.2-1.** Διάγραμμα φάσης νερού. Παρουσιάζονται οι 11 διαφορετικές δομές του πάγου.<sup>1</sup>

Όπως συμβαίνει σε κάθε διάγραμμα φάσης, οι καθοριστικοί παράγοντες για τη διάκριση των δομών αυτών είναι η πίεση και η θερμοκρασία, καθώς επίσης ο τρόπος και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζεται. Η **εξαγωνική δομή** του πάγου ( $I_h$ ) επικρατεί στις συνηθέστερες συνθήκες που συναντώνται στην ατμόσφαιρα, σε εύρος θερμοκρασιών  $T$ : 160 - 273 K και πιέσεις  $P < 1000$  Atm. Στις συνθήκες αυτές, τα μόρια του νερού είναι ιδιαίτερα «ευκίνητα» και καταλαμβάνουν τις ενεργειακά ευνοϊκότερες θέσεις, με τη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής. Έτσι τα μόρια διευθετούνται κατάλληλα προς το σχηματισμό ενός στερεού με εξαγωνική συμμετρία. Άλλες δομές που συναντώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι ο κυβικός ( $I_c$ ) και άμορφος πάγος.

Με βάση την **τραχύτητά** του, ο πάγος διακρίνεται σε δυο κατηγορίες: α) στον δενδριτικό και β) στον μη δενδριτικό. Ο δενδριτικός πάγος δημιουργείται από εναπόθεση ατμών σε χαμηλή θερμοκρασία και, εξαιτίας της υψηλής τραχύτητάς του, η πραγματική περιοχή της επιφάνειας του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από το γεωμετρικό εμβαδόν που καλύπτει. Όσον αφορά στο μη δενδριτικό πάγο, σχηματίζεται με ψύξη νερού σε υγρή μορφή και η επιφάνειά του είναι εξαιρετικά λεία.<sup>2</sup>

### 2.2.1. Κυβικός και Άμορφος Πάγος

Το 1935 οι Burton και Oliver<sup>3</sup> συμπέραναν, ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 160 K, οι ατμοί εναποτίθενται, είτε ως υαλώδες στερεό, σχηματίζοντας μια ημικρυσταλλική δομή, είτε ως άμορφο και μη κρυσταλλικό στερεό. Η εμφάνιση ενός άμορφου στερεού σε χαμηλές θερμοκρασίες και η κρυσταλλική δομή του αντίστοιχα σε υψηλότερες επιβεβαιώθηκαν από τον Konig το 1942.<sup>3</sup> Η συγκεκριμένη μελέτη κατέδειξε ότι όταν ο πάγος παράγεται, μέσω εναπόθεσης υδρατμών, για θερμοκρασίες T: 130 - 150 K, τότε η δομή που σχηματίζεται είναι κρυσταλλική, τύπος κυβικής γεωμετρίας και ονομάζεται **κυβικός πάγος (Ic)**.



**Σχήμα 2.2.1-1.** Κυβικός πάγος. Άτομα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του κύβου. Στο εσωτερικό του κύβου σύμπλοκο (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>.<sup>4</sup>

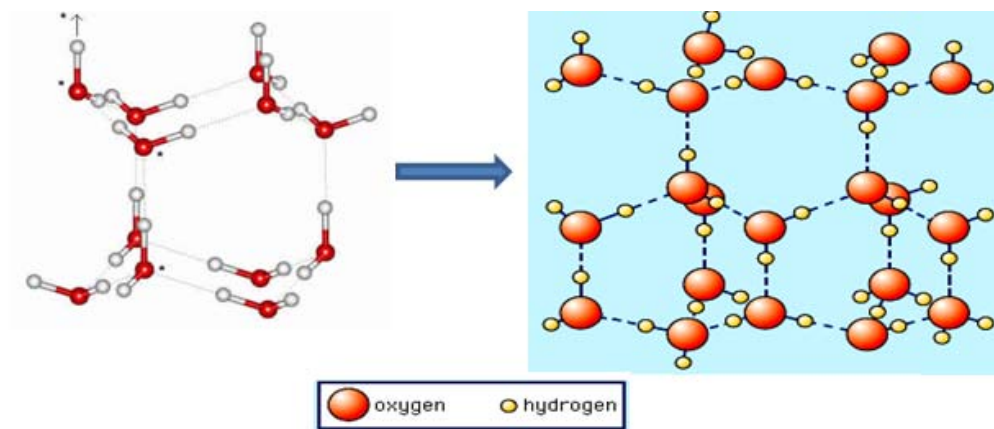
Η δομή των μορίων του νερού στον πάγο Ic παρουσιάζεται στο **σχήμα 2.2.1-1**. Τόσο η απόσταση του δεσμού O-H, όσο και η θέση των ατόμων οξυγόνου είναι παρόμοια με αυτή στην εξαγωνική δομή του πάγου. Η μόνη διαφορά είναι ότι το κάθε ένα από τα διαδοχικά στρώματα είναι μετατοπισμένο συγκριτικά με την εξαγωνική διάταξη, με αποτέλεσμα τα άτομα του οξυγόνου στον κυβικό πάγο να έχουν ταυτόσημη διάταξη με τα άτομα του άνθρακα στο διαμάντι.

Όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας, πάνω στην οποία αναπτύσσεται ο πάγος, είναι **χαμηλότερη των 120 K**, τα μόρια του νερού που βρίσκονται στην αέρια φάση, συγκροτούνται

με την επιφάνεια μεταφέροντας την ενέργεια τους ταχύτατα και τελικά παραμένουν πλησίον της θέσης του σημείου πρόσκρουσης. Με τον τρόπο αυτό, **σχηματίζεται άμορφος πάγος, I<sub>a</sub>**. Χαρακτηριστικό του άμορφου πάγου είναι η εμφάνιση μικρών διάκενων, «πόροι», ενώ ελεύθερες ομάδες OH κατακλύζουν την επιφάνεια του. Η μετάβασή του σε κρυσταλλική μορφή επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας (> 120K).<sup>5</sup>

## 2.2.2. Εξαγωνικός Πάγος

Όπως προαναφέρθηκε, η εξαγωνική δομή του πάγου κυριαρχεί στη φύση. Οι κρύσταλλοι των σύννεφων, καθώς και ο πάγος που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των λιμνών έχουν εξαγωνική διάταξη (I<sub>h</sub>).

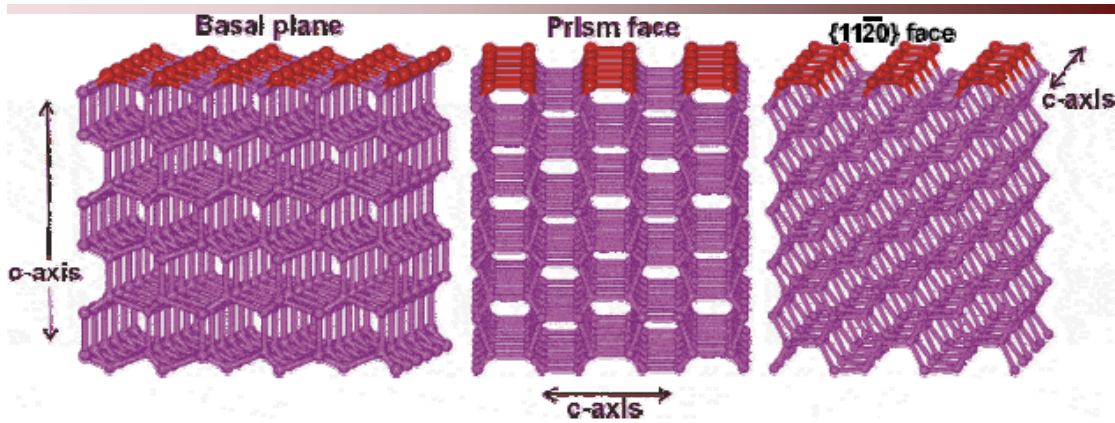


Σχήμα 2.2.2-1.

Μονοστοιβάδα σταθερού εξαγωνικού σχηματισμού (I<sub>h</sub>). Στις κορυφές των εξαγώνων βρίσκονται άτομα οξυγόνου τετραεδρικά συναρμοσμένα με 2 ομοιοπολικούς και 2 υδρογονικούς δεσμούς.

Σε αυτόν τον κρυσταλλικό σχηματισμό, τα άτομα του οξυγόνου είναι διατεταγμένα, σε μια κυκλοεξανικού τύπου δομή και καθένα εξ αυτών συναρμόζεται τετραεδρικά με άτομα υδρογόνου, μέσω δύο ομοιοπολικών και δυο υδρογονικών δεσμών. Συγκεκριμένα, κάθε άτομο οξυγόνου είναι τοποθετημένο κεντροσυμμετρικά ως προς τα τέσσερα γειτονικά του άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας με τα δύο γειτονικά του γωνία 109.5°. Η σχετική τους απόσταση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και κυμαίνεται από 2.74 έως 2.76 Å.<sup>6</sup>

Όψεις του κρυστάλλου παρουσιάζονται στο **σχήμα 2.2.2-2.**, όπου δίνεται έμφαση στην εξαγωνική δομή και απεικονίζονται τα μόρια του νερού διατεταγμένα σε μονοστοιβάδες. Το πάχος κάθε στιβάδας είναι 0.95 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των διπλοστιβάδων είναι 3.7 Å. Η ανοικτή δομή του πλέγματος του πάγου I<sub>h</sub> καταλήγει σε ένα σχετικά χαμηλής πυκνότητας στερεό (αυτό αποτελεί την αιτία διαστολής-αύξησης όγκου κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή μορφή).



Σχήμα 2.2.2-2. Διαφορετικές όψεις «πακεταρίσματος» στιβάδων εξαγωνικού πάγου.

Το 1935 ο Pauling πρότεινε ένα στατιστικό μοντέλο για τη δομή του πάγου  $I_h$  βασιζόμενο στις ακόλουθες παραδοχές, γνωστές ως «κανόνες Bernal-Fowler» και αναφέρονται σε ιδανικούς κρυστάλλους.

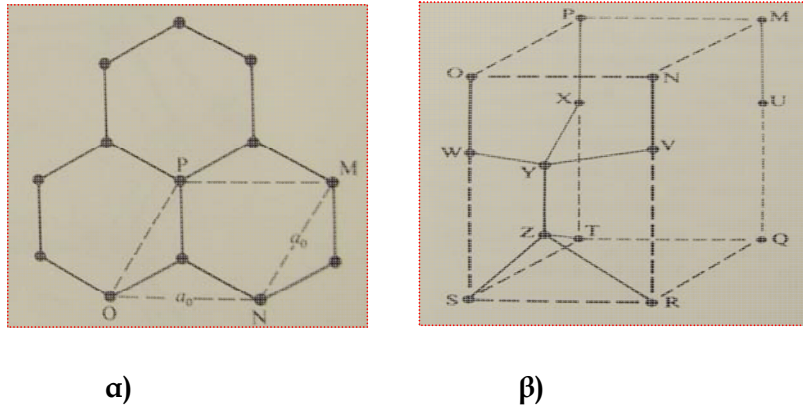
- Το κάθε άτομο οξυγόνου είναι συναρμοσμένο με δυο άτομα υδρογόνου σε απόσταση περίπου  $0.95\text{\AA}$ , σχηματίζοντας ένα μόριο νερού.
- Το κάθε μόριο νερού είναι κατάλληλα διευθετημένο, ώστε τα δυο άτομα υδρογόνου να κατευθύνονται προς τα δυο από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου, που συγκροτούν την τετραεδρική δομή.
- Η διευθέτηση των γειτονικών μορίων νερού είναι τέτοια, ώστε το κάθε άτομο υδρογόνου να κατανέμεται ανά ζεύγη οξυγόνων.
- Υπό φυσιολογικές συνθήκες ο εξαγωνικός πάγος μπορεί να υπάρξει σε οποιαδήποτε από τις πολυάριθμες διαμορφώσεις, αρκεί κάθε μια από αυτές να αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη κατανομή των ατόμων υδρογόνου, σε σχέση με τα άτομα οξυγόνου.

### 2.2.2-A. Μοναδιαία Κυψελίδα Εξαγωνικού Πάγου

Ως μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλικού πάγου ορίζεται ο χώρος που ορίζει μια ομάδα ατόμων οξυγόνου, η οποία πληρώνει, ακριβώς, όλο το διαθέσιμο χώρο, χωρίς αλληλεπικαλύψεις ή κενά. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελεί την ελάχιστη ποσότητα ύλης, δηλαδή το μικρότερο «κουτί» ή παραλληλεπίπεδο, του κρυσταλλικού πλέγματος που διατηρεί στο ακέραιο όλες τις ιδιότητες του πάγου και βάσει της οποίας μπορεί να περιγραφεί πλήρως. Ιδιότητες χαρακτηρισμού μιας μοναδιαίας κυψελίδας είναι αφενός η κατάληψη του ελάχιστου δυνατού όγκου και αφετέρου η διατήρηση της πλήρους συμμετρίας του πλέγματος. Στο **σχήμα 2.2.2-A-1**, παρουσιάζεται η αλληλουχία των διαφορετικών οξυγόνων. Το κάθε άτομο O, στις 8



κορυφές κατανέμεται μεταξύ 8 γειτονικών κυψελίδων. Αντίστοιχα, κάθε ένα από τα 4 άτομα Ο, στις ακμές διαμοιράζονται μεταξύ 4 κυψελίδων, ενώ τα εναπομείναντα δυο άτομα εντοπίζονται στο εσωτερικό της κυψελίδας. Συνεπώς, ο συνολικός αριθμός των οξυγόνων και κατά επέκταση των μορίων νερού, σε μια μοναδιαία κυψελίδα είναι  $(8/8)+(4/4) + 2 = 4$ .



**Σχήμα 2.2.2-A-1.** α) Διάταξη των ατόμων οξυγόνου στον πάγο  $I_h$  κατά μήκος του c-άξονα. Έδρα μοναδιαίας κυψελίδας (MNOP). Τα γράμματα παρουσιάζουν την αλληλουχία των ατόμων οξυγόνου σε μια κυψελίδα. β) Μοναδιαία κυψελίδα του πάγου  $I_h$ .

### 2.2.2-B. Δυναμική της Επιφάνειας του Εξαγωνικού Πάγου

Η επιφάνεια του πάγου αποτελεί ένα δυναμικό σύστημα ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δεκάδες ή και χιλιάδες μονοστοιβάδες (monolayers) εξατμίζονται και επανασυμπυκνώνονται κάθε δευτερόλεπτο, ενώ σε στρατοσφαιρικές συνθήκες, η επιφάνεια του κρυσταλλικού πάγου παρουσιάζει συνεχή συμπύκνωση με ταυτόχρονη εξάτμιση  $10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Σε θερμοκρασιακό εύρος  $T:180 - 210 \text{ K}$ , τα μόρια του νερού που βρίσκονται στην 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> μονοστοιβάδα της επιφάνειας κινούνται ταχύτατα μεταξύ αυτών. Συγκεκριμένα, μόρια μεταπηδούν από τη μια στοιβάδα στην άλλη, όπου παραμένουν για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, μέχρι την επανενεργοποίησή τους κατά τη μεταφορά ενέργειας. Ακολούθως, κινητοποιούνται και μεταβαίνουν εκ νέου σε μια νέα θέση. Αξιοσημείωτο είναι ότι στη χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 180 K, τα μόρια παραμένουν στη 2<sup>η</sup> μονοστοιβάδα για χρονικό διάστημα  $\Delta t: 8 - 48 \text{ ns}$ .

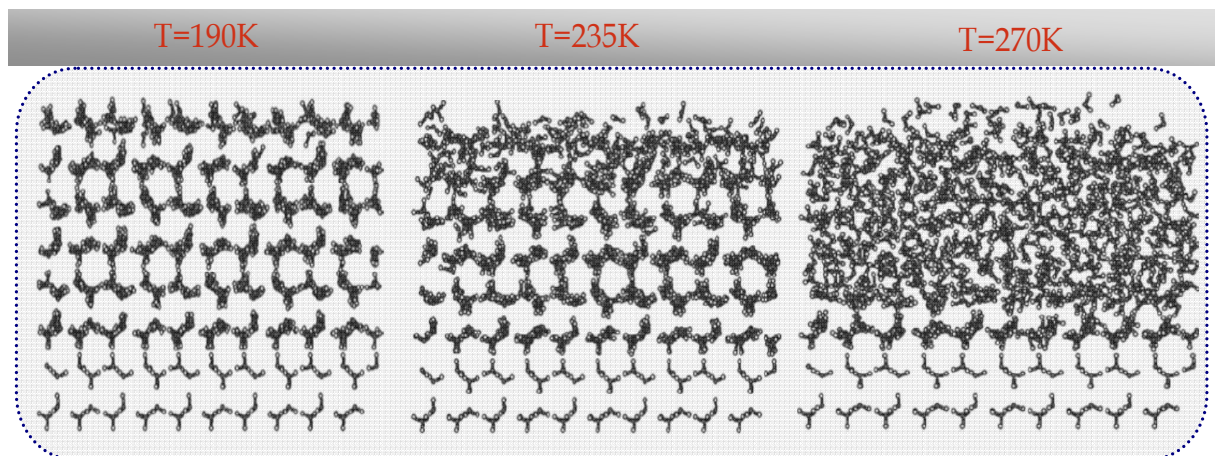
Η ιδιαίτερη κινητικότητα των μορίων νερού επιφέρει γρήγορη αναγέννηση και ανασύνταξη των τριών πρώτων κατά σειρά μονοστοιβάδων, με αποτέλεσμα οι στοιβάδες αυτές να συνίστανται από μεταβατικά επτάγωνα, εξάγωνα και πεντάγωνα τα οποία αντικαθιστούν την κρυσταλλική γεωμετρία. **Η ένταση του φαινομένου αυξάνεται με τη θερμοκρασία, ενώ η ερμηνεία του μπορεί να εντοπιστεί στην αλληπάλληλη διάσπαση και ο ταυτόχρονος σχηματισμό πολυάριθμων δεσμών υδρογόνου.**<sup>7</sup>

### 2.2.2-Γ. Αταξία στην Επιφάνεια του Εξαγωνικού Πάγου

Η ευκινησία και η δυναμική φύση των μορίων του νερού στην εξαγωνική διάταξη του πάγου διευκολύνουν τη ρευστοποίηση της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας σχεδόν υγρής στοιβάδας. Πράγματι, μελέτες με διαφορετικές πειραματικές τεχνικές έδειξαν ότι η δομή της επιφάνειας του πάγου δεν είναι τόσο καλά καθορισμένη, όσο αυτή της κυρίως μάζας του (bulk ice), εξαιτίας της μεγάλης αταξίας των μορίων του νερού που εντοπίζονται στην περιοχή. Με τον τρόπο αυτό, σχηματίζεται μια ημι-υγρή στοιβάδα (Quasi-Liquid Layer, QLL), η οποία αυξάνεται προοδευτικά σε πάχος, όσο η θερμοκρασία πλησιάζει το σημείο τήξης.<sup>8</sup> Η ρευστοποίηση της επιφάνειας λαμβάνει χώρα εξαιτίας της πίεσης που αναπτύσσεται στην επιφάνεια επαφής μεταξύ των κύβων του πάγου. Πειραματικά, αυτό αποδείχτηκε όταν με την αύξηση της θερμοκρασίας (>200 K) παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού των ελεύθερων ομάδων υδροξυλίου και η μεταβολή στη γωνία κλήσης του δεσμού.

Η ανακάλυψη του ρευστού στρώματος στην επιφάνεια του πάγου έγινε για πρώτη φορά στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τον Faraday, ενώ η επιβεβαίωση της ήρθε αρκετά χρόνια αργότερα, με την χρήση μιας σειράς πειραματικών τεχνικών.

Στην **εικόνα 2.2.2-Γ-1**, αναδεικνύεται η αύξηση του βαθμού αταξίας που παρατηρείται, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Στους 190 K παρατηρείται αταξία στην πλέον εξωτερική στοιβάδα του πάγου, στους 235 K η εξωτερική μονοστοιβάδα παρουσιάζει πλήρη αταξία και στην υψηλότερη θερμοκρασία των 270 K, η αταξία επεκτείνεται πολύ πιο βαθιά στο υμένιο και καταλαμβάνει πάχος πέντε στρωμάτων, καθώς η **ευκινησία των επιφανειακών μορίων νερού** έχει μεγιστοποιηθεί.



**Σχήμα 6.4-1.** Αύξηση του QLL στην επιφάνεια του πάγου με αύξηση της θερμοκρασίας. Δεδομένα από μελέτη μοριακής δυναμικής.

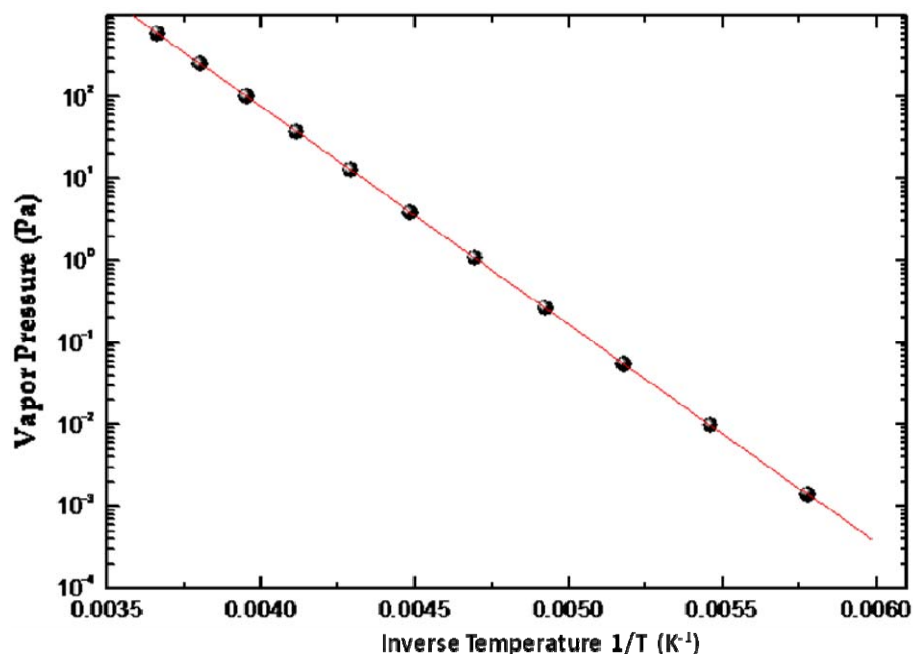
### 2.3. Πάγος - Ένα Στερεό που «Αναπνέει»

Ο πάγος αποτελεί ένα στερεό με αρκετά αδύναμες ενδομοριακές δυνάμεις και ενθαλπία εξάχνωσης  $\Delta H_v (T = 273 \text{ K}) = 51.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ , που αντιστοιχεί περίπου στην ενέργεια 2 δεσμών υδρογόνου. Ο πάγος έχει υψηλή τάση ατμών v.p. ( $T = 190 \text{ K}$ ) =  $2.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ , v.p. ( $T = 230 \text{ K}$ ) =  $7 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  και v.p. ( $T = 270 \text{ K}$ ) =  $3.5 \text{ Torr}$ . Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, η αύξηση των ποσοστών εξάτμισης είναι δραματικά γρήγορη με  $10^2$ - $10^4$  μονοστοιβάδες να εξατμίζονται και να επανασυμπυκνώνονται, ανά δευτερόλεπτο, σε θερμοκρασίες μεταξύ  $T$ : 180 - 240 K. Η ταχεία εξάτμιση και επανασυμπύκνωση του νερού καθιστά δυσδιάκριτο αν ένα εναποτιθέμενο μόριο νερού έχει το χρόνο να κρυσταλλωθεί πριν εξατμιστεί ξανά.

Το 1993 οι James Marti και Konrad Mauersberger μέτρησαν την τάση ατμών του πάγου σε θερμοκρασίες μεταξύ  $T$ : 170 - 250 K (σχήμα 6.3-1.) και έδειξαν ότι η τάση ατμών του πάγου εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:<sup>9</sup>

$$\log P = \frac{A}{T} + B \quad (\text{E.6.1})$$

με την πίεση  $P$ , να αναφέρεται σε μονάδες Pascal και τη θερμοκρασία  $T$ , σε Kelvin,  $A = -2663.5 \pm 0.8$  και  $B = 12.537 \pm 0.011$ .

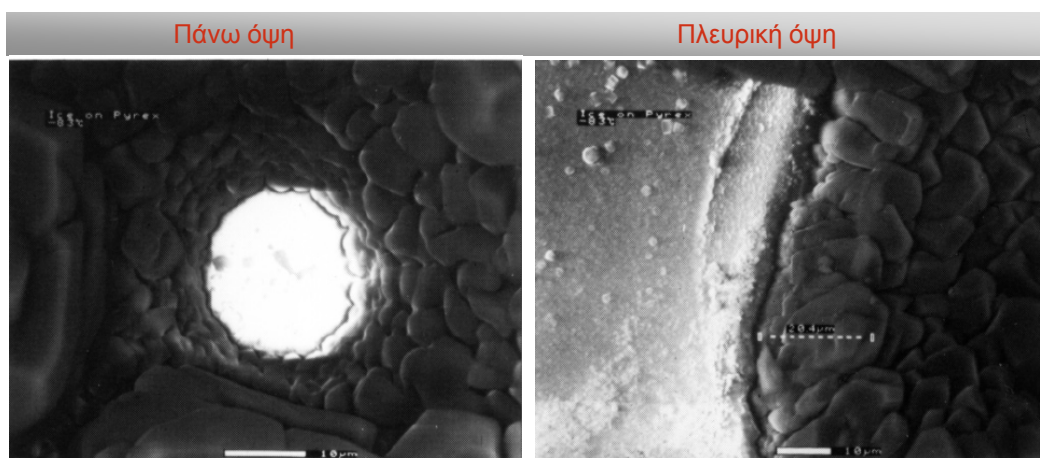


Σχήμα 6.3-1. Μέτρηση τάσης ατμών του πάγου σε εύρος  $T=170$ - $250\text{K}$  από τους James Marti και Konrad Mauersberger.

## 2.4. Πορώδης Πάγος

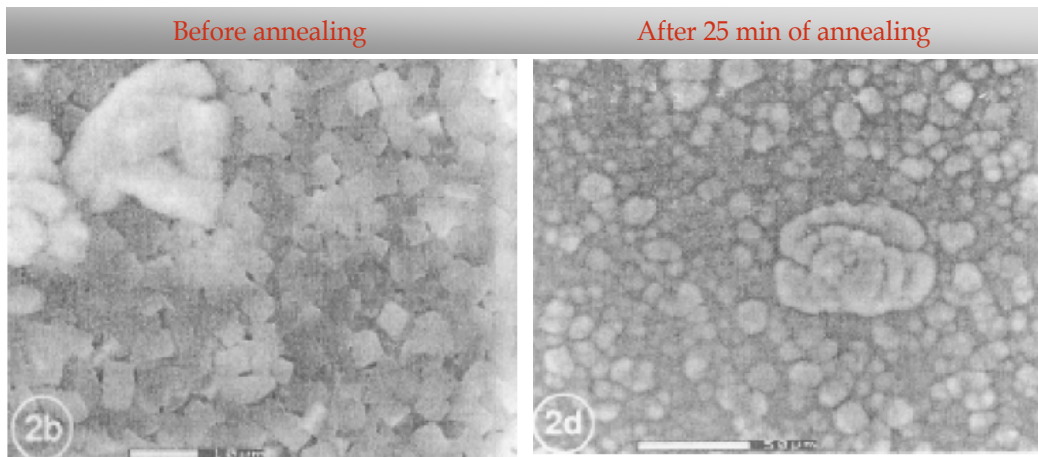
Επιφάνειες πάγου μπορούν να δημιουργηθούν, κατά την εναπόθεση υδρατμών (Water Vapour Deposition Method) επί κρυστατούμενου υποστρώματος. Τόσο η δομή, όσο και η διάταξη του πάγου εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα και όχι από τη φύση του. Σημαντικό ρόλο επίσης διαδραματίζει και το χρονικό παράθυρο στο οποίο αναπτύσσεται αφού τα μόρια απαιτούν χρόνο για να διευθετηθούν στις θέσεις ελάχιστης ενέργειας. Μελέτες με τη χρήση οπτικών, αλλά και φασματομετρικών μεθόδων έχουν δείξει ότι **ο πάγος που δημιουργείται από μόρια νερού που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι πορώδης**. Συγκεκριμένα, οι ερευνητικές ομάδες των Keyser<sup>10</sup> και Leu<sup>11</sup>, χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ηλεκτρονικής ανάλυσης (Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM), απέδειξαν ότι τα στρώματα του πάγου που σχηματίστηκαν δεν ήταν επίπεδα και λεία. Αντιθέτως, ήταν πορώδη και περιείχαν κρυστάλλους πάγου αρκετών μικρομέτρων. Επιπρόσθετα, σχημάτιζαν νησίδες λόγω συμπύκνωσης των μορίων που εναποτίθενται με τα ήδη προσροφημένα μόρια εξαιτίας της ταχείας ανάπτυξης της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να μην έχουν αρκετό χρόνο να διευθετηθούν σε καταστάσεις ελάχιστης δυναμικής ενέργειας.

Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 2.4-1**, υπάρχει έντονη ανομοιογένεια του στρώματος, με αποτέλεσμα τελικά, το εμβαδόν της επιφάνειας του πάγου που σχηματίζεται να είναι αρκετά μεγαλύτερο από το γεωμετρικό εμβαδόν του υποστρώματος. Για τη λείανση της επιφάνειας απαιτείται ταχεία εναλλαγή της θερμοκρασίας του πάγου (annealing), θέρμανση-ψύξη, με αποτέλεσμα την εξάτμιση-επανασυμπύκνωση της επιφάνειας. (**σχήμα 2.4-2**).



**Σχήμα 2.4-1.** ESEM φωτογραφίες πάγου σχηματισμένου από εναπόθεση ατμών νερού. Αριστερά: πάγος εναποτιθέμενος σε γυαλί. Η οπή στη μέση δημιουργήθηκε κατά την απομάκρυνση τεμαχίου

πάγου για την εμφάνιση της θεμελιώδους δομής. Δεξιά: πλευρική όψη της επιφάνειας αποτελούμενη από πολλούς κόκκους.



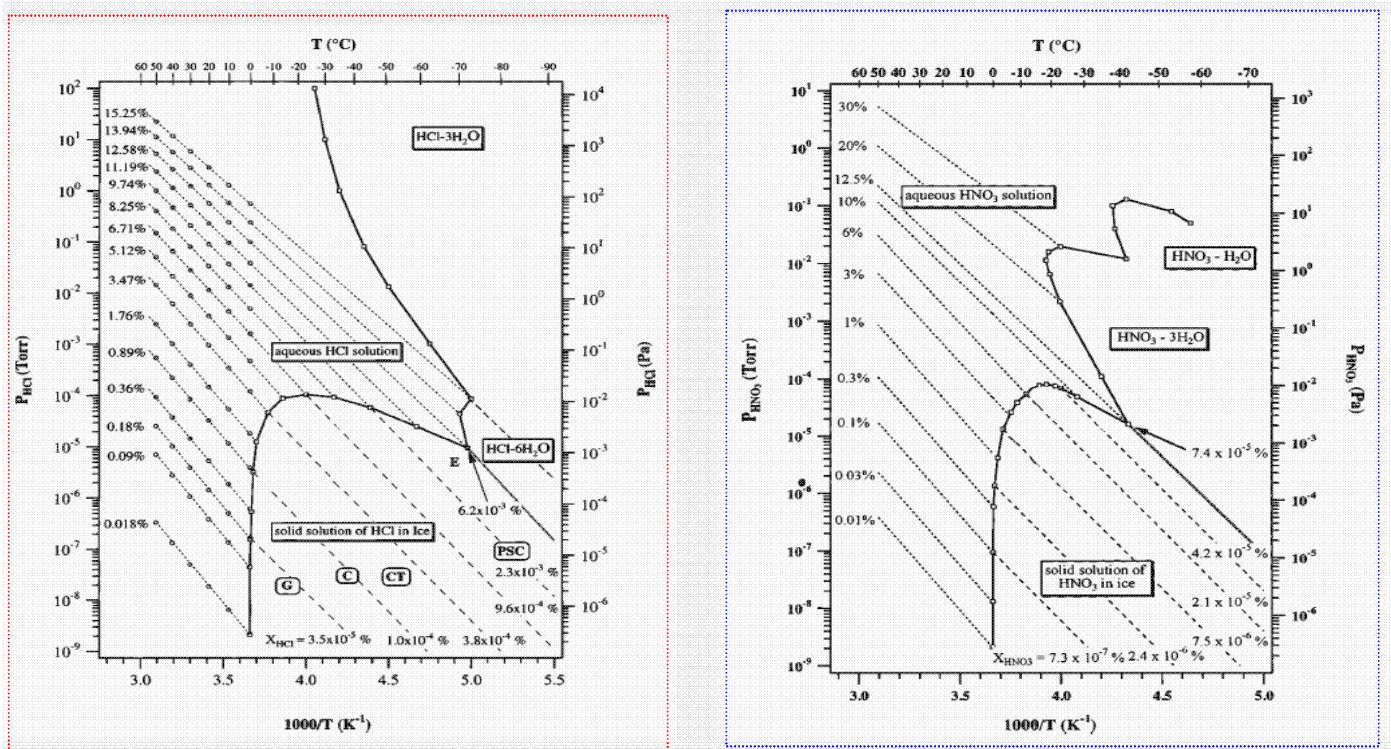
**Σχήμα 2.4-2.** Πάγος σχηματισμένος από εναπόθεση ατμών νερού σε γυαλί. Αριστερά: επιφάνεια του πάγου πριν το annealing. Δεξιά: επιφάνεια πάγου έπειτα από 25 λεπτά annealing.

## 2.5. «Αντίδραση» Πάγου Παρουσία Ιχνών Αέριων

Η παρουσία ιχνών αέριων επηρεάζει τη δομή και τη δυναμική του πάγου. Σημαίνοντα ρόλο στη συγκεκριμένη επίδραση κατέχει η πολικότητα και η φύση του πολικού δεσμού στην επιφάνειά του. Συγκεκριμένα, αν ένας κρύσταλλος πάγου σπάσει και δε λάβει χώρα ανακατασκευή της επιφάνειας, θα υπάρχει μεγάλος βαθμός ταλάντωσης δεσμού O-H (υψηλή πολικότητα). Ο άμορφος πάγος σε χαμηλές θερμοκρασίες  $T=130\text{ K}$ , εξαιτίας των ελεύθερων ομάδων OH (ομάδες με τάση σχηματισμού δεσμών υδρογόνου) στην επιφάνειά του και της ταλάντωσής τους παρουσιάζει υψηλή πολικότητα. Για το λόγο αυτό σχηματίζει πολυάριθμους δεσμούς υδρογόνου, με το εκάστοτε υπερκείμενο αέριο, που περιέχει κατάλληλες ομάδες. Από την άλλη μεριά ο κρυσταλλικός εξαγωνικός πάγος σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $170\text{ K}$  ανακατασκευάζεται και καταλήγει σε λιγότερο πολική επιφάνεια (χαρακτηρίζεται ως μέτρια πολική), με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερου αριθμού υδρογονικών δεσμών. Γενικότερα, το πρώτο στάδιο της αλληλεπίδρασης των ιχνών αερίων είναι ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου με την ομάδα OH. Ωστόσο, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπου η αταξία επεκτείνεται βαθύτερα στο υμένιο του πάγου, κατά κύριο λόγο, τα προσροφημένα μόρια υδρογονώνονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με μόρια της σχεδόν υγρής στιβάδας.

Σε θερμοκρασιακές συνθήκες υψηλότερες των  $210\text{ K}$ , ισχυρά οξέα όπως το υδροχλώριο (HCl) και το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) διαχέονται στο εσωτερικό του πάγου και καταστρέφουν την εξαγωνική του διάταξη. Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $T =$

250 K), ο εξαγωνικός πάγος μετατρέπεται σε ένα άμορφο στερεό, που συνυπάρχει με μικρό ποσοστό νερού στην υγρή φάση ( $\leq 9\%$ ). Αξιοσημείωτο είναι ότι το προσροφημένο HCl, σε θερμοκρασίες T: 220 - 260 K διαταράσσει ισχυρά την επιφάνεια του πάγου και ελαττώνει το σημείο τήξης του, κατά 15 βαθμούς (σε σύγκριση με τον καθαρό πάγο).<sup>12,13</sup> Επιπρόσθετα, με βάση τα διαγράμματα φάσης των ισχυρών αυτών οξέων με το νερό παρατηρείται ο σχηματισμός τριδρύτων, τετραυδρίτων, αλλά και εξαυδρίτων **αλλάζοντας εξολοκλήρου τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πάγου.**



Σχήμα 2.5-1. Διαγράμματα φάσης HCl και HNO<sub>3</sub>. Σχηματισμός ιδρυτών των οξέων συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας.<sup>14</sup>

---

## Αναφορές

- <sup>1</sup> <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>.
- <sup>2</sup> Jonathan P. D. Abbatt\*, *Chemical Reviews*, 2003, Vol. 103, No. 12 4785
- <sup>3</sup> Διδακτορική Διατριβή Ρωμανιάς Μανώλης Ηράκλειο 2009.
- <sup>4</sup> [www.Wikipedia.com](http://www.Wikipedia.com).
- <sup>5</sup> Jason E Schaff and Jeffrey T. Roberts, *Langmuir*, Vol. 14, No 6, 1998
- <sup>6</sup> Dennis Nordlund, Core level spectroscopy of water and ice.
- <sup>7</sup> Kim Bolton and Lan B. C. Petterson, *L. Phys. Chem. B*, Vol, 104, No. 7, 200
- <sup>8</sup> Martina T. Suter, Patrik U. Anderson, and B C. Petterson, *J. Chem. Phys.* 125, 174704(2006)
- <sup>9</sup> James Marti and Konrand Mauersberger, *Geophysical reaserch Letters*, Vol. 20, No. 5,
- <sup>10</sup> Keyser, L. F.; Leu, M. T. *Microsc. Res. Technol.* 1993, 25, 434
- <sup>11</sup> Leu, M. T.; Keyser, L. F.; Timonen, R. S. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6259 Nordlund Dennis, Core Level Spectroscopy of Water and Ice, Stockholm University
- <sup>11</sup> Faraday, M. *Philos. Mag.* 1859, 17, 162.
- <sup>11</sup> Toubin, C.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Girardet, C.; Demirdjian, B.; Ferry, D.; Suzanne, J. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 6371.
- <sup>11</sup> Beaglehole, D.; Wilson, P. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 11053
- <sup>12</sup> Demirdjian B., Ferry D., Suzanne J. Influence of pollutant gases on the structure and dynamics of the ice surface-implications for the environment
- <sup>13</sup> Paula K. Hudson, Mark A. Zondlo, and Margaret A. Tolbert, *J. Phys. Chem. A* 2002, Vol. 106, 2882-2888
- <sup>14</sup> Thomas Huthwelker, Markus Ammann, and Thomas Peter *Chemical Reviews*, 2006, Vol. 106, No.4



## *“Κεφάλαιο 3”*





### 3.1 Προσρόφηση σε Επιφάνειες

Προσρόφηση ονομάζεται η διαδικασία εναπόθεσης-συσσώρευσης σωματιδίων πάνω σε μια επιφάνεια. Η ουσία που προσροφάται ορίζεται ως προσροφημένο συστατικό, ενώ η επιφάνεια, ως προσροφόν υλικό ή επίστρωμα. Οι δυνάμεις συνάφειας αερίου και στερεού σχετίζονται με την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος.<sup>1</sup> Όσον αφορά στη φύση της αλληλεπίδρασης, αυτή εξαρτάται από το είδος των δυνάμεων που αναπτύσσονται και διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση ή φυσιορρόφηση και χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση, ανάλογα με το είδος της δεσμικότητας (δυνάμεις van der Waals, δεσμοί υδρογόνου).

#### 3.1.1. Φυσιορρόφηση

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του επιστρώματος στη φυσιορρόφηση είναι αλληλεπιδράσεις van der Waals. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ασθενείς με μεγάλη εμβέλεια και είναι υπεύθυνες για την ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας που παρατηρείται, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο προσροφόν μόριο. Η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο φυσιορροφάται, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενθαλπία συμπύκνωσής του. Η ενέργεια αυτή απορροφάται από τις δονήσεις του πλέγματος και διασκορπίζεται ως θερμική κίνηση. Συνεπώς, καθώς το σωματίδιο αναπηδά κατά μήκος της επιφάνειας απολύει τελικά την ενέργεια του και προσκολλάται σε αυτήν (διευθέτηση).

Η ενθαλπία της φυσιορρόφησης ( $\Delta H_{\text{adsorption}}$ ) μπορεί να μετρηθεί παρατηρώντας την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός δείγματος γνωστής θερμοχωρητικότητας και οι τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Η μικρή αυτή μεταβολή της ενθαλπίας δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση δεσμών με αποτέλεσμα το φυσιορροφημένο μόριο να διατηρεί τη χημική του ταυτότητα, αν και ενδέχεται να υποστεί ελαφρά παραμόρφωση, λόγω της εναπόθεσής του στην επιφάνεια. Εν συνεχεία, το μόριο δονείται μέσα σε ένα ρηχό πηγάδι δυναμικού από το οποίο είναι δυνατόν να διαφύγει σε μικρό χρονικό διάστημα. Η ταχύτητα διαφυγής και συνακόλουθα ο χρόνος παραμονής του μορίου στην επιφάνεια, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αναμένεται να ακολουθεί Arrhenius συμπεριφορά, με ενέργεια ενεργοποίησης συγκρίσιμη με την ενθαλπία φυσιορρόφησης, σύμφωνα με την έκφραση:

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k_{\text{εκρόφησης}} = \tau_0 e^{E_0 / RT} \quad [\text{E.3.1.1-1}]$$

$$k_{\text{εκρόφησης}} = A e^{-E_a / RT} \quad [\text{E.3.1.1-2}]$$

όπου  $k_{\text{εκρόφησης}}$ , η σταθερά εκρόφησης,  $A$ , ο προεκθετικός εντροπικός παράγοντας και  $\tau_0 = 0,693 / A$ .

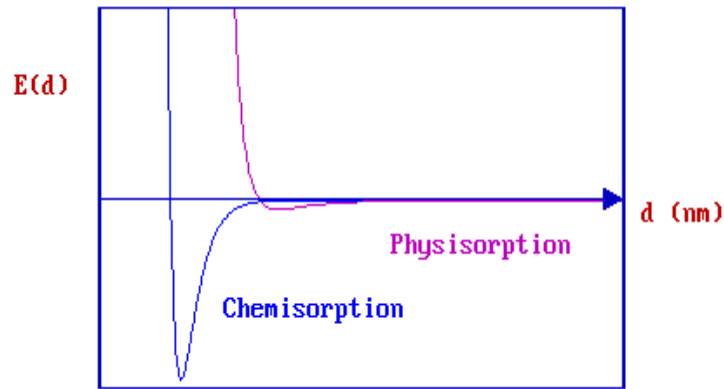
### 3.1.2. Χημειορρόφηση

Όταν το μόριο φυσιορροφάται στην επιφάνεια, η δυναμική ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται, καθώς δημιουργούνται ελκτικές αλληλεπιδράσεις και υφίσταται φυσιορρόφηση. Η προσρόφηση αυτή αποτελεί μια πρόδρομη κατάσταση της χημειορρόφησης. Το ενεργειακό φράγμα μεταξύ των δυο καταστάσεων δεν είναι αναγκαστικά μεγάλο και εξαρτάται από το είδος των μορίων που προσροφώνται και τη φύση της επιφάνειας.

Στη χημειορρόφηση τα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας ομοιοπολικό **χημικό δεσμό**, και σε ορισμένες περιπτώσεις ιοντικό. Συγκεκριμένα, η κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου αλλάζει, καθώς αυτό πλησιάζει την επιφάνεια, μεταβάλλοντας τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, τόσο του μορίου, όσο και της επιφάνειας. Κινητήριος δύναμη για τις διεκπεραιούμενες μεταβολές είναι η μεγιστοποίηση του αριθμού των ποριών που συναρμολογούνται στο επίστρωμα. Η ενθαλπία χημειορρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της φυσιορρόφησης και οι τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των  $200\text{kJ mol}^{-1}$ .

Το φαινόμενο της προσρόφησης περιορίζει την ελευθερία μεταφορικής κίνησης της προσροφημένης ουσίας και το αέριο μόριο μεταβαίνει από μία κατάσταση αυξημένης αταξίας (αέρια φάση), σε μία σε μία άλλη μειωμένης κινητικότητας και συνεπώς, αυξημένης τάξης. Το συγκεκριμένο γεγονός επιφέρει ως αποτέλεσμα η μεταβολή της εντροπίας στη χημειορρόφηση να είναι αρνητική,  $\Delta S < 0$ . Ωστόσο, εφόσον πρόκειται για αυθόρμητη διαδικασία ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta G_{(ads)} = \Delta H_{(ads)} - T\Delta S_{(ads)}$ ) επιβάλλεται η **ενθαλπία χημειορρόφησης να είναι επίσης αρνητική (εξώθερμη διαδικασία).**<sup>2</sup>

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η **ενθαλπία προσρόφησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, κυρίως επειδή τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας αλληλεπιδρούν μεταξύ τους**. Εάν οι προς προσρόφηση ενώσεις αλληλοαπωθούνται, τότε, αυξανόμενη της επικάλυψης, η εξωθερμικότητα της διαδικασίας μειώνεται (γίνεται λιγότερη αρνητική). Η προσρόφηση των συγκεκριμένων ενώσεων πραγματοποιείται με ακανόνιστο τρόπο έως ότου οι ανάγκες κρυστάλλωσης απαιτήσουν τάξη. Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας έλκονται μεταξύ τους, τείνουν να συσσωματώνονται σε νησίδες, και η ανάπτυξη τους γίνεται στα σύνορα αυτών. Οι χημειορροφημένες ενώσεις σε συνθήκες ήπιας, αλλά επαρκούς θέρμανσης μεταπίπτουν μεταξύ τάξεως και αταξίας καθώς η θερμική κίνηση υπερνικά τις αλληλεπιδράσεις τους, χωρίς ωστόσο να εκροφούνται.



**Σχήμα 3.1.2-1.** Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας για τη φυσιορρόφηση και χημειορρόφηση ενός μορίου σε μια επιφάνεια. Η ενθαλπία φυσιορρόφησης είναι μικρότερη (κατά απόλυτη τιμή) από την ενθαλπία χημειορρόφησης.<sup>3</sup>

### 3.1.3. Κινητικότητα Πάνω στις Επιφάνειες

Ένα επιπλέον κριτήριο της έντασης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένης ουσίας και υποστρώματος είναι η κινητικότητα της προσροφημένης ουσίας. Η ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας είναι περίπου το 10-20% της ενέργειας του δεσμού που σχηματίζουν η επιφάνεια με την προσροφημένη ουσία και εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης. Η δομή των ατελειών του υποστρώματος κατέχει σημαντικό ρόλο, καθώς τα προσροφημένα μόρια μπορούν ευκολότερα να διαπηδούν μεταξύ διαφορετικών θέσεων πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια, παρά να κινούνται κατά μήκος της βάσης ενός σκαλοπατιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τελικά, την παγίδευσή τους σε ορισμένες εκ των κενών θέσεων της επίπεδης επιφάνειας. Συμπερασματικά, τα μόρια κινούνται διαμέσου των κοιλάδων που σχηματίζονται ανάμεσα στις κορυφές του δυναμικού, χωρίς να εγκαταλείπουν τελείως την επιφάνεια.

## 3.2. Ισόθερμες Προσρόφησης

Το ελεύθερο και το προσροφημένο αέριο βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους, και το ερώτημα που ανακύπτει είναι πώς το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας ( $\theta$ ) εξαρτάται από την πίεση του υπερκείμενου αερίου. Η εξάρτηση του  $\theta$  από την πίεση, σε σταθερή θερμοκρασία ορίζεται ως **ισόθερμη προσρόφησης**. Το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας (fractional Coverage,  $\theta$ ) είναι ο λόγος των κατειλημμένων θέσεων, προς τις συνολικά διαθέσιμες ( $N_{\max}$ ). Η αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφούμενου μορίου και συγκεκριμένης επιφάνειας χαρακτηρίζεται από μοναδικά ορισμένο αριθμό μέγιστων διαθέσιμων θέσεων ( $N_{\max}$ ), ένα μέρος των οποίων είναι κατειλημμένες ( $N_s$ ), ενώ οι υπόλοιπες είναι ελεύθερες  $N_{\max} - N_s = N_f$ .

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}}$$

[E.3.2-1]

### 3.2.1. Ισόθερμη Langmuir

Το μοντέλο Langmuir αποτελεί το πρώτο και απλούστερο μοντέλο ποσοτικοποίησης της εξάρτησης ποσοστού προσρόφησης ενός αερίου μορίου, σε μία επιφάνεια από τη μερική του πίεση, σε σταθερή πάντα θερμοκρασία. Όπως σε όλα τα θεωρητικά μοντέλα, έτσι και στον υπολογισμό μιας ισόθερμης Langmuir απαιτείται η εισαγωγή συγκεκριμένων **παραδοχών-προσεγγίσεων** για την εφαρμογή του. Οι βασικές παραδοχές της θεωρίας είναι:<sup>1</sup>

- 1) Η προσρόφηση περιορίζεται στο ανώτερο στρώμα της επιφάνειας.
- 2) Η στερεή επιφάνεια είναι λεία και ομοιόμορφη.
- 3) Όλες οι θέσεις της επιφάνειας είναι ισοδύναμες, με την κάθε μία εξ αυτών να μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο προσροφηθέν μόριο.
- 4) Τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση συγκρούονται συνεχώς με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μια άδεια θέση τότε σχηματίζουν δεσμό με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μια ήδη κατειλημμένη θέση τότε ανακλώνται πίσω στην αέρια φάση.
- 5) Η ικανότητα δέσμευσης ενός μορίου σε κάποια θέση είναι ανεξάρτητη από το εάν οι παρακείμενες θέσεις είναι κατειλημμένες ή όχι και ως εκ τούτου, η ενθαλπία προσρόφησης δεν εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας.

#### 3.2.1-A. Κινητική Μελέτη Συσχετιζόμενης Προσρόφησης

Με βάση το μοντέλο Langmuir η προσρόφηση είναι μια **διαδικασία δυναμικής ισορροπίας**. Το μεγαλύτερο μέρος των μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια προσροφώνται και παραμένουν για λίγο εγκλωβισμένα. Εν συνεχεία, αποκτώντας ικανή ποσότητα ενέργειας εγκαταλείπουν την επιφάνεια (εκρόφηση). Η δυναμική ισορροπία, χημικά περιγράφεται :



με τους συντελεστές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης να αναφέρονται ως  $k_a$  και  $k_d$ , αντίστοιχα. Ο ρυθμός μεταβολής της επικάλυψης,  $\theta$ , είναι ανάλογος της πίεσης του αερίου,  $P$ , και του αριθμού των κενών θέσεων,  $N_{max}-N_s$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s) \quad [E.3.2.1-A-1]$$

Αντίστοιχα, ο ρυθμός μεταβολής του  $\theta$  στην εκρόφηση είναι ανάλογος του αριθμού των προσροφημένων μορίων,  $N$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \times N \quad [E.3.2.1-A-2]$$

Κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας, το  $\theta$  παραμένει αμετάβλητο με το χρόνο, καθώς, οι ταχύτητες προσρόφησης και εκρόφησης είναι μεταξύ τους ίσες. Επιλύοντας το σύστημα ως προς  $\theta$  προκύπτει η έκφραση της ισόθερμης Langmuir:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} = \frac{K_{Lang} P}{1 + K_{Lang} P} \quad [E.3.2.1-A-3]$$

όπου  $\theta$  η επικάλυψη,  $N_s$  ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας,  $N_{max}$  ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας για το συγκεκριμένο υπερκείμενο αέριο, και  $K_{Lang}$ , η σταθερά δυναμικής ισορροπίας:

$$K_{Lang} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad [E.3.2.1-A-4]$$

Ωστόσο, σε πολύ χαμηλές πιέσεις του αερίου ( $\lim_{P \rightarrow 0}$ ),  $K_{Lang} P \ll 1$

$$\theta = \frac{K_{Lang} P}{1 + \text{μικρός αριθμός}} = K_{Lang} P \quad [E.3.2.1-A-5]$$

Η μαθηματική επίλυση της [E.3.2.1-5] οδηγεί στην έκφραση:

$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + P \frac{1}{N_{max}} \quad [E.3.2.1-A-6]$$

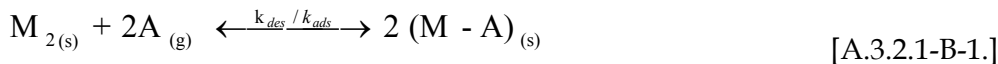
και μετασχηματίζοντας την προκύπτει:

$$\frac{[M]}{N_s} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + [M] \frac{1}{N_{max}} \quad [E.3.2.1-A-7]$$

Από την έκφραση E.3.2.1-A-7 προσδιορίζεται ο μέγιστος αριθμός μορίων που δύναται να προσροφηθούν στην λεία επιφάνεια,  $N_{max}$ .

### 3.2.1-B. Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης

Στην περίπτωση της διασπαστικής προσρόφησης, η πλειοψηφία των μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια προσροφώνται και ακολούθως διασπώνται. Η δυναμική ισορροπία είναι:



Η ταχύτητα προσρόφησης είναι ανάλογη της πίεσης και της πιθανότητας τα δυο άτομα να βρουν διαθέσιμη θέση, ενώ η ταχύτητα εκρόφησης είναι ανάλογη της συχνότητας κρούσεων των ατόμων πάνω στην επιφάνεια. Ο ρυθμός μεταβολής του ποσοστού επικάλυψης είναι:<sup>4</sup>

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s)^2 \quad [E.3.2.1-B-1]$$

Ενώ, ο ρυθμός μεταβολής του  $\theta$  λόγω εκρόφησης είναι:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{des} \times (N_s)^2 \quad [E.3.2.1-B-2]$$

Στην ισορροπία, όπου ο ρυθμός μεταβολής της επικάλυψης είναι μηδέν και οι ταχύτητες προσρόφησης και εκρόφησης είναι ίσες προκύπτει:

$$k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s)^2 = k_{des} \times (N_s)^2 \quad [E.3.2.1-B-3]$$

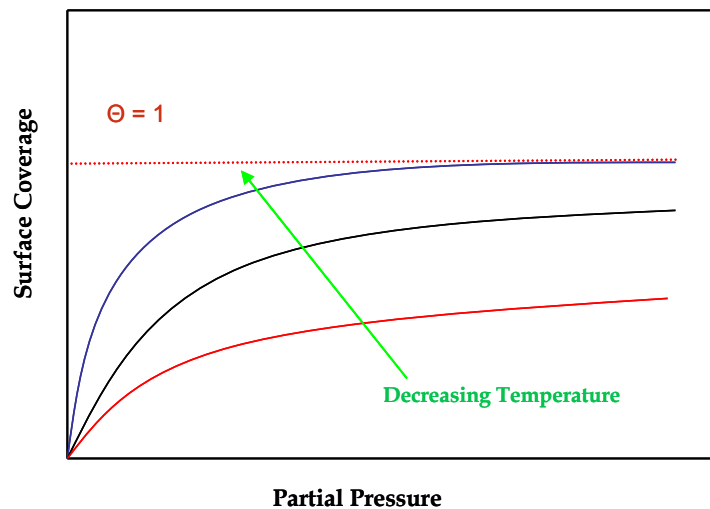
Ο μετασχηματισμός της σχέσης E.3.2.1-B-3 καταλήγει στην τελική έκφραση:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} = \frac{(K_{Lang} P)^{1/2}}{1 + (K_{Lang} P)^{1/2}} \quad [E.3.2.1-B-4]$$

όπου  $K_{Lang} = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$  [E.3.2.1-B-5]

Όπως φαίνεται σε αυτή την περίπτωση η επικάλυψη της επιφάνειας εξαρτάται λιγότερο από την πίεση. Ωστόσο, για πολύ ψηλές πιέσεις, όπου το αέριο ουσιαστικά έχει συμπιεστεί πάνω στην επιφάνεια, το ποσοστό επικάλυψης πλησιάζει τη μονάδα.

Τόσο στη συνδετική, όσο και στην διασπαστική προσρόφηση, η σταθερά ισορροπίας  $K_{Lang}$  εκφράζει τη συγγένεια (affinity) ενός μορίου προς το επίστρωμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς  $K_{Lang}$ , τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση του μορίου με την επιφάνεια. Ωστόσο, σε διαφορετικές θερμοκρασίες λαμβάνονται διαφορετικές καμπύλες ισόθερων και συνεπώς διαφορετικές σταθερές ισορροπίας  $K_{Lang}$ . Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η επικάλυψη αυξάνει προσεγγίζοντας την μέγιστη τιμή της, για προσρόφηση σε μία μονοστοιβάδα. Η εξάρτηση της σταθεράς  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της ισοθερμικής ενθαλπίας προσρόφησης.



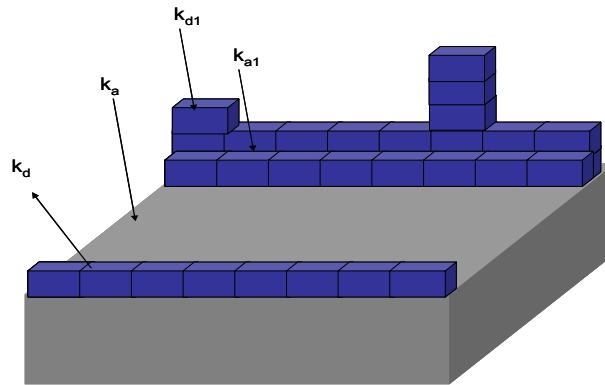
**Σχήμα 3.2.1-B-1.** Μεταβολή της επικάλυψης της επιφάνειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικό διάγραμμα ισόθερης Langmuir. Μείωση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της επικάλυψης πλησιάζοντας την μέγιστη τιμή της, για προσρόφηση μιας μονοστοιβάδας.

### 3.2.2. Ισόθερμη BET

Το 1938 οι Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, και Edward Teller εισήγαγαν ένα νέο μοντέλο ισόθερης όπου αργότερα ονομάστηκε ισόθερμη BET από τα αρχικά των δημιουργών της. Η αρχική ιδέα ήταν η επέκταση της θεωρίας που πρότεινε ο Langmuir από τη μονοστρωματική στην πολυστρωματική προσρόφηση, καθώς η πλειοψηφία των μορίων δεν

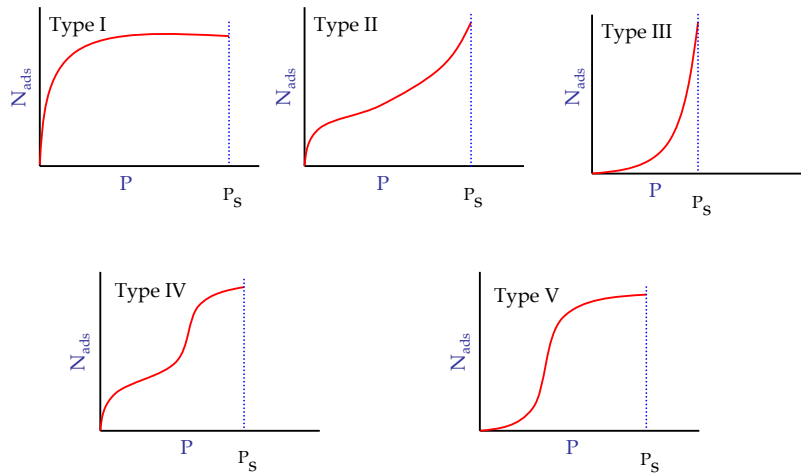
ακολουθούσε τους περιορισμούς τους οποίους έθετε η ισόθερμη Langmuir. Οι μοναδικές **βασικές παραδοχές-προσεγγίσεις** για την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου ισόθερμης BET είναι:

- ✓ Το μόριο φυσιορροφάται συνεχώς στην επιφάνεια σε διαφορετικές μονοστοιβάδες.
- ✓ Δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μονοστοιβάδων.
- ✓ Για το κάθε μονοστοιβάδα που προσροφάται μπορεί να εφαρμοστεί το μοντέλο Langmuir και ως εκ τούτου, για την εξαγωγή της ισόθερμης BET χρησιμοποιούνται διαφορετικές σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης για κάθε μονοστοιβάδα που αναπτύσσεται (**σχήμα 3.2.2-1**). Ο συνολικός όγκος της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογος του αριθμού των προσροφημένων μορίων, ο οποίος προκύπτει με άθροισμα των υψών κάθε στήλης.



**Σχήμα 3.2.2-1.** Τμήμα επιφάνειας που καλύπτεται από μονοστοιβάδα προσροφημένων μορίων μονά, διπλά κτλ. Για την εξαγωγή της ισόθερμης BET χρησιμοποιούνται διαφορετικές σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης ανάλογα με το αν η θέση είναι κατεληγμένη ή όχι.

Η ισόθερμη BET διακρίνεται σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με το είδος της προσρόφησης που περιγράφει (**σχήμα 3.2.2-2**). Η ισόθερμη τύπου I αναπαριστά τη Langmuir-μονοστρωματική προσρόφηση. Οι ισόθερμες τύπου II και III, σχετίζονται με τη μόνο- και πολυ-στρωματική προσρόφηση προσεγγίζοντας την πίεση κορεσμού ασυμπτωτικά, καθώς αντί σε υψηλές πιέσεις να προσεγγίζει μια μέγιστη τιμή, αυξάνεται απεριόριστα. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί πειραματικά, κατά την προσρόφηση ενός αερίου σε επιφάνειες σκόνης (powder films). Τέλος, οι ισόθερμες τύπου IV και V αναφέρονται στην προσρόφηση πάνω σε πορώδεις επιφάνειες που διευκολύνουν την συμπύκνωση, ενώ αν οι πόροι ήταν ευρύτεροι η ισόθερμη θα κατέληγε στη μορφή II.<sup>5</sup>



**Σχήμα 3.2.2-2.** Διάκριση των ισόθερμων BET σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της προσρόφησης που περιγράφουν. Τύπου I: Langmuir μονοστρωματική προσρόφηση. Τύπου II, III: μόνο και πολυστρωματική προσρόφηση προσεγγίζοντας την πίεση κορεσμού ασυμπτωτικά. Τύπου IV, V: προσρόφηση πάνω σε πορώδεις επιφάνειες.

Συμπερασματικά, η ισόθερμη BET αποτελεί ένα χρήσιμο θεωρητικό μοντέλο για την περιγραφή διαδικασιών πολυστρωματικής προσρόφησης διευρύνοντας το μοντέλο Langmuir. Επίσης, περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα για μια συγκεκριμένη μεν, περιορισμένη δε, περιοχή πιέσεων. Μειονέκτημα αποτελεί η αδυναμία της να περιγράψει την ετερογενή αλληλεπίδραση σε χαμηλές πιέσεις υπερκείμενου αερίου, καθώς υποτιμά το ποσοστό προσρόφησης των μορίων, ενώ αντίστοιχα σε υψηλές το υπερεκτιμά.

Η τελική μορφή της BET εξίσωσης είναι:

$$Y = \frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{\max} C} + \frac{(C-1)}{N_{\max} C} \times \frac{P}{P_0} \quad [E.3.2.2-1]$$

όπου η σταθερά  $C$  θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση ισορροπίας για την πολυστρωματική προσρόφηση, σε αναλογία με την σταθερά  $K_{Lang}$  της μονοστρωματικής προσρόφησης. Ως  $P_0$  ορίζεται η τάση ατμών του επιστρώματος στην δεδομένη θερμοκρασία, η οποία προσδιορίζεται, για το κάθε μόριο, από την έκφραση Antoine:

$$\log P_0 = a - \frac{b}{T + c} \quad [E.3.2.2-2]$$

όπου  $P_0$  είναι η τάση ατμών σε bar και  $T$  η θερμοκρασία σε K.

Η γραμμική προσαρμογή του πρώτου όρου της εξίσωσης  $Y$  με τον λόγο του  $P/P_0$  παράγουν μια ευθεία γραμμή με κλίση  $(C-1/N_{\max} C)$  και τεταγμένη επί το  $Y$ ,  $(1/N_{\max} C)$ , από όπου υπολογίζονται οι διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας, αλλά και η τιμή της αδιάστατης παραμέτρου  $C$ .



### 3.3. Κινητική της Προσρόφησης

Η κινητική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίων μορίων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, με στερεές και υγρές επιφάνειες προϋποθέτει τη χρήση αδιάστατων συντελεστών, διευθέτησης και κατακράτησης, οι οποίοι εκφράζουν το ρυθμό κατανάλωσης του αερίου λόγω προσρόφησης του στο επίστρωμα.

#### ✓ Συντελεστής διευθέτησης (mass accommodation coefficient, $\alpha$ )

Ο συντελεστής διευθέτησης αναφέρεται στο αρχικό βήμα της προσρόφησης και εκφράζει ουσιαστικά την πιθανότητα παραμονής ενός μορίου στην επιφάνεια για όσο χρόνο περίπου διαρκεί μια δόνηση ( $\sim 10^{-12}$  s).

$$\alpha = \frac{\text{number of gas molecules entering the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}} \quad [\text{E.3.3-1}]$$

Ο  $\alpha$ , είναι εξαιρετικά δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά, καθώς το χρονικό παράθυρο που απαιτείται είναι εξαιρετικά μικρό και η κλίμακα που συνήθως παρατηρείται κατά τη μελέτη ετερογενών διεργασιών είναι της τάξεως των milliseconds (ms).

#### ✓ Συντελεστής κατακράτησης ( $\gamma$ ) ή πιθανότητα προσκόλλησης ( $s$ )

Ο ρυθμός με τον οποίο μια επιφάνεια επικαλύπτεται από μια προσροφημένη ουσία, εξαρτάται από την ικανότητα του υποστρώματος να διαχέει την ενέργεια του εισερχόμενου σωματιδίου σε θερμική κίνηση. Το ποσοστό κρούσεων με την επιφάνεια, που οδηγούν επιτυχώς σε προσρόφηση καλείται συντελεστής προσρόφησης,  $\gamma$  ή πιθανότητα πρόσδεσης,  $s$ . Ο  $\gamma$  είναι αδιάστατη παράμετρος, η οποία εκφράζει το συνολικό βαθμό προσρόφησης, συμπεριλαμβάνοντας φυσικές και χημικές διεργασίες, μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης: <sup>6</sup>

$$\gamma = \frac{\text{number of gas molecules removed from the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}} \quad [\text{E.3.3-2}]$$

$$s = \frac{\text{rate of adsorption of molecules by the surface}}{\text{rate of collision of molecules with the surface}} \quad [\text{E.3.3-3}]$$

ή ισοδύναμα

Οι σχέσεις [E.3.3-2] και [E.3.3-3] αντιπροσωπεύουν την ίδια ποσότητα. Ο συντελεστής προσρόφησης προσδιορίζεται πειραματικά, σε αντίθεση με το συντελεστή διευθέτησης, καθώς το χρονικό παράθυρο που απαιτείται για τη μέτρηση του είναι αρκετά μεγαλύτερο. Στο χρονικό αυτό παράθυρο, δεν συντελείται αποκλειστικά η προσρόφηση των μορίων, αλλά λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα μικρότερης έκτασης, όπως η εκρόφηση και η διάσπαση ή διάχυση των μορίων. Μελέτες έδειξαν ότι η πιθανότητα προσκόλλησης ενός σωματιδίου σε μια επιφάνεια αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, ενώ μειώνεται με την αύξηση της επικάλυψης της επιφάνειας.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής κατακράτησης εκφράζεται με πέντε διαφορετικούς τρόπους:

- α)  $\gamma_i$ : συντελεστής αρχικής κατακράτησης (initial uptake coefficient), ο οποίος προσδιορίζεται πειραματικά στο αρχικό στάδιο έκθεσης της επιφάνειας στο αέριο.
- β)  $\gamma_{ss}$ : συντελεστής κατακράτησης στάσιμης κατάστασης (steady state uptake coefficient), ο οποίος επίσης μετράται πειραματικά όταν ο συντελεστής κατακράτησης παραμένει αμετάβλητος με την πάροδο του χρόνου, στο χρονικό παράθυρο του εκάστοτε πειράματος.
- γ)  $\gamma_{obs}$ , ο οποίος αναφέρεται στην παρατηρούμενη τιμή του συντελεστή κατακράτησης υπό καθορισμένες συνθήκες μερικής πίεσης ή/και χρόνου.
- δ)  $\gamma_{max}$ , ο οποίος αναφέρεται στη μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης και
- ε)  $\gamma_x$ , ο οποίος αναφέρεται στο συνολικό συντελεστή κατακράτησης  $X$  ειδών, όταν μίγμα  $X$  αερίων μορίων προσροφώνται στην επιφάνεια.<sup>7</sup>

### 3.4. Ενδιάμεσο Μοντέλο Προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης στην επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδικασία δυο βημάτων, όπου αρχικά το αέριο παγιδεύεται στην επιφάνεια ( $A_{(P)}$ ), και στην συνέχεια προσροφάται σε αυτήν  $A_{(ads)}$  (φυσιοροφάται). Η περιγραφή αυτή της προσρόφησης μέσω ενδιάμεσου μοντέλου συνίσταται όταν ο συντελεστής κατακράτησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και ακολουθεί το μηχανισμό:



όπου  $\alpha$  είναι ο συντελεστής διευθέτησης,  $k_{des}$ ,  $k_p$  και  $k_{ads}$  είναι οι συντελεστές εκρόφησης, παγίδευσης και προσρόφησης του μορίου, αντίστοιχα και  $A_{(P)}$  είναι το ενδιάμεσο το οποίο ουσιαστικά περιγράφει την παγίδευση του μορίου. Ως παγίδευση θεωρείται η ασθενής αλληλεπίδραση που έχει το μόριο με την επιφάνεια του πάγου κατά τον χρόνο παραμονής του μορίου στο πλέγμα της επιφάνειας. Σύμφωνα με την προηγούμενη εξίσωση ο συντελεστής προσρόφησης ( $\gamma$ ) είναι ίσος με:

$$\gamma = \frac{\text{adsorption rate}}{\text{collision rate}} = \frac{k_{ads} A_{(P)}}{k_p A_{(g)}} \quad [A.3.4-2]$$

και από την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για το ενδιάμεσο  $A_{(P)}$  προκύπτει:

$$\frac{d[A_P]}{dt} = k_p [A_g] - k_{des} [A_P] - k_{ads} [A_P] = 0 \quad [A.3.4-3]$$

Συνδυάζοντας τις δυο προηγούμενες σχέσεις παράγεται η έκφραση:

$$\gamma = \frac{1}{1 + k_{des} / k_{ads}} \quad [A.3.4-4]$$

Ακολουθώντας την εξίσωση των Jayne *et al.*,<sup>8</sup> [A.3.4-5] η αναλογία των συντελεστών ταχύτητας μπορεί να γράφει συναρτήσει της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) \quad [A.3.4-5]$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων [E.3.22] και [E.3.23] καταλήγει στην τελική έκφραση από την οποία υπολογίζεται η ενθαλπία και η εντροπία της προσρόφησης κατασκευάζοντας ένα van't Hoff διάγραμμα:

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \quad [A.3.4-6]$$

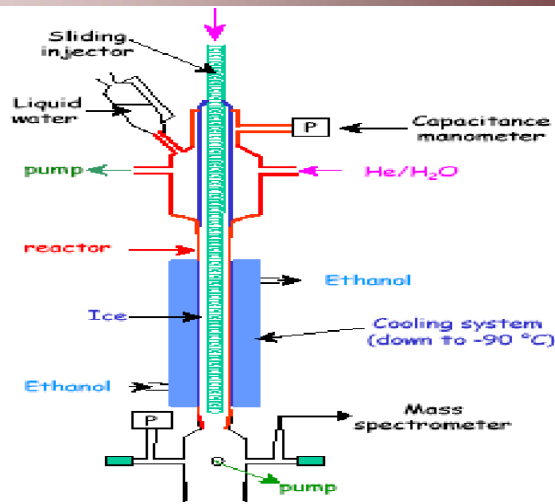
Η προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης με την αντίστροφη θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση [E.3.4-6] ομοιάζει με την Arrhenius συμπεριφορά και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή χρήσιμων θερμοδυναμικών παραμέτρων.

### 3.5. Πειραματικές Τεχνικές Προσρόφησης Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες

Η ανάδειξη της σπουδαιότητας των ετερογενών αλληλεπιδράσεων στην τροποσφαιρική και στρατοσφαιρική χημεία, ώθησε τους επιστήμονες στην ανάπτυξη νέων ή την τροποποίηση ήδη υπαρχόντων αναλυτικών τεχνικών, με σκοπό τη μελέτη τέτοιου είδους συστημάτων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών μελετούν είτε την αέρια φάση, παρακολουθώντας προϊόντα και αντιδρώντα της διαδικασίας, και προσπαθώντας να εξαγουν χρήσιμα συμπεράσματα για τα φαινόμενα που συντελούνται πάνω στην επιφάνεια, είτε μελετούν και αναλύουν απευθείας τη στερεή φάση. Βέβαια αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν καταφέρει τη σύζευξη των μεθόδων μελετούν συγχρόνως αέρια και στερεή φάση.

#### 3.5.1. Συστήματα Ταχείας Ροής (Flow Tube)

Τα συστήματα συνεχούς ροής (Flow Tubes, FT) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, κατά το παρελθόν, κυρίως για την κινητική μελέτη ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης. Εξαιτίας της σημασίας των ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, τις τελευταίες δεκαετίες, τα συστήματα συνεχούς ροής τροποποιήθηκαν κατάλληλα ώστε να είναι επίσης εφικτή η μελέτη ετερογενών διεργασιών. Η τυπική διάταξη της τεχνικής του Flow Tube απεικονίζεται στο **σχήμα 3.5.1-1**.



**Σχήμα 3.5.1-1.** Σχηματική αναπαράσταση συστήματος ταχείας ροής (Flow tube) όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα του Chu.

Η δημιουργία της επιφάνειας του πάγου πραγματοποιείται στα τοιχώματα του σωλήνα με δυο τρόπους: α) μέσω εναπόθεσης υδρατμών (Vapor deposited Ice VDI) και β) μέσω διαβροχής των τοιχωμάτων του σωλήνα με νερό στην υγρή φάση (liquid deposited ice), κατόπιν προετοιμασίας και επεξεργασίας των τοιχωμάτων με υδροφθόριο.<sup>9- 14</sup> Η τροφοδοσία των αερίων ενώσεων επιτυγχάνεται μέσω ενός κινητού σωλήνα ψεκασμού (injector). Σε ένα τυπικό πείραμα ο σωλήνας ψεκασμού τοποθετείται αρχικά στο κατώτατο σημείο του σωλήνα (downstream), προς αποφυγή πρόωρης έκθεσης της επιφάνειας του πάγου στο αέριο. Στη συνέχεια μετακινείται προς τα πάνω εκθέτοντας την επιφάνεια. Καθώς η απόσταση του σωλήνα ψεκασμού και του σταθερού ανιχνευτή, που βρίσκεται στο κατώτατο άκρο της διάταξης, αυξάνεται, τα μόρια του αερίου μετακινούνται στα τοιχώματα του σωλήνα, όπου έχει δημιουργηθεί ο πάγος και προσροφώνται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκθετική μείωση του αντιδρώντος αερίου και συνεπώς την πτώση της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Με τον τρόπο αυτό μετράται η ψευδοπρώτης τάξης σταθερά απομάκρυνσης του αερίου,  $k_s$ .<sup>15</sup> Ακολούθως, προσδιορίζεται ο αριθμός των μορίων που απομακρύνονται από την επιφάνεια και επομένως ο συντελεστής κατακράτησης της ένωσης ( $\gamma$ ) ο οποίος περιγράφεται από την έκφραση:

$$\gamma = \frac{2rk_s}{\bar{u}} \quad [E.3.5.1-1]$$

όπου  $r$ , η ακτίνα του κυλινδρικού αντιδραστήρα, και  $\bar{u}$ , η μέση ταχύτητα των μορίων όπως υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων.

Η συνολική πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι της τάξεως μερικών Torr. Η ροή του αερίου μέσα στον FFT είναι ιξώδης και συνεπώς σύμφωνα με τις εκφράσεις των Haigen και Poiseuille,<sup>16</sup> η ροή του αερίου είναι ταχύτερη μακριά από τα τοιχώματα, τόσο του

αντιδραστήρα, όσο και του σωλήνα ψεκασμού. Παρόλα αυτά, αν η διάχυση, κάθετα στη ροή του αερίου, είναι ταχεία, τότε η ταχύτητα των μορίων είναι σταθερή σε όλο το μέρος του σωλήνα (συνθήκες συμπαγούς ροής). Ο χρόνος διάχυσης ενός μορίου σε ένα σωλήνα περιγράφεται από τη σχέση:

$$t = \frac{d^2}{D} \quad [\text{E.3.5.1-2}]$$

όπου  $d$ , η διάμετρος του σωλήνα και  $D$ , η σταθερά διάχυσης.

Συνθήκες συμπαγούς ροής επικρατούν όταν η απόσταση  $s = ut$  που διανύει το αέριο κατά μήκος του σωλήνα είναι μικρότερη από τη διάμετρο του σωλήνα  $ut < d$ . Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις και απαλείφοντας το χρόνο, προκύπτει η σχέση  $D > ud$ . Ταυτόχρονα, η ταχύτητα διάχυσης του αερίου δεν θα πρέπει να είναι ταχύτερη από τη διάχυση ροής του αερίου  $D < uL$  ( $L$  είναι το μήκος του σωλήνα) γιατί αλλιώς η συγκέντρωση του αερίου κατά μήκος του σωλήνα θα παραμείνει σταθερή, οπότε

$$ud < D < uL \quad [\text{E.3.5.1-3}]$$

**Συμπερασματικά, το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι τεχνικές Flow Tube σχετίζεται με την κατανάλωση των υπερκείμενων αερίων, κατά τη διάχυσή τους, στην επιφάνεια του πάγου, η οποία περιπλέκει το κινητικό σχήμα της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, καθώς απαιτείται η συμπερίληψη της.**

### 3.5.2. Σύστημα Συνεχούς Ροής επί Συστάδων Πάγου (Packed Ice Bed Flow Tube)

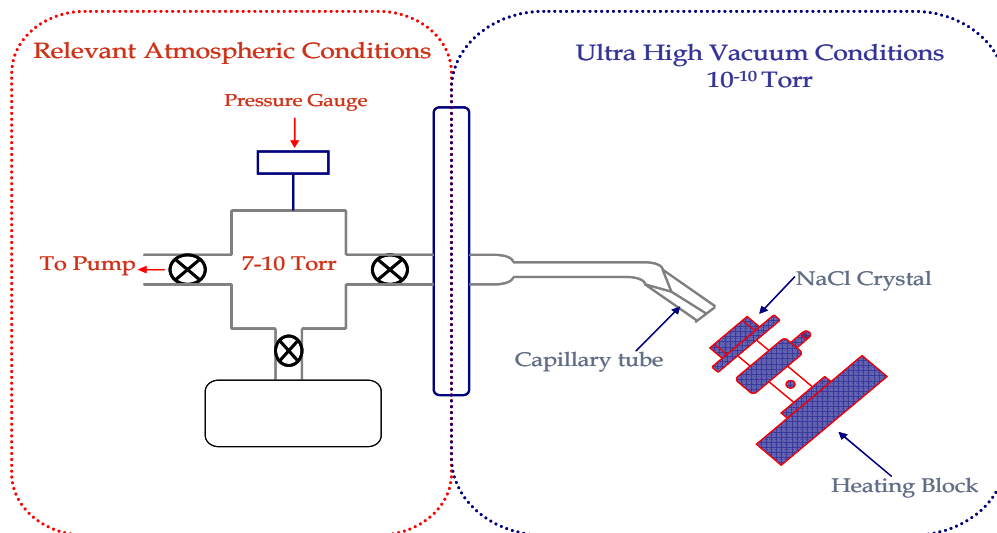
Η τεχνική αυτή αποτελεί παραλλαγή ενός σωλήνα ταχείας ροής με την διαφορά τους να έγκειται στη διαδικασία κατασκευής του υποστρώματος. Για την ανάπτυξη της επιφάνειας του πάγου απαιτείται η δημιουργία νεφελώματος απεσταγμένου νερού (distilled Liquid Water), το οποίο προσροφάται και εντέλει συμπυκνώνεται, σε μικρές σφαίρες άμορφου πάγου διαμέτρου περίπου 100μm, με τη χρήση παγίδας υγρού αζώτου (77K). Εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας εναπόθεσης του νερού δημιουργούνται εκτεταμένες επιφάνειες πάγου πολλών τετραγωνικών μέτρων. Έπειτα, ο πάγος συντηρείται για αρκετές μέρες σε θερμοκρασίες T: 268 - 258 K, με σκοπό την κρυστάλλωση και τη σταθεροποίηση της δομής του, καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες η επιφάνεια του πάγου είναι ιδιαίτερα κινητική και η απομόνωση της, για αρκετές μέρες, σταθεροποιεί το σχήμα της.<sup>17</sup> Για τη μέτρηση της επιφάνειας του στερεού που έχει σχηματιστεί, πραγματοποιούνται κυρίως μετρήσεις αδρανών αερίων (Ar, Xe, CH<sub>4</sub>) εφαρμόζοντας την ισόθερμη BET.<sup>18</sup> Ο καθορισμός των κινητικών παραμέτρων της αέριας ένωσης επιτυγχάνεται, είτε πρωτογενώς, μέσω της καταγραφής της συγκέντρωσης της αέριας

ένωσης σαν συνάρτηση του χρόνου, είτε δευτερογενώς, κατόπιν ρευστοποίησης της επιφάνειας του πάγου.

Βασικά μειονεκτήματα της τεχνικής είναι η χρονοβόρα προετοιμασία και διεξαγωγή του πειράματος, λόγω της απομόνωσης της επιφάνειας για αρκετές μέρες, όσο και οι δυσκολίες που συναντώνται στην κινητική ανάλυση των παραμέτρων εξαιτίας της πορώδους επιφάνειας και των έντονων φαινομένων διάχυσης που παρατηρούνται. Αντιθέτως, σημαντικό πλεονέκτημα της είναι η δυνατότητα μελέτης ενώσεων που αλληλεπιδρούν ασθενώς με το επίστρωμα, καθόσον οι εκτεταμένες επιφάνειές του, καθιστούν εντονότερη την προσρόφηση της ένωσης.<sup>19</sup>

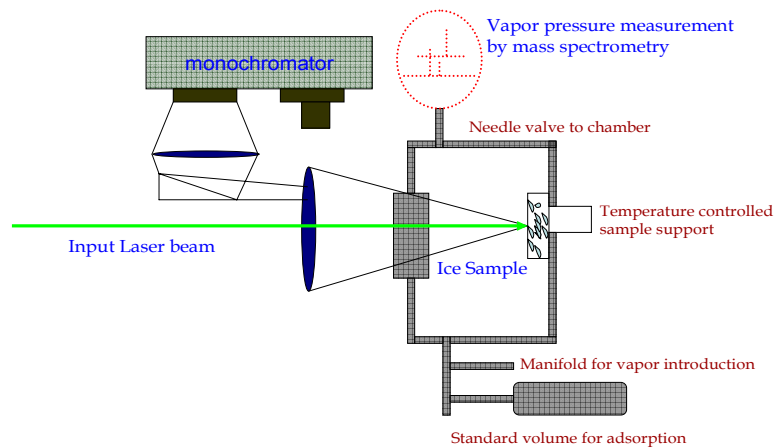
### 3.5.3. Συνδυαστική Τεχνική Υπερ-υψηλού Κενού Διαφορικών Θαλάμων

Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη κατανόησης βασικών ετερογενών ατμοσφαιρικών διεργασιών, σε μοριακό επίπεδο, ώθησε τους ερευνητές στην εφαρμογή τεχνικών υπέρ-υψηλού κενού για τη μελέτη ατμοσφαιρικών διεργασιών. Στις τεχνικές αυτές υπάρχουν δυο διαδοχικά προσαρτημένοι θάλαμοι, στον έναν εκ των οποίων συντελούνται οι επιθυμητές αντιδράσεις σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ στο δεύτερο θάλαμο, όπου επικρατούν συνθήκες υπέρ-υψηλού κενού, πραγματοποιείται η ανάλυση της στερεής φάσης.



Σχήμα 3.5.3-1 . Σχηματική αναπαράσταση συνδυαστικής τεχνικής υπερευψηλού κενού διαφορικών θαλάμων

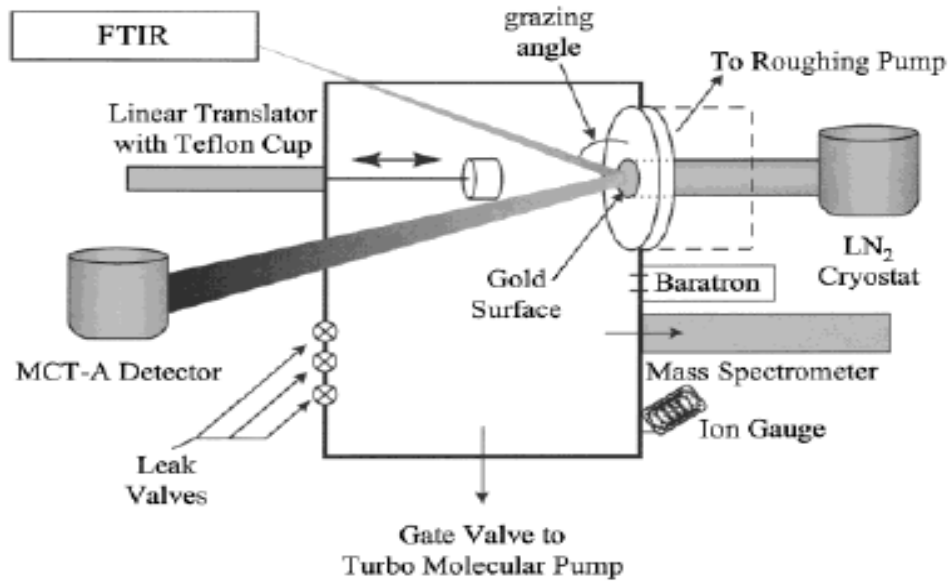
Η συγκεκριμένη τεχνική συνδυάζεται με σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές ανίχνευσης, όπως για παράδειγμα laser φασματοσκοπίας. Οι προοπτικές της τεχνικής είναι πολλά υποσχόμενες, καθόσον εξάγονται χρήσιμες πληροφορίες, για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίων με στερεές ή υγρές επιφάνειες, σε μοριακό επίπεδο.<sup>20</sup>



**Σχήμα 3.5.3-2.** Πειραματική διάταξη κλειστού θαλάμου και οπτικής ανίχνευσης της προσρόφησης όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα του Henson.

### 3.5.4. Τεχνική Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FT-IR/RAS και DRIFT)

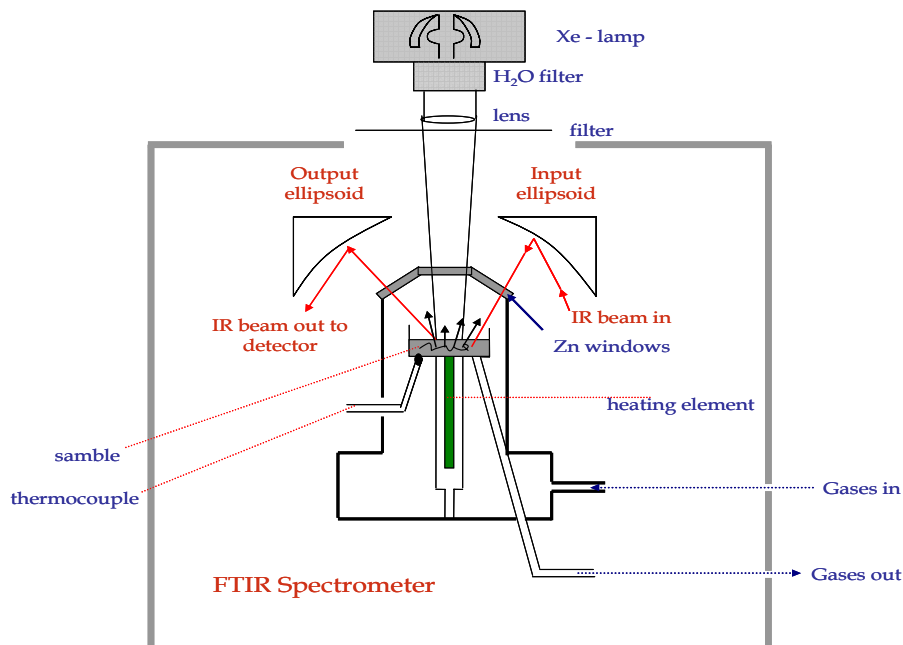
Οι τεχνικές Fourier Transform-Infrared Reflection/Adsorption Spectroscopy (FT-IR/RAS) και Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFT) αποτελούν δύο εξαιρετικά ευέλικτες τεχνικές, καθώς προσαρμόζονται στις ανάγκες της εκάστοτε ερευνητικής ομάδας και δεν αποτελούν τυποποιημένες μεθόδους. Η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης αερίων ενώσεων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετά και αναλύει αποκλειστικά τη στερεή φάση.<sup>21</sup> Απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία της τεχνικής είναι: α) τα ποσοστά της υγρασίας στον αντιδραστήρα να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερα, εξαιτίας της σκέδασης και της μείωση της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, και β) ο δείκτης διάθλασης του υλικού όπου αναπτύσσεται η υπό μελέτη επιφάνεια (συνήθως χρησιμοποιείται χρυσός) να είναι μεγαλύτερος από αυτόν του επιστρώματος. Ωστόσο, για την καταγραφή της μεταβολής της συγκέντρωσης των αερίων η FT-IR/RAS τεχνική χρησιμοποιείται συνδυαστικά με μια από τις τεχνικές ανάλυσης αέριας φάσης υπερ-υψηλού κενού όπως του αντιδραστήρα Knudsen συζευγμένου με φασματομετρία μαζών (σχήμα 3.5.4-1.).



Σχήμα 3.5.4-1. Σχηματική αναπαράσταση της FTIR-RAS Τεχνικής (Fourier Transform Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα της Tolbert.<sup>22</sup>

Οι τεχνικές ανάλυσης στερεής φάσης παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για τη φύση και τη δομή του υποστρώματος. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτών των τεχνικών είναι: <sup>23</sup>

- ✓ Ο σχηματισμός καθορισμένης επιφάνειας με μεγάλη βεβαιότητα
- ✓ Ο καθορισμός της δομής της επιφάνειας
- ✓ Η δυνατότητα ελέγχου της σταθερότητας της επιφάνειας
- ✓ Η επιβεβαίωση κατάλληλου επιθυμητού φιλμ

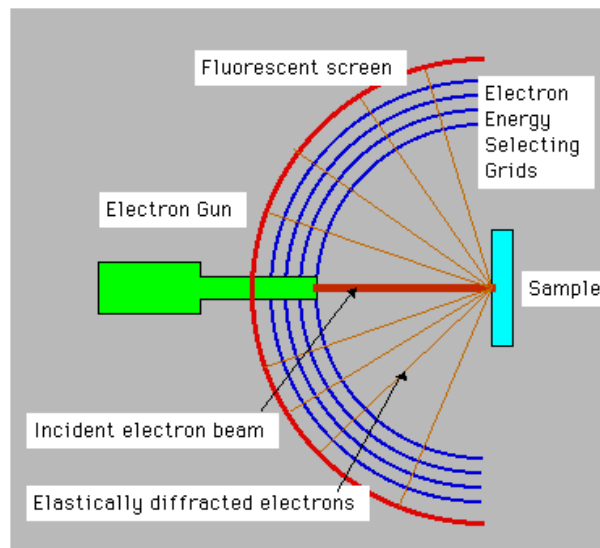


Σχήμα 3.5.4-2. Σχηματική αναπαράσταση της DRIFT Τεχνικής (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy).



### 3.5.5. Τεχνική Περίθλαση Ηλεκτρονίων Χαμηλής Ενέργειας (LEED)

Μια από τις πιο αποκαλυπτικές τεχνικές, όσον αφορά στη δομή μιας επιφάνειας είναι η **περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low Energy Electron Diffraction LEED)**. Η χρήση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας εξασφαλίζει, ότι η περίθλασή τους προκαλείται μόνο από άτομα πάνω ή κοντά στην επιφάνεια. Οι εικόνες φθορίζουσας οθόνης LEED σκιαγραφούν τη διδιάστατη δομή της επιφάνειας, ενώ χρήσιμες πληροφορίες εξάγονται σχετικά με το πάχος της επιφάνειας, την κάθετη τοποθέτηση των ατόμων, καθώς και την παρουσία ανισόπεδων επιφανειών (σκαλοπατιών και εσοχών), δηλαδή με την τραχύτητα του υποστρώματος.




**Σχήμα 3.5.5-1.** Σχηματική αναπαράσταση της LEED Τεχνικής (Low Energy Electron Diffraction).


Εκτός από τις τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας και την LEED υπάρχουν πολυάριθμες τεχνικές, οι οποίες καθορίζουν τη φύση και τη δομή μιας επιφάνειας, όπως Helium Atomic Scattering (HAS), Photon stimulated desorption (PSD) και Quasi-elastic Neutron Scattering Spectra (QENS). Οι τεχνικές αυτές παρέχουν πληροφορίες για τη φύση της επιφάνειας, τη θέση και τους δεσμούς των ατόμων, την κινητικότητα της, καθώς και τους δεσμούς που σχηματίζονται, κατά την προσρόφηση αερίων σε επιφάνειες.

## Αναφορές

- <sup>1</sup> *The solid-Gas Interface*, Flood, Alison
- <sup>2</sup> P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3η Έκδοση*, 2001, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- <sup>3</sup> [www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat2\\_4.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat2_4.htm)
- <sup>4</sup> [http://www.whfreeman.com/pchem7/con\\_index.htm?28](http://www.whfreeman.com/pchem7/con_index.htm?28)
- <sup>5</sup> *Physical Chemistry of Surfaces, Third Edition*, Adamson
- <sup>6</sup> IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997), Accessed 30 September 2008
- <sup>7</sup> <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.
- <sup>8</sup> Jayne, J. T.; Duan, S. X.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Kolb, C. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6329-6336.
- <sup>9</sup> Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* 1997, *24*, 1479
- <sup>10</sup> Hynes, R. G. Mo'ssing, J. C. Cox, R. A. *Geophys. Res. Lett.* 2001, *28*, 2827
- <sup>11</sup> Ullerstam, M.; Thornberry, T.; Abbatt, J. P. D. *Faraday Discuss.* 2005, *130*, 211.
- <sup>12</sup> Bartels-Rausch, T. Huthwelker, T. Gaggeler, H. W.; Ammann, M. *J. Phys. Chem. A* 2005, *109*, 4531
- <sup>13</sup> Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, *4*, 5270.
- <sup>14</sup> Hynes, R. G.; Fernandez, M. A. Cox, R. A. *J. Geophys. Res.* 2002, *107*, <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001557>.
- <sup>15</sup> P. von Hessberg, W. N. Povesle, A. K. Winkler, Z. G. Schuster and J. N. Crowley\*, *phys. chem. chem. phys.*, 2008, *10*, 2345-2355 | 2345
- <sup>16</sup> N. Peybernes, C. Marchand, S. Le Calve, and P. Mirabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* *6*, 1277 (2004)
- <sup>17</sup> Jellinek, H. H. G.; Ibrahim, S. H. *J. Colloid Interface Sci.* 1967, *25*, 24
- <sup>18</sup> Bartels-Rausch, T. Eichler, B. Zimmermann, P. Gaggeler, H. W. Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* 2002, *2*, 235
- <sup>19</sup> *The Uptake of Acidic Gases on Ice*, *Chemical Reviews*, 2006, Vol. 106, No. 4 1379
- <sup>20</sup> Henson et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 17,
- <sup>21</sup> Jonathan P. D. Abbatt\*, *Chemical Reviews*, 2003, Vol. 103, No. 12 4785
- <sup>22</sup> Paula K. Hudson, Mark A. Zondlo, and Margaret A. Tolbert, *J. Phys. Chem. A* 2002, Vol. 106, 2882-2888
- <sup>23</sup> Jason E Schaff and Jeffrey T. Roberts, *Langmuir*, Vol. 14, No 6, 1998



## *“Κεφάλαιο 4”*



## 4.1. Καρβοξυλικά Οξέα στην Τροπόσφαιρα

Τα καρβοξυλικά οξέα συγκαταλέγονται στην κατηγορία των Οξυγονωμένων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOC) και απαρτίζουν το 25% των μη μεθανικών υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας. Εξαιτίας της υψηλής πολικότητάς τους και της παρουσίας της καρβοξυλομάδας στο μόριο τους ( $-C(O)OH$ ) σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό και υπεισέρχονται στον κύκλο του νερού. Τα καρβοξυλικά οξέα αποτελούν σημαντικό τμήμα του συνολικού οργανικού άνθρακα και συναντώνται στην ομίχλη<sup>1-3</sup>, τα σύννεφα<sup>4,5</sup>, τα αερολύματα, το χιόνι και τη βροχή.<sup>6-9</sup> Οι συγκεκριμένες ιδιότητες τις καθιστούν σημαντικές οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα και ενδέχεται να συνεισφέρουν σημαντικά στην οξύτητα της ατμόσφαιρας και γενικότερα των συστημάτων στα οποία εισέρχονται μέσω φαινομένων κατακρήμνισης.

### 4.1.1. Πηγές Καρβοξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα

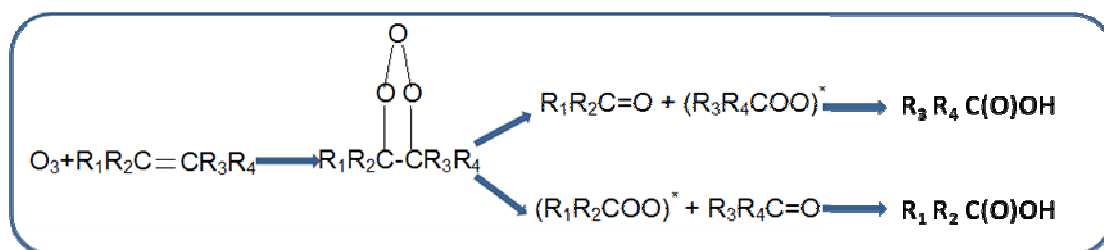
Οι πηγές των καρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα είναι πολυάριθμες παρά το γεγονός ότι η σημαντικότητα της παρουσίας τους δεν έχει μέχρι σήμερα διευκρινισθεί. Οι πηγές τους κατανέμονται στις εξής γενικές κατηγορίες:

1. **Πρωτογενείς Ανθρωπογενείς**,<sup>10</sup> όπως τα ζωικά απόβλητα, η καύση πλαστικών, οι εκπομπές, η σύνθεση βερνικιού, τα εργοστάσια αποσύνθεσης απορριμμάτων, ο καπνός από τσιγάρο, αλλά κυρίως η καύση της βιομάζας<sup>11</sup> και οι εκπομπές από τις εξατμίσεις των οχημάτων.<sup>12</sup>
2. **Πρωτογενείς Βιογενείς**, όπως:
  - ✓ Εκπομπές από το μεταβολισμό των βακτηρίων στις σταγόνες νερού, καθώς τα βακτήρια που βρίσκονται στην βροχή καταναλώνουν  $C_1-C_9$  υδρογονάνθρακες και παράγουν εντέλει καρβοξυλικά οξέα.
  - ✓ Εκπομπές μεθανοϊκού οξέος (μυρμηκικό) με κυριότερη πηγή τα μυρμηγκία
  - ✓ Εκπομπές από το έδαφος και τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση, καθώς επίσης και από μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια και μεταβολίτες φυτών στο έδαφος.<sup>13</sup> Οι εκπομπές αυτές αποτελούν ίσως τις σημαντικότερες βιογενείς πηγές καρβοξυλικών οξέων, καθώς υψηλές συγκεντρώσεις τους παρατηρούνται κατά τις περιόδους έντονης βλάστησης των φυτών (θερινοί μήνες), ενώ μειώνονται κατακόρυφα τη χειμερινή περίοδο. Αξιοσημείωτο είναι ότι μετρήσεις στο δάσος του Αμαζονίου ανέδειξαν ότι η συνεισφορά του σε καρβοξυλικά οξέα

στην περιοχή της τροπόσφαιρας ανέρχεται στο 25 - 50%, της συνολικής συγκέντρωσης των οργανικών οξέων που παρατηρείται.

3. Δευτερογενείς πηγές μέσω φωτοχημικής μεταφοράς πρόδρομων ενώσεων, κυρίως μέσω των αντιδράσεων:

α) **Οζονόλυση ολεφινών.** Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης του όζοντος με τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες δεν έχει μέχρι σήμερα αποσαφηνιστεί. Ωστόσο, θεωρείται ότι η αντίδραση πραγματοποιείται με την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του όζοντος στον ακόρεστο δεσμό άνθρακα-άνθρακα, με αποτέλεσμα την ταχύτατη αποικοδόμηση τους προς καρβονυλικές ενώσεις και πλούσιες ενεργειακά Crigee δίριζες, (σχημα 4.1.1-1.). Ακολούθως, αυτές σταθεροποιούνται παράγοντας τελικά τα αντίστοιχα μονοκαρβοξυλικά οξέα.<sup>14</sup>



**Σχημα 4.1.1-1.** Οζονόλυση ολεφινών. Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη όζοντος στον ακόρεστο δεσμό άνθρακα-άνθρακα οδηγεί σε καρβονυλικές ενώσεις και δίριζες. Οι δίριζες σταθεροποιούνται προς μονοκαρβοξυλικά οξέα.

β) **Οξειδωση Υπεροξυ-ακέτυλο ριζών [RCO(OO)] με HO<sub>2</sub>.** Οι υπερόξυ-άκυλο ρίζες παράγονται από την τροποσφαιρική αποικοδόμηση των πιητικών οργανικών ενώσεων κατά την αποικοδόμηση του PAN.<sup>15-16</sup> Σε μη ρυπασμένες περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου είναι χαμηλές, οι ρίζες αυτές αντιδρούν με υδροξυπερόξυ ρίζες (HO<sub>2</sub>) και παράγουν καρβοξυλικά οξέα.

#### 4.1.2. Συγκεντρώσεις Καρβοξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα

Τα μικρού μοριακού βάρους οξέα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία, σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγάλων ανθρακικών αλυσίδων. Το μεθανοϊκό (HC(O)OH) και το αιθανοϊκό οξύ (CH<sub>3</sub>C(O)OH) είναι μακράν τα πιο άφθονα καρβοξυλικά οξέα στην τροπόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις τους έχουν μετρηθεί σε διάφορες περιοχές της Γης με τις τιμές τους να είναι δυο τάξεις μεγέθους μικρότερες σε μη ρυπασμένες παράκτιες περιοχές (περίπου 0.05ppbv) συγκρινόμενες με περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα όπου κυμαίνονται στα 10ppbv. Επιπροσθέτως, μελέτες έχουν δείξει σημαντικές ημερήσιες διακυμάνσεις στις

συγκεντρώσεις των καρβοξυλικών οξέων στην τροπόσφαιρα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τους να εμφανίζονται τις πρωινές ώρες.<sup>17- 22</sup>

### 4.1.3. Αποικοδόμηση Καρβοξυλικών Οξέων

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των VOC καθορίζεται τόσο από την χημική τους αποικοδόμηση, μέσω αντιδράσεων τους με τα απορροπαντικά της ατμόσφαιρας (OH, Cl, NO<sub>3</sub>,HO<sub>2</sub>), όσο και από την ενδεχόμενη φωτόλυσή τους σε κατάλληλα μήκη κύματος ακτινοβολίας. Εκτός όμως από τα κετο-οξέα, τα οποία φωτολύονται ταχύτατα,<sup>23</sup> η φωτοδιάσπαση των καρβοξυλικών οξέων δεν πραγματοποιείται στην τροπόσφαιρα, καθώς δεν απορροφούν σε ακτινικά μήκη κύματος ( $\lambda > 300$  nm). Επομένως, οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής των καρβοξυλικών οξέων καθορίζονται από τη χημική τους αποικοδόμηση και η αντίδρασή τους με την εκάστοτε οξειδωτική ένωση της τροπόσφαιρας υπεισέρχεται στον υπολογισμό του μέσω της έκφρασης  $\tau_x = \frac{1}{k_x[X]}$ , όπου [X] η μέση συγκέντρωση της οξειδωτικής ένωσης και k ο συντελεστής ταχύτητας της πρωτογενούς αντίδρασης αποικοδόμησής της με το X, θεωρώντας τη συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης.

Όσον αφορά στην αποικοδόμηση των καρβοξυλικών οξέων στην αέρια φάση, η πλέον σημαντική χημική διαδικασία στην χαμηλότερη τροπόσφαιρα είναι η οξείδωσή τους από τις ρίζες OH. Ωστόσο, **η κυρίαρχη διαδικασία και καθοριστική για τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τους είναι η απομάκρυνσή τους μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.** Η ποσοτικοποίηση των διαδικασιών αυτών δεν αποτελεί εύκολο εγχείρημα, καθώς οι συγκεντρώσεις των οξέων ποικίλουν με την εποχή, την ώρα, τη θερμοκρασία, καθώς και τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος.

Παρά το γεγονός ότι οι ακριβείς χρόνοι ζωής των καρβοξυλικών οξέων στην τροπόσφαιρα δεν έχουν καθοριστεί, εκτιμώνται ότι είναι από λίγες ώρες μέχρι μερικές εβδομάδες και εξαρτώνται κυρίως από τη μεταβαλλόμενη συχνότητα κατακρήμνισης. Συμπερασματικά, οι **ετερογενείς διεργασίες** στις οποίες συμμετέχουν τα καρβοξυλικά οξέα είναι **σημαντικότερες από τις αντίστοιχες ομογενείς** και χρήζουν ενδελεχούς και εκτεταμένης μελέτης, προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος των οξέων αυτών στην Ατμόσφαιρα και τη διαμόρφωση του Κλίματος.

## 4.2. Αιθανοϊκό Οξύ: Το Αφθονότερο των Οργανικών Οξέων

Το αιθανοϊκό ή οξικό οξύ είναι ένα φυσικό οργανικό οξύ, γνωστό ως το ενεργό συστατικό του ξιδιού. Ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και είναι το δεύτερο απλούστερο μέλος της οικογένειας. Βρίσκεται στους ωκεανούς, τη βροχή, τα φυτά, καθώς και σε αρκετούς ζωντανούς οργανισμούς. Επιπρόσθετα, είναι «κεντρικό» στοιχείο σε βιοχημικούς κύκλους ενέργειας και αποτελεί ενδιάμεσο σε πολυάριθμες χημικές παρασκευές.<sup>24</sup> Η ζήτηση και η κατανάλωσή του αυξάνονται διαρκώς καθώς χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή σημαντικών οργανικών ενώσεων, ως διαλύτης, καθώς και ως πρόσθετο σε τρόφιμα.<sup>25</sup>

### 4.2.1. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Αιθανοϊκού Οξέος

Το οξικό οξύ όταν βρίσκεται σε κανονικές συνθήκες είναι ένα άχρωμο, διαβρωτικό και εύφλεκτο υγρό, με έντονη οσμή. Το σημείο ζέσεώς του είναι  $T_b=118^\circ\text{C}$  και το σημείο τήξης του  $T_c=16.7^\circ\text{C}$ . Σε χαμηλότερες της  $T_c$  θερμοκρασίες στερεοποιείται σχηματίζοντας παγόμορφους κρυστάλλους (glacial).<sup>26</sup>



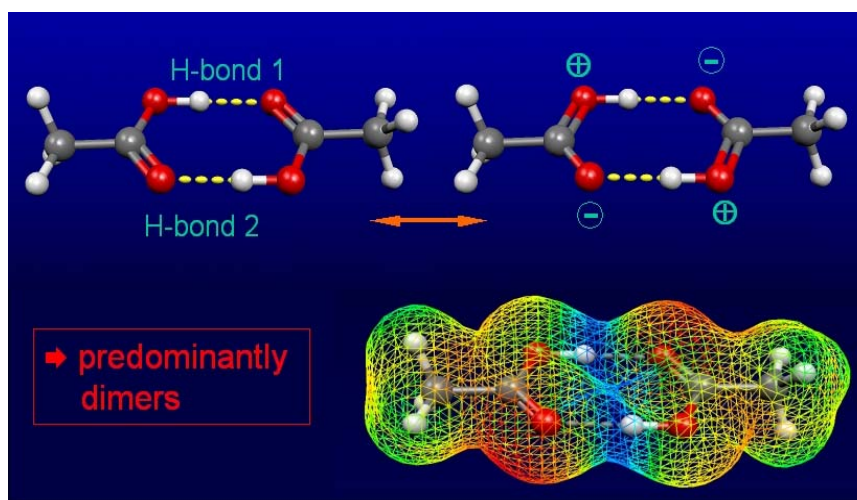
**Σχήμα 4.2.1-1.** Παγόμορφοι κρυστάλλοι οξικού οξέος (glacial acetic acid). Σχηματίζεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης του  $16.7^\circ\text{C}$ .

Όσον αφορά στη χημεία του, αποτελεί ένα ασθενές μονοβασικό οξύ, ασθενέστερο από τα ανόργανα οξέα, το οποίο διίσταται μερικώς ( $pK_a=4.75$ ), ενώ η τιμή του pH ενός διαλύματος  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  1 M είναι 2.4. Επίσης, αποτελεί υγροσκοπικό υγρό, διαλύεται στο νερό, και ιονίζεται προς παραγωγή ανιόντος καρβοξυλίου. Το ιόν αυτό, σταθεροποιείται μέσω φαινομένων συντονισμού και επομένως το σημείο ισορροπίας είναι μετατοπισμένο προς τα δεξιά:



### 4.2.2. Διμερές Αιθανοϊκού Οξέος

Όπως η πλειοψηφία των μονοκαρβονικών οξέων, το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , ως υγρός διαλύτης, στην κρυσταλλική του μορφή, αλλά και στην αέρια φάση, σε θερμοκρασία υψηλότερη από  $T = 393 \text{ K}$  διμερίζεται σχηματίζοντας δύο δεσμούς υδρογόνου (φαινόμενο της συζεύξεως), και σχηματίζει κυκλικές διμερείς ενώσεις (σχήμα 4.2.2-1.). Παρουσία όμως νερού, οι δεσμοί αυτοί διασπώνται και τα μονομερή τους διαλύονται. Η ενθαλπία διάσπασης του διμερούς είναι  $65.0\text{--}66.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ενώ η αντίστοιχη εντροπία του είναι  $154\text{--}157 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .



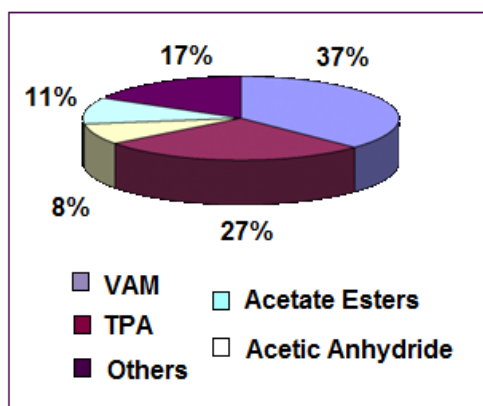
Σχήμα 4.2.2-1. Κυκλικό διμερές οξικού οξέος. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν 2 πανομοιότυπους υδρογονικούς δεσμούς.<sup>27</sup>

### 4.2.3. Χρήσεις Αιθανοϊκού Οξέος

Η κυριότερη χρήση του οξικού οξέος είναι ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του οξικού βινυλεστέρα (VAM), ο οποίος χρησιμοποιείται με τη σειρά του, ως πρώτη ύλη (μονομερές) για την παραγωγή είτε του ομοπολυμερούς του είτε συμπολυμερών με άλλα μονομερή, όπως για παράδειγμα του ακρυλικού βουτυλεστέρα. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως ως συγκολλητικά μέσα (κυρίως για ξύλα) και ως υλικά επικάλυψης (πλαστικά χρώματα). Η αμέσως επόμενη σε δημοφιλία χρήση του οξικού οξέος αφορά στην παραγωγή του οξικού ανυδρίτη, που χρησιμοποιείται εν συνεχεία για την παραγωγή οξικής κυτταρίνης, την πρώτη ύλη στις μαγνητικές ταινίες και συνθετικών ινών, ενώ με συν-θέρμανση με σαλικυλικό οξύ παράγεται η ασπρίνη (ακέτυλο-σαλικυλικό οξύ). Επιπρόσθετα, το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων εξίσου σημαντικών διαλυτών βιομηχανικής χρήσης, ενώ το ίδιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην παραγωγή του τερεφθαλικού οξέος (TPA), το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη των γνωστών πλαστικών συσκευασιών PET. Αξίζει να σημειωθεί



επίσης, η χρήση του ως πρόσθετο τροφίμων (E260), που χρησιμοποιείται ως μέσο οξίνισης και ως αντιβακτηριδιακό.

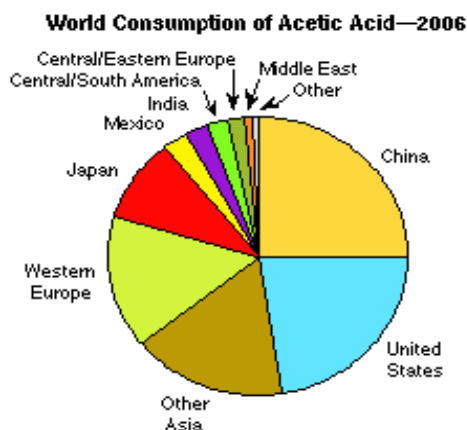


**Σχήμα 4.2.3-1.** Παγκόσμια κατανάλωση οξικού οξέως από τη χρήση του ως διαλύτη το 2005. VAM και TPA κατέχουν τα υψηλότερα ποσοστά.

Η παγκόσμια ζήτηση οξικού οξέως είναι περίπου **6.5 εκ. τόνοι ανά έτος**, ενώ η χρήση του ως διαλύτης για την παραγωγή τερεφθαλικού οξέος (TPA), και οξικού βινυλεστέρα (VAM) κυριαρχούν στην **παγκόσμια κατανάλωσή του (σχήμα 3.1.3-1.)**.<sup>28</sup>

#### 4.2.4. Παγκόσμια Κατανάλωση Οξικού Οξέως

Η κατανάλωση του οξικού οξέως εξαιτίας της χρήσης του ως διαλύτη αυξάνεται διαρκώς σε χώρες με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Ως εκ τούτου, κράτη με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα όπως οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία, και η Κίνα ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής και κατανάλωσης οξικού οξέως παγκοσμίως, <sup>29</sup> ενώ πρόσφατες μελέτες (Μάιος 2009) υπέδειξαν ότι η Κίνα ευθύνεται για το 50% της παραγωγής οξικού οξέως ανά τον κόσμο.<sup>30</sup>



**Σχήμα 4.2.4-1.** Παγκόσμια κατανάλωση οξικού οξέως, 2006. Χώρες με υψηλότερη κατανάλωση είναι η Κίνα, η ΗΠΑ και η Ιαπωνία.

#### 4.2.5. Το Αιθανοϊκό Οξύ στην Ατμόσφαιρα

Το αφθονότερο οργανικό οξύ στην ατμόσφαιρα είναι το οξικό οξύ. Το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλο φωτοχημικό χρόνο ζωής, και περιορισμένη αποικοδόμηση από τα χημικά οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, (σημαίνοντα ρόλο κατέχουν μόνο οι ρίζες υδροξυλίου). Για το λόγο αυτό, φτάνει στην ανώτερη τροπόσφαιρα, όπου προσροφάται σε μεγάλο ποσοστό, στα σύννεφα και ακολούθως κατακρημνίζεται. Επακόλουθο αποτέλεσμα αποτελεί η επιβάρυνση του φαινομένου της όξινης βροχής και η συνεισφορά του στην οξύτητα ορισμένων περιοχών, στις οποίες εισέρχεται μέσω του κύκλου του νερού.

##### 4.2.5-A. Πηγές Αιθανοϊκού Οξέος

Σε πλήρη αντιστοιχία με το σύνολο των καρβοξυλικών οξέων, το οξικό οξύ εκπέμπεται πρωτογενώς, δηλαδή άμεσα, μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η βιομηχανική δραστηριότητα, η καύση της βιομάζας<sup>31</sup> και οι εκπομπές από τις εξατμίσεις των οχημάτων. Επίσης, εκπέμπεται βιογενώς από μικροοργανισμούς, βακτήρια του εδάφους και κατά τη φωτοσύνθεση των φυτών. Δευτερογενώς παράγεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων πρόδρομων ενώσεων στην ατμόσφαιρα, όπως η οζονόλυση ακόρεστων υδρογονανθρακών, με σημαντικότερη την οζονόλυση του 2-βουτενίου, και η αντίδραση υπεροξυ-ακέτυλο ριζών  $[\text{RCO}(\text{OO})]$  με  $\text{HO}_2$ .

##### 4.2.5-B. Συγκεντρώσεις Αιθανοϊκού Οξέως


Η συγκέντρωση του οξικού οξέως σε παγκόσμια κατανομή στην ελεύθερη τροπόσφαιρα είναι ~400ppt. Ωστόσο, σημαντικές διακυμάνσεις 0.1 - 16 ppb παρουσιάζονται ανάλογα με την εποχή, την περιοχή καθώς και τη σχετική ηλιοφάνεια (ημέρα-νύχτα). Μετρήσεις στην Ιαπωνία έδειξαν υψηλότερες συγκεντρώσεις οξικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας, όπου σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, εξαιτίας της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, κυμαίνονταν από 2 - 5 ppb. Τη νύχτα οι τιμές είναι χαμηλότερες και σε παράκτιες περιοχές δεν υπερβαίνουν το 1 ppb.<sup>32</sup> Επιπρόσθετα, έντονες εποχιακές διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν, κυρίως εξαιτίας της φωτοχημείας και της έντονης βλάστησης των φυτών τους θερινούς μήνες. Συγκεκριμένα, από τον Μάιο έως το Σεπτέμβριο οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέως ήταν  $3.8 \pm 1.2$  ppbv,<sup>32</sup> ενώ σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν τον Οκτώβριο, με μέγιστη παρατηρούμενη τιμή τα 1.8ppbv. Αξιοσημείωτο είναι ότι, σε ορισμένες περιοχές με μεγάλη βιομηχανική ανάπτυξη όπως το Λος Άντζελες στις ΗΠΑ και η Κίνα, οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέος φτάνουν κατά τη διάρκεια της ημέρας, τους καλοκαιρινούς μήνες τα  $19 \pm 0.5$  ppbv,<sup>32</sup> ενώ τους χειμερινούς μήνες περιορίζεται στα  $0.7 \pm 0.5$  ppbv.

---


## Αναφορές

- <sup>1</sup> Winwarter W., Puxbaum H., Facchini M. C., Orsi G., Beltz N., Enderle K. and Jaeschke W. (1988) Organic acid gas and liquid phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus* 40B, 348-357.
- <sup>2</sup> Post D. and Bridgman H. A. (1991) Fog and rainwater composition in rural SE Australia. *J. atmos. Chem.* 13, 8345.
- <sup>3</sup> Facchini M. C., Fuzzi S., Lind J. A., Fierlinger-Oberlinninger H., Kalina M., Puxbaum H., Winwarter W., Arends B. G., Wobrock W., Jaeschke W., Berner A. and Kruszczyk C. (1992) Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog. *Tellus* 44B, 533-544.
- <sup>4</sup> Lacaux J. P., Loemba-Mdembi J., Lefeuvre B., Cros B. and Delmas R. (1992b) Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atmospheric Environment* 26A, 541-551.
- <sup>5</sup> Weathers K. C., Likens G. E., Bormann F. H., Bicknell S. H., Bormann B. T., Daube Jr. B. C., Eaton J. S., Galloway J. N., Keene W. C., Kimball K. D., McDowell W. H., Siccama T. G., Smiley D. and Tarrant R. A. (1988) Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Envir. Sci. Technol.* 22, 1018-1026.
- <sup>6</sup> Legrand M. and De Angelis M. (1995) Origin of light carboxylic acids in polar precipitation. *J. geophys. Res.* 100, 1445-1462.
- <sup>7</sup> Maupetit F. and Delmas J. D. (1994) Carboxylic acids in high-elevation glacier snow. *J. geophys. Res.* 99, 16,491-16,500.
- <sup>8</sup> Gunz D. W. and Hoffmann M. R. (1990) Field investigation on the snow chemistry in central and southern California II. Carbonyls and carboxylic acids. *Atmospheric Environment* 16, 969-981.
- <sup>9</sup> Legrand M. and Saigne C. (1988) Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: some geochemical implications. *Atmospheric Environment* 22, 1011-1017.
- <sup>10</sup> Graedel T. E., Hawkins D. T. and Claxton L. D. (1986) Carboxylic acids. In *Atmospheric Chemical Compounds: Occurrence and Bioassay*, pp. 342-357. Academic, Orlando, FL.
- <sup>11</sup> Talbot R. W., Beecher K. M., Harris R. C. and Corer W. R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *J. geophys. Res.* 93, 1638-1652.
- <sup>12</sup> Kawamura K. and Kaplan I. R. (1985) Determination of organic acids (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. *Envir. Sci. Technol.* 19, 1082-1086.
- <sup>13</sup> Sanhueza E. and Andreae M. O. (1991) Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geophys. Res. Lett.* 18, 1707-1710.
- <sup>14</sup> Hatakeyama S., Kobayashi H. and Akimoto (1984) Gasphase oxidation of SO<sub>2</sub> in the ozone-olefin reactions. *J. phys. Chem.* 88, 4736-4739.
- <sup>15</sup> Atkinson R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 24A, 1-41.
- <sup>16</sup> Atkinson R. and Lloyd A. C. (1984) Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref Data* 13, 315-444.
- <sup>17</sup> Hartmann W. R., Sarin M., Hermoso M., Andreae M. O. and Sanhueza E. (1991) Diurnal cycles of formic and acetic acids in northern part of Guyana Shield, Venezuela. *J. atmos. Chem.* 13, 63-73.
- <sup>18</sup> Khwaja H. A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment* 29, 127-139.

- <sup>19</sup> Helas G., Bingemer H. and Andreae M. O. (1992) Organic acids over equatorial Africa: results from DECAFE 88. *J. geophys. Res.* 97, 6187-6193.
- <sup>20</sup> Grosjean D. (1989) Organic acids in Southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in-situ formation and removal processes. *Envir. Sci. Technol.* 23, 1506-1514.
- <sup>21</sup> Puxbaum H., Rosemberg C., Lanzersorfer C., Ober E. and Winwarter W. (1988) Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment* 22, 2841-2850.
- <sup>22</sup> Talbot R. W., Andreae M. O., Berresein H., Jacob D. J. and Beecher K. M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. *J. geophys. Res.* 95~ 16,799-16,881.
- <sup>23</sup> Grosjean D. (1983) Atmospheric reactions of pyruvic acid. *Atmospheric Environment* 17, 2379-2382.
- <sup>24</sup> [www.methanolmsa.com/](http://www.methanolmsa.com/)
- <sup>25</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid)
- <sup>26</sup> [www.methanolmsa.com/.../doc1235\\_500\\_350\\_95.png](http://www.methanolmsa.com/.../doc1235_500_350_95.png)
- <sup>27</sup> [www.mbi-berlin.de/.../acetic\\_acid\\_dimer.jpg](http://www.mbi-berlin.de/.../acetic_acid_dimer.jpg)
- <sup>28</sup> [www.methanolmsa.com/.../doc1235\\_500\\_350\\_95.png](http://www.methanolmsa.com/.../doc1235_500_350_95.png)
- <sup>29</sup> [www.sriconsulting.com](http://www.sriconsulting.com)
- <sup>30</sup> Jean-Francois Tremblay, China takes lead in acetic acid, *Chemical & Engineering News*, 2009.
- <sup>31</sup> Talbot R. W., Beeche:: K. M., Harris R. C. and Corer W. R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *J. geophys. Res.* 93, 1638-1652.
- <sup>32</sup> J. Schultz Tokos\*, S. Tanaka, T. Morikami, H. Shigetani and Y. Hashimoto *Journal of Atmospheric Chemistry* 14: 85-94, 1992.



## *“Κεφάλαιο 5”*



## 5.1. Στόχος Διατριβής

Στόχο της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η κινητική διερεύνηση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του ατμοσφαιρικά αφθονότερου οργανικού οξέος, αιθανοϊκό οξύ ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ), με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ). Οι συγκεκριμένες ετερογενείς διεργασίες είναι καθοριστικής σημασίας για τη χημεία στην περιοχή της ανώτερης τροπόσφαιρας/χαμηλότερης στρατόσφαιρας (UTLS), αλλά και γενικότερα για την ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τη διαμόρφωση του Κλίματος.

Η σημαντικότητα των ετερογενών διεργασιών στην ατμόσφαιρα πρωτοαναφέρθηκε τη δεκαετία του 1970, όταν παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά σημαντικές συγκεντρώσεις θειικού και νιτρικού οξέος στο βρόχινο νερό, καθιστώντας την όξινη βροχή το μέσο μεταφοράς τοξικών οξέων στον κύκλο του νερού.<sup>1</sup> Ωστόσο, ο κρίσιμος ρόλος της ετερογενούς χημείας επιβεβαιώθηκε μια δεκαετία αργότερα (1980), όταν αποδείχθηκε ότι ετερογενείς αλληλεπιδράσεις που συντελούνται στην επιφάνεια των πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων (PSC) συνδέονται άμεσα με την αραίωση της στιβάδας του όζοντος στην Ανταρκτική.<sup>2</sup>

Έκτοτε, ερευνητικές ομάδες από όλον τον κόσμο, επικεντρώθηκαν συσταδικά στη διεξοδική μελέτη και αποσαφήνιση του ρόλου της ετερογενούς αλληλεπίδρασης πτητικών ενώσεων με αερολύματα και επιφάνειες πάγου. Οι μελέτες αυτές ανέδειξαν την καίρια σημασία και τη σπουδαιότητα της συνεισφοράς της ετερογενούς χημείας στις ατμοσφαιρικές διεργασίες:

✓ **στη διατάραξη του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρα**, η οποία συμπεριλαμβάνει τη σκέδαση και απορρόφηση/εκπομπή της ηλιακής ακτινοβολίας, τον καταλυτικό σχηματισμό σύννεφων και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, καθώς και την αύξηση της διαθλαστικότητας (**albedo**)<sup>3,4</sup>

✓ **στην ενίσχυση της αραίωσης της στιβάδας του όζοντος**, κυρίως με τη μετατροπή ανενεργών αποθηκών αλογονομένων ενώσεων σε δραστικές αλογονομένες ρίζες, αλλά και την προσρόφηση οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC), τα οποία αποτελούν κύρια πηγή ριζών HOx †

✓ στην ιζηματοποίηση των σύννεφων, η οποία οδηγεί σε **απονίτρωση της ατμόσφαιρας**, ενισχύοντας την αραίωση της στιβάδας του όζοντος

✓ **στο φαινόμενο της όξινης βροχής και την επακόλουθη έντασή του**.<sup>5</sup>

† οι ρίζες HOx οδηγούν σε φωτοχημικούς κύκλους παραγωγής-καταστροφής όζοντος.

Η πολυσήμαντη συνεισφορά της ετερογενούς χημείας στη διαμόρφωση του κλίματος και η σημαντική ατμοσφαιρική αφθονία του οξικού οξέος, μιας ένωσης με σημαντικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα και έντονη συμμετοχή σε κρίσιμες ετερογενείς διαδικασίες, σε συνδυασμό με την ανεπάρκεια κινητικών και μηχανιστικών δεδομένων στη βιβλιογραφία αποτέλεσαν το έναυσμα για τη διεξαγωγή της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα, η παρούσα διατριβή έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του οξικού οξέος μέσω της προσρόφησης του σε επιστρώματα καθαρού και εμπλουτισμένου με  $\text{HNO}_3$  πάγου. Οι επιφάνειες αυτές έχουν ιδιαίτερο τροποσφαιρικό και στρατοσφαιρικό ενδιαφέρον, καθώς προσομοιώνουν τους ατμοσφαιρικά άφθονους θυσάνους (cirrus clouds).

Για τη διεκπεραίωση της προτεινόμενης μελέτης, χρησιμοποιήθηκε η ευρείας μοριακής δέσμης τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR) συζευγμένη με Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών (QMS) και εφοδιασμένη με κατάλληλα τροποποιημένο Knudsen αντιδραστήρα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές ατμοσφαιρικές θερμοκρασιακές συνθήκες και οι επιφάνειες των υποστρωμάτων σχηματίστηκαν με εναπόθεση ατμών νερού σε κρυστατούμενη μεταλλική επιφάνεια. Πρώτο στάδιο της μελέτης αποτέλεσε ο προσδιορισμός των παραμέτρων που καθορίζουν την αλληλεπίδραση του οξικού οξέος με το εκάστοτε επιστρώμα και εν συνεχεία, ο τρόπος με τον οποίο αυτοί επιδρούν στην προσρόφηση. Στα συγκεκριμένα πλαίσια, κατά την παρούσα διατριβή προσδιορίστηκαν:

➤ **χαρακτηριστικές κινητικές παράμετροι προσρόφησης,  $\gamma_{\text{init}}$  -αρχικοί συντελεστές κατακράτησης-** του οξικού οξέως και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία του επιστρώματος και τη συγκέντρωση του υπερκείμενου οξέος. Η γνώση των συγκεκριμένων συντελεστών κατακράτησης προϋποτίθεται για τον καθορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , βάσει της ετερογενούς του κατανάλωσης.

➤ **ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην εκάστοτε επιφάνεια  $N_s$**  συναρτήσει της θερμοκρασίας του επιστρώματος και της συγκέντρωσης του περιβάλλοντος οξικού οξέος. Η μέτρηση του  $N_s$  παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση του μηχανισμού της υπό μελέτη διεργασίας.

➤ **ο μηχανισμός** της αλληλεπίδρασης οξικού οξέος με επιστρώματα  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ , μέσω της συνεχούς καταγραφής και ανάλυσης αντιδρώντων και πιθανών πτητικών προϊόντων, με φασματομετρία μαζών.

Επιπρόσθετα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με το θεωρητικό μοντέλο ισόθερμης Langmuir οδήγησε:

➤ στον **προσδιορισμό των διαθέσιμων θέσεων ( $N_{max}$ )** των υποστρωμάτων. Οι διαθέσιμες αυτές θέσεις αποτελούν θεμελιώδη παράμετρο, για την ποσοτικοποίηση ετερογενών αλληλεπιδράσεων και σημείο αναφοράς, κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα άλλων μελετών.

➤ στον **προσδιορισμό του ποσοστού επικάλυψης ( $\theta$ )** των επιστρωμάτων καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου

➤ στον **προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας ( $K_{Lang}$ )**, η οποία εκφράζει τη σχετική ισχύ της αλληλεπίδρασης του αιθανοϊκού οξέος με τις επιφάνειες προσρόφησης, και της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία ( $K_{Lang}(T)$ ).

➤ στον **προσδιορισμό κρίσιμων θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H_{ads}$   $\Delta S_{ads}$ )**, από τις οποίες προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού των αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, στοχεύοντας στη συνολική αποτίμηση της επίδρασης του αιθανοϊκού οξέος στην ατμόσφαιρα προσδιορίστηκε

➤ **ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής ( $\tau_{het}$ )** της ετερογενούς κατανάλωσής του

➤ **το κλάσμα των μορίων ( $a$ )** που αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες των σύννεφων συναρτήσει της επιφανειακής τους πυκνότητας (SAD).

**Η συνδυαστική γνώση των δύο αυτών παραμέτρων είναι πανάκεια προκειμένου να εκτιμηθεί ορθά ο ρόλος των ετερογενών διεργασιών και εν γένει η επίδραση του οξικού οξέος στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα.**

## 5.2. Συνδρομή Διατριβής

Η συνδρομή της παρούσας διατριβής αφορά σε μείζονος σημασίας πεδία για τα οποία το παρόν γνωστικό υπόβαθρο είναι εξαιρετικά ελλιπές:

✓ Η επέκταση της προτεινόμενης μελέτης σε διεργασίες που συντελούνται μεταξύ αιθανοϊκού οξέος με δυσστατικές επιφάνειες θα συνδράμει **στην πληρέστερη και ακριβέστερη περιγραφή των ετερογενών διεργασιών υπό πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες.**

✓ Η ποσοτικοποίηση των μετρούμενων ποσοτήτων,  $\gamma$  και  $N_s$ , θα συνδράμει στη διασαφήνιση του μηχανισμού και στην κατανόηση των ετερογενών διεργασιών και της σημαντικότητάς τους, καθώς επίσης και στην **αποτίμηση του ρόλου των σύννεφων ως δεξαμενές ή αποθήκες οργανικών οξέων.** Η συγκεκριμένη διεργασία, παρά την εν δυνάμει σημαίνουσα βαρύτητά της δεν έχει αποτιμηθεί μέχρι σήμερα και η παρούσα εργασία αποτελεί το εναρκτήριο στάδιο της διεξοδικής της μελέτης



✓ Ο καθορισμός του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής ( $\tau_{\text{het}}$ ) και του κλάσματος των μορίων (a) που αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες των σύννεφων θα συνδράμει στην **αποτίμηση του πραγματικού χρόνου ζωής του στην ατμόσφαιρα, καθώς και στην ορθή αποτίμηση της συνολικής ατμοσφαιρικής αποικοδόμησής του.**

✓ Η χρήση των κινητικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη, σε παγκόσμια φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης ατμοσφαιρικών διεργασιών, θα συνδράμει στη **διαφώτιση της σημασίας και του ρόλου της ετερογενούς χημείας** στην ατμόσφαιρα και ενδεχομένως θα οδηγήσει στη χάραξη συγκεκριμένων πολιτικών μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος.


<sup>1</sup> Calvert, J.G. (Ed.), 1984. *SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. Butterworth, Boston.

<sup>2</sup> Jacob *heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*


<sup>3</sup> Hansen, J., M. Sato, and R. Reudy, 1995: *Long-term changes of the diurnal temperature cycle: Implications about mechanisms of global climate change*. *Atmos. Res.*, **37**, 175–209.

<sup>4</sup> Menon, S., and A. Del Genio, 2007: *Evaluating the impacts of carbonaceous aerosols on clouds and climate*. In: *Human-Induced Climate Change: An Interdisciplinary Assessment* [Schlesinger, M., et al. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, in press.

<sup>5</sup> Cook, J., and E.J. Highwood, 2004: *Climate response to tropospheric absorbing aerosols in an intermediate general-circulation model*. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **130**, 175–191.



## *“Κεφάλαιο 6”*



## 6.1 Εισαγωγή

Σκοπός της χημικής κινητικής είναι η μέτρηση χρήσιμων κινητικών παραμέτρων όπως ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης, ο καθορισμός των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται (συγκέντρωση, θερμοκρασία, ύπαρξη καταλύτη), αλλά και η διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο εξελίσσεται. Για τη διεξαγωγή περαμάτων κινητικής, ομογενούς και ετερογενούς φάσης, απαιτείται η καταγραφή και ακριβής μέτρηση των συγκεντρώσεων, αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Η επίτευξη του στόχου αυτού προϋποθέτει τόσο την ανάπτυξη κατάλληλων τεχνικών που παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης της αντίδρασης στο χρονικό παράθυρο που αυτή λαμβάνει χώρα, όσο και την εφαρμογή αξιόπιστων και ταχέων αναλυτικών τεχνικών ανίχνευσης και καταγραφής δεδομένων.

Ωστόσο, η σύνθεση μιας τέτοιας τεχνικής μέτρησης των κινητικών παραμέτρων είναι ένα αρκετά δύσκολο εγχείρημα, καθώς καθίσταται επιτακτική η πλήρης απομόνωση του χημικού συστήματος από δευτερογενείς διεργασίες, αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα με την κύρια αντίδραση, οι οποίες οδηγούν σε εσφαλμένη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της.

Στο εργαστήριο φωτοχημείας και χημικής κινητικής έχει αναπτυχθεί η τεχνική του αντιδραστήρα **Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης VLPR**, η οποία χρησιμοποιείται επιτυχώς τα τελευταία 20 χρόνια για τη μελέτη Συντελεστών Απόλυτης Ταχύτητας αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών OH (δραστικά οξειδωτικά της ατμόσφαιρας), με πητικές οργανικές ενώσεις ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, στην αέρια φάση.<sup>1,2,3,4</sup>

Οι χαμηλές πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (~2mTorr), καθώς επίσης και η δυνατότητα ρύθμισης του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων μορίων στο εσωτερικό του, καθιστά το VLPR μια **ισχυρή τεχνική για την κινητική και μηχανιστική μελέτη αντιδράσεων, παρέχοντας επίσης σχεδόν πλήρη έλεγχο των δευτερογενών διεργασιών. Κατάλληλη τροποποίηση της τεχνικής στοχεύει στην πρότυπη χρήση της για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών με στερεά υποστρώματα πάγου.**

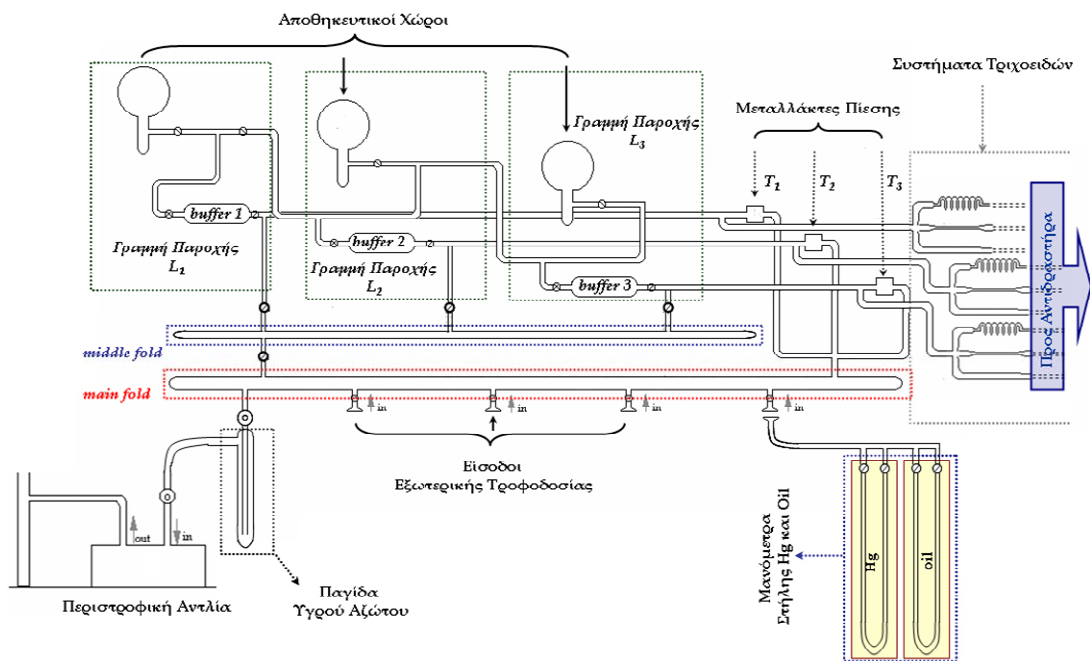
## 6.2. Οργανολογία Τεχνικής VLPR

Η διάταξη του VLPR αποτελείται από τέσσερα διαφορετικά τμήματα, άρρηκτα συνδεδεμένα μεταξύ τους, η ορθή λειτουργία των οποίων εξασφαλίζει έγκυρες και αξιόπιστες μετρήσεις συντελεστών ταχύτητας.

### 6.2.1. Σύστημα Ροής

Το αρχικό τμήμα της διάταξης είναι το **σύστημα παροχής των αντιδρώντων μορίων το οποίο τροφοδοτεί συνεχώς και σταθερά**, μέσω κατάλληλων τριχοειδών σωλήνων, τον αντιδραστήρα που αποτελεί το δεύτερο τμήμα της διάταξης. Το σύστημα ροής είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένο από γυαλί αποτελούμενο κυρίως από ειδικούς αποθηκευτικούς

χώρους φύλαξης των αερίων. Η ροή των μορίων προς τον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται λόγω διαφοράς πίεσης που επικρατεί μεταξύ της περιοχής του συστήματος τροφοδοσίας και της περιοχής χαμηλής πίεσης μετά τον τριχοειδή σωλήνα. Η μέτρηση απόλυτων συντελεστών ταχύτητας απαιτεί την ακριβή μέτρηση της πίεσης των αντιδρώντων αερίων, για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ειδικοί μεταλλάκτες πίεσης (Validine), η ρύθμιση και ο έλεγχος των οποίων γίνεται καθημερινά, χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς μανόμετρο στήλης υδραργύρου και ένα βαθμονομημένο μανόμετρο στήλης λαδιού.



Σχήμα 6.2.1-1. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ροής.

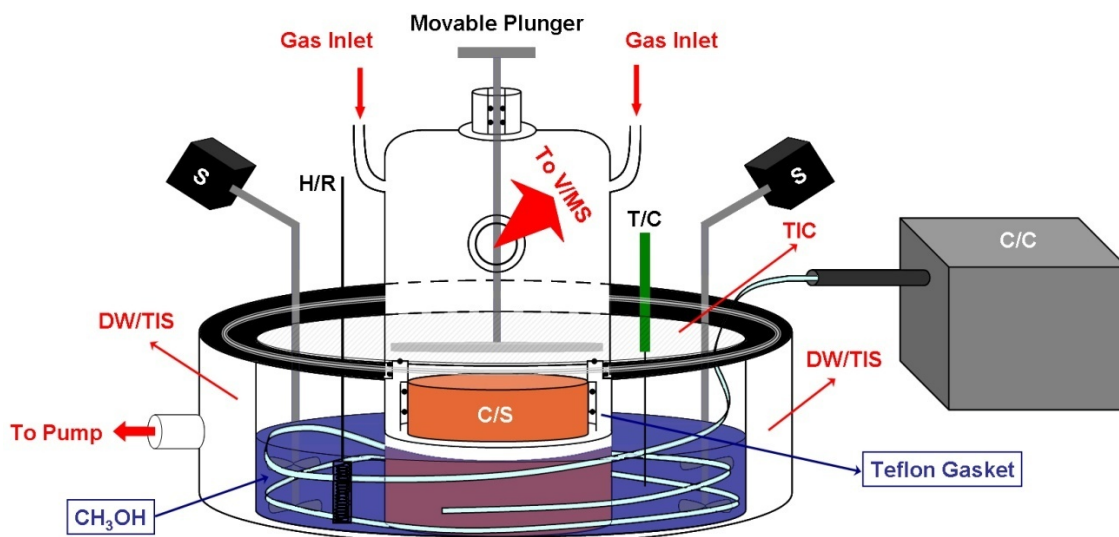
### 6.2.2. Σύστημα Αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας στη V.L.P.R διάταξη αποτελεί το βασικότερο και πιο κρίσιμο τμήμα της τεχνικής, καθώς στο εσωτερικό του πραγματοποιούνται η υπό μελέτη αλληλεπιδράσεις.

Ένας τοπικός αντιδραστήρας μελέτης ετερογενών διεργασιών είναι κατασκευασμένος από πυρίμαχο γυαλί και στο ανώτερο τμήμα του, βρίσκονται οι εισοδοί παροχής των αερίων αντιδρώντων. Εσωτερικά, ο αντιδραστήρας επιστρώνεται, με ένα εξαιρετικά λεπτό, ομογενές υμενικό πολύ-φθοριωμένο πολυμερές,<sup>5</sup> το οποίο περιορίζει ανεπιθύμητες ετερογενείς διεργασίες επί των υάλινων τοιχωμάτων. Το κατώτατο μέρος του αντιδραστήρα αποτελεί μια μεταλλική επιφάνεια κατασκευασμένη από χαλκό. Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ του ανώτερου τμήματος και της κρουστατούμενης επιφάνειας, το ενδιάμεσο τμήμα, είναι κατασκευασμένο εξολοκλήρου από Teflon, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά θερμότητας από το ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα στην κρύα επιφάνεια. Επιπλέον, το ανώτατο και το μεσαίο τμήμα

του αντιδραστήρα θερμοστατούνται συνεχώς σε θερμοκρασία 50°C, μέσω ηλεκτρικά θερμαινόμενου συστήματος το οποίο πλαισιώνει τον αντιδραστήρα, ομοιογενοποιώντας τη θερμοκρασία των τοιχωμάτων. Το τελευταίο μέρος του αντιδραστήρα αποτελεί ένα έμβολο απομόνωσης (isolating plunger), που καθιστά δυνατή την έκθεση ή απομόνωση της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο.

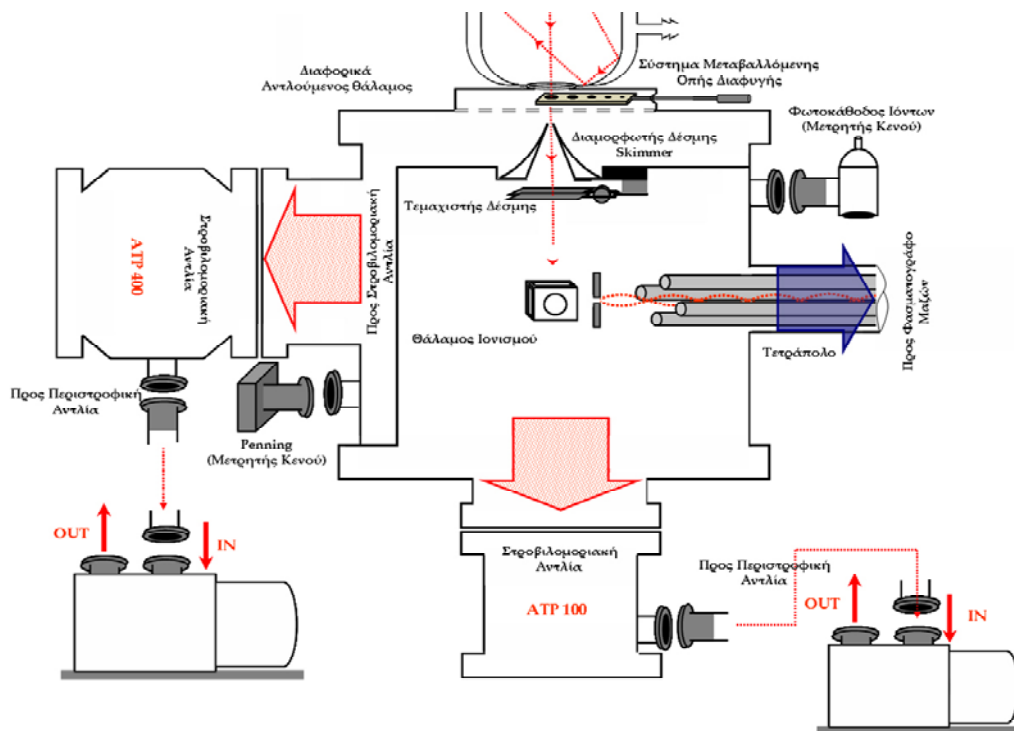
Προκειμένου να διασφαλιστεί η ψύξη και θερμοστάτηση της μεταλλικής επιφάνειας, το χάλκινο τμήμα του αντιδραστήρα εμβαπτιζεται εντός διπλότοιχου δοχείου (όγκου 3lt) το οποίο εμπεριέχει ψυκτικό υγρό (μεθανόλη). Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη μελέτη των ετερογενών διεργασιών επιτυγχάνονται έπειτα από θερμική μόνωση του συστήματος ψύξης από τον περιβάλλοντα χώρο μέσω συνεχούς άντλησης του ενδιάμεσου όγκου στο διπλότοιχο δοχείο ( $10^{-2}$  Torr). Η ψύξη της μεθανόλης επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικής ψυκτικής μονάδας δυο υποθαλάμων με βέλτιστη ικανότητα ψύξης τους -90°C, η οποία ψύχει συνεχώς το διάλυμα της μεθανόλης. Η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας διασφαλίζεται με τη χρήση ενός ρυθμιστή θερμοκρασίας, ο οποίος χρησιμοποιεί ένα θερμόμετρο υψηλής ακρίβειας  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  (Pt 100) για την ανάγνωση της θερμοκρασίας και μια ειδικά κατασκευασμένη αντίσταση για την περιοδική θέρμανση της μεθανόλης. Με τον τρόπο αυτό, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στα επιθυμητά επίπεδα,  $\Delta T \sim \pm 0.1$  K. Πρέπει να επισημανθεί ότι η ομοιογένεια της θερμοκρασίας σε όλο τον εσωτερικό όγκο του δοχείου εξασφαλίζεται με τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος της μεθανόλης με τη χρήση δύο ηλεκτρικών αναδευτήρων.



**Σχήμα 6.2.2-1.** Αντιδραστήρας Knudsen για μελέτη ετερογενών αλληλεπιδράσεων. C/S:χάλκινη μεταλλική επιφάνεια πάνω στην οποία αναπτύσσονται τα υποστρώματα πάγου C/C:ψυκτική μονάδα. DW/TIS:διπλότοιχο δοχείο. T/C:θερμόμετρο πλάτινας υψηλής ευαισθησίας. H/R:αντίσταση περιοδικής θέρμανσης. S:ηλεκτρικοί αναδευτήρες.

### 6.2.3. Σύστημα Εκκένωσης

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα μέσω μιας οπής μεταβλητής διαμέτρου (1mm έως 5mm) προς το σύστημα εκκένωσης, το οποίο χωρίζεται σε δυο υποθάλαμους, τον πλευρικό και τον οριζόντιο. Η πλειονότητα των μορίων αντλούνται εγκάρσια από μια στροβιλομοριακή αντλία (Alcatel, ATP 400), ενώ τα εναπομένοντα μόρια εισέρχονται στον οριζόντιο θάλαμο αντλούμενα από μια δεύτερη στροβιλομοριακή αντλία κενού (Balzers, TPU 240) και διαμορφώνονται σε ευρεία μοριακή δέσμη με τη βοήθεια κωνικής κατασκευής (skimmer). Ως μοριακή, χαρακτηρίζεται η δέσμη στην οποία τα μόρια κινούνται με παράλληλα διανύσματα ταχυτήτων χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, εξασφαλίζοντας την αμιγή σύστασή τους από τον αντιδραστήρα στο θάλαμο υψηλού κενού. Στη συνέχεια, οι λεπίδες ενός μηχανικού τεμαχιστή δέσμης, διαμορφώνουν τη δέσμη των μορίων ημιτονοειδώς με συχνότητα 200Hz, δημιουργώντας πακέτα μορίων τα οποία οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού.

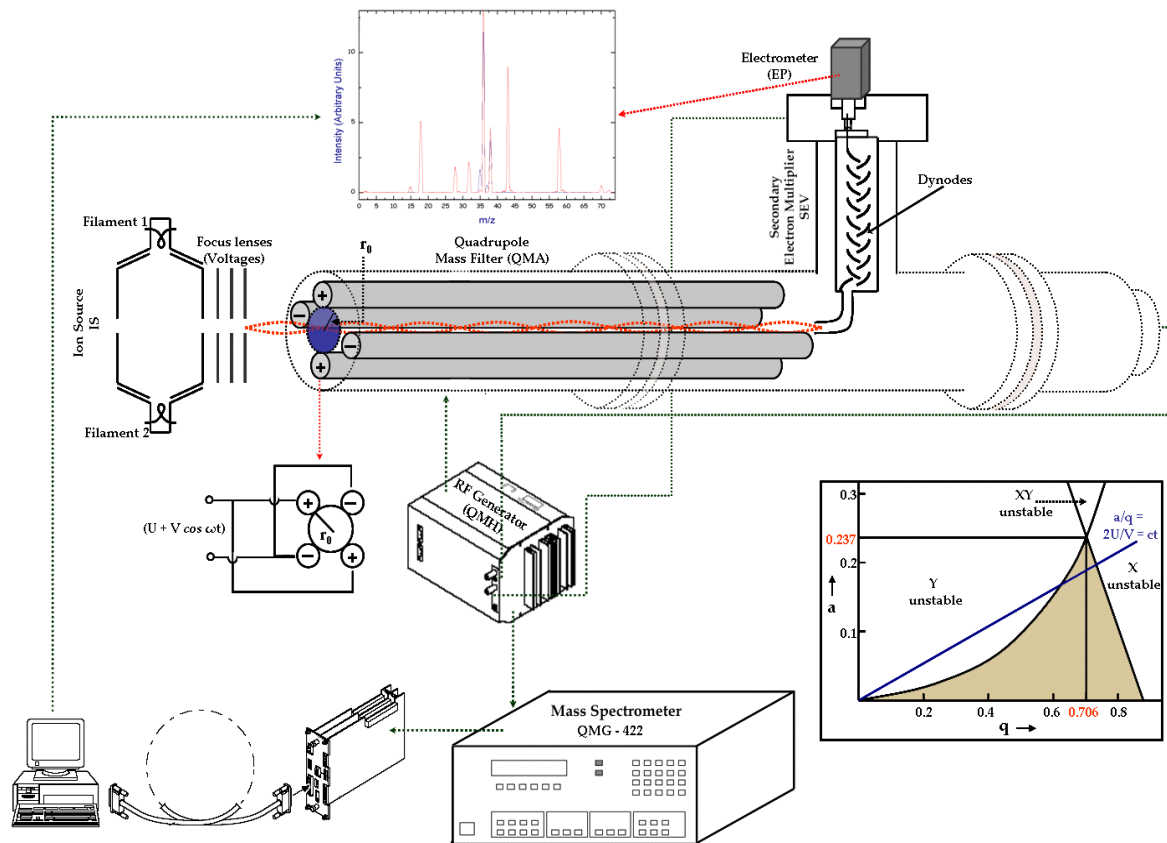


Σχήμα 6.2.3 -1. Περιγραμματική απεικόνιση του συστήματος εκκένωσης της διάταξης.

### 6.2.4 Σύστημα Ανίχνευσης

Ως ανιχνευτική τεχνική χρησιμοποιείται η **τετραπολική φασματομετρία μαζών** (QMA 410 mass analyser)<sup>6</sup>, παρέχοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης αντιδρώντων και προϊόντων μορίων αλλά και τη διερεύνηση του μηχανισμού μιας αντίδρασης. Η συχνότητα του σήματος του φασματογράφου μαζών και η συχνότητα του σήματος του τεμαχιστή οδηγούνται σε έναν ηλεκτρονικό επιλογέα-ενισχυτή (Lock-in-Amplifier SR830 DSP), αναλύονται και τελικά

επιλέγεται και ενισχύεται μόνο το διαμορφωμένο, με συχνότητα 200 Hz, ηλεκτρονικό σήμα του φασματογράφου μαζών. Ο συνδυασμός των τριών οργάνων (Chopper, Mass spectrometer, Lock-in-Amplifier) εξασφαλίζει την ανίχνευση αποκλειστικά των μορίων που προέρχονται από τον αντιδραστήρα και όχι των μορίων που κινούνται τυχαία μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού.



Σχήμα 6.2.4 -1. Απεικόνιση του συνολικού συστήματος ανάλυσης, Skimmer, Chopper, Quadrupole Mass Spectrometer, Lock-in Amplifier, για τη λήψη, ενίσχυση και αποθήκευση των δεδομένων.

### 6.3. Αρχές Λειτουργίας

Η σωστή λειτουργία της τεχνικής του VLPR στηρίζεται στο συνδυασμό των τεσσάρων βασικών τμημάτων από τα οποία αποτελείται. Η ομαλή λειτουργία τους εφοδιάζει την τεχνική με τα δυο σημαντικότερα πλεονεκτήματα της, της συνθήκης στάσιμης κατάστασης και τη μοριακή ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

➤ **Συνθήκες στάσιμης κατάστασης:** Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα συντελούνται τρεις συναγωνιστικές διαδικασίες, η σταθερή παροχή των αντιδρώντων μορίων, η αλληλεπίδρασή τους και η σταθερή διαφυγή τους. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία σταθερών συγκεντρώσεων όλων των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα (στάσιμη κατάσταση) ως συνάρτηση του χρόνου, το οποίο επιβεβαιώνεται πειραματικά με τη σταθερή



ένταση των κορυφών τους στο φασματογράφο μαζών. Με αυτό τον τρόπο, εξαλείφεται ο παράγοντας του χρόνου, όντας μια δυσχερής παράμετρος για τη μαθηματική επίλυση των κινητικών εξισώσεων.

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \Rightarrow \frac{\text{Αριθμός μορίων που εισέρχονται}}{\text{χρόνος} \times \text{όγκος}} = u_{\text{escape}} + u_{\text{het}} \quad [\text{E.6.3-1}]$$

➤ **Μοριακές συνθήκες:** Ως μοριακή χαρακτηρίζεται η ροή όπου τα μόρια κινούνται ελεύθερα χωρίς καμία αμοιβαία αλληλεπίδραση. Στις συνθήκες αυτές, η μέση ελεύθερη διαδρομή (η απόσταση που διανύει ένα μόριο μέχρι να συγκρουστεί με ένα άλλο) είναι πολύ μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του σωλήνα που το περιέχει,  $\lambda \gg d_{\text{reactor}}$ , επομένως **ο αριθμός των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των ενδομοριακών κρούσεων**. Άμεσο αποτέλεσμα των προηγούμενων είναι η **τυχαία κίνηση των μορίων** προς οποιαδήποτε κατεύθυνση μέσα στον αντιδραστήρα. Μέτρο προσδιορισμού των συνθηκών που επικρατούν στον αντιδραστήρα είναι ο αριθμός Knudsen<sup>7</sup> όπου  $\lambda$  η μέση ελεύθερη διαδρομή και  $d$  η διάμετρος του σωλήνα:

$$L = \frac{\lambda}{d} \quad [\text{E. 6.3-2}]$$

Σε έναν τυπικό αντιδραστήρα VLPR ως  $d$  χρησιμοποιείται η διάμετρος της οπής διαφυγής. Για την επίτευξη των μοριακών συνθηκών απαιτείται η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα Knudsen να μην υπερβαίνει τα 10mTorr. Αυτός είναι και ο σπουδαιότερος λόγος για των οποίο η τροφοδοσία των πρόδρομων ενώσεων πραγματοποιείται μέσω τριχοειδών σωλήνων.

Συμπερασματικά, η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης προϋποθέτει τη δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών ώστε να εξαλειφθούν δευτερογενείς φαινόμενα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα αλλά και την **ποσοτικοποίηση των ανταγωνιστικών διαδικασιών**, του σταθερού ρυθμού παροχής και διαφυγής των μορίων, όπως και την στάσιμη συγκέντρωση που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

### 6.3.1. Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Η πίεση στο σύστημα τροφοδοσίας (σύστημα υψηλής πίεσης) κυμαίνεται από τα 1 έως 30 Torr με αποτέλεσμα να επικρατούν συνθήκες ιξώδους ροής, ενώ μέσα στον αντιδραστήρα η συνολική πίεση είναι της τάξεως των mTorr. Η ροή των αντιδρώντων μορίων από το σύστημα τροφοδοσίας προς το σύστημα αντίδρασης οφείλεται στη μεγάλη διαφορά πίεσης που επικρατεί μεταξύ τους. Η **ταχύτητα ροής Q** ορίζεται ως το γινόμενο της πίεσης με το ρυθμό μεταβολής του όγκου σύμφωνα με την έκφραση:

$$Q = p \frac{dV}{dt} \quad [\text{E.6.3.1-1}]$$

Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση των αερίων και συνδυάζοντας τη με τη προηγούμενη σχέση προκύπτει η έκφραση

$$Q = kT \frac{dN}{dt} \quad [E.6.3.1-2] \text{ όπου } k \text{ η}$$

σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και  $\frac{dN}{dt}$  ο ρυθμός ροής των μορίων σε molecule s<sup>-1</sup>.

Η ροή των μορίων (Q) μέσω τριχοειδών σωλήνων, περιγράφεται από την **εξίσωση Poiseulle** και δίνεται από την σχέση:

$$Q = \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad [E.6.3.1-3]$$

όπου Q η ροή των μορίων σε (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), α η ακτίνα του τριχοειδούς σε (cm), n το ιξώδες του αερίου (g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), P<sub>f</sub> η πίεση μπροστά από το τριχοειδές, P<sub>b</sub> η πίεση πριν το τριχοειδές και P<sub>a</sub> ο μέσος όρος της πίεσης των P<sub>f</sub> και P<sub>b</sub>. Ωστόσο, **η εφαρμογή της εξίσωσης Poiseulle απαιτεί την οριοθέτηση τεσσάρων βασικών υποθέσεων-προσεγγίσεων:**

1. Το αέριο είναι ασυμπίεστο.
2. Όλα τα μόρια έχουν σταθερή ταχύτητα ροής.
3. Δεν παρατηρούνται φαινόμενα τυρβώδους ροής (turbulent flow).
4. Η ταχύτητα ροής στα τοιχώματα του σωλήνα είναι μηδέν.

Η μη πλήρωση αυτών των προϋποθέσεων έχει ως αποτέλεσμα την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των αερίων που προβλέπει η εξίσωση Poiseulle.

Μετατρέποντας την εξίσωση [E.6.3.1-2] σε πιο εύχρηστη μορφή:

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad [E.6.3.1-4]$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην παρούσα διάταξη η πίεση του αερίου πριν το τριχοειδές είναι πολύ μεγαλύτερη από την πίεση μπροστά από αυτό (κατά 3 τάξεις μεγέθους)

$$P_f - P_b \cong -P_b \kappa \alpha P_a = \frac{P_b + P_f}{2} \cong \frac{P_b}{2} \quad [E.6.3.1-5]$$

Η εξίσωση Poiseulle μετατρέπεται τελικά στη σχέση:

$$F = \frac{dN}{dt} = - \frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 16nl} P_b^2 \quad [E.6.3.1-6]$$

A<sub>F</sub>

Ο παράγοντας  $\frac{N_A \pi a^4}{RT 16nl}$  είναι σταθερός κάτω από συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας των τοιχωμάτων του σωλήνα και ονομάζεται συντελεστής ροής,  $A_F$ . Επομένως, η προηγούμενη σχέση απλοποιείται και μετατρέπεται στην:

$$F = A_F P_b^2 \quad [E.6.3.1-7]$$

Ωστόσο επειδή στη διάταξη του VLPR το μοναδικό μετρήσιμο μέγεθος στο σύστημα ροής είναι η πίεση απαιτείται η μετατροπή της ροής των μορίων στην έκφραση [E.6.3.1-6] σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης. Έπειτα από την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης των αέριων προκύπτει:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{1}{V_{buf}} \frac{\pi a^4}{16nl} P_b^2 \quad [E.6.3.1-8]$$

$q_F$

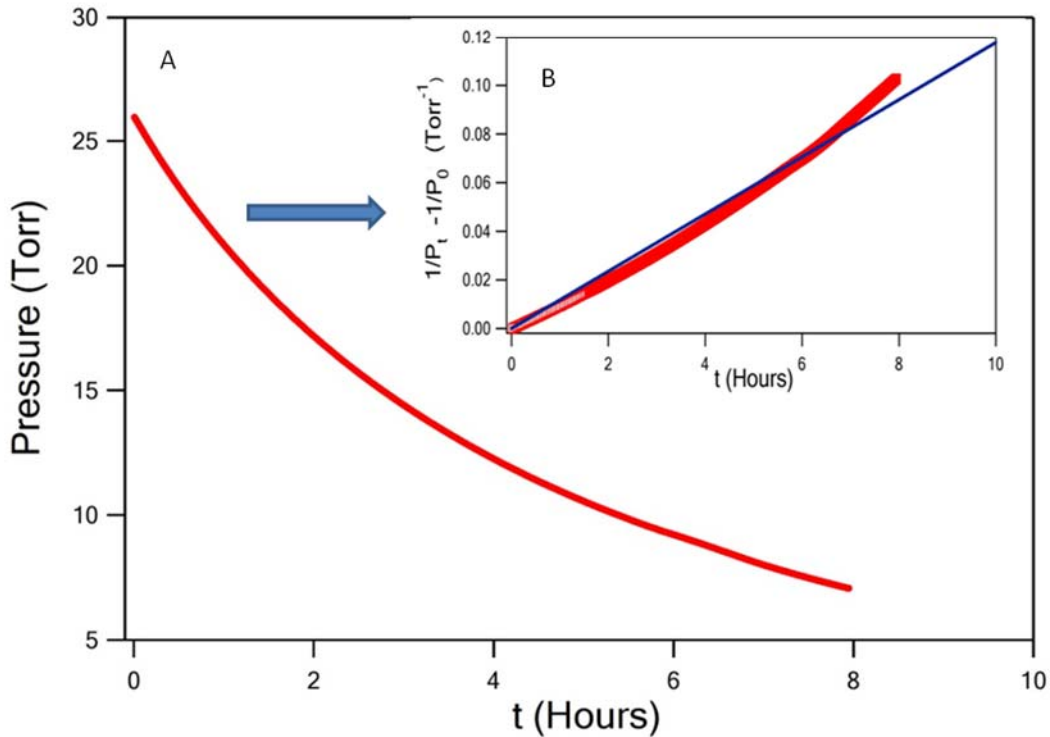
όπου  $V_{buf}$  είναι ο όγκος του δοχείου μέσα από το οποίο ρέει το αέριο μέχρι τον τριχοειδή σωλήνα. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η σχέση που συνδέει τις δύο παραμέτρους ροής  $A_F$  και  $q_F$  είναι:

$$A_F = q_F \frac{N_A V_{buf}}{RT} \quad [E.6.3.1-9]$$

Για τον προσδιορισμό των τιμών τους, πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα όπου καταγράφεται ψηφιακά η πτώση της πίεσης του αερίου στη γραμμή τροφοδοσίας ως συνάρτηση του χρόνου (σχήμα 6.3.1-1-A). Ολοκληρώνοντας τη σχέση E.6.3.1-9 για το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των μετρήσεων της πίεσης προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q t \quad [E.6.3.1-10]$$

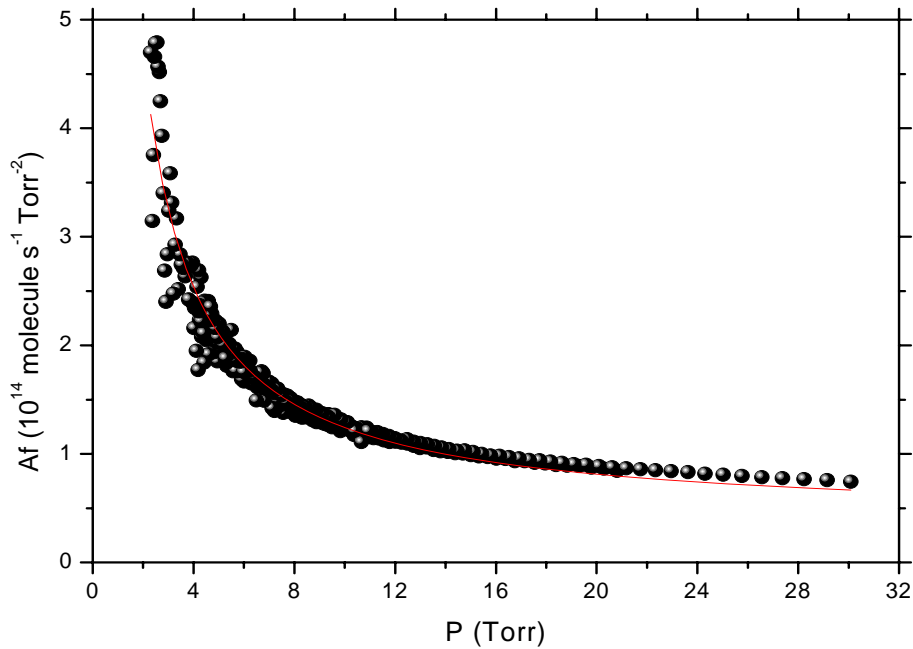
Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή (E.6.3.1-10), κατασκευάζεται το διάγραμμα των ανάστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου (σχήμα 6.3.1-1-B), όπου προκύπτει μια ευθεία από την κλίση της οποίας εξάγεται η αριθμητική τιμή του παράγοντα  $q_F$  και κατ' επέκταση του συντελεστή ροής  $A_F$ .



**Σχήμα 6.3.1-1. Α)** Τυπικό πείραμα πτώσης της πίεσης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στο χώρο παροχής των αντιδρώντων συναρτήσει του χρόνου. Τα σημεία (κόκκινες σφαίρες) συλλέγονται κάθε 30s. **Β)** Διάγραμμα της αντίστροφης πίεσης συναρτήσει του χρόνου για τον προσδιορισμό του  $q_F$ , για το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . Τα σημεία του γραφήματος (κόκκινες σφαίρες) εκφράζουν τη μεταβολή της πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt$  στο τυπικό πείραμα Α.

Ωστόσο, σε χαμηλές πιέσεις στη γραμμή τροφοδοσίας παρατηρείται μια συστηματική απόκλιση του  $q_F$  από την ευθεία (**σχήμα 6.3.1-1-Β**), γεγονός που υποδηλώνει την **εξάρτηση του παράγοντα  $A_F$  από την πίεση**, επομένως την **απόκλιση της ροής των μορίων από την ιδανική συμπεριφορά Poiseuille**. Όπως έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά για την πλειοψηφία των μορίων που έχουν μελετηθεί, ο συντελεστής ροής εξαρτάται από την πίεση τροφοδοσίας, τα χαρακτηριστικά του τριχοειδούς σωλήνα και τα χαρακτηριστικά του αερίου. Για την **ποσοτικοποίηση της εξάρτησης αυτής**, κατασκευάζεται διάγραμμα του συντελεστή ροής ως συνάρτηση της πίεσης (**σχήμα 6.3.1-2.**) και τελικά προσαρμόζονται τα σημεία του με τη βέλτιστη συνάρτηση:

$$A_F = A + \frac{B}{P} \quad [\text{E.6.3.1-11}]$$



**Σχήμα 6.3.1-2.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (μαύρες σφαίρες) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων  $A$  και  $B$  που προσδιορίστηκαν για το μίγμα 1.1%  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}/\text{He}$  ήταν  $A = (3.82 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και  $B = (8.6 \pm 0.14) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .

**Η ποσοτικοποίηση της απόκλισης συμπεριλαμβάνεται στα κινητικά δεδομένα.** Η σημαντικότερη αιτία για την παρατηρούμενη απόκλιση στη VLPR διάταξη είναι η μη καθολική πλήρωση όλων των υποθέσεων της εξίσωσης Poiseuille. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές πιέσεις η ελεύθερη διαδρομή των μορίων γίνεται αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα η ροή να παύει να είναι πλέον ιζώδης και οι κρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα είναι σημαντικά αυξημένες. Ως αποτέλεσμα, κάποια μόρια περιορίζονται κοντά στην επιφάνεια του τριχοειδούς και δημιουργούν στιβάδες μορίων που ρέουν με διαφορετικές ταχύτητες καθώς τα εγκλωβισμένα μόρια κυλούν στα τοιχώματα των τριχοειδών.<sup>8</sup>

### 6.3.2. Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής

Η επόμενη διαδικασία που πρέπει να ποσοτικοποιηθεί σε έναν αντιδραστήρα Knudsen είναι ο συντελεστής διαφυγής των μορίων ( $k_{\text{esc}}$ ) ο οποίος εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο διαφεύγουν τα μόρια από τον αντιδραστήρα (σε καθορισμένη θερμοκρασία και συγκεκριμένο όγκο αντιδραστήρα). Ο ρυθμός αυτός ισούται με το γινόμενο της αριθμητικής πυκνότητας των σωματιδίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα και το εμβαδόν της οπής διαφυγής:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} u A_h (n_t)$$

[E.6.3.2-1.]

Η μέση μονομοριακή ταχύτητα ισούται:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm s}^{-1} \quad [\text{E.6.3.2-2.}]$$

Συνδυάζοντας τις δυο προηγούμενες σχέσεις προκύπτει η σταθερά διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα η οποία ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως:

$$k_{esc} = 3.637 \times 10^3 \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{E.6.3.2-3.}]$$

$A_{esc}$

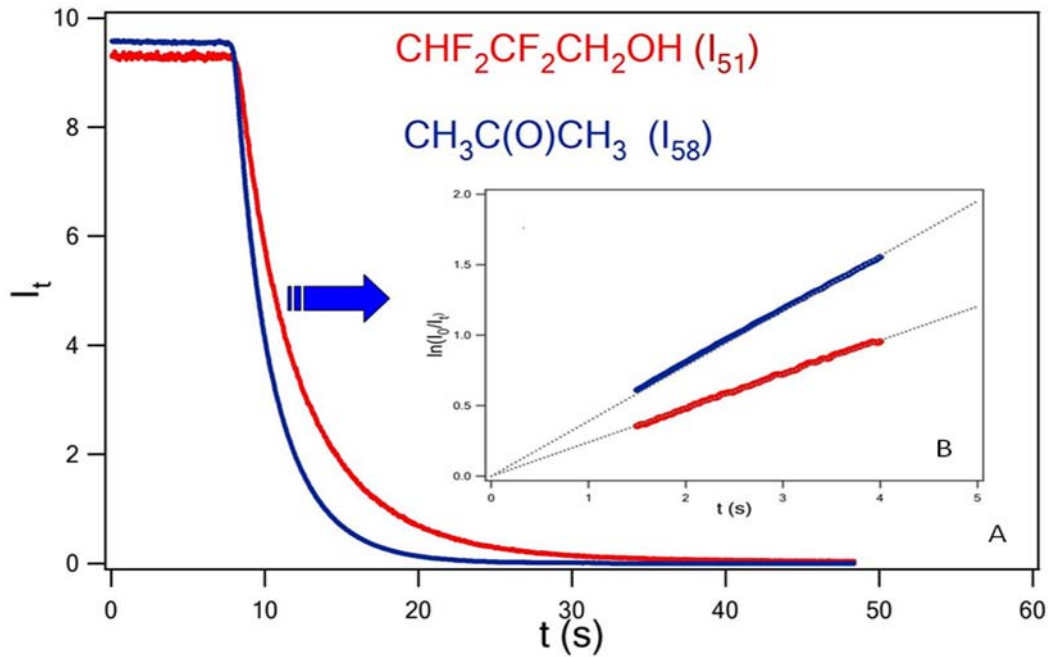
Η σταθερά  $A_{esc}$  αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο της διαφυγής των μορίων και εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και το εμβαδόν της οπής διαφυγής, έτσι προσδιορίζεται για κάθε αντιδραστήρα στην εκάστοτε οπή εξόδου. Για την πειραματική μέτρηση του  $A_{esc}$  επιλέγεται μεγάλος αριθμός μορίων διαφορετικών μαζών και διεξάγονται πειράματα “stop-flow”, όπου υπό συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα διακόπτεται απότομα η ροή του αεριού, και καταγράφεται η πτώση του σήματος της επιλεγμένης έντασης, συναρτήσε του χρόνου, μέσω του συστήματος ανίχνευσης του φασματογράφου μαζών (σχήμα 6.3.2-1-A). Ο ρυθμός διαφυγής των μορίων από έναν Knudsen αντιδραστήρα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, δηλαδή η συγκέντρωση του μορίου που διαφεύγει μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{dM}{dt} = k_{esc}^M [M] \quad [\text{E.6.3.2-4.}]$$

Επιλύοντας την πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση της προσέγγισης στάσιμης κατάστασης, με ολοκλήρωση σε όλο το χρονικό διάστημα που συντελείται το φαινόμενο, προκύπτει:

$$I_t = I_0 \exp(-k_{esc}^M t) \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = k_{esc}^M t \quad [\text{E.6.3.2-5.}]$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής  $y = a x$ , επομένως από την κλίση της ευθείας (σχήμα 6.3.2-1-B.) εξάγεται ο συντελεστής  $k_{esc}$  για το εκάστοτε μόριο, στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα και στη συγκεκριμένη οπή διαφυγής.

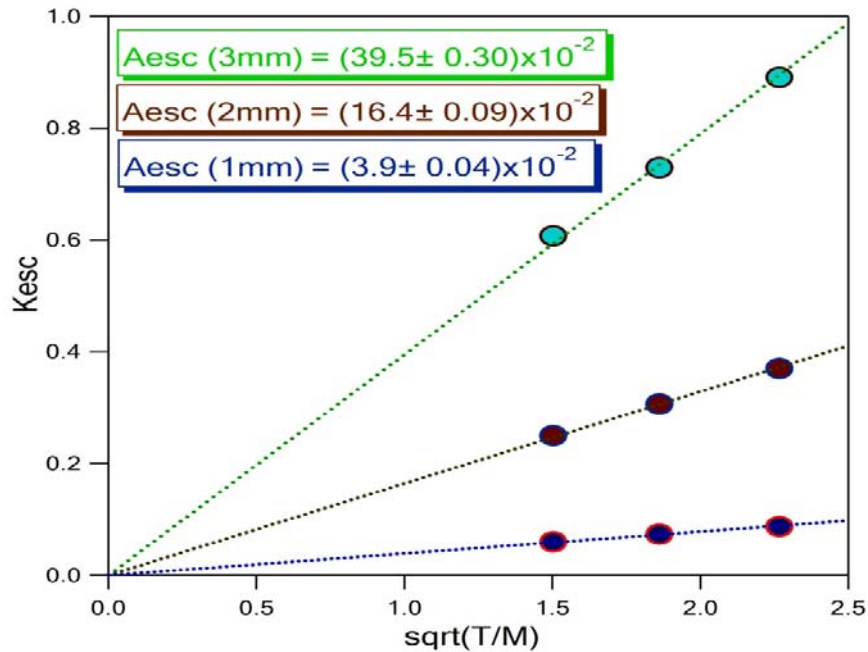


**Σχήμα 6.3.2-1. Α)** Διαγράμματα έντασης συναρτήσει του χρόνου σε stop-flow πείραμα διαφυγής των:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  και  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  στην ίδια οπή εξόδου. Αναπαράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας διαφυγής και του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα από τη μάζα:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  ( $M=58$ ) και  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $M=132$ ). **Β)** Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του φυσικού λογάριθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου για  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  και  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  βάσει της έκφρασης:  $\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = k_{esc}^M t$ . Από την κλίση της ευθείας εξάγεται ο συντελεστής  $k_{esc}$  για το εκάστοτε μόριο.

Εν συνεχεία, εφόσον προσδιοριστεί ο συντελεστής  $k_{esc}$  για μια σειρά μορίων, με βάση τη σχέση:

$$k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{E.6.3.2-6.}]$$

κατασκευάζεται διάγραμμα του  $k_{esc}$  συναρτήσει του  $(T/M)^{1/2}$ . Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων (**σχήμα 6.3.2-2.**) προκύπτει η σταθερά διαφυγής  $A_{esc}$ .



**Σχήμα 6.3.2-2.** Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του συντελεστή διαφυγής  $k_{esc}$  συναρτήσει του  $(T/M)^{1/2}$  σε αντιδραστήρα όγκου  $440 \text{ cm}^3$  για τρία μόρια και σε 3 διαφορετικές οπές διαφυγής διαμέτρου 1, 2, 3 mm, βάσει της έκφρασης:  $k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}}$ . Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η σταθερά  $A_{esc}$  για την εκάστοτε οπή διαφυγής για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα.

Με βάση τη σχέση (E.6.3.2-6), και αφού έχει μετρηθεί η σταθερά  $A_{esc}$ , δύναται να μετρηθεί ο συντελεστής  $k_{esc}$ , για οποιοδήποτε μόριο μάζας  $M$ , σε οποιαδήποτε θερμοκρασία  $T$ , χωρίς να χρειάζεται ανεξάρτητο πείραμα μέτρησής του.

Με βάση τις κατάλληλες εξισώσεις που προκύπτουν από την κινητική θεωρία των αερίων αλλά και τη θεωρία των κρούσεων, δύναται να μετρηθούν και άλλες χρήσιμες παράμετροι, όπως ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ο οποίος ισούται με το ανάστροφο του συντελεστή διαφυγής:

$$\tau = \frac{1}{k_{esc}} \quad [E.6.3.2-7.]$$

Επίσης, ο αριθμός των κρούσεων των σωματιδίων με τα τοιχώματα ( $Z_w$ ) ισούται με το λόγο του εμβαδού των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα  $A_r$ , προς το εμβαδόν της οπής διαφυγής  $A_h$ :

$$Z_w = \frac{A_r}{A_h} \quad [E.6.3.2-8.]$$

### 6.3.3. Βαθμονόμηση Έντασης-Συγκέντρωσης

Η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των μορίων στον αντιδραστήρα είναι ευθέως ανάλογη του διαμορφωμένου σήματος του φασματογράφου μαζών και κατά επέκταση του τελικού λαμβανόμενου σήματος της εξόδου του επιλογέα-ενισχυτή. Η ισχύς της συγκεκριμένης



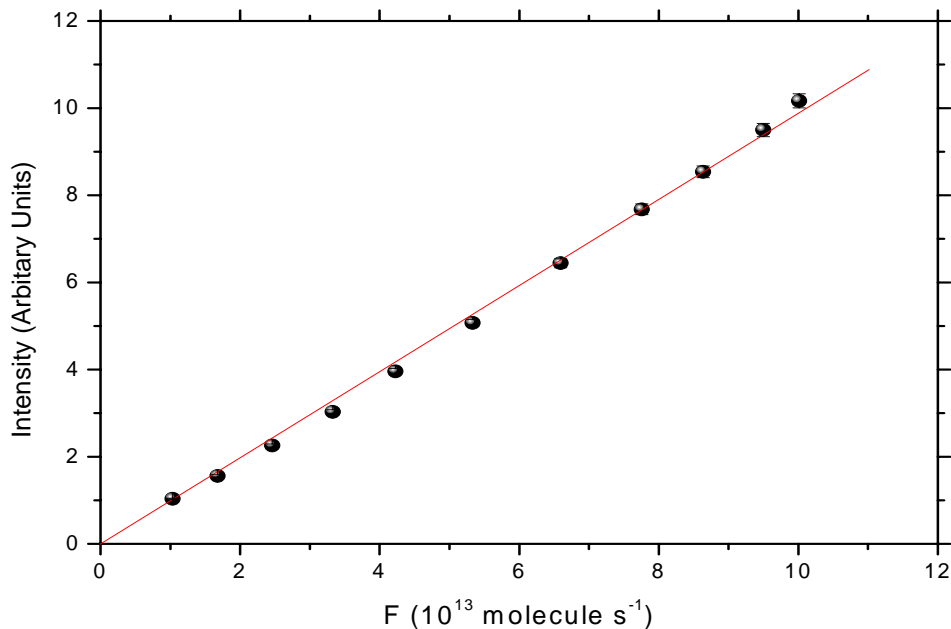
υπόθεσης ελέγχεται πειραματικά εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης όταν συντελούνται μόνο οι δυο φυσικές διαδικασίες, η σταθερή παροχή των μορίων και η σταθερή διαφυγή τους.

$$\frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{ss} \quad [E.6.3.3-1]$$

όπου  $F_M = A_F P_b^2$ ,  $k_{esc}$  ο συντελεστής διαφυγής των μορίων και  $[M]_{ss}$  η στάσιμη συγκέντρωση μέσα στον αντιδραστήρα. Διατηρώντας, σταθερή την πίεση του αερίου στο χώρο τροφοδοσίας επιτυγχάνεται σταθερή ροή αντιδρώντων και προϊόντων προς το θάλαμο κενού και υπό συνθήκες σταθερής εκκένωσης εξασφαλίζεται επίσης, η αμετάβλητη ροή τους προς τον θάλαμο ιονισμού. Επομένως, η ανίχνευση των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος από το φασματογράφο μάζας και τελικά, η μετρούμενη ένταση του σήματος για τα αντίστοιχα μόρια ενδιαφέροντος  $M$ , αναμένεται να είναι ανάλογη με τη ροή των σωματιδίων  $M$  που φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού και να περιγράφεται από την έκφραση:

$$I_M = a_M F_M \quad [E.6.3.3-2]$$

όπου  $I_M$  η ένταση στο φασματογράφο και  $a_M$  ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης συγκέντρωσης. Επιβεβαίωση αποτελεί το **σχήμα 6.3.3-1**, από την κλίση του οποίου εξάγεται ο συντελεστής  $a_M$ .



**Σχήμα 6.3.3-1.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην χαρακτηριστική κορυφή  $m/z=60$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 ήταν 70eV και η ένταση του ρεύματος 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης  $I = a_M \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίστηκε από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων ( $F = A_F \times P^2$ ),  $a_M = (9.9 \pm 0.02) \times 10^{14}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις [E.6.3.3-1] και [E.6.3.3-2] επιτυγχάνεται η συσχέτιση έντασης-συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα:

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M V_R k_{esc}^M} \quad [E.6.3.3-3]$$

Έχοντας προσδιορίσει το συντελεστή βαθμονόμησης  $a_M$ , τη σταθερά διαφυγής των μορίων και τον όγκο του αντιδραστήρα, μετρώντας το σήμα στο φασματογράφο είναι γνωστή ανά πάσα στιγμή η συγκέντρωση των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα.

## 6.4. Πειραματική Διαδικασία

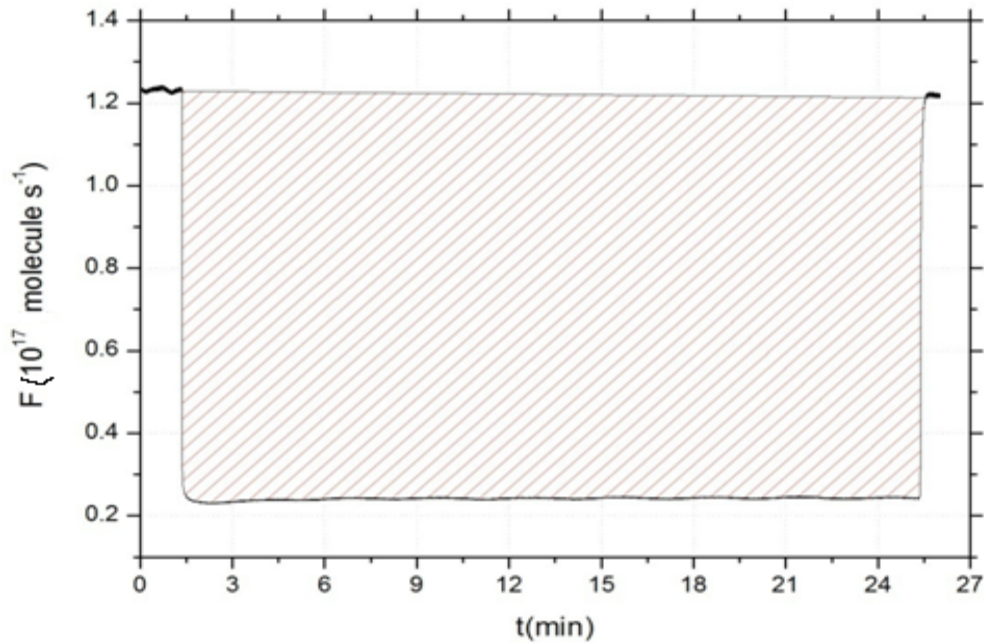
### 6.4.1. Σχηματισμός Επιφάνειας Πάγου

Ο σχηματισμός των επιστρωμάτων του πάγου πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 207 K, με εναπόθεση ατμών υψηλής καθαρότητας H<sub>2</sub>O στην χάλκινη επιφάνεια του αντιδραστήρα, η οποία βρίσκεται εμβαπτισμένη σε διάλυμα μεθανόλης. Η επιλογή της συγκεκριμένης θερμοκρασίας έγινε για τρεις λόγους:

- ✓ Την εξασφάλιση της εξαγωνικής δομής του πάγου (I<sub>h</sub>), καθώς σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 160 K, τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν την εξαγωνική διευθέτηση.<sup>9</sup>
- ✓ Την ικανοποιητική προσρόφηση των μορίων H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του χαλκού, όσον αφορά στη χρονική διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.
- ✓ Το σχηματισμό λείας σχετικά επιφάνειας, καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σχηματίζονται τραχιές και πορώδεις επιφάνειες με «νησίδες».

Η σταθερή παροχή των μορίων του νερού αλλά και η σταθερή διαφυγή τους εξασφαλίζει συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη σταθερότητα της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του H<sub>2</sub>O στο φασματογράφο μαζών, με  $m/z = 18$  (Σχήμα 6.4.1-1.). Η ανύψωση του εμβόλου σηματοδοτεί την έκθεση της κρυοστατούμενης επιφάνειας και την εκκίνηση της εναπόθεσης των μορίων του νερού, με αποτέλεσμα την πτώση της έντασης της κορυφής στο φασματογράφο μαζών. Η διαδικασία εναπόθεσης των ατμών ολοκληρώνεται με την απομόνωση της επιφάνειας, εφόσον έχει δημιουργηθεί η επιθυμητή ποσότητα του επιστρώματος πάγου, και συνοδεύεται από την επαναφορά του σήματος στο φασματογράφο στην αρχική του τιμή. Εν συνεχεία ο πάγος παραμένει απομονωμένος για 20 περίπου λεπτά, με στόχο την καλύτερη διεύθυνση των μορίων του νερού και το σχηματισμό μιας πιο λείας επιφάνειας.

Ο σχηματισμός των εμπλουτισμένων υποστρωμάτων (H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>), επιτεύχθηκε με ταυτόχρονη ροή μορίων HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>O μέσω κατάλληλα επιλεγμένων τριχοειδών σωλήνων για τη δημιουργία της επιθυμητής κατά βάρους αναλογίας HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O (7.7%wt).



**Σχήμα 6.4.1-1.** Ενδεικτικό διάγραμμα ροής ως συνάρτηση του χρόνου. Η ολοκλήρωση της γραμμοσκιασμένης περιοχής προσδίδει το συνολικό αριθμό των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου. Η τιμή του αριθμού των μορίων που μετρήθηκε είναι  $1.43 \times 10^{20}$  molecule.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας η **επιφάνεια του πάγου διατηρείται σταθερή**. Αυτό επιτυγχάνεται με εισαγωγή πίεσης  $H_2O$  ίση με την τάση ατμών του πάγου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στη δεδομένη θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός της τάσης ατμών του πάγου στην επιθυμητή θερμοκρασία, πραγματοποιείται σε κάθε πείραμα, με δυο τρόπους:

- ✓ Εισαγωγή συγκεκριμένης πίεσης νερού από τη γραμμή τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα και καταγραφή της σταθερής έντασης της κορυφής  $I_{18}$  στο φασματογράφο μαζών καθώς το έμβολο απομονώνει ή εκθέτει την επιφάνεια του πάγου. Απώτερος σκοπός είναι η διατήρηση της σταθερής έντασης του σήματος καθώς η επιφάνεια εκτίθεται ή απομονώνεται, ουσιαστικά η ισορροπία των δυο διαδικασιών προσρόφησης και εκρόφησης των μορίων του  $H_2O$ , διατηρώντας με αυτόν τον τρόπο σταθερή την ποσότητα της επιφάνειας. **Η μερική πίεση του νερού που απαιτείται για τη διατήρηση του υποστρώματος αντιστοιχεί στην τάση ατμών του πάγου στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.**

- ✓ Εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμού της τάσης ατμών του νερού είναι η καταγραφή της έντασης της κορυφής  $I_{18}$  στο φασματογράφο, κατά την ανύψωση του εμβόλου, αφού έχει διακοπεί η τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιώντας το πείραμα βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης καθορίζεται η τάση ατμών του πάγου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

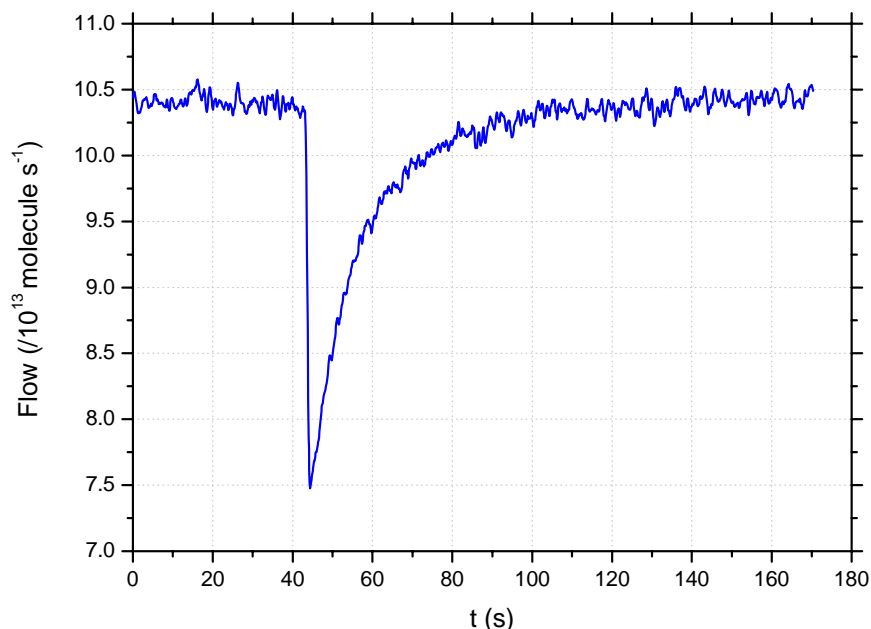
Οι δυο τρόποι προσδιορισμού παράγουν ταυτόσημα αποτελέσματα.

Εν συνεχεία μέσω της σχέσης:  $\log P = \frac{A}{T} + B$ , όπου  $A = -2663.5 \pm 0.8$  και  $B = 12.537 \pm 0.011$ ,  $P$  η μερική πίεση σε Pascal και  $T$  σε Kelvin.

είναι εφικτός ο καθορισμός της θερμοκρασίας του υποστρώματος.

### 6.4.2. Προσρόφηση $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ σε Επιφάνειες Πάγου και Πάγου Εμπλουτισμένου με $\text{HNO}_3$

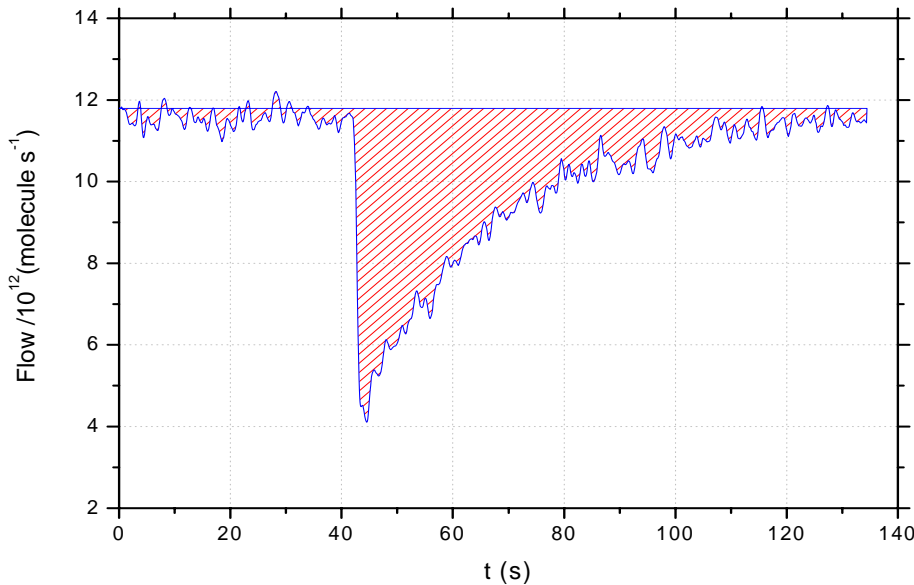
Έπειτα από το σχηματισμό της επιφάνειας κατέρχεται το έμβολο απομονώνοντας το επίστρωμα του πάγου. Ακολούθως ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται σταθερά και συνεχώς με την επιθυμητή ποσότητα  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . Καθόσον συντελούνται μόνο οι δυο φυσικές διεργασίες (η παροχή και η διαφυγή των μορίων) επικρατούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη σταθερή ένταση ( $0 < t < 40$  sec) της χαρακτηριστικής κορυφής του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (σχήμα 6.4.2-1.) στο φασματογράφο μαζών ( $m/z=60$ ). Εκθέτοντας την επιφάνεια του πάγου (ανύψωση εμβόλου), τα μόρια οξικού οξέος προσροφώνται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αρχικά απότομη πτώση της επιλεγμένης κορυφής. Ωστόσο έπειτα από την πάροδο περίπου 100 sec το σήμα του φασματογράφου επανέρχεται ξανά στην αρχική του τιμή γεγονός που δηλώνει ότι η αλληλεπίδραση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  είναι αντιστρεπτή διαδικασία και έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης και εκρόφησης των μορίων. Το σχήμα 6.4.2-1. είναι ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που προκύπτει από την καταγραφή της έντασης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου.



**Σχήμα 6.4.2-1.** Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ( $m/z=60$ ) στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου, αποτελεί ενδεικτικό πείραμα προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην επιφάνεια του πάγου. Ανύψωση του εμβόλου επιφέρει πτώση του σήματος.

### 6.4.2-A. Διαδικασία Μέτρησης Αριθμού Προσοφημένων Μορίων στην Επιφάνεια

Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου επιτυγχάνεται με ολοκλήρωση της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , από τη στιγμή έκθεσής της στο υπερκείμενο αέριο μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, που επέρχεται από το συναγωνισμό των διαδικασιών προσρόφησης-εκρόφησης (σχήμα 6.4.2-A-1.). Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης, που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100 sec, αφού τόσοσ χρόνο απαιτείται, ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.



**Σχήμα 6.4.2-A-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (συγκέντρωσης  $6.86 \times 10^{10} \text{ molecule} \times \text{cm}^{-3}$ ) στους 196K. Ανύψωση του εμβόλου επιφέρει πτώση του σήματος, από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ . Στο χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης  $\Delta t=100\text{s}$  ο αριθμός των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που προσδέθηκαν στην επιφάνεια είναι  $N_s = 1.28 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-2}$ .

### 6.4.2-B. Διαδικασία Μέτρησης Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης

Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων (initial uptake coefficients) απαιτεί τη συσχέτιση των εξισώσεων της VLPR τεχνικής όταν η επιφάνεια παραμένει απομονωμένη, πριν δηλαδή την αλληλεπίδραση αερίου και επιφάνειας και όταν η επιφάνεια εκτίθεται στο  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , κατά τη διάρκεια δηλαδή της αλληλεπίδρασης.

Πριν την ανύψωση του εμβόλου συντελούνται μόνο οι δυο εκ των τριών διαδικασιών, η σταθερή παροχή  $F_{in}^{CH_3C(O)OH}$  και η σταθερή διαφυγή  $F_{out}^{CH_3C(O)OH}$  των μορίων, επομένως ισχύει:

$$\frac{F_{in}^{CH_3C(O)OH}}{V_R} = \frac{F_{out}^{CH_3C(O)OH}}{V_R} = k_{esc}^{CH_3C(O)OH} [CH_3C(O)OH]_0 \quad [E.6.4.2-B-1]$$

όπου  $V_R$  είναι ο όγκος του αντιδραστήρα σε  $\text{cm}^3$ ,  $k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}$  η σταθερά διαφυγής των μορίων και  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_0$  η συγκέντρωση του οξικού οξέως απουσία αντίδρασης.

Κατά την ανόψωση του εμβόλου συντελούνται και οι τρεις διαδικασίες η σταθερή παροχή  $F_{in}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ , η προσρόφηση και η σταθερή διαφυγή  $F_{out}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}$  των μορίων, επομένως ισχύει:

$$\frac{F_{in}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}}{V_R} = \frac{F_{out}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}}{V_R} = k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_0 + K_{upt}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_r \quad [\text{E.6.4.2-B-2}]$$

όπου  $K_{upt}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}$  είναι η σταθερά που δηλώνει την προσρόφηση των μορίων στην επιφάνεια και  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_r$  είναι η συγκέντρωση του οξικού οξέος κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης.

Εξισώνοντας τις δυο αυτές σχέσεις, και επειδή στην διάταξη VLPR ο λόγος των συγκεντρώσεων των μορίων αντιστοιχεί στο λόγο των χαρακτηριστικών τους εντάσεων στο φασματογράφο μάζας, καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση:

$$k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} I_0 = k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} I_r + K_{upt}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} I_r \quad [\text{E.6.4.2-B-3}]$$

από την οποία προκύπτει τελικά η σχέση για το συντελεστή προσρόφησης των μορίων  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$  στην επιφάνεια του πάγου, μια σταθερά πρώτης τάξεως ( $\text{s}^{-1}$ ),

$$K_{upt}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} = k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} \frac{(I_0 - I_r)}{I_r} \quad [\text{E.6.4.2-B-4}]$$

Η συχνότητα των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα, σε ένα Knudsen αντιδραστήρα δίνεται από τη σχέση:

$$\omega = \frac{\bar{u} A_s}{4V_R} \quad [\text{E.6.4.2-B-5}]$$

Στη δεδομένη περίπτωση μετράται η συχνότητα των κρούσεων με την επιφάνεια του πάγου, επομένως  $A_s$  είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του πάγου και φυσικά  $\bar{u}$  είναι η μέση ταχύτητα των μορίων.

Γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής προσρόφησης ( $\gamma$ ) εκφράζεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\text{number of gas molecules removed from the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}}$$

με το συνδυασμό των σχέσεων [E.1.4-4] και [E.1.4-5], εξάγεται ο αρχικός συντελεστής προσρόφησης  $\gamma$ :

$$\gamma_{\text{initial}}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} = \frac{K_{upt}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}}{\omega^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}} = \frac{4V_R k_{esc}^{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}} (I_0 - I_r)}{u A_s I_r} \quad [\text{E.6.4.2-B-6}]$$

## Αναφορές

<sup>1</sup> Kampanis, K. G. Lazarou, Y.G. Papagiannakopoulos, P., *Int.J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 343.

<sup>2</sup> Kampanis, K. G Lazarou, Y.G Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 8620

<sup>3</sup> Papadimitriou, V. C.; Prosmiris, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P. *J. Phys. Chem. A.*; 2003 107, 3733-3740.

<sup>4</sup> Papadimitriou, V. C., Papanastasiou, D. K., Stefanopoulos, V. G., Zaras, A. M., Lazarou, Y.G. *Papagiannakopoulos, P. J. Phys. Chem. A.* 2007 111 11608-11617


<sup>5</sup> World Wide Web, <http://www.teflon.com>

<sup>6</sup> World Wide Web, <http://www.pfeiffer-vacuum.de>, Brochure Mass spectrometry.


<sup>7</sup> Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 1909, 28, 75, 999. 1911, 35, 389

<sup>8</sup> Παπαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, Ηράκλειο 2005

<sup>9</sup> Hobbs, P. V. *Ice physics*; Clarendon Press: Oxford, 1974.



*“Κεφάλαιο 7”*





## 7.1. Επίστρωμα Πάγου

Οι ετερογενείς διεργασίες που συντελούνται σε επιστρώματα πάγου κατέχουν καθοριστικό ρόλο στη χημεία στην Περιοχή της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Χαμηλότερης Στρατόσφαιρας (UTLS), αλλά και στη γενικότερη χημεία και Ποιότητα της Ατμόσφαιρας, καθώς επίσης και στη διαμόρφωση του Κλίματος. **Στόχος της παρούσας διατριβής, είναι να συνδράμει στην κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται στις ετερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα, αλλά και στην ποσοτικοποίησή τους προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος τους και η σημαντικότητά τους.** Στα συγκεκριμένα πλαίσια, προσδιορίστηκαν ποσοτικά κρίσιμες φυσικοχημικές και κινητικές παράμετροι ιδιότητες, τόσο όσον αφορά στην αλληλεπίδραση του μεθανοϊκού οξέος με επιφάνειες πάγου, όσο και τη φύση των επιφανειών του πάγου που συντίθεται, ώστε να ελέγχεται η επαναληψιμότητα της μεθόδου δημιουργίας του και να υπάρχει ενιαίο σημείο αναφοράς και σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

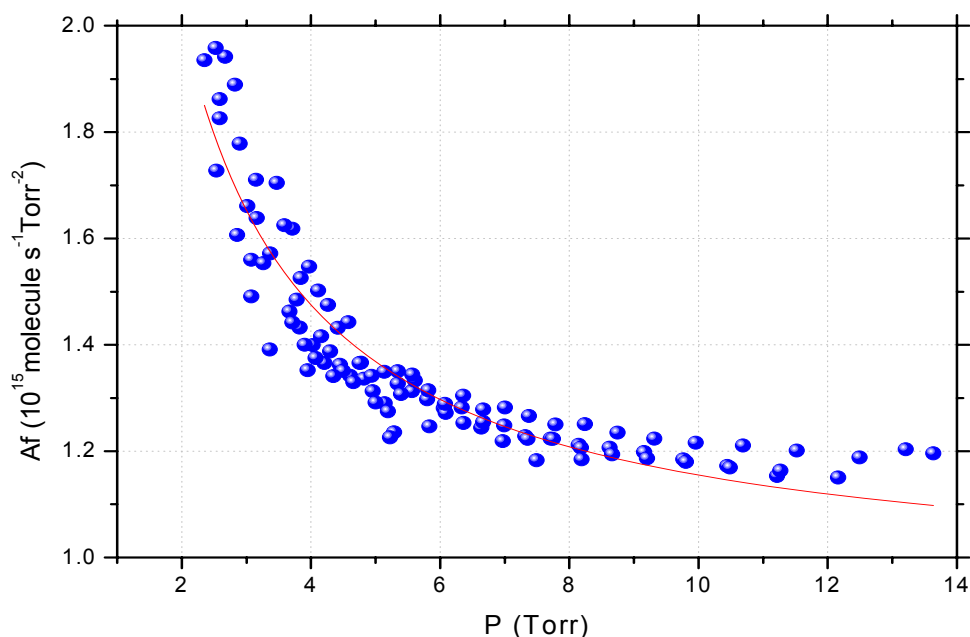
### 7.1.1. Σχηματισμός και Χαρακτηρισμός Επιστρωμάτων Πάγου

Η πολυπλοκότητα των ετερογενών διεργασιών καθιστά την ποιοτική, αλλά κυρίως την ποσοτική πειραματική μελέτη τους ένα δύσβατο πεδίο έρευνας. Η προσαύξηση της δυσκολία δε, έγκειται στο γεγονός ότι οι επιφάνειες πάγου αποτελούν ένα δυναμικά τροποποιούμενο σύστημα και όχι ένα στερεό με καθορισμένες ιδιότητες και σχήμα. Ωστόσο, η δομή και το σχήμα της επιφάνειας του πάγου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τον τρόπο δημιουργίας του και την επικρατούσα πίεση περιβάλλοντος. Με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη δύναται η δημιουργία εξαιρετικά λεπτών επιφανειών πάγου, πάχους μερικών μμ.

Οι επιφάνειες των επιστρωμάτων του πάγου σχηματίστηκαν με την **εναπόθεση ατμών** υψηλής καθαρότητας νερού σε κρυστατούμενη χάλκινη επιφάνεια στην θερμοκρασία των  $-67^{\circ}\text{C}$  (206K). Η συγκεκριμένη επιλογή της θερμοκρασίας καθιστά ικανό τον προσδιορισμό της δομής του πάγου, απουσία φασματοσκοπικής ή οπτικής μεθόδου, καθώς στις θερμοκρασιακές αυτές συνθήκες, τα μόρια του νερού διευθετούνται κατάλληλα, σχηματίζοντας **εξαγωνική διάταξη** (πάγος  $I_h$ ). Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας είναι ότι πρόκειται για **εξαιρετικά επαναλαμβανόμενη και απόλυτα ελεγχόμενη διαδικασία σχηματισμού υμενίων πάγου**, αποσκοπώντας στην άμεση σύγκριση και συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων.

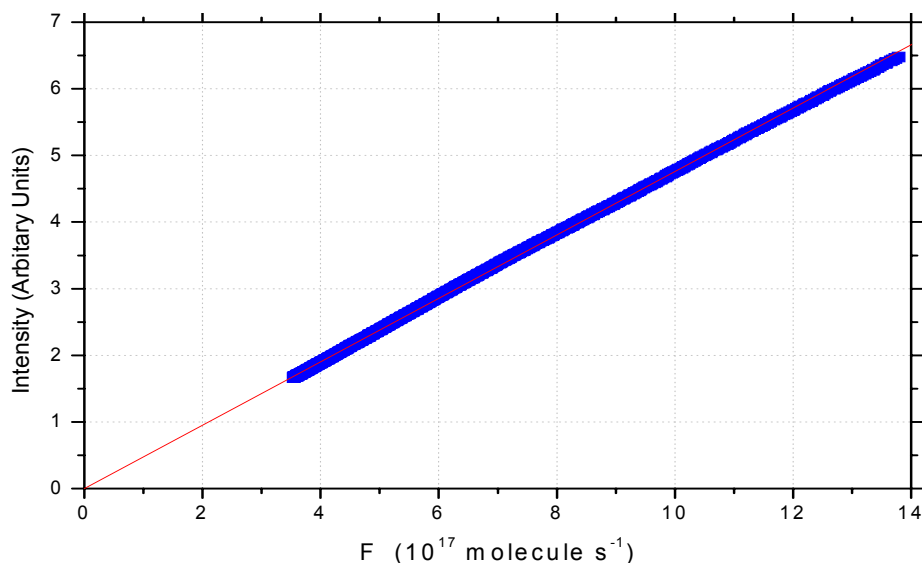
### 7.1.2. Μέτρηση Μορίων $\text{H}_2\text{O}$ Επιστρωμάτων Πάγου

Ο προσδιορισμός του αριθμού των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου, απαιτεί αρχικά τη μέτρηση των παραμέτρων ροής  $q_F$  και  $A_F$  των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα παροχής (σχήμα 7.1.2-1.)



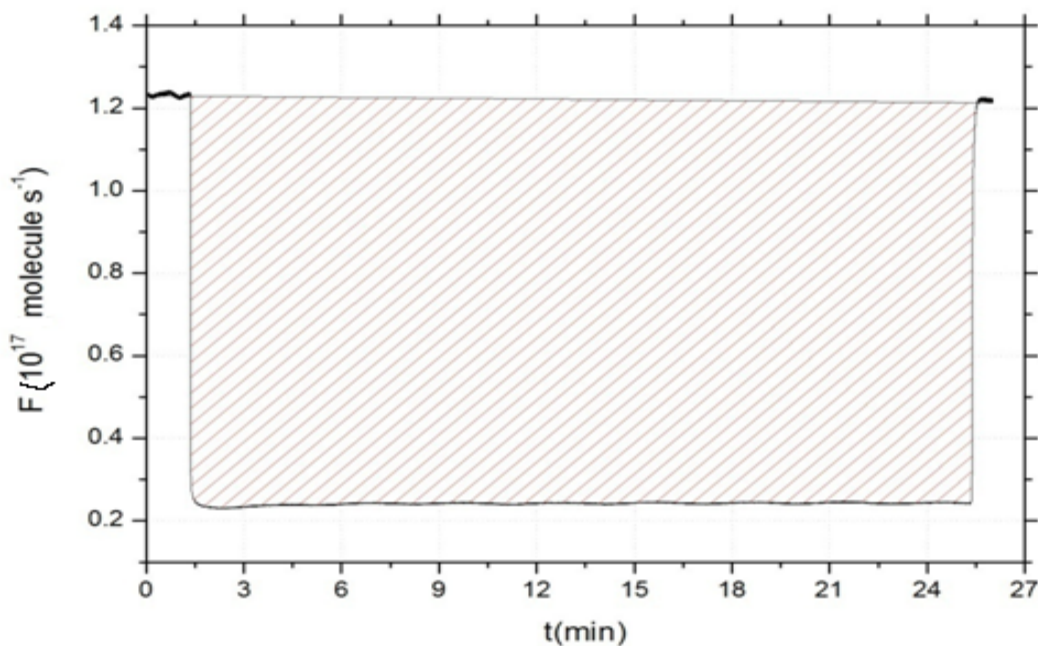
**Σχήμα 7.1.2-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (μπλε σφαίρες) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης από το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων  $A$  και  $B$  που προσδιορίστηκαν  $A = (9.42 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και  $B = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{15} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .

Επιπρόσθετα, για την άμεση μετατροπή της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του νερού  $I_{18}$  σε ροή μορίων μέσα στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται ανεξάρτητο πείραμα προσδιορισμού του **συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής ( $\alpha_M$ )**, σύμφωνα με την έκφραση  $I_{18} = \alpha_M F$  (σχήμα 7.1.2-2).



**Σχήμα 7.1.2-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του  $H_2O$  στην χαρακτηριστική κορυφή  $m/z=18$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 ρυθμίστηκε στα 70eV. Η μετρούμενη ένταση συσχετίζεται με τη ροή των μορίων μέσω της έκφρασης  $I = \alpha_M \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης ( $\alpha_M$ ) προσδιορίστηκε από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων του διαγράμματος, και η τιμή του είναι  $\alpha_M = (4.76 \pm 0.001) \times 10^{-17}$ .

Προκειμένου να μετρηθεί ο αριθμός των μορίων του νερού, κατά την εναπόθεση των υδρατμών στην κρυστατούμενη επιφάνεια καταγράφεται η χαρακτηριστική έντασή του  $I_{18}$ . Υπό συνθήκες σταθερής παροχής και σταθερής διαφυγής των μορίων νερού  $P_{back} \sim 12.5$  Torr (στάσιμη κατάσταση), η κρυστατούμενη επιφάνεια εκτίθεται απότομα στο περιβάλλον των υδρατμών, με αποτέλεσμα τα μόρια του  $H_2O$  να εναποτίθενται σε αυτήν και να εκκινάται η διαδικασία σχηματισμού των επιστρωμάτων πάγου. Κατόπιν παρόδου του επιθυμητού χρονικού διαστήματος, η χάλκινη επιφάνεια απομονώνεται εκ νέου και η ένταση  $I_{18}$  επανέρχεται στην αρχική της στάσιμη κατάσταση (σχήμα 7.1.2-3). Η μετρούμενη ένταση της συγκέντρωσης αέριας φάσης του νερού μετατρέπεται σε ροή μορίων ( $\text{molecule s}^{-1}$ ) προς την κρυστατούμενη επιφάνεια, μέσω της έκφρασης  $I = \alpha_M \times F$ , και κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα συναρτήσεως του χρόνου. Η ολοκλήρωση της ροής στο χρονικό παράθυρο έκθεσης της κρυστατούμενης επιφάνειας του πάγου σε περιβάλλον υδρατμών παρέχει τον αριθμό των μορίων νερού εναποτέθηκαν (σχήμα 7.1.2-3).



**Σχήμα 7.1.2-3.** Ενδεικτικό διάγραμμα ροής ως συνάρτηση του χρόνου. Η ολοκλήρωση της γραμμοσκιασμένης περιοχής προσδίδει το συνολικό αριθμό των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου. Η τιμή του αριθμού των μορίων που μετρήθηκε είναι  $1.43 \times 10^{20}$  molecule.

### 7.1.3. Προσδιορισμός Πάχους Επιστρωμάτων Πάγου

Η εκτίμηση του πάχους των επιστρωμάτων πάγου που σχηματίζονται με τη μέθοδο εναπόθεσης υδρατμών σε ψυχρή επιφάνεια, απαιτεί τον προσδιορισμό του αριθμού των μοναδιαίων κυψελίδων που δομούν την επιφάνεια του πάγου. Η **μοναδιαία κυψελίδα** του πάγου  $I_h$  αποτελείται από 4 μόρια νερού και ο όγκος που καταλαμβάνει είναι της τάξεως των  $1.31 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ . Επομένως, θεωρώντας ότι στις παρούσες εργαστηριακές συνθήκες σχηματίζεται πάγος

τύπου  $I_h$ , αμιγώς, ο αριθμός των εναποτιθέμενων μορίων νερού μπορεί να διααιρεθεί με τον αριθμό των μορίων που σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα και να προσδιοριστούν προσεγγιστικά οι μοναδιαίες κυψελίδες που σχηματίστηκαν:

$$\# \text{ of unit cells} = \frac{\# \text{ of deposited H}_2\text{O molecules}}{4} = \frac{1.43 \times 10^{20}}{4} = 3.58 \times 10^{19} \text{ unit cells}$$

Ακολουθώντας, από τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας και τον αριθμό τους που απαρτίζουν το εκάστοτε επιστρώμα πάγου προσδιορίζεται τελικά, ο όγκος που καταλαμβάνει το επιστρώμα:

$$S_{\text{surface}} = 3.58 \times 10^{19} \text{ unit cells} \times 1.31 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 4.68 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Τελικά, διαιρώντας τον όγκο του επιστρώματος με το γεωμετρικό εμβαδόν της επιφάνειας εναπόθεσης, προσδιορίζεται το πάχος του εκάστοτε επιστρώματος:

$$\text{ice thickness} = \frac{\text{ice Volume (cm}^3\text{)}}{\text{ice Area (cm}^2\text{)}} = \frac{4.68 \times 10^{-3}}{12.56} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ (cm)} = 3.7 \mu\text{m}$$

Στην πλειονότητα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία σχηματίστηκαν επιστρώματα πάγου πάχους  $d$ : 3.5 - 5  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο, για τον προσδιορισμό πιθανής εξάρτησης της προσρόφησης από το πάχος του επιστρώματος διεξήχθη σειρά πειραμάτων, τόσο σχηματίζοντας πιο λεπτά ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ), όσο και μεγαλύτερου πάχους (18  $\mu\text{m}$ ) υμένα.

#### 7.1.4. Προσδιορισμός Στιβάδων Επιστρωμάτων Πάγου

Η επιφάνεια του εξαγωνικού πάγου αποτελείται από συστοιχία λεπτών στοιβάδων, ενώ το κάθε μονοστοιβάδα (**monolayer**) αποτελείται από  $1 \times 10^{15}$  molecule  $\text{cm}^{-2}$ . Συνεπώς, έχοντας προσδιορίσει το συνολικό αριθμό των μορίων νερού που επικάθονται στην κρυοστατούμενη επιφάνεια, κατά το σχηματισμό του πάγου ( $1.43 \times 10^{20}$  molecule) εξάγεται προσεγγιστικά ο αριθμός των μονοστοιβάδων που τη δομούν.

$$\text{ice molecule/cm}^2 = \frac{\text{ice molecule}}{\text{ice Area (cm}^2\text{)}} = \frac{1.43 \times 10^{20}}{12.56} = 1.14 \times 10^{19} \text{ (molecule/cm}^2\text{)}$$

$$\text{ice monolayers} = \frac{1.14 \times 10^{19}}{1 \times 10^{15}} = 1.14 \times 10^4 \text{ monolayers}$$

## 7.2. Προσρόφηση $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ σε Επιφάνειες Πάγου και Πάγου Εμπλουτισμένου με $\text{HNO}_3$

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του αέριου  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$  με επιφάνειες πάγου πραγματοποιήθηκε στη διάταξη VLPR/QMS, στο εσωτερικό ενός ειδικά τροποποιημένου

Knudsen αντιδραστήρα όγκου 535 cm<sup>3</sup>. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος, T: 196 – 209 K. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι χαρακτηριστικές, κρίσιμες παράμετροι του συστήματος.

Παράμετροι	Τιμές
Όγκος αντιδραστήρα $V_R$	(535 ± 2.2) cm <sup>3</sup>
Διάμετρος οπής διαφυγής	2mm
Εμβαδόν μεταλλικής επιφάνειας $A_s$	(12.56 ± 0.06) cm <sup>2</sup>
$k_{esc}^2$ (H <sub>2</sub> O)	0.69 s <sup>-1</sup>
$k_{esc}^2$ (CH <sub>3</sub> C(O)OH)	0.38 s <sup>-1</sup>
Μέση ταχύτητα $u$ (H <sub>2</sub> O)	~62×10 <sup>3</sup> cm s <sup>-1</sup>
Μέση ταχύτητα $u$ (CH <sub>3</sub> C(O)OH)	34×10 <sup>3</sup> cm s <sup>-1</sup>
Συχνότητα κρούσεων με την επιφάνεια $\omega = \frac{uA_s}{4V_R} \text{ s}^{-1}$	$\omega_{H_2O}=363 \text{ s}^{-1}$
Ανίχνευση μάζας (H <sub>2</sub> O)	m/e= 18
Ανίχνευση μάζας (CH <sub>3</sub> C(O)OH)	m/e= 60
Δυναμικό ιονισμού	70eV
Θερμοκρασία δημιουργίας επιφάνειας	206K
Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειραμάτων	209K, 204K, 196K

Πίνακας 7.2-1. Χαρακτηριστικές παράμετροι του συστήματος κατά τη μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του CH<sub>3</sub>C(O)OH με επιφάνειες πάγου.

Όσον αφορά στα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, το CH<sub>3</sub>C(O)OH ήταν αναγραφόμενης καθαρότητας 2.9 (Aldrich, ). Στο πρώτο στάδιο των πειραμάτων, μεταφέρθηκε σε ειδικό φιαλίδιο προσάρτησης στο σύστημα τροφοδοσίας και υποβλήθηκε σε αλληπαλλήλες απαερώσεις (degassing), προκειμένου να απαλλαχθεί πλήρως από τον αέρα, τόσο στην αέρια φάση όσο και στη μερικώς διαλυμένη του μορφή στο οξικό οξύ (ισορροπία φάσεων). Για τη διεξοδική μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης διεξήχθησαν πειράματα, σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων CH<sub>3</sub>C(O)OH. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκαν 4 μίγματα οξικού οξέος σε ήλιο, διαφορετικής περιεκτικότητας: 0.546%, 0.78%, 1.1% και 2.83%, (CH<sub>3</sub>C(O)OH/He). Η ανάμιξη και αποθήκευση των μιγμάτων έγινε σε ειδικούς αποθηκευτικούς χώρους του συστήματος τροφοδοσίας.

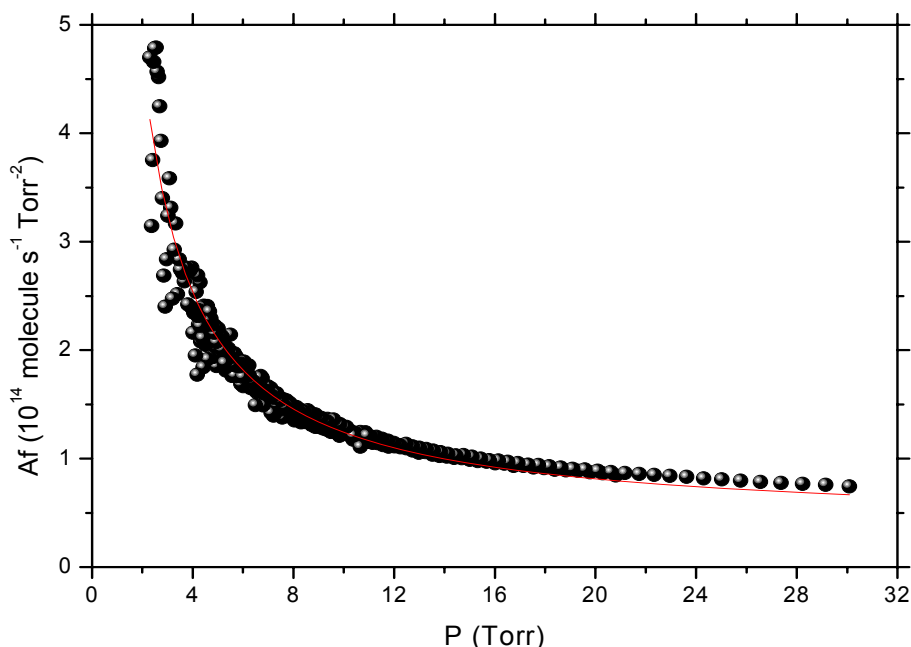
### 7.2.1. Μέτρηση Συγκέντρωσης CH<sub>3</sub>C(O)OH

Η ποσοτική μέτρηση των προσδιοριζόμενων μεγεθών, κατά τη μελέτη ετερογενών διεργασιών, προϋποθέτει την ακριβή γνώση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, στην αέρια φάση, κάθε χρονική στιγμή, στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, προσδιορίζεται αρχικά στην τεχνική VLPR, ο αριθμός των μορίων που εισάγονται στον αντιδραστήρα στη μονάδα του χρόνου μέσω μέτρησης των παραμέτρων ροής  $A_F$  και  $q_F$  (σχήμα 7.2.1-1). Ποσοτικοποιώντας το ρυθμό διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα προσδιορίζεται με εξαιρετική ακρίβεια ο αριθμός των μορίων

στο εσωτερικό του τιτλοδοτημένου αντιδραστήρα, κάθε χρονική στιγμή ( $\sim \pm 2\%$ ). Το άμεσα και συνεχώς μετρούμενο μέγεθος στα πειράματα του VLPR είναι η ένταση επιλεγμένων μονοσήμαντων κορυφών του φάσματος μάζας, η οποία, όπως αποδεικνύεται και πειραματικά συσχετίζεται με την προσδιοριζόμενη ροή μέσω της έκφρασης,  $I_M = a_M \times F_M$ , όπου  $F_M$ , ο ρυθμός παροχής του μορίου  $M$  στον αντιδραστήρα σε molecule  $s^{-1}$ ,  $I_M$ , η επιλεγμένη κορυφή του φάσματος μάζας, που χρησιμοποιείται για την καταγραφή του και  $a_M$ , ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης - ροής (σχήμα 7.2.1-2). Τελικά, η συγκέντρωση των μορίων στον αντιδραστήρα, κάθε χρονική στιγμή συσχετίζεται με την καταγραφόμενη ένταση, μέσω της έκφρασης:

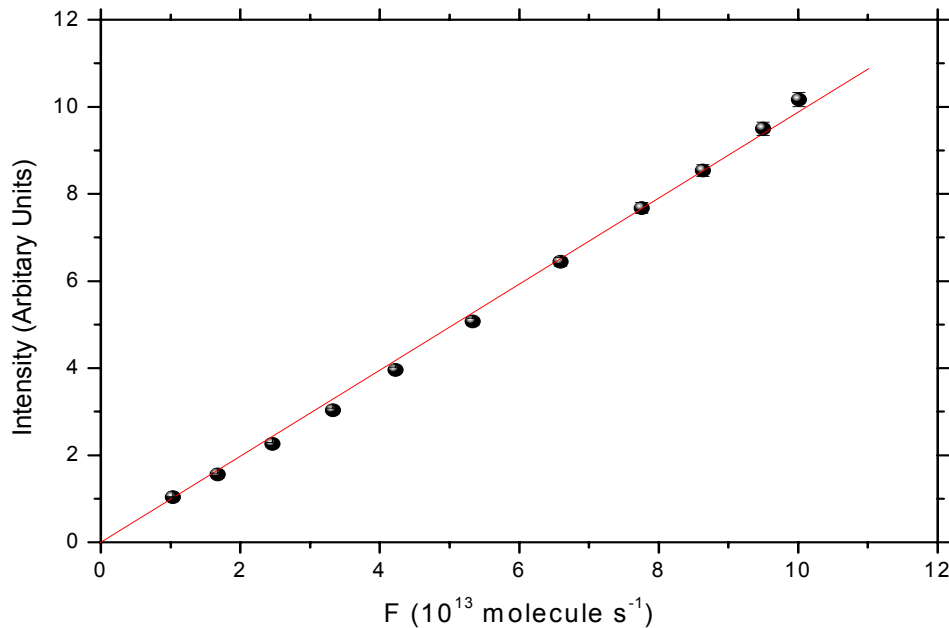
$$[M]_t = \frac{I_M^t}{V_R a_M k_{esc,M}}$$

Τα πειράματα ροής και τα αντίστοιχα της βαθμονόμησης έντασης - ροής διεξάγονται σε καθημερινή βάση, προκειμένου να ελεγχθούν και να διασφαλιστούν, αφενός η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων, και αφετέρου η σωστή λειτουργία της διάταξης. Ακολούθως παρατίθενται τυπικά διαγράμματα προσδιορισμού των παραμέτρων ροής και του συντελεστή βαθμονόμησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .



**Σχήμα 7.2.1-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (μαύρες σφαίρες) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων  $A$  και  $B$  που προσδιορίστηκαν για το μίγμα 1.1%  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}/\text{He}$  ήταν  $A = (3.82 \pm 0.2) \times 10^{13}$  molecule  $s^{-1}$  Torr $^{-2}$  και  $B = (8.6 \pm 0.14) \times 10^{14}$  molecule  $s^{-1}$  Torr $^{-1}$ .

Οι τιμές των παραμέτρων ροής που μετρήθηκαν για μίγμα 1.1% CH<sub>3</sub>C(O)OH/He ήταν:  $A = (3.82 \pm 0.20) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ ,  $B = (8.60 \pm 0.14) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .



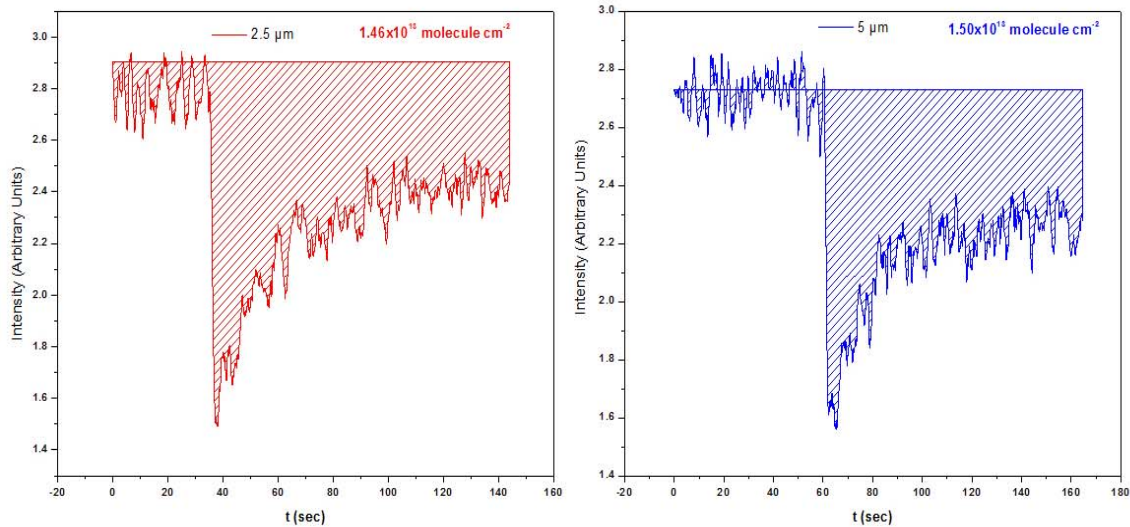
**Σχήμα 7.2.1-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του CH<sub>3</sub>C(O)OH στην χαρακτηριστική κορυφή  $m/z=60$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 ήταν 70eV και η ένταση του ρεύματος 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης:  $I = \alpha_M \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίστηκε από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων ( $F = A_F \times P^2$ ),  $\alpha_M = (9.9 \pm 0.02) \times 10^{14}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η ταχεία ψηφιοποίηση του σήματος της έντασης των καταγραφόμενων κορυφών και η στατιστική ανάλυση των πολυάριθμων σημείων (> 10000), προσδίδουν στη μέτρηση της έντασης εξαιρετική ακρίβεια (precision <1%), ενώ η αντίστοιχη ακρίβεια της μέτρησης της έντασης συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων κατά τη μέτρηση των μεγεθών που υπεισέρχονται στην έκφρασή της, είναι ~2%.

## 7.2.2. Παράγοντες Καθορισμού Προσρόφησης CH<sub>3</sub>C(O)OH

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης ενός αερίου με επιφάνειες πάγου είναι ένα πολυπαραμετρικό φαινόμενο στο οποίο λαμβάνουν χώρα τέσσερις κυρίως διαδικασίες: α) η κατακράτηση του αερίου στην επιφάνεια, β) η διάχυση-διάλυση, γ) ο ιονισμός (διάσπαση) και δ) η εκρόφηση. Το φαινόμενο της προσρόφησης, πέρα από τη θερμοκρασία του επιστρώματος, εξαρτάται επίσης, από τη δυναμική της αλληλεπίδρασης του αερίου με τον πάγο και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αερίου. Ως εκ τούτου, **οι διεργασίες ποικίλουν σημαντικά, ανάλογα με το είδος του αερίου.**<sup>1</sup> Μελετώντας το εκάστοτε μόριο ξεχωριστά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ετερογενή αλληλεπίδρασή του είναι κυρίως η **θερμοκρασία**, το **πάχος του επιστρώματος** και η **συγκέντρωση του αερίου**.

Στο πρώτο στάδιο διεξαγωγής των πειραμάτων, διερευνήθηκε η εξάρτηση της αλληλεπίδρασης του οξικού οξέος από το πάχος των επιστρώματων πάγου. Έπειτα από μια σειρά πειραμάτων προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε επιστρώματα πάχους  $d=5$  και  $18 \mu\text{m}$ , **δεν παρατηρήθηκε καμία συστηματική εξάρτηση**. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.2.2-1) παρατίθενται χαρακτηριστικά πειράματα προσρόφησης οξικού οξέος στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στα δυο διαφορετικά επιστρώματα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τον αριθμό των μορίων, που προσροφώνται ( $N_s$ ) στην εκάστοτε επιφάνεια, είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους ( $\pm 2\%$ ).

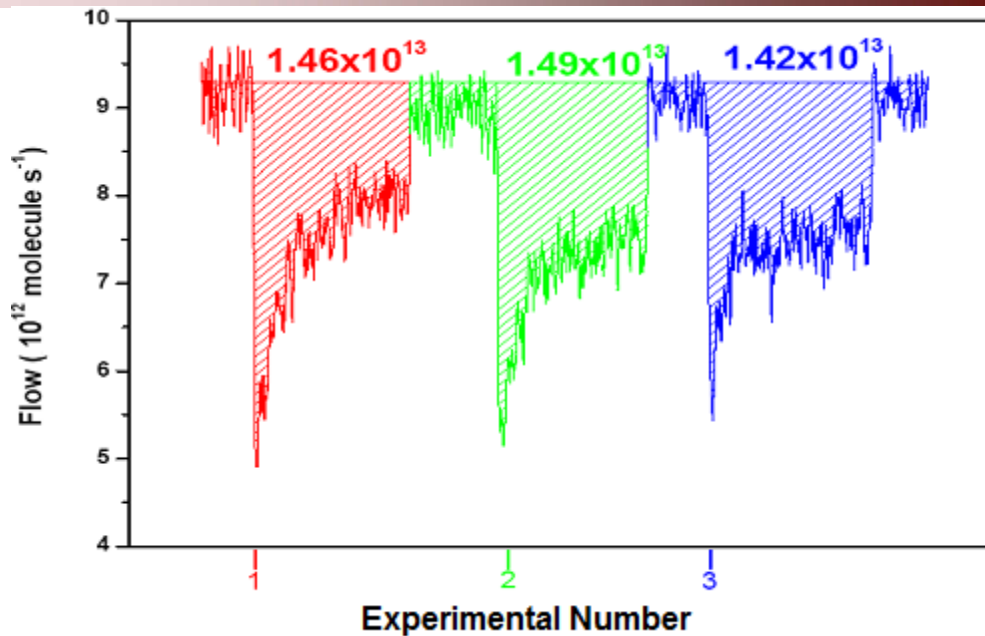


**Σχήμα 7.2.2-1.** Τυπικά πειράματα προσρόφησης οξικού οξέος σε υποστρώματα πάγου πάχους 5 και  $18 \mu\text{m}$ , σε θερμοκρασία  $T=196 \text{ K}$ . Πανομοιότυπος αριθμός μορίων προσροφήθηκαν ανά τετραγωνικό εκατοστό της εκάστοτε επιφάνειας,  $N_s$ .

Η εξάρτηση της προσρόφησης από το πάχος της επιφάνειας δηλώνει διάχυση του προσροφούμενου μορίου στο εσωτερικό του πάγου (bulk ice). Συνεπώς, μπορεί να συναχθεί με ασφάλεια το συμπέρασμα, ότι λόγω της φύσης του, το οξικό οξύ δεν διαχέεται διαστρωματικά στον πάγο, σε έκταση που να είναι ανιχνεύσιμη και να επηρεάζει τις συγκεκριμένες μετρήσεις.

Επιπλέον, εξαιτίας της μη διάχυσής του στο εσωτερικό του πάγου το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  αναμένεται να μην προκαλεί «καταστροφή» ή αναδιάταξη στην επιφάνειά του. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται πειραματικά μέσω διεξαγωγής αλληλάλληλων πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης ταυτόσημης συγκέντρωσης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , στην **ίδια επιφάνεια πάγου**. Όπως παρατηρείται ο αριθμός των μορίων οξικού οξέος που προσδιορίζεται ότι κατακρατώνται στο επίστρωμα ( $N_s$ ) είναι πάντα σταθερός, και εντός των ορίων των πειραματικών σφαλμάτων.





**Σχήμα 7.2.2-2.** Επαναλαμβανόμενα πανομοιότυπα πειράματα προσρόφησης οξικού οξέος στην ίδια επιφάνεια πάγου, σε θερμοκρασία  $T=196$  K. Πανομοιότυπος αριθμός μορίων προσροφήθηκαν ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας,  $N_s$ .

Συνοψίζοντας, τα συγκεκριμένα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν σε τρία πολύ σημαντικά συμπεράσματα:

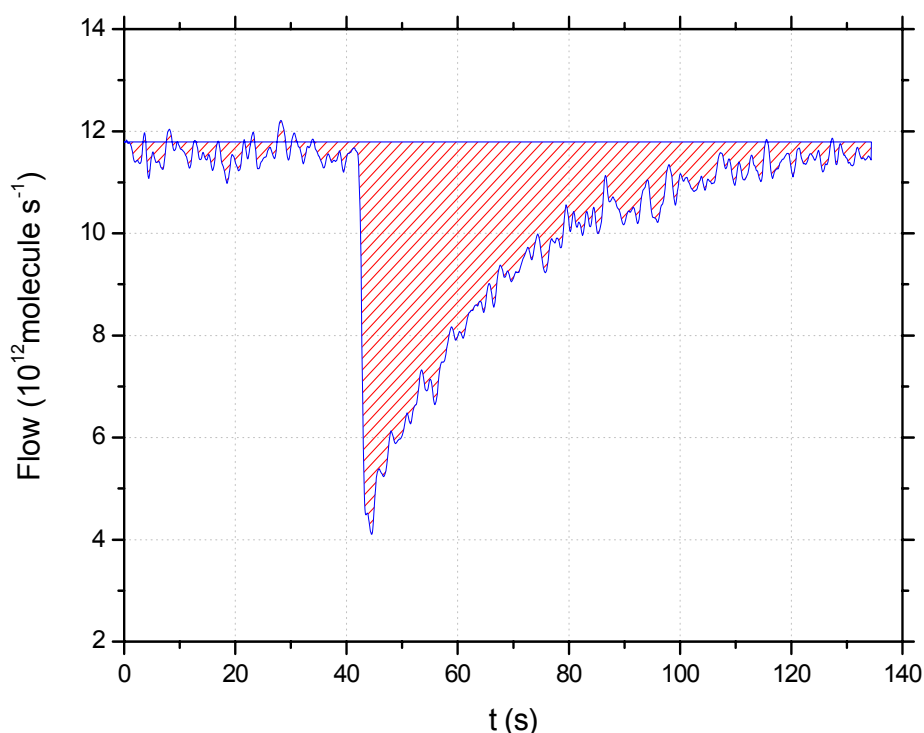
1. Η προσρόφηση του οξικού οξέος λαμβάνει χώρα **στα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας του πάγου**, καθώς το οξικό οξύ δε διαχέεται στο εσωτερικό του.
2. Η αλληλεπίδραση του οξικού οξέος με τα επιστρώματα πάγου **δεν προκαλεί καταστροφή ή αναδιάταξη της επιφάνειας** και συνεπώς η επιφάνεια παραμένει ακέραια και αναλλοίωτη.
3. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται κατά την ετερογενή αλληλεπίδραση είναι ασθενείς (δεσμοί van der Waals, δεσμοί υδρογόνου) και η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να χαρακτηριστεί ως **φυσιορρόφηση (δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί)**.

Έπειτα από τη συνθηκοποίηση της πειραματικής διαδικασίας και τον αρχικό έλεγχο της εξάρτησης του φαινομένου της προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  από το πάχος των επιστρωμάτων πάγου, διερευνήθηκε η **εξάρτηση κρίσιμων κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων από τη θερμοκρασία του επιστρώματος και τη συγκέντρωση του υπερκείμενου μορίου**. Συγκεκριμένα, α) μετρήθηκε ο αριθμός των μορίων του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που προσδένονται ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας ( $N_s$ ), β) προσδιορίστηκε ο αριθμός των διαθέσιμων προς προσρόφηση για το οξικό οξύ θέσεων ( $N_{\text{max}}$ ), και το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας ( $\theta$ ) γ) μετρήθηκαν οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης του οξικού οξέος ( $\gamma$ ), δ) προσδιορίστηκαν οι σταθερές δυναμικής ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  και η **ενθαλπία προσρόφησης  $\Delta H_{\text{ads}}$** , και ε) διερευνήθηκε ο μηχανισμός της αλληλεπίδρασης του οξικού οξέος με το επίστρωμα του πάγου.

## 7.2.3. Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης σε Επιφάνειες Πάγου

### 7.2.3-A. Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων ( $N_s$ )

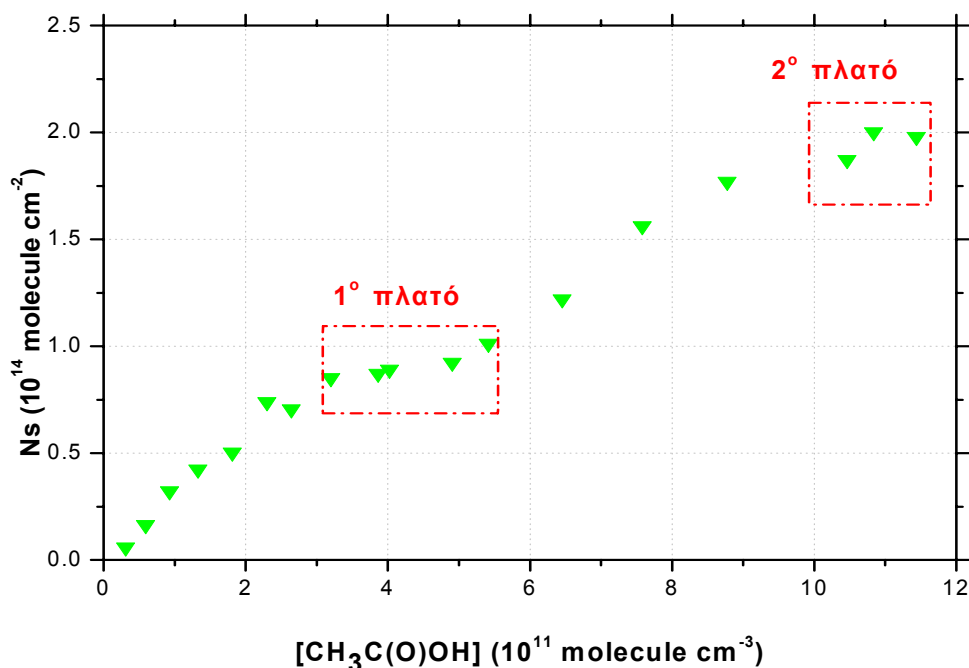
Μία εκ των κρίσιμων και χαρακτηριστικών παραμέτρων για την αλληλεπίδραση ιχνών αερίων με επιφάνειες είναι η επικάλυψη  $\theta$  της επιφάνειας. Φυσικοχημικά, η επικάλυψη περιγράφει την ένταση της αλληλεπίδρασης του αερίου με το υπόστρωμα. Ως εκ τούτου, για τον προσδιορισμό της, απαιτείται η γνώση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας ( $N_{\max}$ ) και του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας,  $N_s$ . Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου επιτυγχάνεται με ολοκλήρωση της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , από τη στιγμή έκθεσής της στο υπερκείμενο αέριο μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, που επέρχεται από το συναγωνισμό των διαδικασιών προσρόφησης-εκρόφησης (σχήμα 7.2.3-A-1). Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης, που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\Delta t = 100$  sec και αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται, για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα.



**Σχήμα 7.2.3-A-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (συγκέντρωσης  $6.86 \times 10^{10} \text{ molecule} \times \text{cm}^{-3}$ ) στους 196K. Από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας,  $N_s$ . Στο χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης  $\Delta t = 100$  s ο αριθμός των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που προσδέθηκαν στην επιφάνεια ήταν  $N_s = 1.28 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-2}$ .

### 7.2.3-A.1. Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος

Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου, υπό σταθερή θερμοκρασία μελετήθηκε διεξοδικά σε εύρος συγκεντρώσεων,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ :  $(0.04 - 1.2) \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες  $T$ : 196, 202, 204, 207 και 209 K. Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων ( $N_s$ ), για την εκάστοτε συγκέντρωση οξικού οξέος προσδιορίζεται, ολοκληρώνοντας τη ροή μετάβασης των μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια προσρόφησης, στο χρονικό παράθυρο διατάραξης της δυναμικής ισορροπίας, κατά την έκθεση του επιστρώματος στο υπερκείμενο αέριο (ανάσχυση εμβόλου). Ακολουθώς παρατίθενται χαρακτηριστικό γράφημα της ισόθερμης προσρόφησης, εξάρτηση  $N_s$  από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , στην επιφάνεια του πάγου, σε θερμοκρασία  $T = 196$  K. Κάθε σημείο του διαγράμματος αντιπροσωπεύει το μέσο όρο τουλάχιστον δυο μετρήσεων σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, καταδεικνύοντας την εξαιρετική αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων (σχήμα 7.2.3-A-1.).

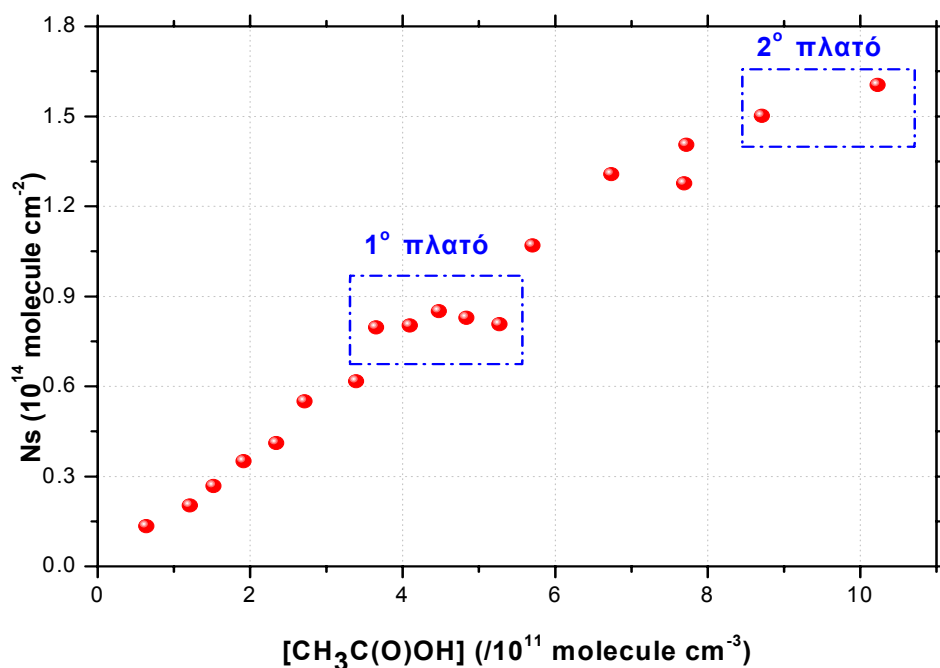


**Σχήμα 7.2.3-A-1-1.** Ισόθερμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των 196 K. Κάθε σημείο (πράσινο τρίγωνο) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου κοντά στην τιμή  $5 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  οδηγούν το σύστημα σε «παροδικό πλατό», καθώς και υψηλότερες συγκεντρώσεις  $11 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  οδηγούν σε ένα δεύτερο πλατό.

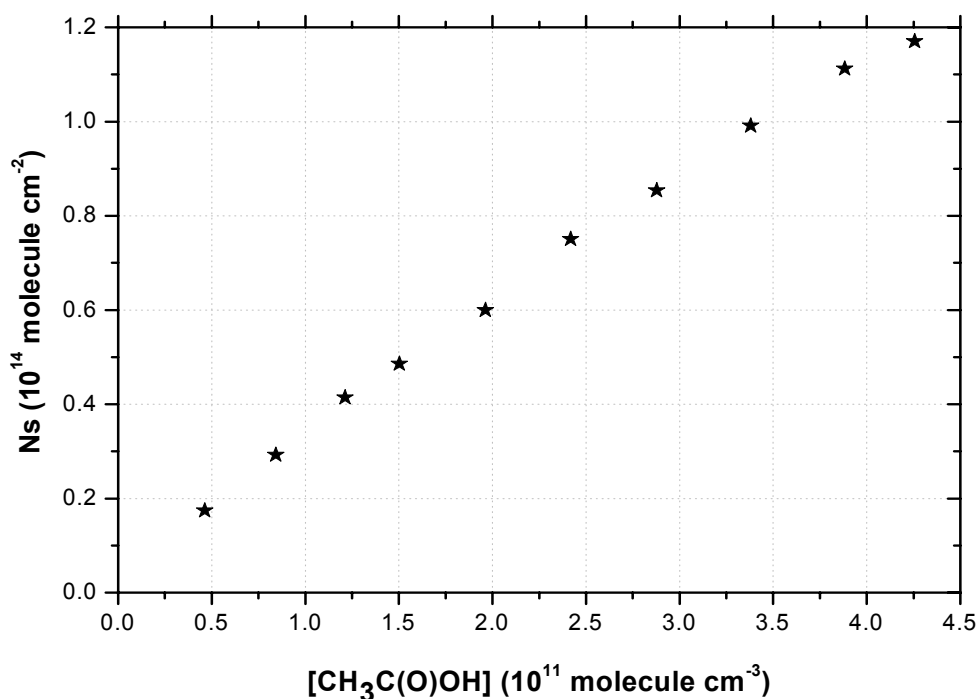
Όπως παρατηρείται, αρχικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος επιφέρει τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Ωστόσο, σε εύρος συγκεντρώσεων μορίου,  $[M]$ :  $(4 - 6) \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , παρατηρήθηκε «μικρό πλατό» το οποίο είναι εντονότερο στη θερμοκρασία των  $T = 196$  K. Η σταθεροποίηση του  $N_5$  δεικνύει την κατάληψη όλων των ενεργών θέσεων της επιφάνειας, για συγκεκριμένη ετερογενή αλληλεπίδραση αερίου-στερεού και ταυτίζεται με το  $N_{\text{max}}$ . Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση, η περαιτέρω αύξηση του  $N_5$  σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υποδεικνύει ότι πρόκειται για φαινομενικό κορεσμό της επιφάνειας, που μπορεί να οφείλεται σε στερεοχημικές παρεμποδίσεις, τόσο μεταξύ των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , που βρίσκονται στην αέρια φάση με τα ήδη προσροφημένα μόρια, όσο και εξαιτίας γειτονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Για μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις, η επιπλέον θερμική ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα υπερνικά τις ασθενείς αυτές παρεμποδίσεις και υπερκεράζοντας το ενεργειακό φράγμα της τοπικής αναδιάταξης η επικάλυψη προσαυξάνεται, μέχρι το πραγματικό σημείο κορεσμού:  $N_{\text{max}}$ . Η συγκεκριμένη ερμηνεία αποτελεί ένα από τα πιθανά ενδεχόμενα για την εμφάνιση «σκαλοπατιών» σε ένα τέτοιο διάγραμμα, με άλλα πιθανά σενάρια να σχετίζονται με το είδος του πάγου (πορώδης επιφάνεια) και τη σταδιακή διαστρωματική διάχυση του οξικού οξέος που θα δημιουργούσε νέες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια και θα οδηγούσαν σε παρεμφερείς παρατηρήσεις. Εντούτοις, τα συγκεκριμένα φαινόμενα στα παρόντα πειράματα δεν αναμένεται να συμβαίνουν σε σημαντική έκταση, καθώς η συγκεκριμένη τάση έχει παρατηρηθεί με ιδιαίτερη επαναληψιμότητα, για σωρεία διαφορετικών επιστρωμάτων πάγων, τόσο όσον αφορά στον αριθμό των μονοστοιβάδων όσο και της φύσης της πορώδους του υφής. Επίσης, η διαστρωματική διάχυση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ελέγχθηκε ενδελεχώς και όπως αποδείχθηκε δεν συμβαίνει. Επειδή η εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου ισόθερμης Langmuir (μονοστρωματική προσρόφηση), για τον προσδιορισμό του  $N_{\text{max}}$  θα περιείχε σημαντικά σφάλματα, λόγω των ανωτέρω αναλυμένων φαινομένων, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος του στατιστικού μέσου όρου του  $N_5$ , κατά τη σταθεροποίησή του (2<sup>ο</sup> σκαλοπάτι). Η συγκεκριμένη μέθοδος, έχει το μειονέκτημα ότι το εύρος των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα δεν διασφαλίζει την πλήρη αποκατάσταση της δυναμικής ισορροπίας, αλλά τα εκτιμώμενα σφάλματα αναμένονται σημαντικά μικρότερα από τα αντίστοιχα κατά την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir. Ωστόσο, η εφαρμογή του μοντέλου, για σχετικά μικρές συγκεντρώσεις οξικού οξέος, οδήγησε σε ταυτόσημα αποτελέσματα, κατά τη χρήση του για τον προσδιορισμό του  $N_{\text{max}}$ . Το γεγονός αυτό, προσαυξάνει την εμπιστοσύνη στην συγκεκριμένη τιμή.

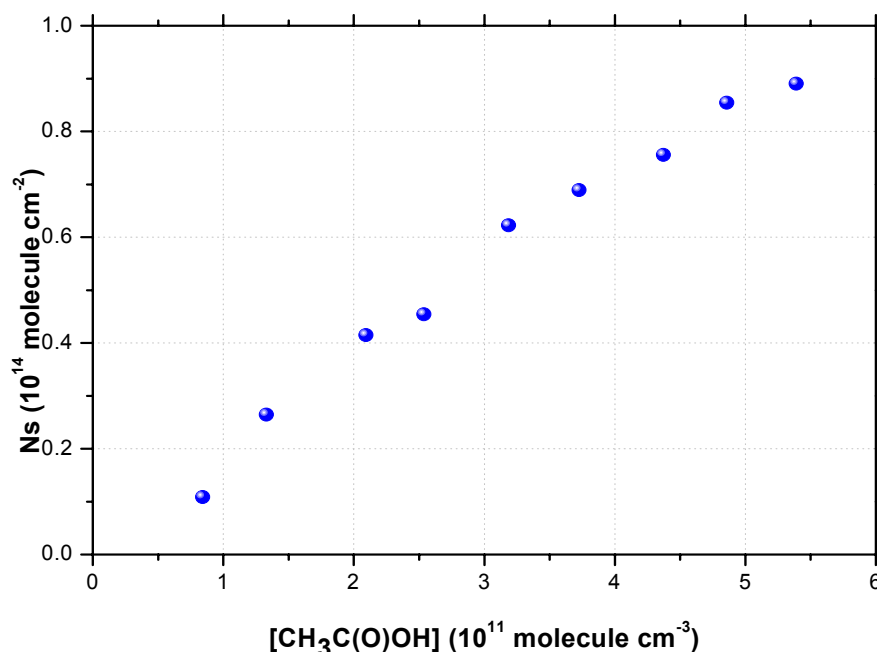
Πειράματα σε υψηλές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου διεξήχθησαν επίσης σε θερμοκρασία  $T=204$  K. Η συμπεριφορά των δύο σκαλοπατιών παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση. Αξίζει να επισημανθεί ότι στη χαμηλότερη θερμοκρασία  $T=196$  K, ο κορεσμός επέρχεται γρηγορότερα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .



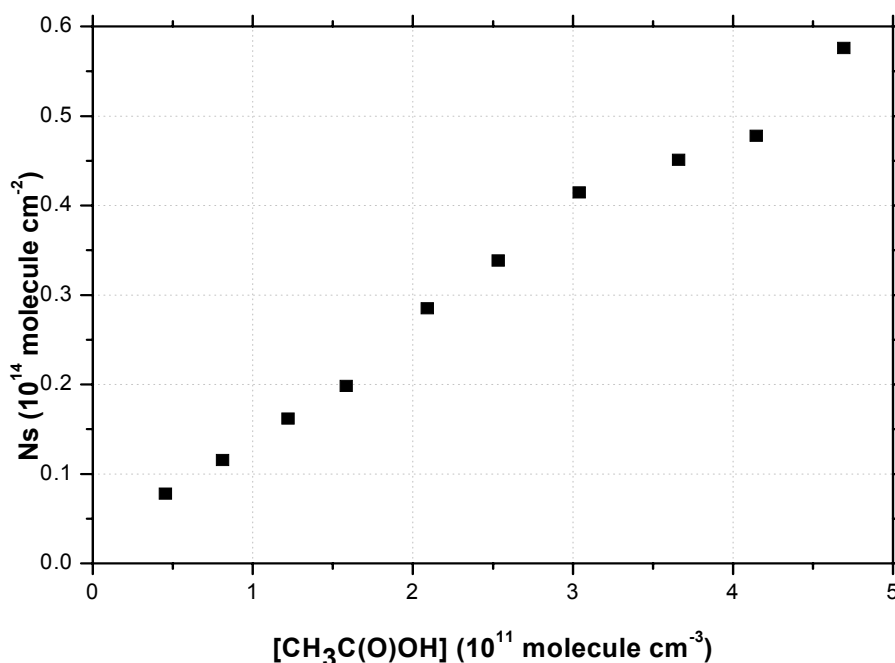
**Σχήμα 7.2.3-A.1-2.** Ισόθερμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **204 K**. Κάθε σημείο (κόκκινη σφαίρα) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου κοντά στην τιμή  $5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  οδηγούν το σύστημα σε «παροδικό πλατό», καθώς και υψηλότερες συγκεντρώσεις περίπου  $10 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  οδηγούν σε ένα δεύτερο πλατό.



**Σχήμα 7.2.3-A.1-3.** Ισόθερμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **202 K**. Κάθε σημείο (μαύρος αστερίσκος) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος ( $< 5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ ) για να αποφευχθεί το φαινόμενο αλληλεπιδράσεις προσροφημένων μορίων μεταξύ τους και να είναι απόλυτα ορθή η μετέπειτα χρήση του θεωρητικού μοντέλου Langmuir.



**Σχήμα 7.2.3-A.1-4.** Ισόθερμη προσρόφησης του οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **207 K**. Κάθε σημείο (μπλε σφαίρα) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος (<6x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>) για να αποφευχθεί το φαινόμενο αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων και να είναι απόλυτα ορθή η μετέπειτα χρήση του θεωρητικού μοντέλου Langmuir.



**Σχήμα 7.2.3-A.1-5.** Ισόθερμη προσρόφησης του οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **209 K**. Κάθε σημείο (μαύρο τετράγωνο) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος (<5x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>) για να αποφευχθεί το φαινόμενο αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων και να είναι απόλυτα ορθή η μετέπειτα χρήση του θεωρητικού μοντέλου Langmuir.

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια, Ns.

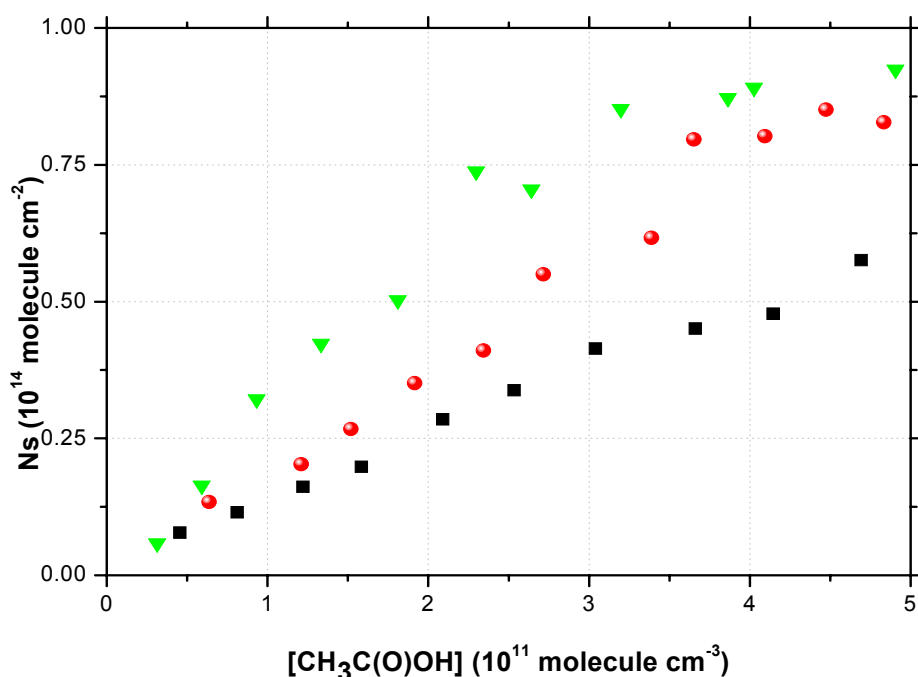
T=196 K		T=202 K		T=204 K	
[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	Ns 10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	Ns 10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	Ns 10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup>
0.313	0.0586	0.463	0.174	0.636	0.134
0.590	0.164	0.843	0.293	1.21	0.203
0.932	0.321	1.21	0.414	1.52	0.267
1.33	0.423	1.50	0.486	1.91	0.351
1.81	0.503	1.96	0.599	2.34	0.411
2.30	0.738	2.42	0.751	2.71	0.550
2.64	0.705	2.88	0.854	3.39	0.617
3.20	0.852	3.38	0.991	3.65	0.796
3.86	0.872	3.88	1.11	4.09	0.803
4.03	0.891	4.26	1.17	4.47	0.851
4.91	0.924	0.463	0.174	4.83	0.828
5.41	1.01			5.27	0.808
6.45	1.22			5.70	1.07
7.58	1.56			6.73	1.31
				7.69	1.28
				7.72	1.40
				8.71	1.50
				10.2	1.60

T=207 K		T=209 K	
[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	Ns 10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	Ns 10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup>
0.842	0.108	0.454	0.0777
1.33	0.264	0.812	0.115
2.09	0.415	1.22	0.162
2.54	0.454	1.58	0.198
3.19	0.622	2.09	0.285
3.73	0.689	2.53	0.338
4.37	0.756	3.04	0.414
4.86	0.854	3.66	0.451
5.39	0.890	4.14	0.478
		4.69	0.576

**Πίνακας 7.2.3-A.1-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

## 7.2.3-A.2. Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Επιστρώματος

Ο καθορισμός και η ποσοτικοποίηση της εξάρτησης χαρακτηριστικών σταθερών των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη φύση, από τη θερμοκρασία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες, τόσο για το μηχανισμό εξέλιξης ενός χημικού συστήματος, όσο και για τη σημαντικότητα της επίδρασής τους σε πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες.<sup>2</sup> Για το λόγο αυτό, η εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία του επιστρώματος αποτέλεσε το δεύτερο κατά σειρά αντικείμενο διερεύνησης στην παρούσα μελέτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες επιστρώματος. Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνεται η εξάρτηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ , από τη θερμοκρασία (ισόθερμες) για τρεις θερμοκρασίες,  $T$ : 196, 204 και 209 K, από τις πέντε θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων (για λόγους ευκρίνειας) και για συγκεντρώσεις  $<5 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .



**Σχήμα 7.2.3-A.2-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισόθερμων προσρόφησης του οξικού οξέος χαρακτηριστικά για τις τρεις από τις πέντε θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων (για λόγους ευκρίνειας). Τα πράσινα τρίγωνα αναπαριστούν την ισόθερμη για  $T=196$  K, οι κόκκινες σφαίρες για  $T=202$  K και τα μαύρα τετράγωνα για  $T=209$  K αντίστοιχα. Η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Παρά το μικρό σχετικά θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ( $\Delta T$ : 11 K) παρατηρείται σαφής αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται, στην ίδια συγκέντρωση  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , ελαττώνοντας τη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δυο κύριους λόγους:



1. Καθώς ένα μόριο αλληλεπιδρά με μια στερεή επιφάνεια μεταφέρει ένα ποσοστό της ενέργειας που διαθέτει στο επίστρωμα. Συνεπώς η ικανότητα προσρόφησης του εξαρτάται από τη ικανότητα του μορίου να διαχέει την ενέργεια του στην επιφάνεια, αλλά και από τη δυνατότητα του επιστρώματος να απορροφά την ενέργεια αυτή. Ουσιαστικά, η επιφάνεια του στερεού έχοντας απορροφήσει την κινητική ενέργεια του μορίου, το εγκλωβίζει στο εσωτερικό της. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του επιστρώματος, τόσο καλύτερα διοχετεύει την ενέργειά του το προσροφών μόριο, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου αλληλεπίδρασης του μορίου με το επίστρωμα και τη σύγχρονη προσαύξηση της πιθανότητας προσκόλλησης του.

2. Η διαδικασία της εκρόφησης, συνήθως, χαρακτηρίζεται από μη μηδενικά ενεργειακά φράγματα. Συνεπώς, ο συντελεστής ταχύτητας εκρόφησης των μορίων  $k_{des}$  από την επιφάνεια, μειώνεται με την ταπείνωση της θερμοκρασίας. Κατά την εκρόφηση, το απαιτούμενο ενεργειακό περιεχόμενο, για να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα, παρέχεται είτε από αλληλεπιδράσεις των προσροφημένων μορίων με γειτνιάζοντα μόρια, είτε μέσω μεταβίβασης ενέργειας, κατά την κρούση τους με μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση.

Καθοριστικό παράγοντα αποτελεί επίσης η καταλληλότερη διεύθετηση των μορίων του νερού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς η κινητικότητα τους, στις θερμοκρασιακές αυτές συνθήκες είναι η πλέον περιορισμένη. Ως εκ τούτου, η δομή και το σχήμα των επιστρωμάτων είναι καλύτερα καθορισμένα, εν συγκρίσει με υψηλότερες θερμοκρασίες.

### 7.2.3-B. Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων Ισόθερμη Langmuir

Η μορφή των καμπυλών των ισόθερμων που ελήφθησαν, ανέδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του οξικού οξέος με την επιφάνεια του πάγου, σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπερκείμενου μορίου, μπορεί να περιγραφεί ως μονοστρωματική διαδικασία. Το ιδανικό μοντέλο περιγραφής φαινομένων **μονοστρωματικής προσρόφησης** αποτελεί η ισόθερμη Langmuir. Από την εφαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα εξάγονται χρήσιμες θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό εξέλιξης της αντίδρασης.

#### 7.2.3-B.1. Προσδιορισμός Διαθέσιμων προς Προσρόφηση Θέσεων ( $N_{max}$ )

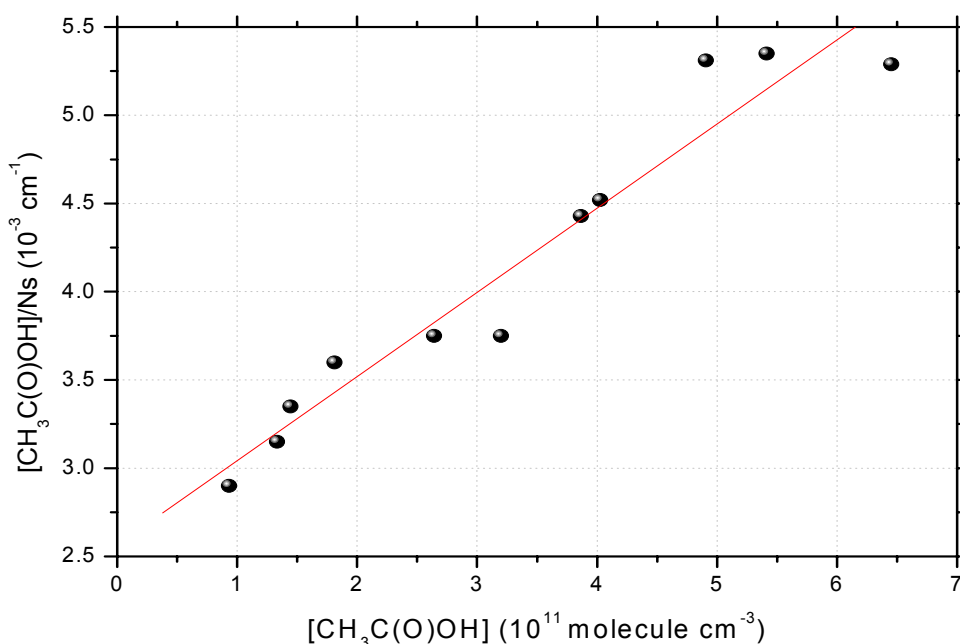
Η επιφάνεια του πάγου αποτελείται από συγκεκριμένο αριθμό διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων για το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ( $N_{max}$ ). Κατά την προσρόφηση, ένα μέρος των θέσεων αυτών είναι κατειλημμένο, ενώ οι υπόλοιπες θέσεις παραμένουν ελεύθερες. Ο αριθμός  $N_{max}$  αντιπροσωπεύει το μέγιστο αριθμό μορίων οξικού οξέος που έχουν τη δυνατότητα να προσροφηθούν σε ένα τετραγωνικό εκατοστό του υποστρώματος. Οι διαθέσιμες θέσεις **δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τη θερμοκρασία** καθότι είναι συγκεκριμένες για το εκάστοτε μόριο

και ο αριθμός τους εξαρτάται από τη φύση της επιφάνειας, το μέγεθος, τη φύση του μορίου και εν γένει από την ικανότητά του να ενεργοποιεί τις θέσεις αυτές. Εξαιρέση αποτελούν οι διυσοστατικές επιφάνειες, η δομή και οι διαθέσιμες θέσεις των οποίων εξαρτώνται από το διάγραμμα φάσης τους. Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός του  $N_{max}$  των επιστρωμάτων καθαρού πάγου πραγματοποιήθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία  $T=196$  K, όπου η επικάλυψη είναι μέγιστη. Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία του επιστρώματος, τόσο πιο αξιόπιστα προσδιορίζονται οι διαθέσιμες-ενεργές θέσεις,  $N_{max}$ , καθώς η κινητικότητα των μορίων νερού που συνιστούν την επιφάνεια είναι περιορισμένη και η δομή της καλύτερα διατεταγμένη. **Επιπρόσθετα στη θερμοκρασία αυτή, διεξήχθη ο μεγαλύτερος όγκος πειραμάτων και τα αποτελέσματα που προέκυψαν εμπεριείχαν τη μικρότερη αβεβαιότητα (τυχαία σφάλματα).**

Ο υπολογισμός του  $N_{max}$  επιτυγχάνεται με τη εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου μονοστρωματικής προσρόφησης Langmuir. Το μοντέλο περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ποσότητας του αερίου που προσροφάται και της συγκέντρωσης του, σε σταθερή πάντα θερμοκρασία, μέσω της εξίσωσης.

$$\frac{M}{N_s} = \frac{1}{N_{max}} M + \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} \quad (\text{E.7.2.3-B.1-1.})$$

όπου  $N_{max}$ , ο αριθμός των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων της επιφάνειας,  $K_{Lang}$ , η σταθερά ισορροπίας του συστήματος και  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$  η συγκέντρωση του οξικού οξέος στην αέρια φάση. Όπως φαίνεται, η εξίσωση (E.7.2.3-B.1-1.) είναι της μορφής  $y = ax+b$ , και η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων οδηγεί στον προσδιορισμό των διαθέσιμων θέσεων του επιστρώματος,  $N_{max}$ , και της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία.



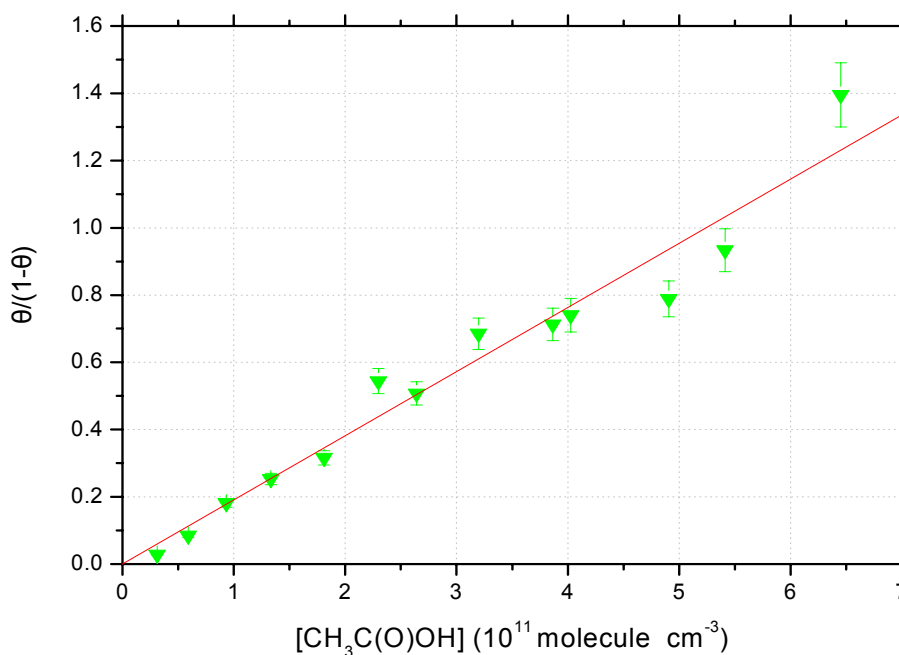
**Σχήμα 7.2.3-B.1-1.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 196 K με τη χρήση της εξίσωσης  $\frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K_{\text{Lang}}} + [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \frac{1}{N_{\max}}$ . Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας ( $K_{\text{Lang}}=1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ ) ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{\max} = (2.1 \pm 0.15) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$ .

### 7.2.3.B.2. Προσδιορισμός Σταθεράς ισορροπίας $K_{\text{Lang}}$

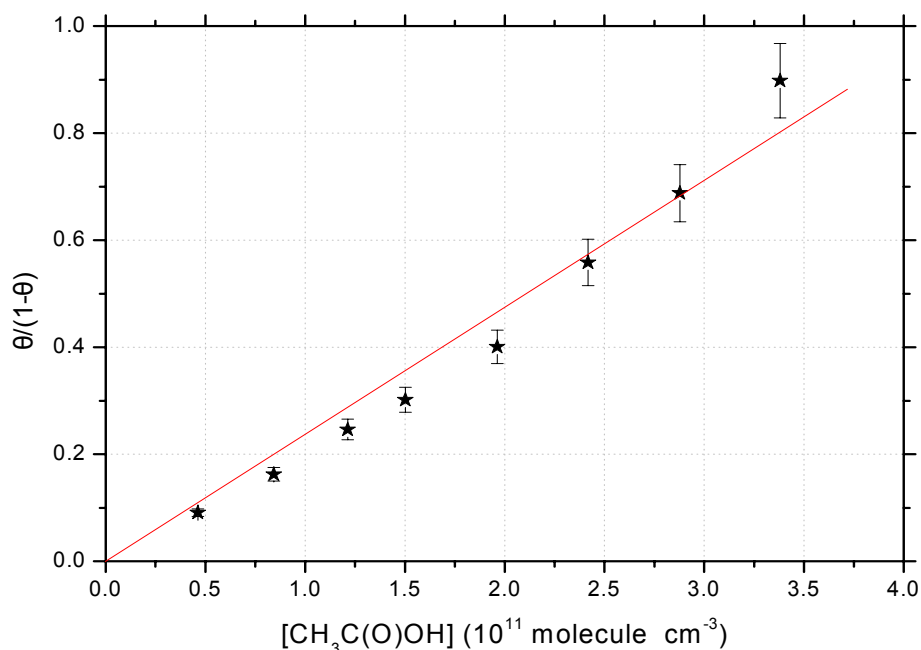
Εφόσον το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν πολύ μικρό, μπορεί ασφαλώς να θεωρηθεί ότι ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων,  $N_{\max}$ , που προσδιορίστηκε στους 196 K δεν μεταβάλλεται αισθητά στο σύνολο των θερμοκρασιών που διεξήχθησαν τα πειράματα. Δεδομένου επομένως του  $N_{\max}$  και με τον κατάλληλο μετασχηματισμό της εξίσωσης (E.7.2.3-B.2-1) προσδιορίζονται οι σταθερές ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$ .

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{\text{Lang}}(T)[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \quad (\text{E.7.2.3.B.2})$$

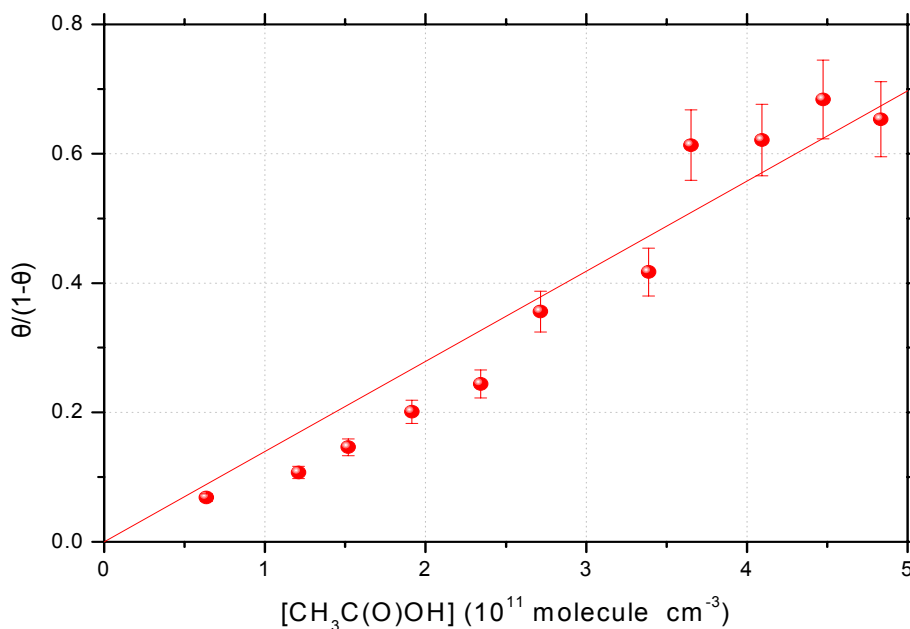
Η εξίσωση είναι της μορφής  $y = a x$  και από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει η σταθερά  $K_{\text{Lang}}$  για την εκάστοτε θερμοκρασία.



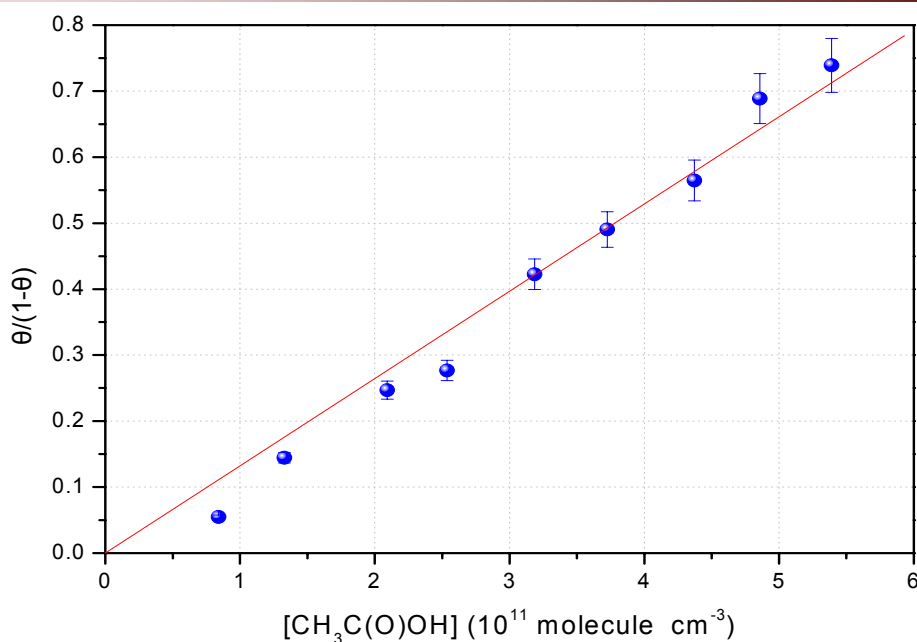
**Σχήμα 7.2.3.B.2-1.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  για  $T=196 \text{ K}$  σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{\text{Lang}}(T)[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ . Η σταθερά  $K_{\text{Lang}}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{\text{Lang}} = (1.91 \pm 0.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



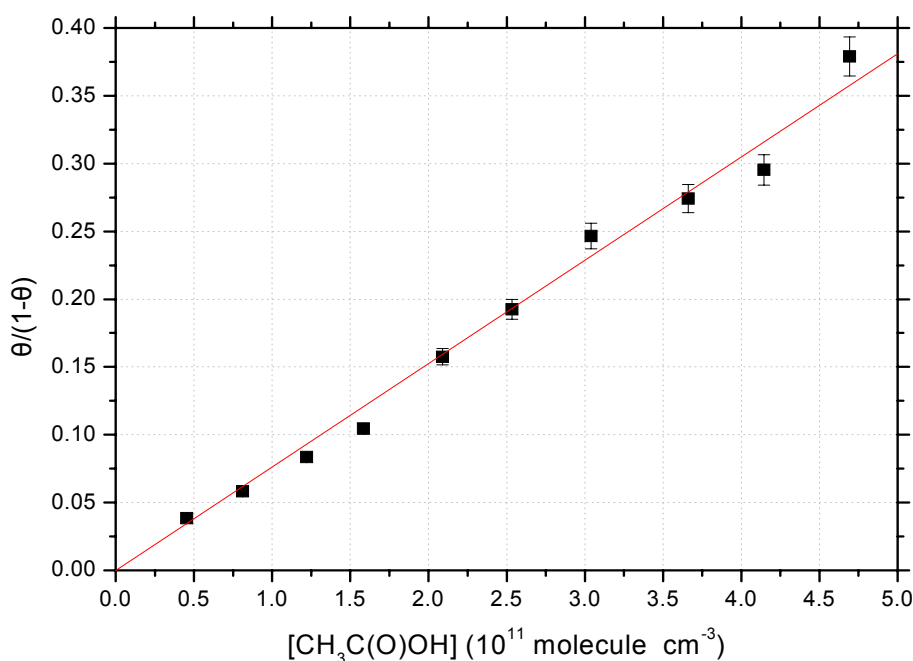
**Σχήμα 7.2.3.B.2-1.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=202\text{ K}$  σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (2.37 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.3.B.2-2.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=204\text{ K}$  σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.3.B.2-3.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=207$  K σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (1.32 \pm 0.08) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.3.B.2-4.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=209$  K σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (0.76 \pm 0.04) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

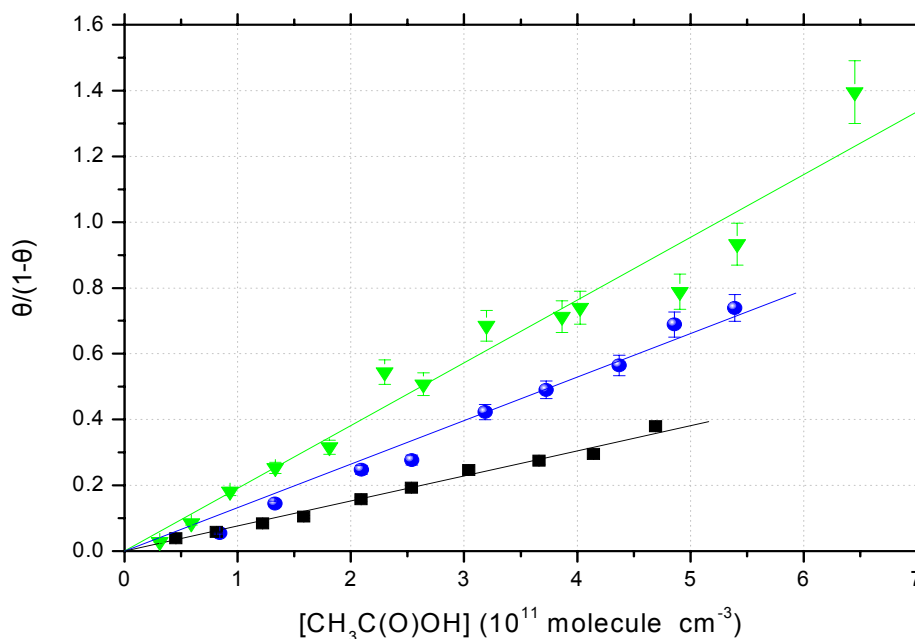
### 7.2.3-B.3.Εξάρτηση Σταθεράς Ισορροπίας από τη Θερμοκρασία

Συγκεντρωτικά οι τιμές των σταθερών Langmuir,  $K_{Lang}$ , όπως προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Θερμοκρασία (K)	$[CH_3C(O)OH]$ ( $10^{11}$ molecule $cm^{-3}$ )	$N_{max}$ ( $10^{14}$ molecule $cm^{-2}$ )	$K_{Lang}$ ( $10^{-12}$ $cm^3$ molecule $^{-1}$ )
196	(0.2 - 6.5)	<b>2.1±0.15</b>	<b>1.91±0.13</b>
202	(0.4 - 4)		<b>2.37±0.18</b>
204	(0.5 - 5)		<b>1.4±0.10</b>
207	(0.6 - 5.5)		<b>1.32±0.08</b>
209	(0.4 - 5)		<b>0.76±0.04</b>

**Πίνακας 7.2.3-B.3-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir.

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του **Πίνακα 7.2.3-B.3-1.**, η σταθερά  $K_{Lang}$  εμφανίζει μικρή αντίστροφη τάση προς τη θερμοκρασία. Η ασθενής μεταβολή του εμπίπτει στο όριο της αβεβαιότητας των μετρήσεων συμπεριλαμβάνοντας τα συστηματικά σφάλματα και εν γένει η ισχύς της αλληλεπίδρασης στο συγκεκριμένο περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος ( $\Delta T = 11$  K) θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν ισόθερμη διεργασία,  $\Delta H \sim 0$ . Ωστόσο, θεωρώντας αποκλειστικά την ακρίβεια των πειραματικών σημείων (precision) παρατηρείται σαφής και συστηματική εξάρτηση η οποία αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στο **σχήμα 7.2.3-B.3-1.**, όπου παρατίθεται τα διαγράμματα υπολογισμού της  $K_{Lang}$  για τις τρεις από τις πέντε θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, χάριν ευκρίνειας.

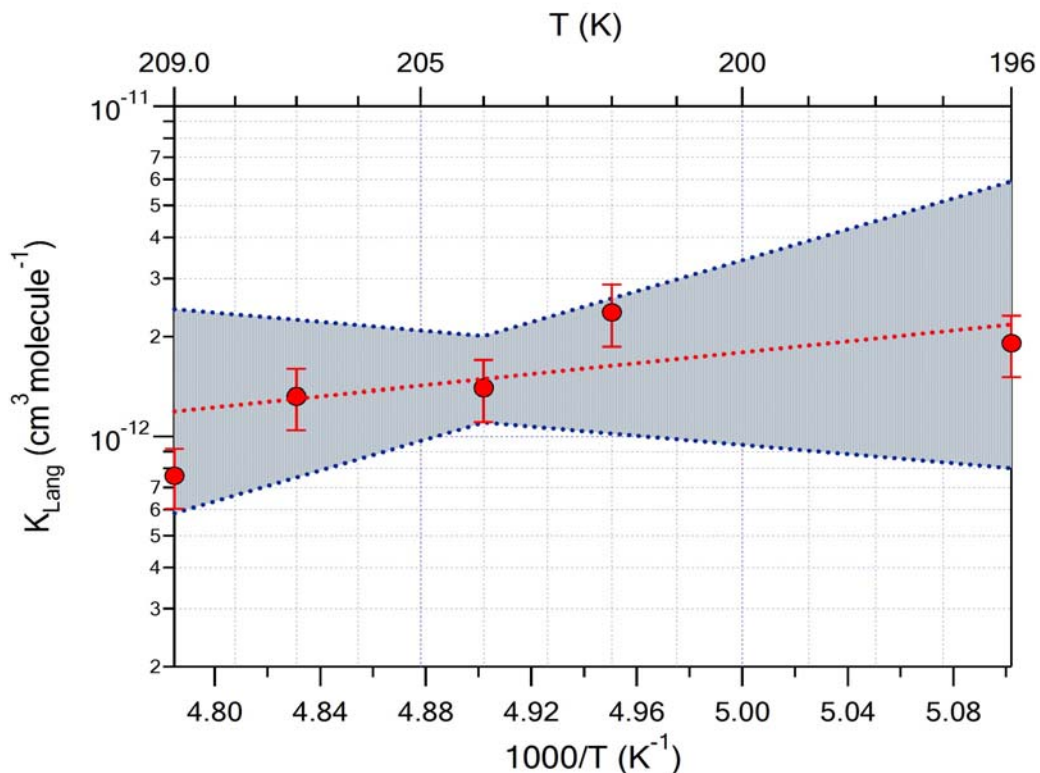


**Σχήμα 7.2.3-B.3-1.** Αναπαράσταση της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία - για τις τρεις από τις πέντε θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων (για λόγους ευκρίνειας) - σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ , και για χαμηλές συγκεντρώσεις  $< 6 \times 10^{11}$  molecule  $cm^{-3}$ . Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της εκάστοτε ευθείας. Τα πράσινα τρίγωνα αναπαριστούν υπολογισμούς

στους 196 K, οι μπλε σφαίρες στους 207 K, και τα μαύρα τετράγωνα στους 209K. Μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει αύξηση της  $K_{Lang}$ .

Ακολουθώς, κατασκευάζοντας διάγραμμα του  $\ln(K_{Lang})$  συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι Van't Hoff προσαρμόζοντας γραμμικά τα σημεία του (σχήμα 7.2.3-B.3-2.) βάσει της έκφρασης:

$$\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (\text{E.7.2.3.B.3-1.})$$



**Σχήμα 7.2.3-B.3-2.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς  $K_{Lang}$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Τα μαύρα τετράγωνα αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του οξικού οξέος σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και συμπεριλαμβάνουν τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή εκφράζει τη γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\}$ , ενώ οι μπλε διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα

όρια εμπιστοσύνης των μετρήσεων για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν τα πειράματα βάση της έκφρασης που προτείνεται από τους NASA/JPL:  $f(T) = f(T = 204 \text{ K}) \exp(g | (1/T) - (1/204) |)$ . Από την κλίση της ευθείας εξαγάγει η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας (A).

Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7.2.3-B.3-2.** περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση:

$$K_{Lang} = (2.88 \pm 0.7) \times 10^{-18} \exp\left(\frac{2670 \pm 2600}{T}\right) \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$$

Με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:  $A=2.88 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$   $\Delta H_{ads} = (-22.2 \pm 22) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και συμπεριλαμβάνουν τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα. Επιπρόσθετα, για την καλύτερη αποτύπωση των πειραματικών σφαλμάτων επιλέχθηκε η έκφραση τους βάσει της προτεινόμενης σχέσης από την ομάδα αξιολόγησης κινητικών και θερμοχημικών παραμέτρων NASA/JPL, η οποία εμπεριέχεται επίσης με διακεκομμένες οριογραμμές στο **Σχήμα 7.2.3-B.3-2.**:

$$f(T) = f(T = 204 \text{ K}) \exp(g | (1/T) - (1/204) |)$$

όπου  $f(T)$ , το σφάλμα σε αποκλίνουσες θερμοκρασίες από αυτή που είναι γνωστή με τη μεγαλύτερη βεβαιότητα,  $f(T = 204 \text{ K})$ , το σφάλμα στη θερμοκρασία μέγιστης βεβαιότητας,  $T$ , η θερμοκρασία και  $g$ , ο παράγοντας εκτίμησης αποκλίσεων στον εκθετικό όρο. Για το συγκεκριμένο μόριο, η αβεβαιότητα σε  $T = 204 \text{ K}$  ήταν 21 % ( $f(T = 204 \text{ K}) = 1.21$ ) και ο παράγοντας εκτίμησης των θερμοκρασιακών αποκλίσεων,  $g = 2800$ , που δηλώνουν τη σχετικά μεγάλη αβεβαιότητα των μετρήσεων λόγω της φύσης των πειραμάτων, η οποία αναλύεται εκτεταμένα στο τμήμα αποτίμησης των αποτελεσμάτων.

### 7.2.3-Γ. Μέτρηση Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης

Ο συντελεστής αρχικής προσρόφησης ( $\gamma$ ) αποτελεί μια σημαντική, άμεση μετρήσιμη κινητική παράμετρο, η οποία εκφράζεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\text{number of gas molecules removed from the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}}$$

Η έκφραση που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των αρχικών συντελεστών κατακράτησης είναι:

$$\gamma_{initial}^{CH_3C(O)OH} = \frac{K_{up}^{CH_3C(O)OH}}{\omega^{CH_3C(O)OH}} = \frac{4V_R k_{esc}^{CH_3C(O)OH} (I_0 - I_r)}{uA_s I_r} \quad [E.7.2.3-Γ-1]$$

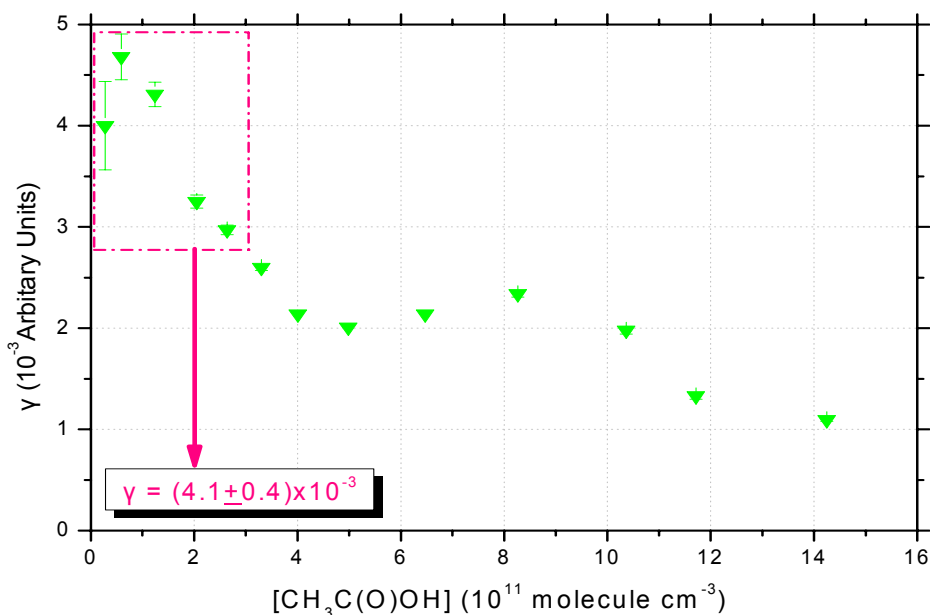
Όπως φαίνεται, για τον προσδιορισμό των  $\gamma$  απαιτείται ο καθορισμός των μεγεθών α)  $\frac{(I_0 - I_r)}{I_r}$  και β) του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής  $k_{esc}$ . Τα υπόλοιπα φυσικά μεγέθη που υπεισέρχονται στην έκφραση, είτε αποτελούν χαρακτηριστικές σταθερές της πειραματικής διάταξης, όπως ο όγκος του αντιδραστήρα  $V_R$  και το εμβαδόν της μεταλλικής επιφάνειας  $A_s$ , είτε



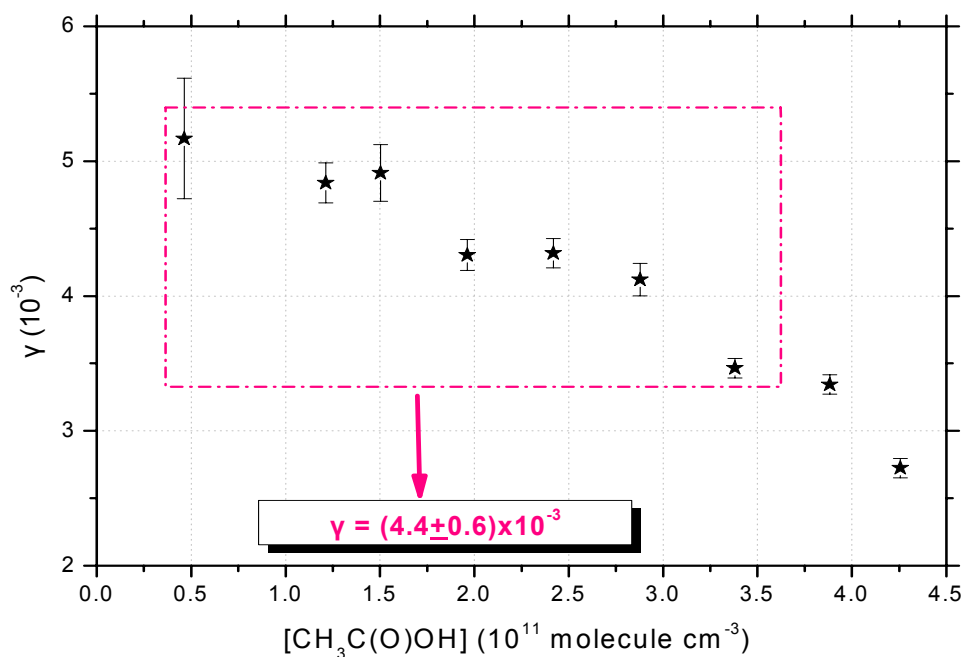
παραμένουν σταθερά για δεδομένες πειραματικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπως η μέση ταχύτητα,  $u$ , των μορίων.

### 7.2.3-Γ.1. Εξάρτηση του Συντελεστή $\gamma$ από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος

Οι κινητικές παράμετροι εξήχθησαν εφαρμόζοντας την εξίσωση [E.7.2.3-Γ-1] σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες  $T$ : 196, 202, 204, 207 και 209 K, σε εύρος συγκεντρώσεων  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ : 0.05 - 2.3 ( $10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ). Στο γράφημα που ακολουθεί (σχήμα 7.2.3-Γ.1-1) παρατίθενται οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης που προέκυψαν για την εκάστοτε συγκέντρωση υπερκείμενου αερίου στις θερμοκρασίες  $T$ : 196 και 202 K.

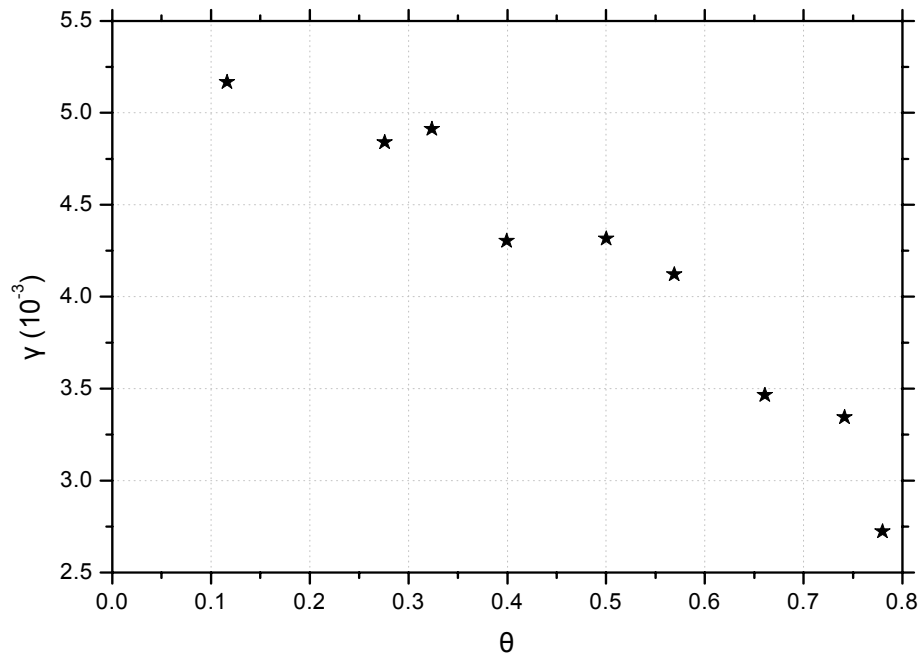


**Σχήμα 7.2.3-Γ.1-1.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=196$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή για χαμηλές συγκεντρώσεις:  $\gamma=(4.1\pm 0.4)\times 10^{-3}$ .



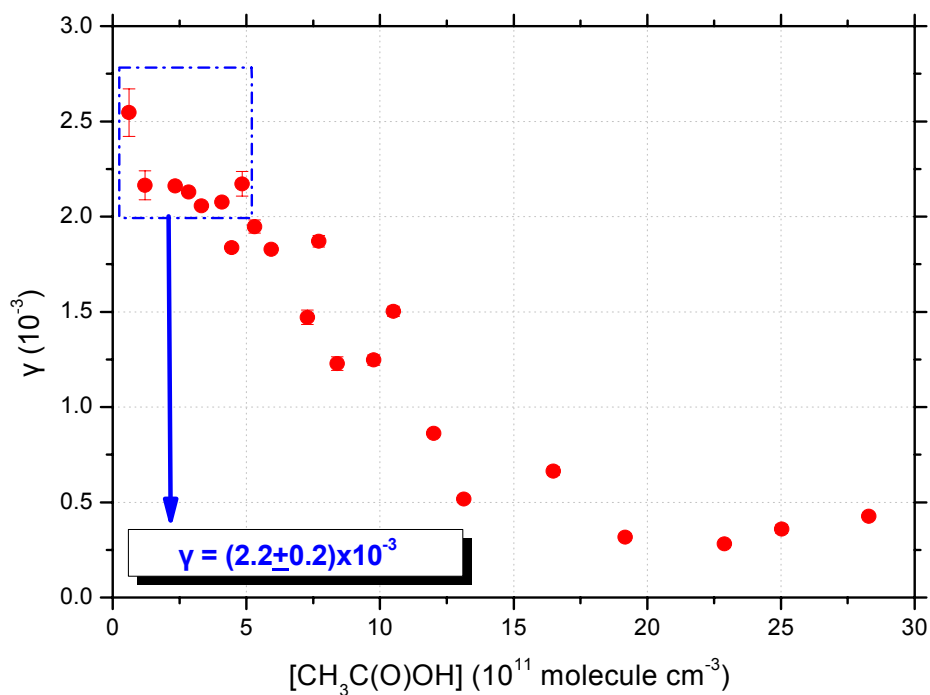
**Σχήμα 7.2.3-Γ.1-2.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=202\text{ K}$ . Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή για χαμηλές συγκεντρώσεις:  $\gamma=(4.4\pm 0.6)\times 10^{-3}$ .

Όπως παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα, ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης εξαρτάται αντίστροφα από τη συγκέντρωση, γεγονός που οφείλεται σε «γειτονικές» αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του οξικού οξέος, κατά την αρχική προσρόφηση τους, που περιορίζει την αλληλεπίδραση τους με την επιφάνεια. Η τάση αυτή είναι εντονότερη για χαμηλές θερμοκρασίες του επιστρώματος, όπου το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας ( $\theta$ ) είναι μεγαλύτερο και συνακόλουθα οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις εντονότερες. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθεται η εξάρτηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης από την επικάλυψη της επιφάνειας σε θερμοκρασία  $T = 202\text{ K}$ .

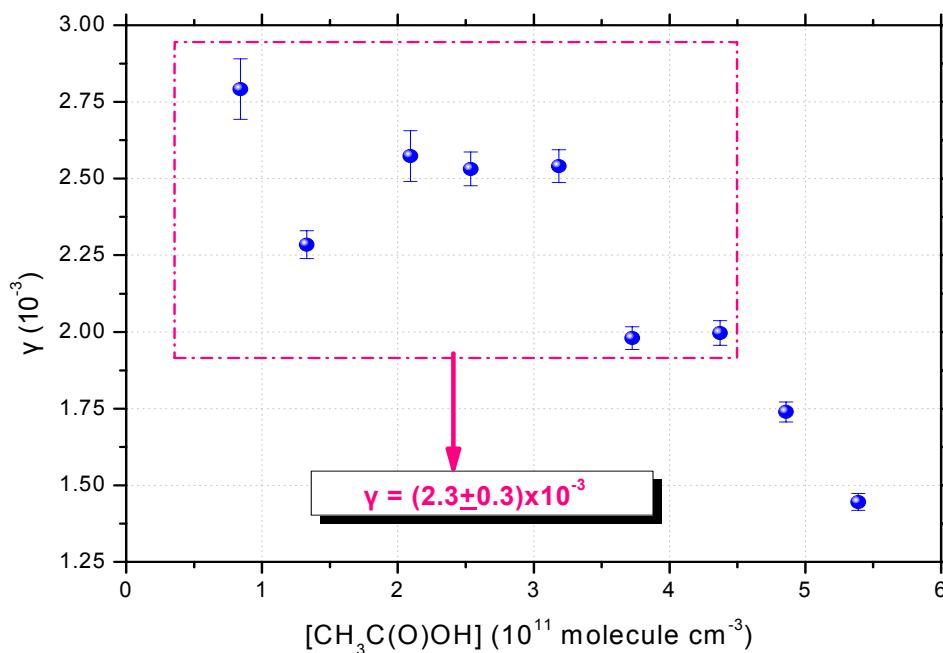


**Σχήμα 7.2.3-Γ.1-3.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας από τα μόρια του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=202\text{ K}$ . Αύξηση του ποσοστού επικάλυψης,  $\theta$ , επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ .

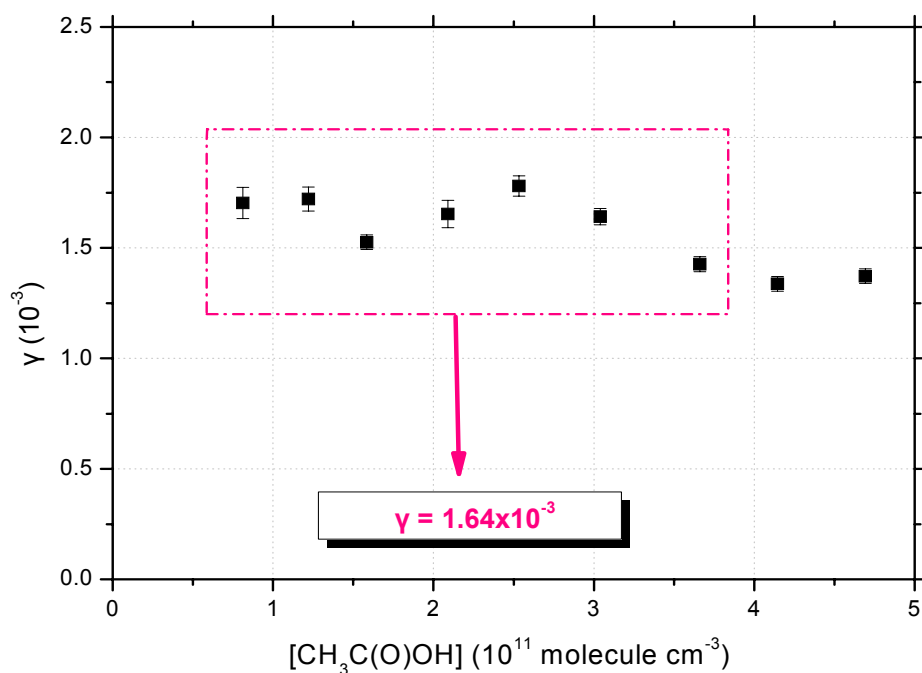
Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας ( $\theta$ ) επιφέρει ραγδαία μείωση στο  $\gamma$ . Επιβεβαίωση των πειραματικών αυτών δεδομένων αποτελεί η προσομοίωση μοριακής δυναμικής του Picaud et al,<sup>3</sup> όπου υποστηρίζεται η αμφιδραστική υπόσταση του οξικού οξέος. Συγκεκριμένα, δρώντας ως δότης υδρογόνου, μέσω της υδροξυλομάδας ή/και ως δέκτης υδρογόνου, λόγω παρουσίας της καρβονυλομάδας σχηματίζει πολυάριθμους δεσμούς υδρογόνου με την επιφάνεια του πάγου και κρατάει τη μεθυλομάδα μακριά από την επιφάνεια. Οι μεθυλομάδες που στρέφονται προς τα πάνω, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην προσρόφηση νέων μορίων οξικού οξέως. Για το λόγο αυτό, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα μόρια τείνουν να αλληλεπιδρούν με το ανώτερο στρώμα του κρυσταλλικού πάγου, ενώ σε υψηλότερες, όπου σχεδόν παρατηρείται κορεσμός της επιφάνειας στο χρονικό παράθυρο του μισού δευτερολέπτου, η προσρόφηση επηρεάζεται από τα γειτονικά προσροφημένα μόρια παρεμποδιστικά. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα των συντελεστών αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ) συναρτήσει της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου, όπως προέκυψαν για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 7.2.3-Γ.1-1.



**Σχήμα 7.2.3-Γ.1-4.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=204$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή για χαμηλές συγκεντρώσεις:  $\gamma=(2.2\pm 0.2)\times 10^{-3}$ .



**Σχήμα 7.2.3-Γ.1-5.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=207$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή για χαμηλές συγκεντρώσεις:  $\gamma=(2.3\pm 0.3)\times 10^{-3}$ .



Σχήμα 7.2.3-Γ.1-6. Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=209$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή για χαμηλές συγκεντρώσεις:  $\gamma=(1.64\pm 0.12)\times 10^{-3}$ .

Προσεγγίζοντας τη φυσική σημασία του συγκεκριμένου αριθμού ποιοτικά, το  $\gamma = 2 \times 10^{-3}$  εκφράζει ότι θα προσροφάται ένα μόριο για κάθε 500 κρούσεις των αερίων μορίων με την επιφάνεια.

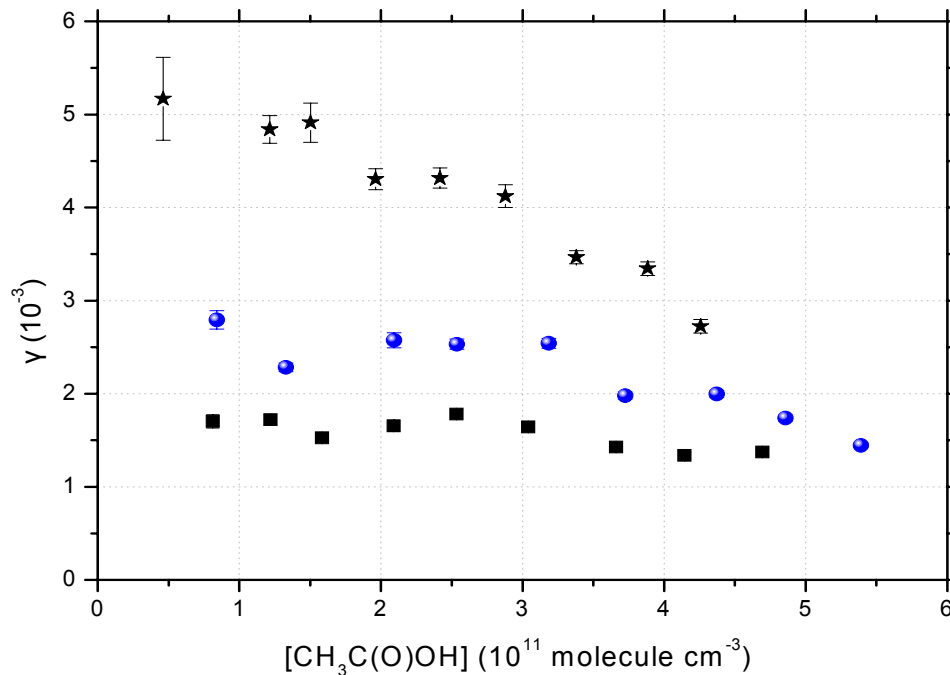
T=202 K		T=207 K		T=209 K	
[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	γ x10 <sup>-3</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	γ x10 <sup>-3</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	γ x10 <sup>-3</sup>
0.46	5.17	0.84	2.79	0.81	1.7
0.84	7.17	1.33	2.28	1.22	1.72
1.21	4.84	2.09	2.57	1.58	1.53
1.50	4.91	2.54	2.53	2.09	1.65
1.96	4.3	3.19	2.54	2.53	1.78
2.42	4.32	3.73	1.98	3.04	1.64
2.88	4.12	4.37	2	3.66	1.43
3.38	3.47	4.86	1.74	4.14	1.34
3.88	3.34	5.39	1.45	4.69	1.37
4.26	2.72				

T=196 K		T=204 K	
[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	γ x10 <sup>-3</sup>	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	γ x10 <sup>-3</sup>
0.28	4	0.61	2.55
0.59	4.68	1.21	2.17
1.24	4.31	2.34	2.16
2.05	3.25	2.85	2.13
2.64	2.97	3.32	2.06
3.3	2.6	4.09	2.08
4.01	2.14	4.45	1.84
4.99	2.01	4.84	2.17
6.5	2.14	5.31	1.95
8.3	2.34	5.94	1.83
10.37	1.98	7.28	1.47
11.7	1.33	7.71	1.87
14	1.1	8.39	1.23
		9.76	1.25
		10.51	1.5
		12.01	0.86
		13.13	0.52
		16.49	0.66
		19.17	0.32
		22.89	0.28
		25.02	0.36
		28.28	0.43

**Πίνακας 7.2.3-Γ.1-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών αρχικής κατακράτησης του CH<sub>3</sub>C(O)OH για πειράματα σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 7.2.3-Γ.2. Εξάρτηση του Συντελεστή γ από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα **σχήμα 7.2.3-Γ.2-1.** παρουσιάζεται η εξάρτηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης, γ, με την αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του πάγου, σε τρεις θερμοκρασίες, για συγκεντρώσεις [CH<sub>3</sub>C(O)OH] = (0.5 - 5) x 10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>. Το συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων επιλέχθηκε ώστε να περιοριστούν φαινόμενα στερικών παρεμποδισμών, μέσω «γειτονικών» αλληλεπιδράσεων, που εντείνονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.



**Σχήμα 7.2.3-Γ.2-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος, χαρακτηριστικά για τις τρεις από τις πέντε θερμοκρασίες (για λόγους ευκρίνειας) διεξαγωγής των πειραμάτων:  $T=202$  K,  $T=207$  K και  $T=209$  K για χαμηλές συγκεντρώσεις  $< 6 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .

Όπως παρατηρείται, η μείωση της θερμοκρασίας του επιστρώματος του πάγου επιφέρει αύξηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε τρεις κυρίως λόγους:

1. Στην καλύτερη διευθέτηση των μορίων του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο εξαγωνικός πάγος στους 196K είναι καλύτερα δομημένος, με αποτέλεσμα το οξικό οξύ να παρουσιάζει υψηλότερους συντελεστές κατακράτησης,
2. στην αύξηση του χρόνου παραμονής τους μέσα στο επιστρώμα. Κατά συνέπεια, το μόριο έχει περισσότερο διαθέσιμο χρόνο να αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια, καθώς επίσης, τη δυνατότητα να διαχέει καλύτερα την ενέργεια του και να αυξάνει, με τον τρόπο αυτό την πιθανότητα προσρόφησης του. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητα των κρούσεων των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  με την επιφάνεια του πάγου αυξάνει, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του επιστρώματος και
3. στην ελάττωση του ποσοστού εκρόφησης, είτε στην καθυστέρησή της, που προσαυξάνει το χρόνο παραμονής των μορίων στο εσωτερικό του πάγου και τους επιτρέπει την αλληλεπίδραση στο εσωτερικό του.

## 7.2.4. Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης σε Επιφάνειες Πάγου Εμπλουτισμένες με $\text{HNO}_3$

Πολικές ενώσεις, όπως το  $\text{HNO}_3$ , αλληλεπιδρούν ισχυρά με το  $\text{H}_2\text{O}$ , στη στερεή φάση, εμπλουτίζοντας τις επιφάνειες των σύννεφων και των αερολυμάτων και περιπλέκοντας ακόμα περισσότερο το μηχανισμό εξέλιξης των ετερογενών φαινομένων. Η κρισιμότητα του ρόλου που διαδραματίζει το νιτρικό οξύ στην χημεία της ατμόσφαιρας και η σημαντική μεταβολή που προκαλεί στη δραστηριότητα των επιφανειών σωματιδιακού πάγου, έδωσε το έναυσμα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , με επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$ .

### 7.2.4-A. Σχηματισμός Εμπλουτισμένων με $\text{HNO}_3$ Επιφανειών Πάγου

Ο σχηματισμός της δυσστατικής επιφάνειας επιτεύχθηκε με σύγχρονη τροφοδοσία  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HNO}_3$  στον αντιδραστήρα, από ανεξάρτητους τριχοειδείς σωλήνες. Η εναπόθεση των ατμών έγινε στους 206 K, καταγράφοντας την ένταση των μητρικών κορυφών τους,  $I_{18}$  και  $I_{46}$ , στο φασματογράφο μαζών, για το  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HNO}_3$  αντιστοίχως. Υπό συνθήκες σταθερής παροχής και σταθερής διαφυγής των μορίων νερού και νιτρικού οξέος (στάσιμη κατάσταση), η κρυοστατούμενη επιφάνεια εκτίθεται απότομα στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα τα μόρια του  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HNO}_3$  να εναποτίθενται σε αυτήν και να εκκινείται η διαδικασία σχηματισμού του επιστρώματος. Κατόπιν παρόδου του επιθυμητού χρονικού διαστήματος, η χάλκινη επιφάνεια απομονώνεται εκ νέου και οι εντάσεις  $I_{18}$  και  $I_{46}$  επανέρχονται στην αρχική τους στάσιμη κατάσταση (σχήμα 7.1.2-3). Κατά τη συνολική διάρκεια έκθεσης της επιφάνειας, οι μετρούμενες εντάσεις μετατρέπονται σε ροή μορίων ( $\text{molecule s}^{-1}$ ), μέσω της έκφρασης  $I = \alpha_M \times F$ , και κατασκευάζονται τα διαγράμματα ροής-χρόνου. Τα ολοκληρώματα των περιοχών, για το χρονικό διάστημα έκθεσης της κρυοστατούμενης επιφάνειας παρέχουν τον αριθμό των μορίων νερού και νιτρικού οξέος που έχουν εναποτεθεί, η αναλογία των οποίων είναι 1:42  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ . Συνεπώς, η κατά βάρος αναλογία της επιφάνειας σε νιτρικό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν 7.7%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.2.4-B. Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων ( $N_s$ )

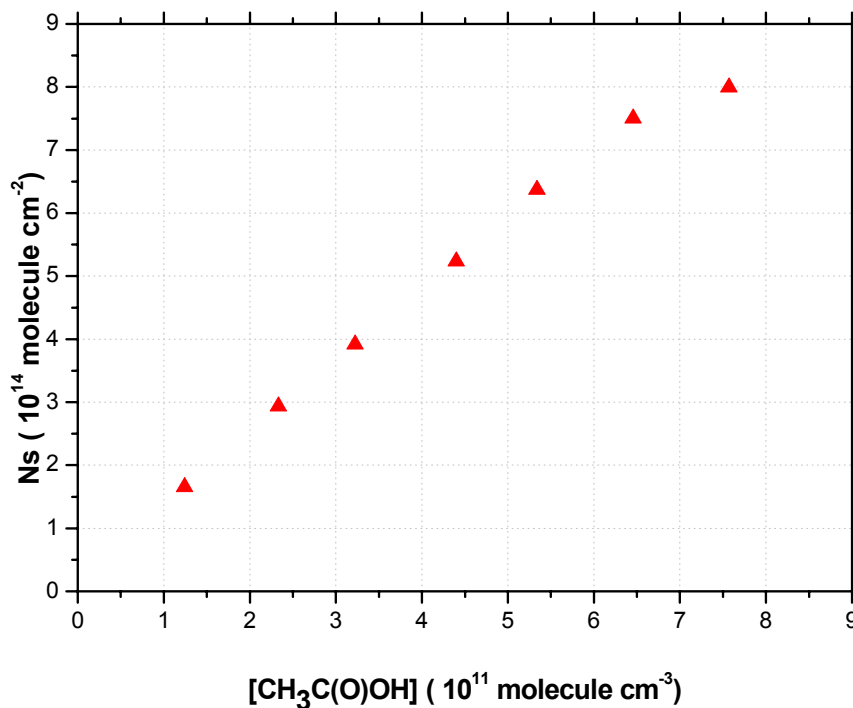
Τα πειράματα ετερογενούς αλληλεπίδρασης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , με εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$  επιφάνειες πάγου πραγματοποιήθηκαν όπως ακριβώς τα αντίστοιχα του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  με καθαρές επιφάνειες πάγου, §7.2.3-A. Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στη δυσστατική επιφάνεια επιτυγχάνεται με ολοκλήρωση της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , από τη στιγμή έκθεσής της στο υπερκείμενο αέριο, μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, που επέρχεται από το συναγωνισμό των διαδικασιών



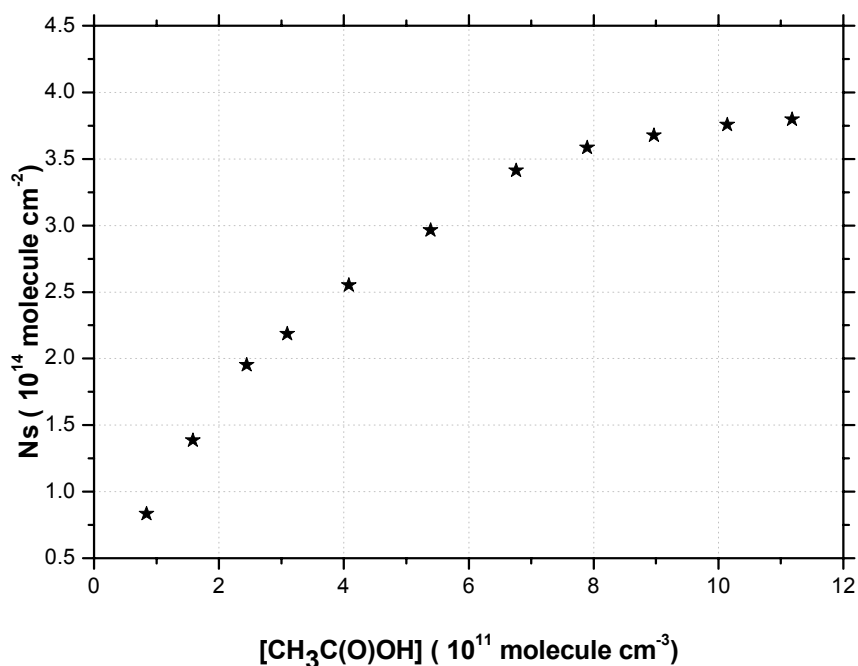
προσρόφησης-εκρόφησης. Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης, που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\Delta t = 100$  s, που αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται, για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία.

### 7.2.4-B.1. Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος

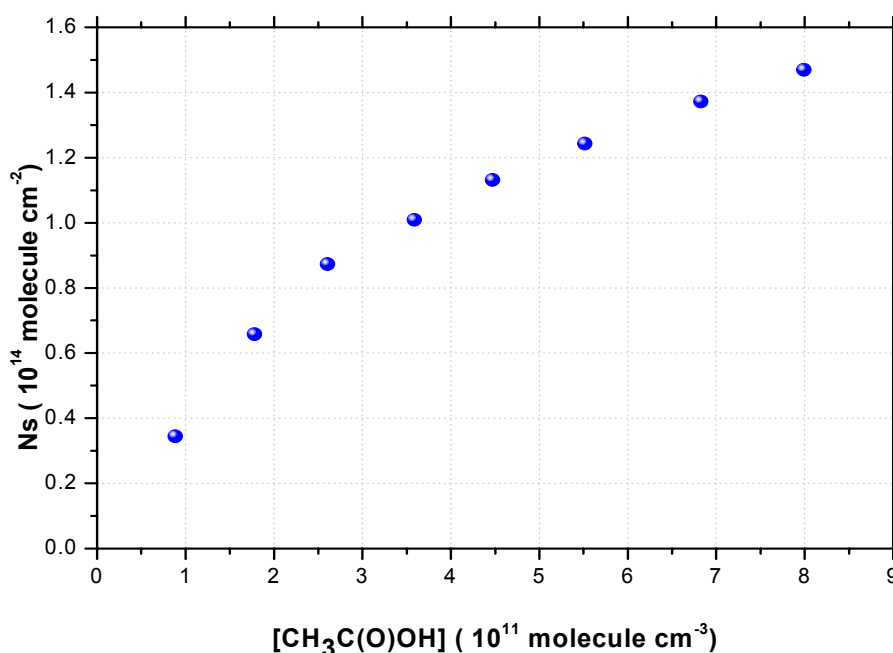
Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία μελετήθηκε διεξοδικά σε εύρος συγκεντρώσεων,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ : 0.5 - 11 ( $10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 199 K, 202 K και 207 K. Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων για την εκάστοτε συγκέντρωση οξικού οξέος ( $N_s$ ) μετρήθηκε ολοκληρώνοντας τη ροή των μορίων από την αέρια φάση προς την επιφάνεια στο χρονικό παράθυρο εξέλιξης του φαινομένου. Ακολούθως, παρατίθενται χαρακτηριστικά γραφήματα της ισόθερμης προσρόφησης του υπερκείμενου αερίου,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , για τις τρεις θερμοκρασίες της επιφανείας που διεξήθησαν τα πειράματα.



**Σχήμα 7.2.4-B.1-1.** Ισόθερμη προσρόφηση οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **199 K**. Κάθε σημείο (κόκκινο τρίγωνο) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου.



**Σχήμα 7.2.4-B.1-2.** Ισόθερμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **202 K**. Κάθε σημείο (μαύρος αστερίσκος) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Πλατό εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις >7x10<sup>11</sup>molecule cm<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 7.2.4-B.1-3.** Ισόθερμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **207 K**. Κάθε σημείο (μπλε σφαίρες) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Πλατό εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις >7x10<sup>11</sup>molecule cm<sup>-3</sup>.

Όπως παρατηρείται, αρχικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος επιφέρει τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Ωστόσο, σε εύρος συγκεντρώσεων μορίου,  $[M] > 7 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ , παρατηρήθηκε «πλατό». Η σταθεροποίηση του  $N_s$  ενδεικνύει την κατάληψη όλων των ενεργών θέσεων της επιφάνειας, για συγκεκριμένη ετερογενή αλληλεπίδραση αερίου-στερεού και ταυτίζεται με το  $N_{\max}$ . Ωστόσο, πρόκειται για φαινομενικό κορεσμό της επιφάνειας, που μπορεί να οφείλεται σε στερεοχημικές παρεμποδίσεις, τόσο μεταξύ των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , που βρίσκονται στην αέρια φάση με τα ήδη προσροφημένα μόρια, όσο και εξαιτίας γειτονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

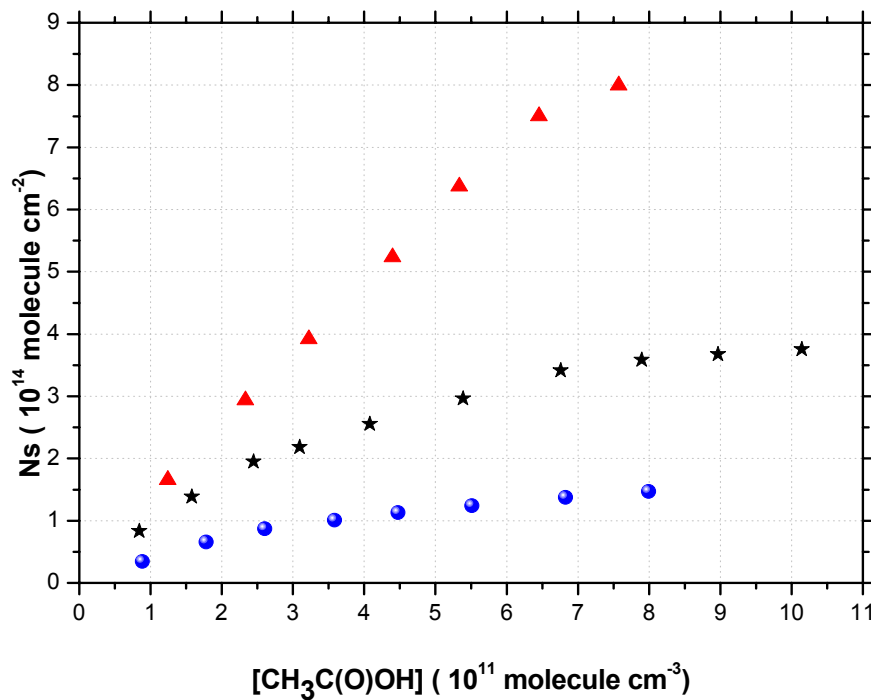
Αξίζει να επισημανθεί ότι ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στην εμπλουτισμένη με  $\text{HNO}_3$  επιφάνεια αυξάνεται σημαντικά συγκριτικά με τον αντίστοιχο αριθμό μορίων που προσροφώνται στις «καθαρές» επιφάνειες πάγου. Γιατί όμως συμβαίνει αυτό; Τα μόρια  $\text{HNO}_3$  που βρίσκονται στο εσωτερικό του πάγου, καταστρέφουν τη δομή του και δημιουργούν πόρους και ρωγμές στο επιστρώμα. Η αποδιάταξη της ομαλότητας της δομής του οδηγεί στη δημιουργία νέων, ενεργών θέσεων, προσαυξάνοντας τον αριθμό των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που αλληλεπιδρούν με τη δισυστατική επιφάνεια. Επιπρόσθετα, το νιτρικό οξύ δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με τα μόρια του νερού, επιφέροντας αλλαγή στη δομή και στο πορώδες της επιφάνειας και το σχηματισμό υδρίτων του νιτρικού οξέος. Ως εκ τούτου, η δισυστατική επιφάνεια χαρακτηρίζεται από διαφορετικές ιδιότητες και δομή συγκριτικά με την «καθαρή» επιφάνεια πάγου.

T=199 K		T=202 K		T=207 K	
$[\text{CH}_3(\text{O})\text{OH}]$ $10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$	$N_s$ $10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$	$[\text{CH}_3(\text{O})\text{OH}]$ $10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$	$N_s$ $10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$	$[\text{CH}_3(\text{O})\text{OH}]$ $10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$	$N_s$ $10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$
1.24	1.66	0.841	0.832	0.886	0.344
2.33	2.93	1.58	1.39	1.78	0.658
3.22	3.92	2.45	1.95	2.60	0.873
4.40	5.23	3.10	2.18	3.59	1.01
5.34	6.37	4.08	2.55	4.47	1.13
6.46	7.50	5.39	2.96	5.51	1.24
7.57	7.99	6.76	3.41	6.83	1.37
		7.90	3.58	7.99	1.47
		8.97	3.68		
		10.1	3.76		
		11.2	3.80		

**Πίνακας 7.2.4-B.1-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην εμπλουτισμένη σε νιτρικό οξύ επιφάνεια πάγου,  $N_s$ , έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες επιστρώματος.

## 7.2.4-B.2. Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Επιστρώματος

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί αποτυπώνεται η εξάρτηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ , από τη θερμοκρασία (ισόθερμες) για τρεις θερμοκρασίες T: 199, 202 και 207 K.



**Σχήμα 7.2.4-B.2-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισόθερμων προσρόφησης του οξικού οξέος για τις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Τα κόκκινα τρίγωνα αναπαριστούν την ισόθερμη για T=199 K, οι μαύροι αστερίσκοι για T=202 K και οι μπλε σφαίρες για T=207 K αντίστοιχα. Η μείωση της θερμοκρασίας του επιστρώματος επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στη δισυστατική επιφάνεια πάγου-νιτρικού οξέος.

Παρά το μικρό σχετικά θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ( $\Delta T$ : 8 K) παρατηρείται σαφής αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται, στην ίδια συγκέντρωση CH<sub>3</sub>C(O)OH, ελαττώνοντας τη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε τρεις κύριους λόγους: α) όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, τόσο καλύτερα διοχετεύει την ενέργειά του το προσροφών μόριο, με αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας προσκόλλησης του, β) ο συντελεστής ταχύτητας εκρόφησης των μορίων  $k_{des}$  από την επιφάνεια, μειώνεται με την ταπείνωση της θερμοκρασίας και γ) η δομή και οι ιδιότητες των εμπλουτισμένων σε νιτρικό οξύ επιστρωμάτων πάγου μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, καθώς η παρουσία νιτρικού οξέος επιφέρει αλλαγή στη δομή και στο πορώδες της επιφάνειας σχηματίζοντας υδρίτες νιτρικού οξέος, ανάλογα με τη θερμοκρασία.

## 7.2.4-Γ. Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων - Ισόθερμη

### Langmuir

Σε πλήρη αναλογία με την περίπτωση καθαρού πάγου, στο εύρος των συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών όπου μελετήθηκε το φαινόμενο, η προσρόφηση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην περίπτωση εμπλουτισμένων με  $\text{HNO}_3$  επιφανειών πάγου συντελείται επίσης μονοστρωματικά. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της τιμής του  $N_{\max}$ , της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  και των κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας το θεωρητικό μοντέλο ισόθερμης Langmuir στα πειραματικά αποτελέσματα, το οποίο περιγράφει ικανοποιητικά φαινόμενα μονοστρωματικής προσρόφησης.

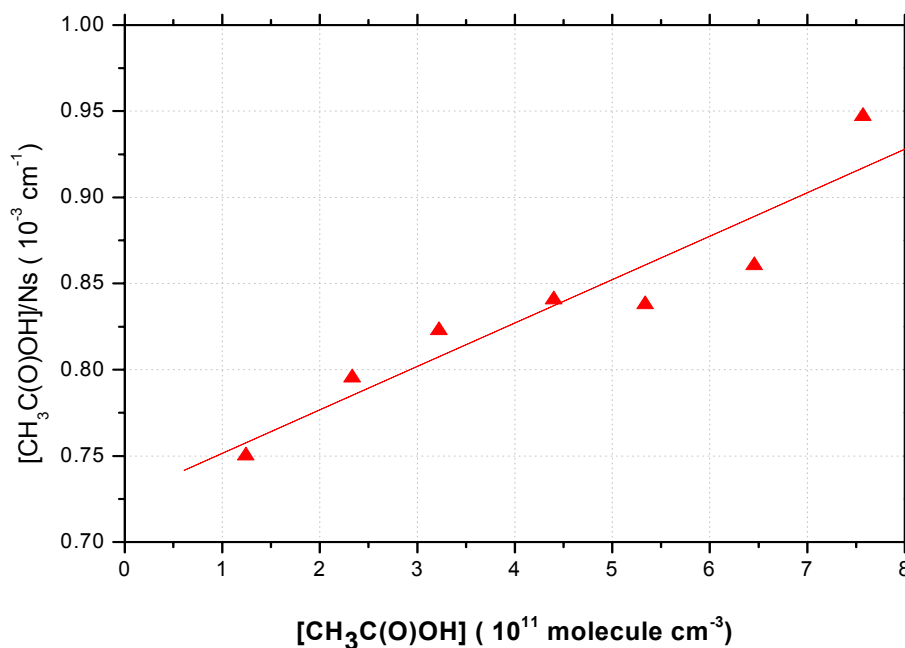
#### 7.2.4-Γ.1. Προσδιορισμός Διαθέσιμων προς Προσρόφησης Θέσεων

Οι διαθέσιμες θέσεις προς προσρόφηση, ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας ( $N_{\max}$ ) είναι συγκεκριμένες για το εκάστοτε μόριο και ο αριθμός τους εξαρτάται επίσης, από τη φύση της επιφάνειας. Επομένως, η εμπλουτισμένη σε νιτρικό οξύ επιφάνεια πάγου θα χαρακτηρίζεται από διαφορετικό  $N_{\max}$ , για το οξικό οξύ συγκριτικά με το αντίστοιχο της «καθαρής» επιφάνεια πάγου. Επιπρόσθετα, σημαντική επίδραση στο  $N_{\max}$  έχει η θερμοκρασία, καθώς η δομή και οι ιδιότητες των δισυστατικών επιφανειών μεταβάλλονται βάσει του διαγράμματος φάσης, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το σχηματισμό τριωδρίτων του νιτρικού οξέος για δεδομένες θερμοκρασιακές συνθήκες. Για το λόγο αυτό καθορίζεται ο αριθμός  $N_{\max}$  των δισυστατικών επιφανειών  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  για την εκάστοτε θερμοκρασία, σε αντίθεση με τα επιστρώματα «καθαρού» πάγου όπου ο αριθμός  $N_{\max}$  παραμένει σταθερός στο θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων.

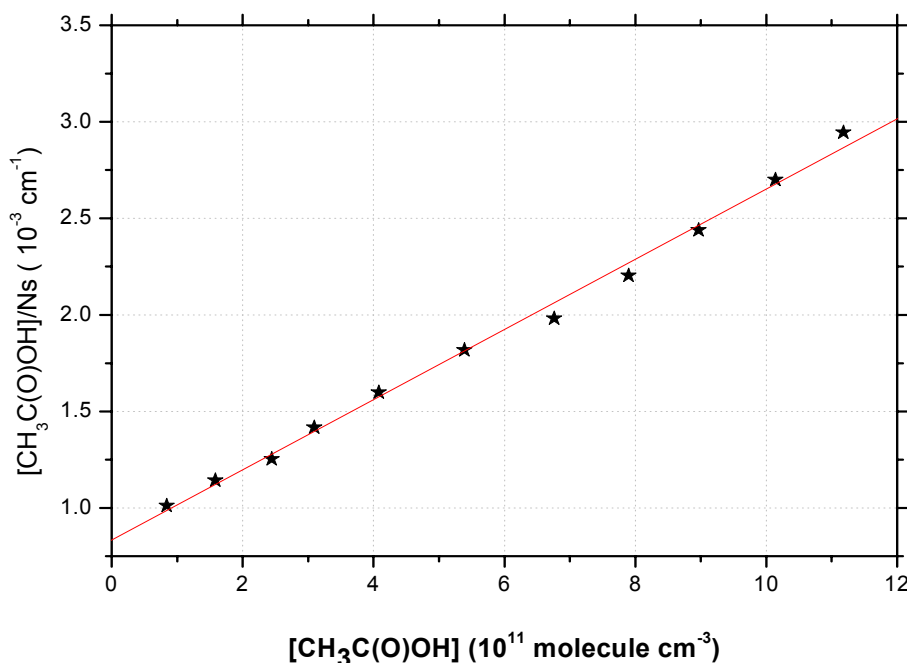
Για τον υπολογισμό του  $N_{\max}$  χρησιμοποιείται το θεωρητικό μοντέλο μονοστρωματικής προσρόφησης Langmuir για την εκάστοτε θερμοκρασία:

$$\frac{M}{N_s} = \frac{1}{N_{\max}} M + \frac{1}{N_{\max} K_{Lang}} \quad (\text{E.7.2.3-B.2-1})$$

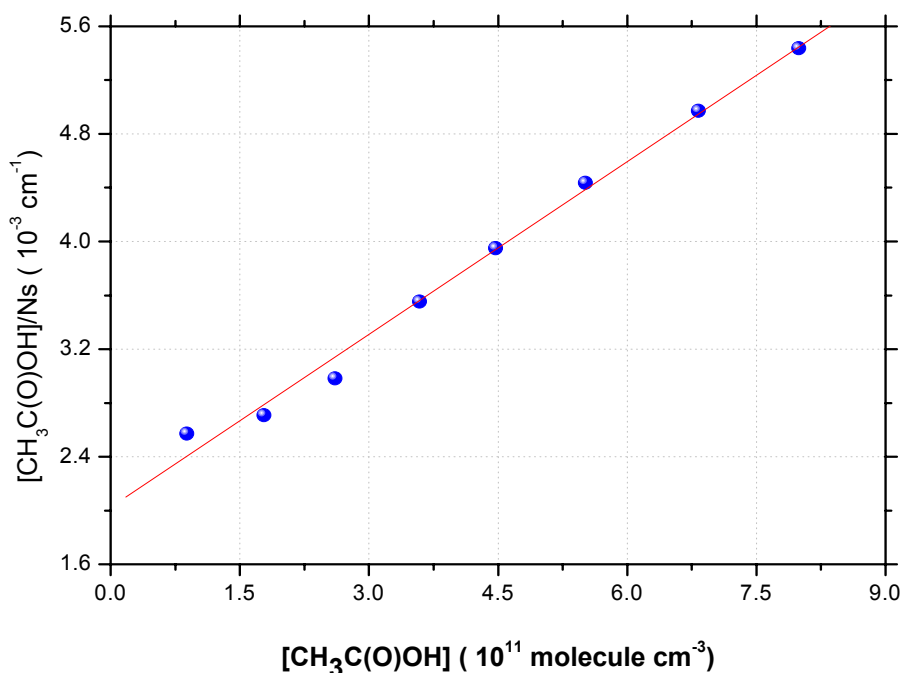
από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $N_{\max}$ , ενώ από την τεταγμένη επί της αρχής η σταθερά ισορροπίας  $K_{Lang}$  για την εκάστοτε θερμοκρασία.



**Σχήμα 7.2.4-Γ.1-1.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους **199 K** με τη χρήση της εξίσωσης  $\frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K_{\text{Lang}}} + [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \frac{1}{N_{\max}}$ . Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας ( $K_{\text{Lang}}=3.47 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ ) ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{\max} = (3.97 \pm 0.8) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-2}$ . Τα σφάλματα (error bars) του  $N_{\max}$  δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.4-Γ.1-2.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους **202 K** με τη χρήση της εξίσωσης  $\frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K_{\text{Lang}}} + [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \frac{1}{N_{\max}}$ . Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας ( $K_{\text{Lang}}=2.18 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ ) ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{\max} = (5.5 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$ . Τα σφάλματα (error bars) του  $N_{\max}$  δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.4-Γ.1-3.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 207 K με τη χρήση της εξίσωσης  $\frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{ads}}}{N_s} = \frac{1}{N_{\text{max}} K_{\text{Lang}}} + [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \frac{1}{N_{\text{max}}}$ . Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας ( $K_{\text{Lang}} = 2.11 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ ) ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{\text{max}} = (2.34 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$ . Τα σφάλματα (error bars) του  $N_{\text{max}}$  δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Θερμοκρασία (K)	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ ( $10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ )	$N_{\text{max}}$ ( $10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$ )
199	(1 - 8)	$39.7 \pm 8$
202	(0.4 - 11)	$5.5 \pm 0.1$
207	(0.5 - 8)	$2.34 \pm 0.3$

**Πίνακας 7.2.4-Γ.1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των διαθέσιμων θέσεων  $N_{\text{max}}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir στις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε δισοστατικής επιφάνειας  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ .

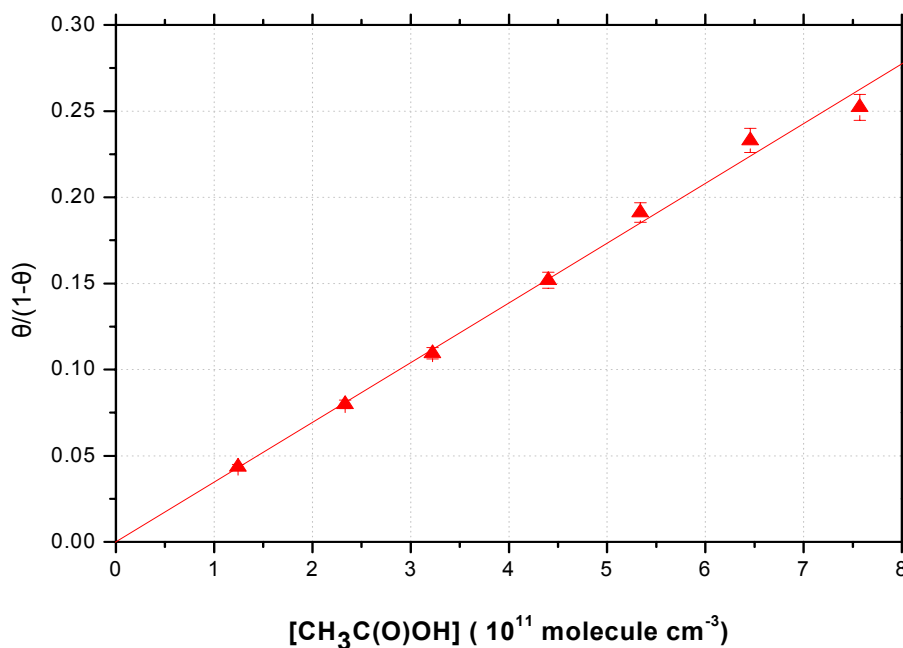
Όπως παρατηρείται από τον **πίνακα 7.2.4-Γ.1-1**, ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων αυξάνεται σημαντικά με την ταπείνωση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεταβαλλόμενη επίδραση του νιτρικού οξέος στην επιφάνεια του πάγου, με τη θερμοκρασία.

### 7.2.4-Γ.2. Προσδιορισμός Σταθεράς Ισορροπίας, $K_{\text{Lang}}$

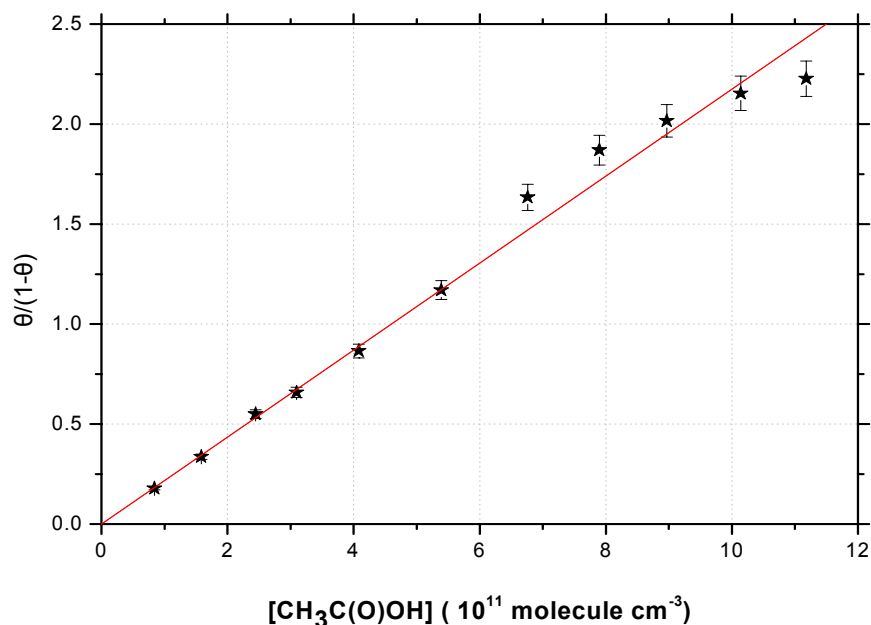
Έχοντας προσδιορίσει το  $N_{\text{max}}$ , με κατάλληλο μετασχηματισμό της εξίσωσης (E.7.2.3-B.2-1) είναι εφικτός ο προσδιορισμός του  $K_{\text{Lang}}$ , μέσω της έκφρασης:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{\text{Lang}}(T)[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \quad (\text{E.7.2.3.B.2})$$

Η εξίσωση είναι της μορφής  $y = ax$  και από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει η σταθερά  $K_{\text{Lang}}$  για την εκάστοτε θερμοκρασία.

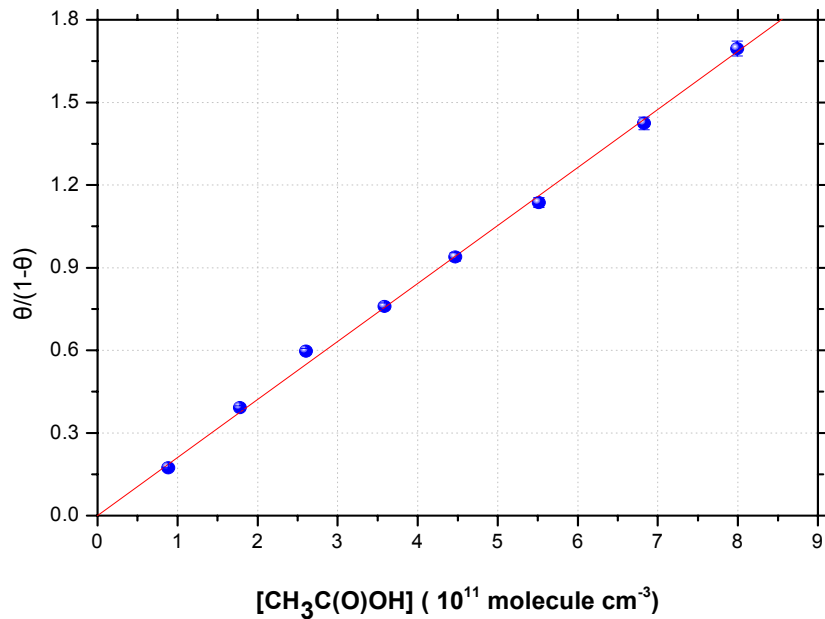


**Σχήμα 7.2.4-Γ.2-1.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=199$  K σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (3.46 \pm 0.03) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 7.2.4-Γ.2-2.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=202$  K σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[CH_3C(O)OH]$ . Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (2.18 \pm 0.04) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.





**Σχήμα 7.2.4-Γ.2-3.** Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  για  $T=207\text{ K}$  σύμφωνα με τη σχέση  $\frac{\theta}{1-\theta} = K_{Lang}(T)[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ . Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας και η τιμή της βρέθηκε  $K_{Lang} = (2.11 \pm 0.03) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . Τα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και δε συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

### 7.2.4-Γ.3. Εξάρτηση της Σταθεράς Ισορροπίας από τη Θερμοκρασία

Προκειμένου να διερευνηθεί η εξάρτηση της σταθεράς  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία και να συγκριθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής με αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων προσδιορίζεται η σταθερά ισορροπίας  $K_{lin}$ , η οποία ορίζεται ως:

$$K_{lin} = K_{Lang} \times N_{max} \quad (\text{E.7.2.4-Γ.3-1})$$

Η χρήση της  $K_{lin}$  προσδίδει τη δυνατότητα ευέλικτης διαχείρισης συστημάτων, των οποίων το  $N_{max}$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως στην περίπτωση των εμπλουτισμένων με  $\text{HNO}_3$  επιφανειών πάγου. Επίσης, καθιστά εφικτή τη σύγκριση ιδιοτήτων σε συστήματα που η  $K_{Lang}$  εξαρτάται από τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων,  $N_{max}$ .

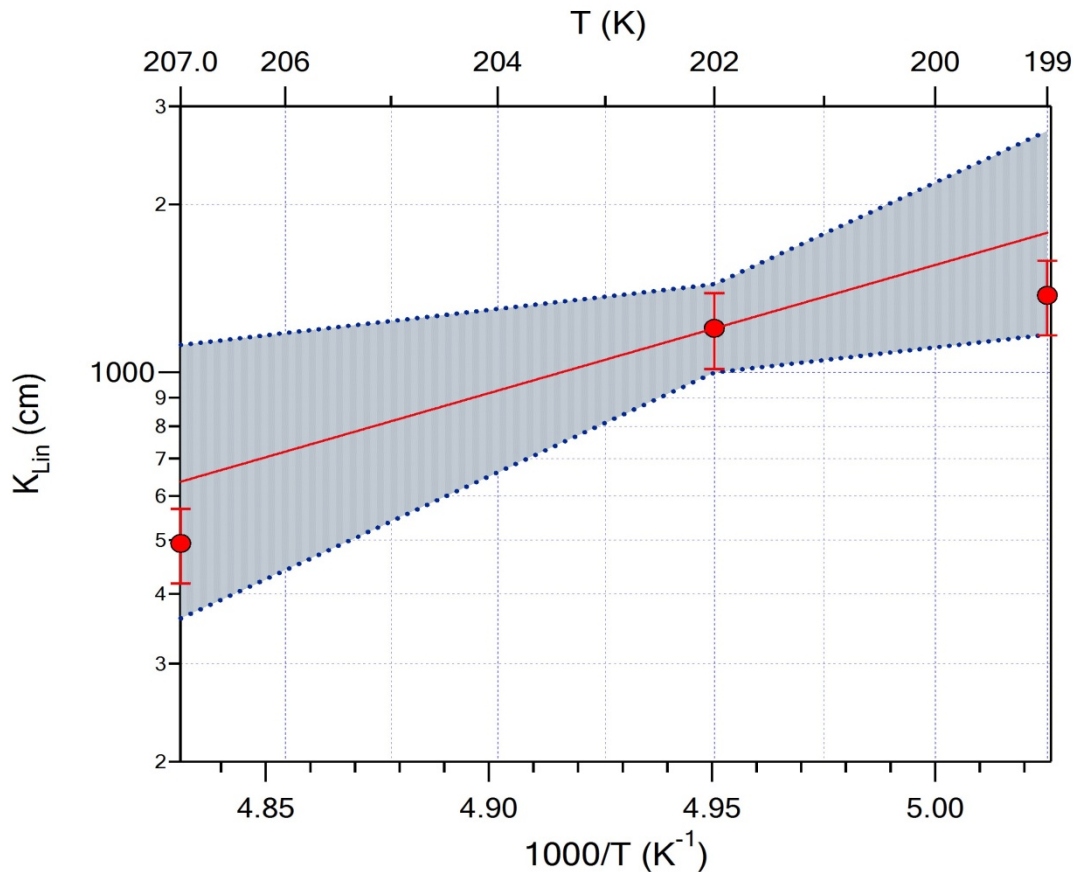
Συγκεντρωτικά οι τιμές των σταθερών Langmuir και  $K_{lin}$  όπως προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

Θερμοκρασία (K)	[CH <sub>3</sub> C(O)OH] (10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup> )	$N_{max}$ (10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup> )	$K_{Lang}$ (10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )	$K_{lin}$ (cm)
199	(1 - 8)	39.7±8	0.346±0.03	1374
202	(0.4 - 11)	5.5±0.1	2.18±0.04	1199
207	(0.5 - 8)	2.34±0.3	2.11±0.03	493

**Πίνακας 7.2.4-Γ.3-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir στις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε δισοστατική επιφάνεια  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ .

Παρά το μικρό θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ( $\Delta T = 8 \text{ K}$ ), παρατηρείται αυξητική τάση της  $K_{\text{lin}}$  με την ταπείνωση της θερμοκρασίας (πίνακας 7.2.4-Γ.3-1).

Ακολούθως κατασκευάστηκε διάγραμμα Van't Hoff προσαρμόζοντας γραμμικά το φυσικό λογάριθμο  $\ln K_{\text{lin}}$  με την αντίστροφη θερμοκρασία.



**Σχήμα 7.2.4-Γ.3-1.** Διάγραμμα τύπου van 't Hoff της σταθεράς  $K_{\text{lin}}$  ( $K_{\text{lin}} = K_{\text{Lang}} \times N_{\text{max}}$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Τα μαύρα τετράγωνα αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του οξικού οξέος σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα  $2\sigma$  και συμπεριλαμβάνουν τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή εκφράζει τη γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{\ln(k_{\text{Lang}}) = \ln A - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\}$ , ενώ οι μπλε διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια εμπιστοσύνης των μετρήσεων για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν τα πειράματα βάση της έκφρασης που προτείνεται από τους NASA/JPL:  $f(T) = f(T = 204 \text{ K}) \exp(g | (1/T) - (1/204) |)$ .

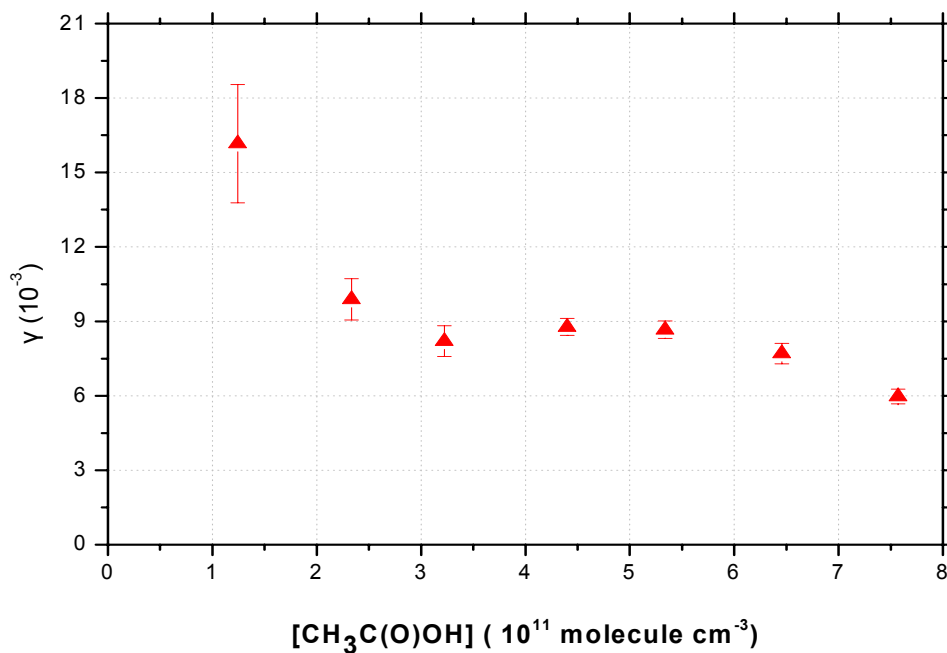
### 7.2.4-Δ. Μέτρηση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης

Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ) αποτελεί σημαντική και άμεσα μετρήσιμη κινητική παράμετρο. Η έκφραση που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης είναι:

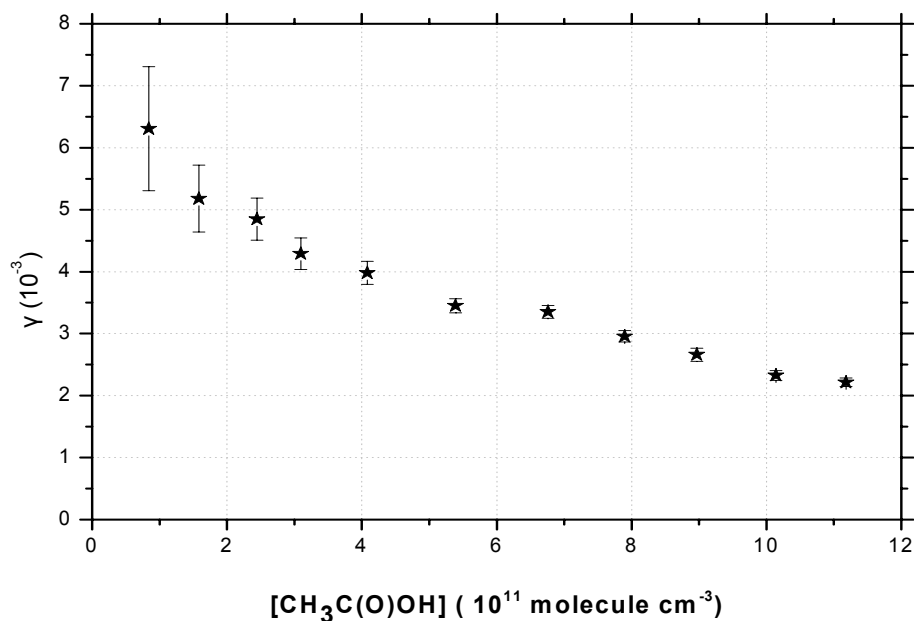
$$\gamma_{initial}^{CH_3C(O)OH} = \frac{K_{upt}^{CH_3C(O)OH}}{\omega^{CH_3C(O)OH}} = \frac{4V_R k_{esc}^{CH_3C(O)OH}}{uA_s} \frac{(I_0 - I_r)}{I_r} \quad [E.7.2.3-Γ-1]$$

### 7.2.4-Δ.1. Εξάρτηση του Συντελεστή $\gamma$ από τη Συγκέντρωση του Οξικού Οξέος

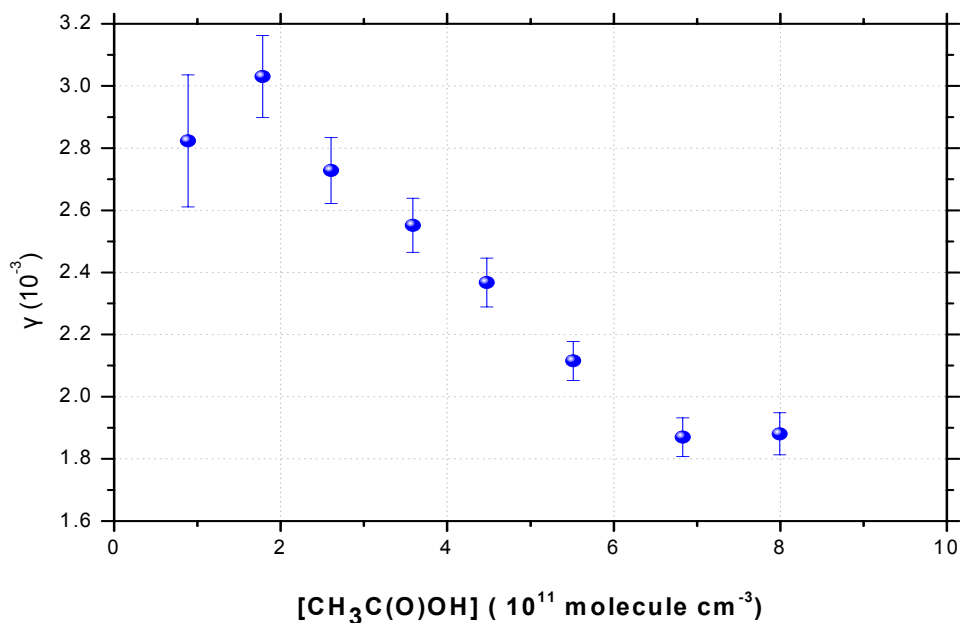
Οι κινητικοί παράμετροι μετρήθηκαν εφαρμόζοντας την εξίσωση [E.7.2.3-Γ-1], σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, T: 199, 202 και 207 K για εύρος συγκεντρώσεων οξικού οξέος,  $[CH_3C(O)OH]$ : 0.4 - 11 ( $10^{11}$  molecule  $cm^{-3}$ ). Στο γράφημα που ακολουθεί παρατίθενται οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης που προέκυψαν για την εκάστοτε συγκέντρωση υπερκείμενου αέριου μορίου στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.



**Σχήμα 7.2.4-Δ.1-1.** Συντελεστές αρχικής κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία εμπλουτισμένης σε νιτρικό οξύ επιφάνειας πάγου **T=199 K**. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή  $\gamma$  για συγκεντρώσεις  $3 \times 10^{11} < [CH_3C(O)OH] < 5 \times 10^{11}$ :  $\gamma = (8.6 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ .



**Σχήμα 7.2.4-Δ.1-2.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία εμπλουτισμένης σε νιτρικό οξύ επιφάνειας πάγου  $T=202$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή  $\gamma$  για συγκεντρώσεις  $3 \times 10^{11} < [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] < 5 \times 10^{11}$ :  $\gamma = (4.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ .



**Σχήμα 7.2.4-Δ.1-3.** Αρχικοί συντελεστές κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε θερμοκρασία εμπλουτισμένης σε νιτρικό οξύ επιφάνειας πάγου  $T=207$  K. Αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ . Η τιμή του συντελεστή  $\gamma$  για συγκεντρώσεις  $3 \times 10^{11} < [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] < 5 \times 10^{11}$ :  $\gamma = (2.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ .

Όπως παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα, υπάρχει αντίστροφη εξάρτηση του αρχικού συντελεστή προσρόφησης από τη συγκέντρωση, σε πλήρη αντιστοιχία με τα πειράματα σε επιφάνειες «καθαρού» πάγου. Η συγκεκριμένη τάση αποδίδεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτνιαζόντων μορίων οξικού οξέος, κατόπιν της αρχικής τους προσρόφησης, που αποτρέπει την αλληλεπίδραση τους με την επιφάνεια. Συνεπώς, σε υψηλό ποσοστό επικάλυψης οι

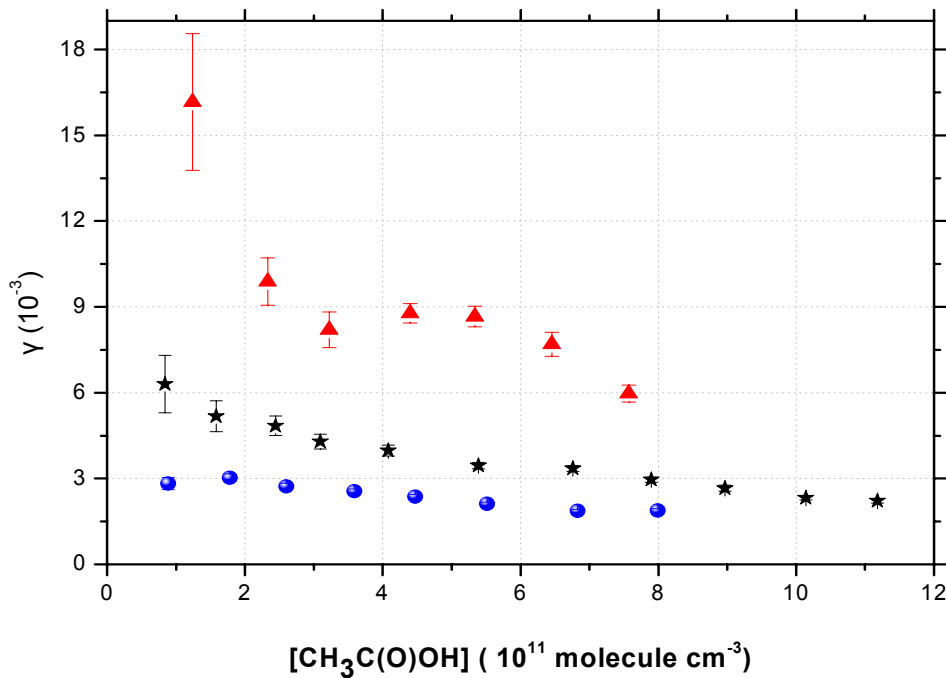
στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες και ο συντελεστής  $\gamma$  αναμένεται να μειώνεται σημαντικά.

T=199 K		T=202 K		T=207 K	
[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	$\gamma \times 10^{-3}$	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	$\gamma \times 10^{-3}$	[CH <sub>3</sub> (O)OH] 10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	$\gamma \times 10^{-3}$
1.24	16.2	0.841	6.31	0.886	2.82
2.33	9.89	1.58	5.18	1.78	3.03
3.22	8.20	2.45	4.85	2.60	2.73
4.40	8.78	3.10	4.29	3.59	2.55
5.34	8.66	4.08	3.98	4.47	2.37
6.46	7.70	5.39	3.45	5.51	2.12
7.57	5.97	6.76	3.35	6.83	1.87
		7.90	2.96	7.99	1.88
		8.97	2.66		
		10.1	2.33		
		11.2	2.21		

**Πίνακας 7.2.4-Δ.1-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών προσρόφησης του CH<sub>3</sub>C(O)OH έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες δισυστατικής επιφάνειας H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>.

### 7.2.4-Δ.2. Εξάρτηση του Συντελεστή $\gamma$ από τη Θερμοκρασία του Επιστρώματος

Η εξάρτηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης από τη θερμοκρασία, στα πειράματα με εμπλουτισμένες με νιτρικό οξύ επιφάνειες πάγου παρουσιάζεται στο ακόλουθο συγκεντρωτικό διάγραμμα, για τις τρεις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα.



Σχήμα 7.2.4-Δ.2-1. Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της εμπλουτισμένης σε νιτρικό οξύ επιφάνειας πάγου και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος για τις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Κόκκινα τρίγωνα για  $T=199$  K, μαύροι αστερίσκοι για  $T=202$  K και μπλε σφαίρες για  $T=207$  K.

Θερμοκρασία (K)	[CH <sub>3</sub> C(O)OH] (10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup> )	$\gamma$ (10 <sup>-3</sup> )
199	(1 - 8)	9.34±3
202	(0.4 - 11)	3.78±1.3
207	(0.5 - 8)	2.42±0.44

Πίνακας 7.2.4-Δ.2-1. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης του CH<sub>3</sub>C(O)OH στις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης σε δισυστατικής επιφάνειας H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>.

Όπως παρατηρείται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία της εμπλουτισμένης σε νιτρικό οξύ επιφάνειας πάγου αυξάνονται οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ). Το γεγονός αυτό οφείλεται α) στην καλύτερη διευθέτηση των μορίων του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες, β) στην ελάττωση του ποσοστού εκρόφησης και γ) στην αύξηση του χρόνου παραμονής των μορίων μέσα στο υπόστρωμα, κατά την ταπείνωση της θερμοκρασίας

Προσεγγίζοντας τη φυσική σημασία του συγκεκριμένου αριθμού ποιοτικά, το  $\gamma(199$  K)=16x10<sup>-3</sup>, σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος < 2x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, εκφράζει την προσρόφηση 16 μορίων για κάθε 1000 κρούσεις των αερίων μορίων με την επιφάνεια, ενώ για  $\gamma(207$  K)= 3x10<sup>-3</sup>, θα προσροφώνται 3 μόρια για κάθε 1000 κρούσεις.

Συμπερασματικά, η επέκταση της προτεινόμενης μελέτης σε διεργασίες που συντελούνται μεταξύ αιθανοϊκού οξέος με δισυστατικές επιφάνειες οδήγησε σε συμπεράσματα με βαρύνουσα σημασία για τις ατμοσφαιρικές διεργασίες, καθώς αναδεικνύουν το ρόλο του HNO<sub>3</sub> στους θυσοάνους (cirrus clouds), που μπορεί να τις καταστήσει σημαντικά αποτελεσματικότερες

---

δεξαμενές οργανικών πιητικών ενώσεων και με το σχηματισμό δευτερογενών αερολυμάτων ή μεγαλύτερων σωματιδίων να επηρεάσει το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμοσφαιρας και εν τέλει τη φωτοχημεία στο σύνολό τους.

---


## Αναφορές

<sup>1</sup> P. von Hessberg, W N. Pouvlesle, A. K. Winkler, Z G. Schuster and J. N. Crowley\*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 2345–2355


<sup>2</sup> Διδακτορική Διατριβή Ρωμανιάς Ν. Μανώλης, Ηράκλειο 2009

<sup>3</sup> S. Picaud and P. N. m. Hoang, N. Peybernès, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *J. Chem. Phys.* 122, 2005, 194707.





*“Κεφάλαιο 8”*



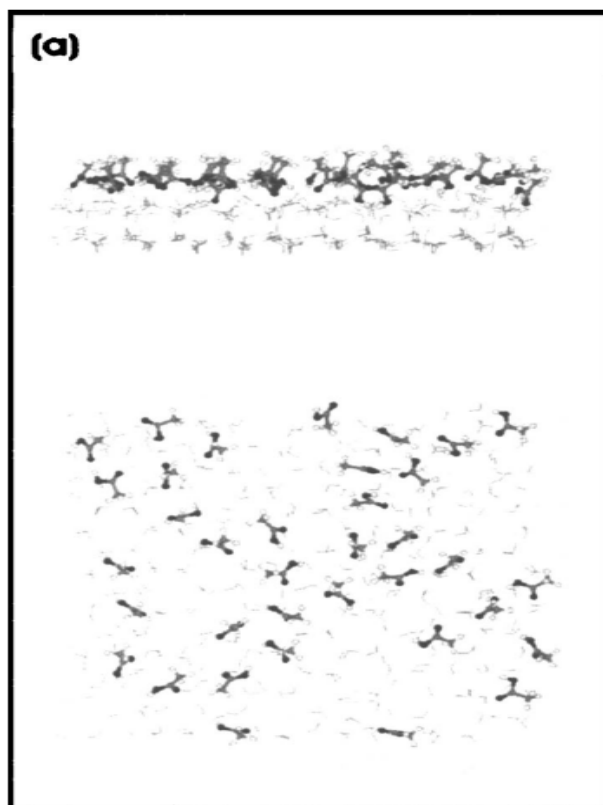
## 8.1.Ετερογενής Αλληλεπιδράσεις σε Επιφάνειες Καθαρού Πάγου

### 8.1.1. Πώς Αλληλεπιδρά το Αιθανοϊκό Οξύ με την Επιφάνεια του Πάγου;

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης ενός αερίου με επιφάνειες πάγου είναι ένα πολυπαραμετρικό φαινόμενο, στο οποίο λαμβάνουν χώρα τέσσερις κυρίως διαδικασίες: α) η κατακράτηση του αερίου στην επιφάνεια, β) η διάχυση-διάλυση, γ) ο ιονισμός και δ) η εκρόφιση.

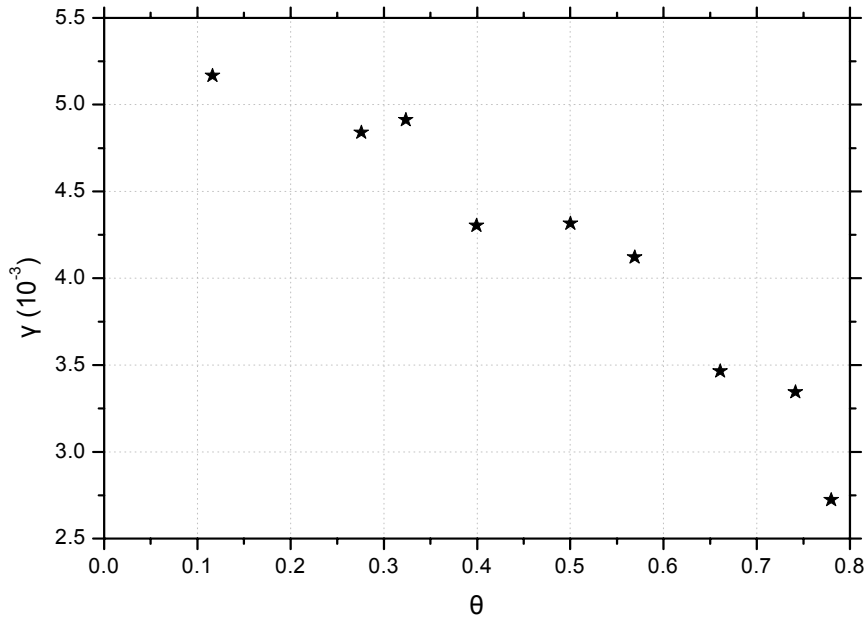
**Το ερώτημα που τίθεται είναι πώς το αέριο οξικό οξύ αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του πάγου; Προσορφάται; Διεισδύει στο εσωτερικό του πάγου; Φυσιορροφάται; Χημειορροφάται; Διίσταται; Τι ακριβώς συμβαίνει; Πώς διαμορφώνονται τα μόρια που προσορφώνται;**

Η αλληλεπίδραση του οξικού οξέος με την επιφάνεια του πάγου συντελείται κυρίως μέσω δεσμών υδρογόνου της καρβοξυλομάδας του οξέος με τα μόρια του νερού. Το 75% των μορίων σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το επίστρωμα.<sup>1</sup> Συγκεκριμένα, το οξικό οξύ είναι αμφιδραστικό και δρα ως πρωτονιοδότης (κυρίως), σχηματίζοντας δεσμό υδρογόνου με το οξυγόνο του νερού διαθέτοντας το υδρογόνο της υδροξυλομάδας και ως πρωτονιοδέκτης, σχηματίζοντας δεσμό υδρογόνου με μόρια νερού διαθέτοντας το οξυγόνο της καρβονυλομάδας του. Ως εκ τούτου, η καρβοξυλομάδα στρέφεται απευθείας προς την επιφάνεια του πάγου δημιουργώντας πολυάριθμους δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του επιστρώματος. Αντίθετα, η μεθυλομάδα παραμένει απομακρυσμένη από το επίστρωμα και είναι σχεδόν κάθετα στραμμένη τα επάνω.



**Σχήμα 8.1.1-1.** Προσορόφηση οξικού οξέος σε μονοστοιβάδα πάγου μέσω υδρογονικών δεσμών. α) τομή και κάτοψη. Μαύρες, γκρι και άσπρες σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα οξυγόνου, άνθρακα και υδρογόνου αντίστοιχα. Οι μεθυλομάδες στρέφονται προς τα πάνω και είναι σχεδόν κάθετες στην επιφάνεια.

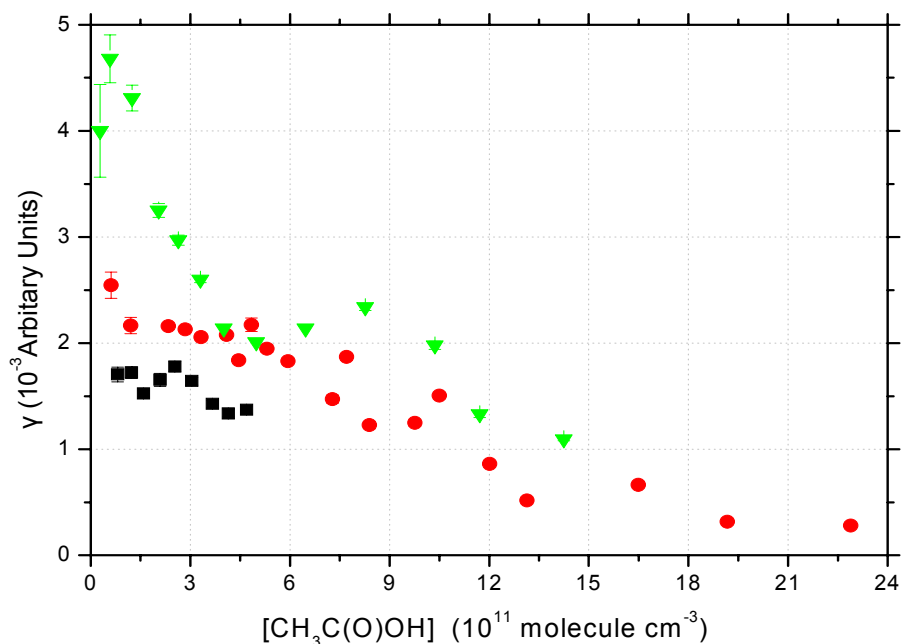
Οι μεθυλομάδες που στρέφονται προς τα πάνω λειτουργούν παρεμποδιστικά στην προσρόφηση νέων μορίων οξικού οξέως. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, δημιουργείται ένα στρώμα οξικού οξέως, επί της επιφάνειας του πάγου. Εξαιτίας του σχετικά μεγάλου όγκου που καταλαμβάνουν στο χώρο οι μεθυλομάδες δημιουργούνται έντονες παρεμποδίσεις και αποτρέπεται η περαιτέρω προσρόφηση. Την **πειραματική επιβεβαίωση του γεγονότος την αποτελεί η μείωση του συντελεστή κατακράτησης,  $\gamma$ , με την αύξηση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας  $\theta$ .**



**Σχήμα 8.1.1-2.** Χαρακτηριστικό γράφημα αρχικών συντελεστών κατακράτησης,  $\gamma$ , ως συνάρτηση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας,  $\theta$ , από τα μόρια του οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T=202\text{ K}$  και συγκέντρωση οξικού οξέος  $< 4.5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ . **Αύξηση του ποσοστού επικάλυψης,  $\theta$ , επιφέρει μείωση του συντελεστή  $\gamma$ .**

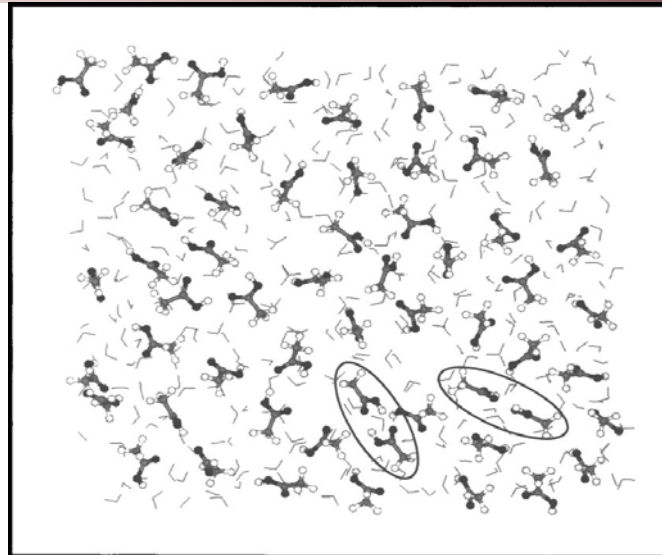
Συγκεκριμένα, η τιμή του  $\gamma$  είναι σταθερή μέχρι η επικάλυψη να φτάσει την οριακή τιμή  $\theta = 6 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-2}$ . Ακολούθως, μειώνεται απότομα με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο για χαμηλές θερμοκρασίες του επιστρώματος. Μια επιπλέον πιθανή εξήγηση είναι ότι το συγκρουόμενο μόριο δεν χημειορροφάται άμεσα, αλλά κινείται πάνω από την επιφάνεια έως ότου συναντήσει μια κενή θέση. Γιατί όμως συμβαίνει αυτό; Ουσιαστικά η προσρόφηση πραγματοποιείται με τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου. Η σύγκρουση του μορίου με μια κατειλημμένη θέση της επιφάνειας δεν επιφέρει πάντα την ανάκλασή και μετάβασή του στην αέρια φάση, όπως θεωρεί το μοντέλο Langmuir, αλλά συχνά σχηματίζει ασθενείς δεσμούς van der Waals (ενδιάμεσο προσρόφησης). Στη συνέχεια, διαχέεται για ελάχιστο χρονικό διάστημα, χάνοντας ένα μέρος της ενέργειάς του, έως ότου συναντήσει μια κενή θέση την οποία και θα καταλάβει. Εφόσον η ενέργεια που περιέχει το «ζεστό» μόριο στην αέρια φάση δεν διατεθεί κατά την σύγκρουση του με το επιστρώμα τότε, είναι πιθανόν, η περίσσεια της ενέργειας να επιφέρει ως αποτέλεσμα την εκρόφηση του μορίου στην αέρια φάση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ο χρόνος

αλληλεπίδρασης του μορίου (residence time), αυξάνεται, σταθεροποιώντας το ενδιάμεσο. Επόμενος, ο παρατεταμένος χρόνος παραμονής των μορίων στην επιφάνεια είναι μια επιπλέον ενδεχόμενη ερμηνεία της εξάρτησης της προσρόφησης των μορίων από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και της έντασης του φαινομένου, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.



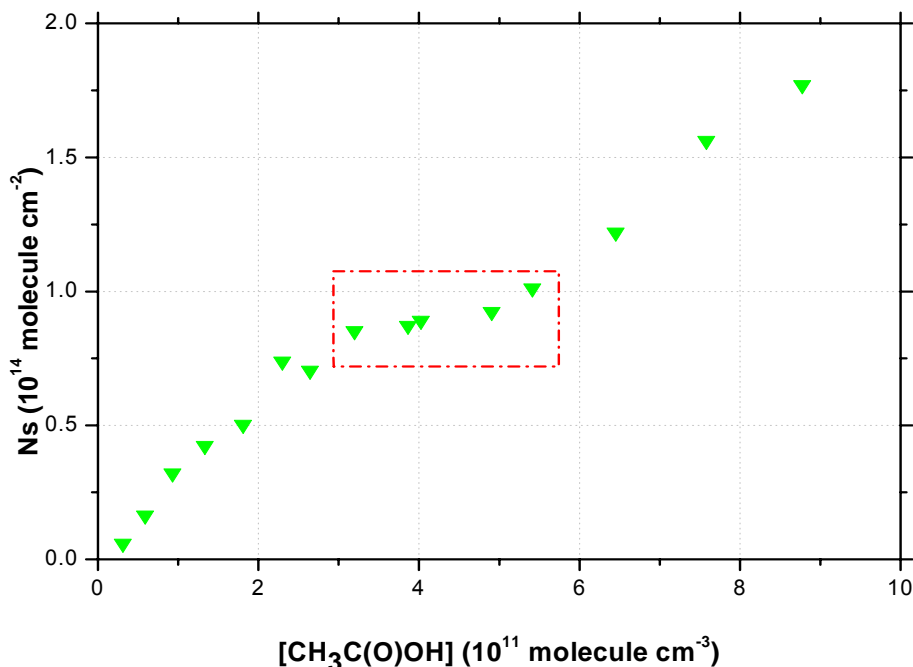
**Σχήμα 8.1.1-3.** Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος, χαρακτηριστικά για τις 3 από τις 5 θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Τα πράσινα τρίγωνα αναπαριστούν αποτελέσματα σε θερμοκρασία T:196 K, οι κόκκινες σφαίρες T:204 K, τα μαύρα τετράγωνα σε T=209 K.

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης τα εναποειθέμενα μονομερή τείνουν να βρίσκονται απομακρυσμένα μεταξύ τους και αλληλεπιδρούν σχεδόν αποκλειστικά με τα μόρια του νερού. Ωστόσο, όταν βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη των 2.4 Å έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους. Οι δεσμοί αυτοί, δεν καταλήγουν απαραίτητα σε διμερισμό, καθότι ενεργειακά, το μονομερές σταθεροποιείται στην επιφάνεια αποτελεσματικότερα συγκριτικά με το διμερές, και συνεπώς προτιμάται ο σχηματισμός περισσότερο σταθερών δομών. Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις οξικού οξέος, προσαυξάνεται η πιθανότητα διμερισμού και τελικά, επί της επιφάνειας του πάγου, συνυπάρχουν μονομερή και διμερή του παρεμποδίζοντας την περαιτέρω προσρόφηση.



**Σχήμα 8.1.1-4.** Προσρόφηση οξικού οξέος σε επιφάνεια πάγου. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ προσροφημένων μορίων οδηγούν σε διμερή. Μαύρες, γκρι και άσπρες σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα οξυγόνου, άνθρακα και υδρογόνου αντίστοιχα.<sup>1</sup>

Αξιοσημείωτο είναι το «πλατό» που παρατηρείται στα διαγράμματα των ισοθέρμων προσρόφησης, πριν η επιφάνεια φτάσει σε κορεσμό, το οποίο ενδέχεται να οφείλεται α) στις στερικές παρεμποδίσεις που δημιουργούνται εξαιτίας του μεγάλου όγκου των μεθυλομάδων και περιορίζουν την ενεργοποίηση ορισμένων διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας και β) στις υδρογονικού δεσμού γειτονικές αλληλεπιδράσεις των προσροφημένων μορίων.

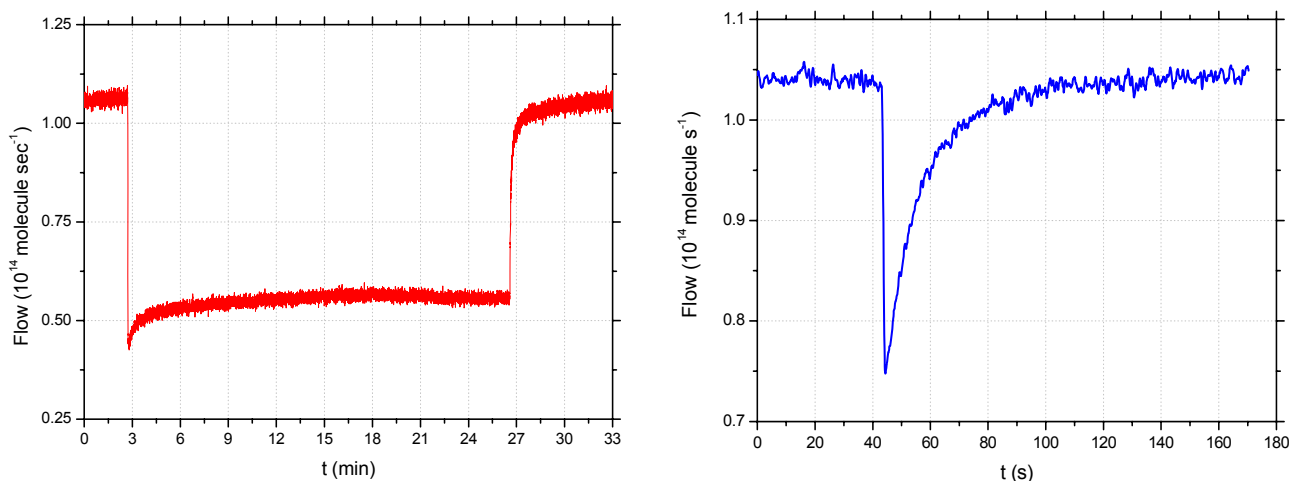


**Σχήμα 8.1.1-5.** Ισοθέρμη προσρόφησης οξικού οξέος στη θερμοκρασία των **196 K**. Κάθε σημείο (πράσινο τρίγωνο) αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε σειρά χαρακτηριστικών πειραμάτων ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου κοντά στην τιμή 5x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup> οδηγούν το σύστημα σε «παροδικό-φαινομενικό πλατό», εξαιτίας γειτονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

### 8.1.2. Σύγκριση Προσρόφησης Αιθανοϊκού και Ισχυρών Οξέων

Πειράματα προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε επιστρώματα πάγου διαφορετικού πάχους, καθώς και επαναλαμβανόμενα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης ταυτόσημης συγκέντρωσης  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην αέρια φάση, στην **ίδια επιφάνεια πάγου** κατέδειξαν τη μονοστρωματική προσρόφησή του.

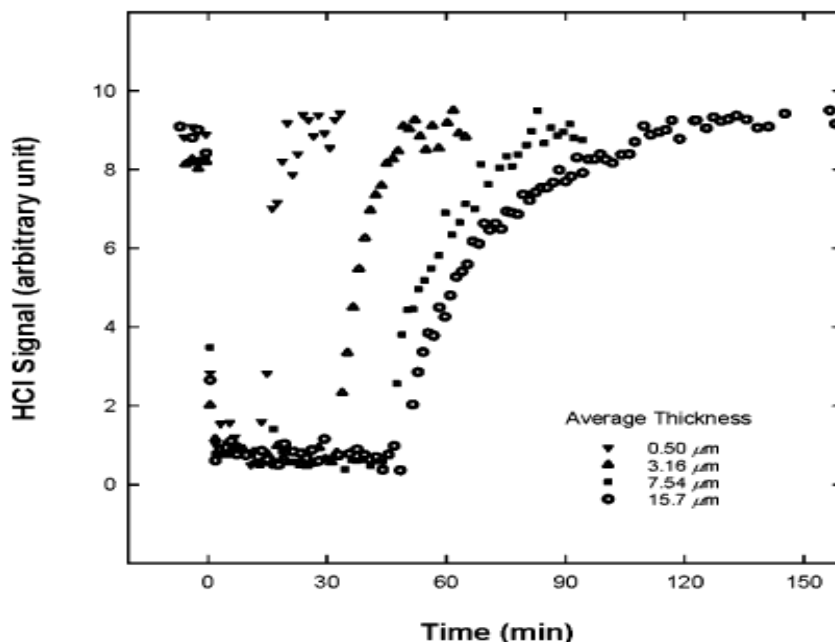
Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  δε διαχέεται στο εσωτερικό του πάγου και δεν διύσταται, κατά την προσρόφησή του στην επιφάνεια. Η παρατηρούμενη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στη φύση του οξικού οξέος, καθώς ως ασθενές οξύ φυσιορροφάται και αλληλεπιδρά ασθενέστερα με την επιφάνεια, από ότι τα ισχυρότερα οξέα, όπως το υδροχλωρικό και το νιτρικό οξύ. Τα ισχυρά αυτά οξέα διύστανται και διαχέονται στο εσωτερικό του πάγου, ενώ προκαλούν «καταστροφή» και αναδιάταξη της επιφάνειάς του.



**Σχήμα 8.1.2-1.** Πειράματα προσρόφησης α) υδροχλωρικού οξέος<sup>2</sup> σε θερμοκρασία  $T:190\text{ K}$  και β) οξικού οξέος σε θερμοκρασία  $T:196\text{ K}$ , σε επιστρώματα πάγου. Το  $\text{HCl}$  παρουσιάζει μη αναστρέψιμη προσρόφηση, ενώ οι διαδικασίες προσρόφησης-εκρόφησης για το οξικό οξύ φτάνουν μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα σε ισορροπία.

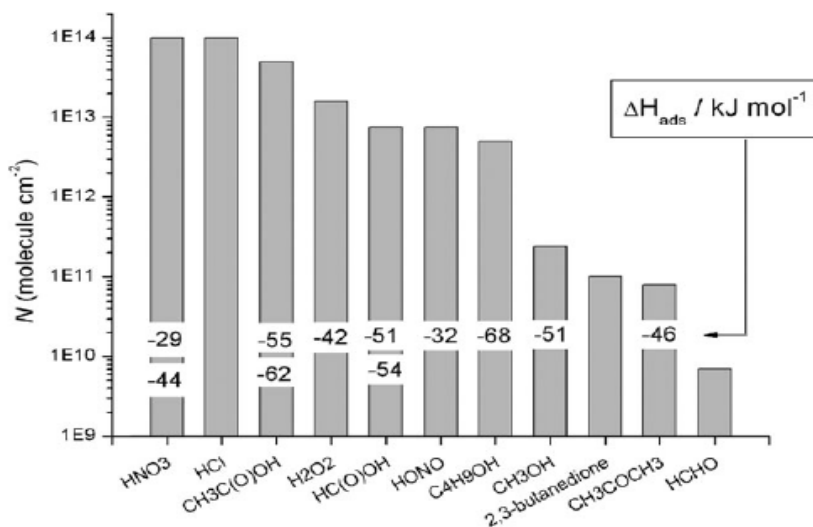
Η μέγιστη επικάλυψη που χαρακτηρίζει τα πολικά μόρια και τα ισχυρά οξέα είναι παρόμοια, και κυμαίνεται  $\theta: 2 - 3 \times 10^{14}$  molecule  $\text{cm}^{-2}$ . Ωστόσο, πολικά μόρια, όπως το οξικό οξύ, προσεγγίζουν καθυστερημένα αυτή την τιμή και σε αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τα ισχυρά οξέα. Συγκεκριμένα, στην ίδια θερμοκρασία και για παρόμοια συγκέντρωση αερίου, το οξικό οξύ παρουσιάζει μικρότερη επικάλυψη συγκριτικά με αυτή του νιτρικού και του υδροχλωρικού οξέος. Όσον αφορά στο νιτρικό οξύ η επικάλυψη δεν εμφανίσει καμία εξάρτηση από τη μερική του πίεση  $P_{\text{HNO}_3}: 0.1 - 1 \times 10^{-6}$ , καθώς κορεγνύει πλήρως το επίστρωμα. Σε αντίθεση με το νιτρικό οξύ, το οξικό οξύ και η πλειονότητα των οργανικών μορίων προσεγγίζουν τον κορεσμό σε σημαντικά υψηλότερες μερικές πιέσεις. Η ισχυρή

προσρόφηση HCl και HNO<sub>3</sub> οφείλεται στην ικανότητά τους να διίστανται στην επιφάνεια του πάγου, προκαλώντας εν συνεχεία αναδιάταξη ή ακόμη και ρευστοποίηση της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό η προσρόφηση των ισχυρών οξέων παρουσιάζει, κατά κανόνα, εξάρτηση από το πάχος του επιστρώματος.



**Σχήμα 8.1.2-2.** Εξάρτηση της προσρόφησης του HCl από το πάχος της επιφάνειας του πάγου. Μετρήσεις σε σωλήνα συνεχούς ροής. Επαναφορά του σήματος στα παχύτερα στρώματα πάγου παρατηρείται έπειτα από 40-50 λεπτά.

Εντούτοις, στην περίπτωση του οξικού οξέος δεν παρατηρείται εξάρτηση της προσρόφησης από το πάχος της επιφάνειας του πάγου. Το γεγονός αυτό όμως δεν μειώνει τη σημαντικότητα των ετερογενών του αλληλεπιδράσεων στην ατμόσφαιρα, καθώς προσροφάται έντονα σε πυκνά και ψυχρά σύννεφα και εμφανίζει μεγαλύτερο  $N_s$  από όλες τις πητικές οργανικές ενώσεις.



**Σχήμα 8.1.2-3.** Αριθμός μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου για μια σειρά ιχών αερίων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος σε θερμοκρασιακό εύρος  $T:215\pm 5\text{K}$ , για συγκεντρώσεις αερίων  $\sim 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$ .

### 8.1.3. Σύγκριση Προσρόφησης Αιθανοϊκού και Καρβοξυλικών Οξέων

Η ετερογενής αλληλεπίδραση των καρβοξυλικών οξέων με επιφάνειες πάγου, αποτελεί πεδίο εκτεταμένης διερεύνησης στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Συγκεκριμένα, η μελέτη του ρόλου των ετερογενών διεργασιών που συμμετέχουν τα  $\text{HC(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ , στην ατμόσφαιρα αποτέλεσε το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής του Δρ. Ρωμανία Εμμανουήλ.<sup>4</sup> Η παρούσα διατριβή ολοκληρώνει τη σειρά των C1-C4 καρβοξυλικών οξέων διερευνώντας το πλέον άφθονο αυτών στην ατμόσφαιρα, το  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ .

Η ικανότητα του κάθε οξέος να αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του πάγου καθορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, και εν γένει από τη χημική του «συγγένεια» με το υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, οι παράγοντες που αναμένεται να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο είναι α) ο προσανατολισμός και η διευθέτηση των προσροφούμενων μορίων, β) το μέγεθος και το είδος των μη αλληλεπιδρώντων με την επιφάνεια ανθρακικών ή μη αλυσίδων, γ) η ύπαρξη και η ισχύς των διπόλων, κυρίως στις ομάδες αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, δ) η ισχύς της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, ε) η ενδεχόμενη διάχυση του στο εσωτερικό των επιφανειών και στ) η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσδένονται στο επίστρωμα.

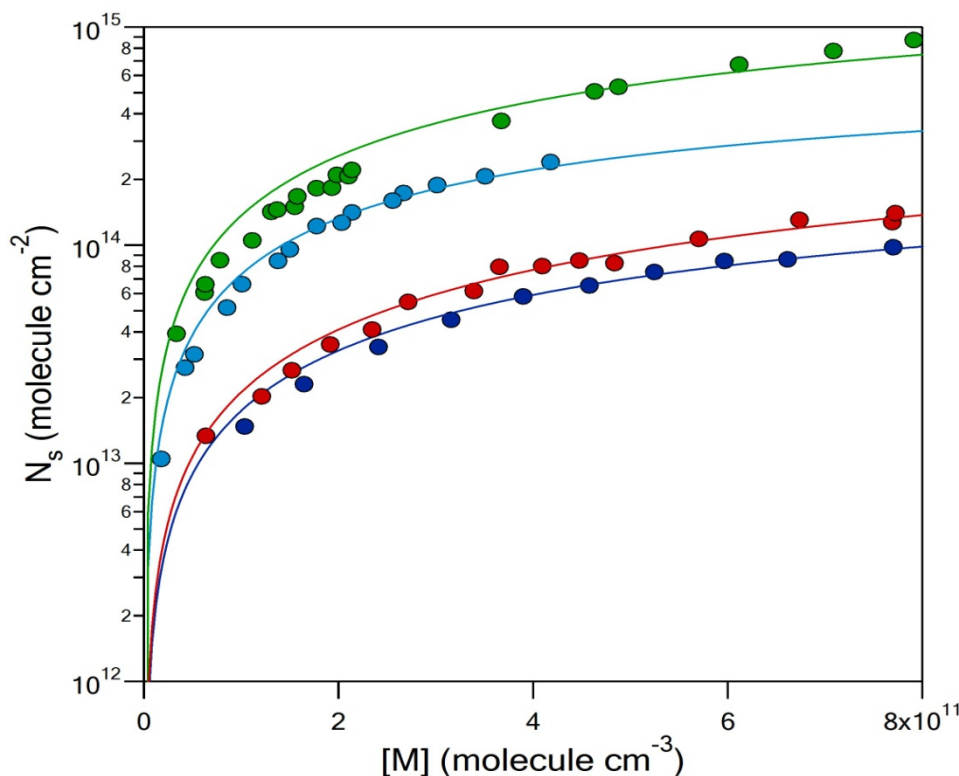
Καρβοξυλικά Οξέα	Διπολική Ροπή (D)	Σημείο Ζέσεως (K)	Σημείο Τήξεως (K)	Οξύτητα (pK <sub>a</sub> )	Πυκνότητα (g/mL)	Δυναμικό Ιονισμού (eV)
$\text{HC(O)OH}$	1.41	374	282	3.744	1.22	11.33
$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$	1.74	391	290	4.76	1.049	10.65
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$	0.63	414	252	4.88	0.99	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$	1.5	437	265	4.82	0.96	

Πίνακας 8.1.3.-1. Συγκριτικός πίνακας φυσικών και χημικών ιδιοτήτων σειράς C1-C4 καρβοξυλικών οξέων.

#### 8.1.3-A. Εξάρτηση N<sub>s</sub> από την Ανθρακική Αλυσίδα των Οξέων

«Μέτρο» προσδιορισμού της έντασης της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αποτελεί ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας, N<sub>s</sub>. Συγκεκριμένα, το N<sub>s</sub> συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα πρόσδεσης των μορίων με το επίστρωμα. Συνεπώς, η αύξηση του N<sub>s</sub>, δηλώνει επίσης την αύξηση της πιθανότητας προσρόφησης του μορίου στην επιφάνεια. Η συγκεκριμένη τάση καταδεικνύεται επίσης, στις καμπύλες ισοθέρμων, που κατασκευάστηκαν για τα καρβοξυλικά οξέα (σχήμα 8.1.3-A-1).





**Σχήμα 8.1.3-A-1.** Συγκριτικό διάγραμμα ισόθερων των  $\text{HC(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  σε θερμοκρασία  $T:204 \text{ K}$  σε επιφάνειες καθαρού πάγου. Οι μπλε κύκλοι αντιπροσωπεύουν την ισόθερμη προσρόφησης  $\text{HC(O)OH}$ , οι κόκκινοι  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$  (παρούσα εργασία), οι γαλάζιοι  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  και οι πράσινοι  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ . Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές των πειραματικών σημείων βάσει του μοντέλου Langmuir (ισόθερμες Langmuir).

Η παρατηρούμενη αυξητική τάση του  $N_s$  με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας μπορεί να αποδοθεί στην ισχυροποίηση της πόλωσης των μορίων, που προϋπάρχει εξαιτίας της έλξης ηλεκτρονιακής πυκνότητας μέσω σ-δεσμών από την καρβοξυλομάδα, ως αποτέλεσμα του ισχυρού επαγωγικού της φαινομένου των οξυγόνων (-I), λόγω της εντονότερης απόδοσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας, καθώς η ανθρακική αλυσίδα της αλκυλ-ομάδας αυξάνεται (+I). Τα δύο αυτά συνδραστικά φαινόμενα, καθιστούν την ενδομοριακή διπολική τάση εντονότερη, βοηθούν το σύστημα να προσανατολιστεί καλύτερα μακρόθεν και συνεπώς να έχει την καταλληλότερη διευσθέτηση, ώστε να προσδεθεί (να προσεγγίσει τη διαθέσιμη θέση με το σωστό προσανατολισμό). Για το λόγο αυτό παρά το ότι το μεθανοϊκό είναι το πλέον ισχυρό των C1-C4 καρβοξυλικών οξέων, παρουσιάζει την ασθενέστερη αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα.

### 8.1.3-B. Εξάρτηση $N_{\text{MAX}}$ από την Ανθρακική Αλυσίδα των Οξέων

Οι διαθέσιμες προς προσρόφηση θέσεις ενός μορίου στην επιφάνεια του πάγου,  $N_{\text{max}}$ , καθορίζονται από τη φύση της αλληλεπίδρασης του με την επιφάνεια και αποτελούν ένα ποσοστό των συνολικών θέσεων της επιφάνειας, οι οποίες εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, το πάχος και τη δομή της. Συνεπώς, το  $N_{\text{max}}$  αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για την μονοσήμαντα ορισμένη ετερογενή αλληλεπίδραση συγκεκριμένου αερίου με επιφάνεια

δεδομένου εμβαδού και καθορίζεται από την ικανότητα του ίδιου του μορίου να ενεργοποιεί τις θέσεις της επιφάνειας.

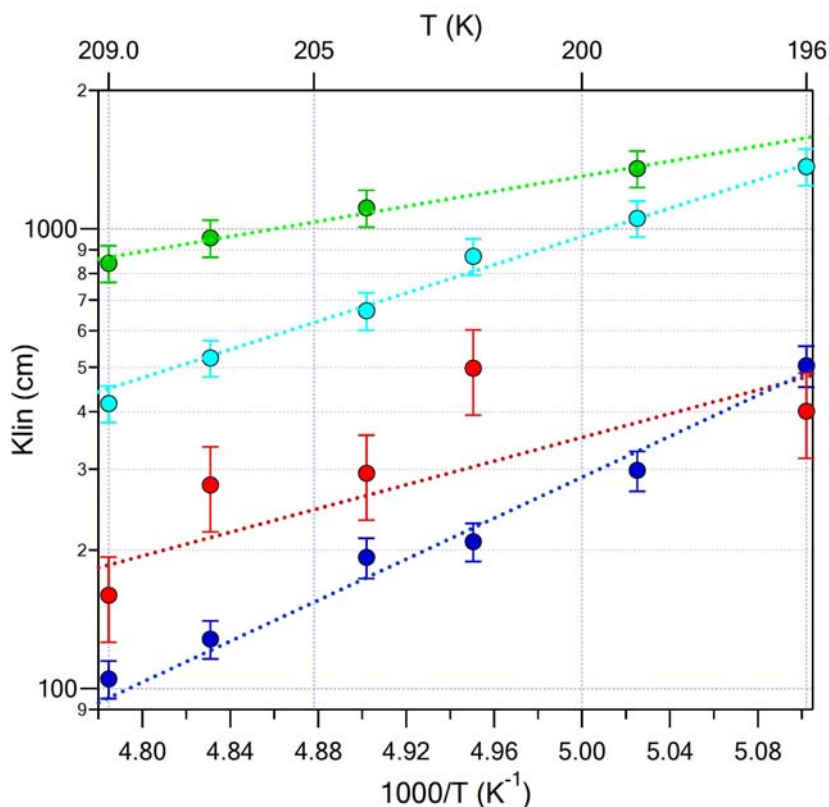
Ο μέγιστος αριθμός διαθέσιμων θέσεων πρόσδεσης,  $N_{MAX}$ , εμφανίζει έντονη εξάρτηση από το μέγεθος και τη χωροδιάταξη της ανθρακικής αλυσίδας του προσροφηθέντος καρβοξυλικού οξέος. Στον πίνακα πίνακα 8.1.3-2. παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά-συγκριτικά αποτελέσματα των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων για τα C1-C4 καρβοξυλικά οξέα, όπως προέκυψαν από πειράματα στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, με χρήση του θεωρητικού μοντέλου μονοστρωματικής προσρόφησης Langmuir.

Καρβοξυλικά Οξέα	$N_{max}$ ( $\times 10^{14}$ molecule $cm^{-2}$ )
HC(O)OH	$2.94 \pm 0.67$
CH <sub>3</sub> C(O)OH (παρούσα εργασία)	$2.1 \pm 0.15$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$6.71 \pm 0.61$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$20.6 \pm 2.5$

Πίνακας 8.1.3-B-1. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων διαθέσιμων θέσεων,  $N_{max}$ , σειράς C1-C4 καρβοξυλικών οξέων.

### 8.1.3-Γ. Εξάρτηση Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία Υποστρώματος

Για την περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων και την αποσαφήνιση των συντελούμενων διεργασιών, προσδιορίστηκαν οι σταθερές δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$ , χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης Langmuir. Η  $K_{Lang}$  αποτελεί το μέτρο της ισχύος της ετερογενούς αλληλεπίδρασης και κατά επέκταση της προσρόφησης των αερίων σε επιφάνειες. Ακολούθως, προσδιορίστηκε η εξάρτηση των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  και  $K_{lin}$  ( $K_{lin}=K_{Lang} \times N_{max}$ ), από τη θερμοκρασία και κατασκευάστηκαν διαγράμματα van't Hoff. Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για το μηχανισμό εξέλιξης του φαινομένου, ενώ οι αντίστοιχες εκφράσεις van't Hoff παρέχουν, τις χρήσιμες σε όγκο πληροφορίας, θερμοδυναμικές σταθερές. Στο διάγραμμα 8.1.3-Γ-1 απεικονίζεται το συγκεντρωτικό van't Hoff γράφημα του συνόλου των καρβοξυλικών οξέων που μελετήθηκαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που εξήχθησαν παρατίθενται στον πίνακα 8.1.3-Γ-1.



**Σημα 8.1.3-Γ-1.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της σταθεράς  $K_{lin}$  των καρβοξυλικών οξέων:  $\text{HC(O)OH}$  (μπλε κύκλοι) και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  (κόκκινοι κύκλοι) και  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C(O)OH}$  (πράσινοι κύκλοι), από τη θερμοκρασία σε επιφάνειες καθαρού πάγου. Οι διακεκομμένες συνεχείς γραμμές εκφράζουν τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων βάσει της έκφρασης Van't Hoff  $\left\{ K_{lin} = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \right\}$ . Τα απεικονιζόμενα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% ( $2\sigma$ ) και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, την ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες πάγου την εμφανίζει το προπανοϊκό οξύ, σε όλες τις θερμοκρασίες επιστρώματος που διεξήχθησαν πειράματα.

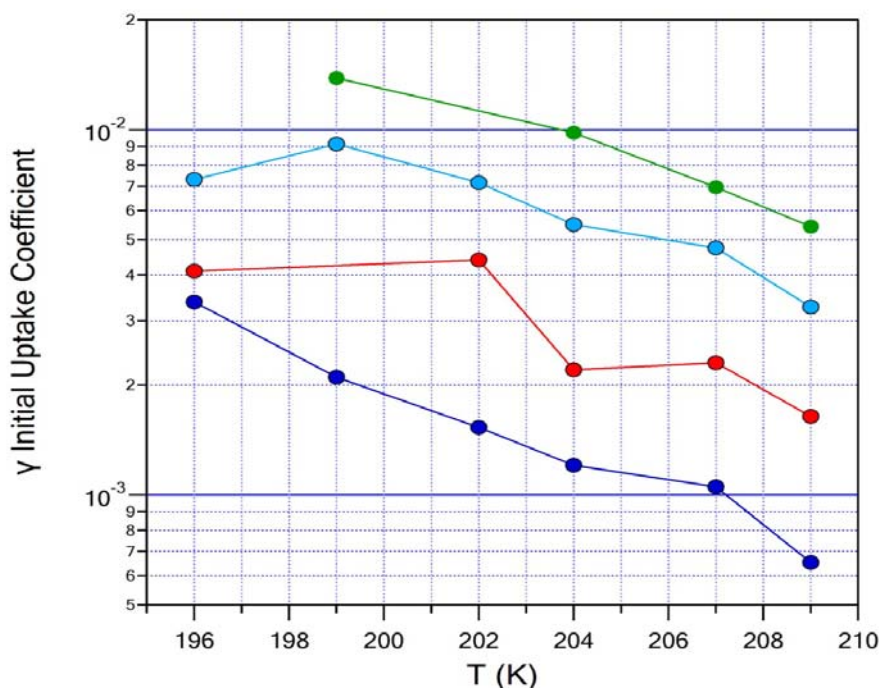
T (K)	$K_{lang}$ ( $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ )			
	$\text{HC(O)OH}^4$	$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ (παρούσα εργασία)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}^4$
196	(23.2±1.75)	(19.1±1.3)	(20.4±1.86)	-
199	(11.4±1.01)	-	(15.7±1.42)	(6.57±0.37)
202	(7.84±0.68)	(23.7±1.8)	(12.9±1.19)	-
204	(6.56±0.66)	(14±1)	(9.89±0.93)	(5.39±0.43)
207	(5.40±0.42)	(13.2±0.8)	(7.81±0.71)	(4.64±0.50)
209	(4.18±0.34)	(7.6±0.4)	(6.21±0.56)	(4.08±0.60)

$N_{max}$ ( $\times 10^{14}$ molecule $cm^{-2}$ )	(2.94 $\pm$ 0.67)	(2.1 $\pm$ 0.15)	(6.71 $\pm$ 0.61)	(20.6 $\pm$ 2.5)
$\Delta H_{ads}$ (kJ mol $^{-1}$ )	(-39.6 $\pm$ 3.5)	(-22.2 $\pm$ 22)	(-31.3 $\pm$ 1.5)	(-16.1 $\pm$ 1.3)

**Πίνακας 8.1.3-Γ-1.** Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων διαθέσιμων θέσεων,  $N_{max}$ , ενθαλπίας προσρόφησης,  $\Delta H_{ads}$  και σταθερών δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$  σειράς C1-C4 καρβοξυλικών οξέων, κατόπιν επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων με το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir, για όλες τις θερμοκρασίες υποστρώματων που διεξήχθησαν τα πειράματα.

### 8.1.3-Δ. Εξάρτηση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης από την Ανθρακική Αλυσίδα του Οξέος

Οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης,  $\gamma$ , αποτελούν την αμιγώς κινητική ποσότητα που εξήχθη στην παρούσα μελέτη. Η φυσική τους σημασία εντοπίζεται στην ιδιότητά τους να αποτελούν μέτρο της ικανότητας του υποστρώματος να αλληλεπιδρά με το υπερκείμενο μόριο, σε μηδενικό ποσοστό επικάλυψής του. Δηλαδή, θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν, ως το μέτρο συγγένειας του υποστρώματος για το υπερκείμενο αέριο. Ο προσδιορισμός του  $\gamma$  συντελείται στα 2 πρώτα δευτερόλεπτα του φαινομένου, όταν δηλαδή η επικάλυψη της επιφάνειας είναι σημαντικά μικρότερη από 1 %. Στο σύνολο των αποτελεσμάτων προσρόφησης καρβοξυλικών οξέων παρατηρείται έντονη εξάρτηση του  $\gamma$  από τη θερμοκρασία. Επιπρόσθετα, για σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου παρατηρείται εξάρτηση του  $\gamma$ , τόσο από τη συγκέντρωση, όσο και από την επικάλυψη.



**Σχήμα 8.1.3-Γ-1.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών αρχικής κατακράτησης των HC(O)OH, CH<sub>3</sub>C(O)OH (παρούσα εργασία), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH από τη θερμοκρασία της επιφάνειας του πάγου, σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου και αμελητέα ποσοστά επικάλυψης της επιφάνειας. Οι μπλε κύκλοι αντιπροσωπεύουν τους συντελεστές  $\gamma$  του HC(O)OH, οι κόκκινοι CH<sub>3</sub>C(O)OH, οι γαλάζιοι CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH και οι πράσινοι CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH.

Στο διάγραμμα 8.1.3-Γ-1 παρατίθενται οι συντελεστές κατακράτησης της σειράς των οργανικών οξέων στο εύρος θερμοκρασιών διεξαγωγής των πειραμάτων, όπου παρατηρείται αυξητική τάση των  $\gamma$  αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας. Συγκεκριμένα, το βουτανοϊκό εμφανίζει κατά μια τάξη μεγέθους υψηλότερο συντελεστή κατακράτησης από το ότι το μεθανοϊκό οξύ.

#### 8.1.4. Σύγκριση Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Παρότι η ατμοσφαιρική χημεία του οξικού οξέος διαφαίνεται να είναι πολύ σημαντική υπάρχουν ελάχιστα διαθέσιμα βιβλιογραφικά αποτελέσματα που αφορούν στην αλληλεπίδραση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  με επιφάνειες καθαρού πάγου. Σε όλες τις μελέτες που διατίθενται στη βιβλιογραφία (Abbatt, Crowley και Picaud), η πειραματική τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η τεχνική του Flow Tube (συστήματα συνεχούς ροής, FT), ενώ ο σχηματισμός της επιφάνειας του πάγου επιτυγχάνεται είτε με ψύξη νερού από την υγρή φάση, είτε με εναπόθεση υδρατμών.

Ο αριθμός των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων,  $N_{\text{max}}$ , είναι σχεδόν ταυτόσημος σε όλες τις μελέτες. Ωστόσο οι τιμές της σταθεράς  $K_{\text{Lang}}$  καθώς και της ενθαλπίας προσρόφησης αποκλίνουν στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Σαφής εξήγηση για αυτή την ασυμφωνία δεν υπάρχει. Πιθανώς να οφείλεται στην προσαρμογή των σημείων με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir, η οποία διεκπεραιώθηκε σε διαφορετικό εύρος συγκεντρώσεων υπερκείμενου αερίου. Ωστόσο, όλες οι μελέτες απέδειξαν ότι η ενθαλπία προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας.

	Πειραματική Τεχνική	T (K)	Συγκεντρώσεις ( $\times 10^{11}$ molecule $\text{cm}^{-2}$ )	$N_{\text{max}}$ ( $\times 10^{14}$ molecule $\text{cm}^{-2}$ )	$K_{\text{Lang}}$ ( $\times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{ads}}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Crowley et al.	FT	187-222	<2	2.4±0.6	240±130 (197 K) 40±10 (209 K)	-55±3
Mirabel-Picaud	FT	193-223	2.2-46	1.27±0.25 (dimers $\text{cm}^{-2}$ ) 1.12 (193 K) 1.42 (223 K) 3.7 (θεωρ.)		-33.5±4.2 (dimers) -51(θεωρ.)
Abbatt-Sokolov	FT	213-245	>0.65	2.2±0.6	1.7 (222 K)	-17.5±2.8 (228 K)
LAPKIN (παρούσα εργασία)	KN	196-209	<6	2.1±0.15	1.91±0.13 (196 K) 0.76±0.04 (209 K)	-22.2±22

**Πίνακας 8.1.4-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων προσρόφησης οξικού οξέος με βάση τη βιβλιογραφία. FT: Flow Tube, KN: Knudsen Cell.

Αξιοσημείωτο είναι, ότι η παρούσα εργασία είναι η μοναδική διαθέσιμη στην βιβλιογραφία που παρέχει τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στην προσρόφηση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  με εμπλουτισμένες με νιτρικό οξύ

επιφάνειες, από όσο γνωρίζουμε δεν υπάρχει καμία άλλη μελέτη για να συγκριθούν τα αποτελέσματα τις παρούσας διατριβής.

### 8.1.5. Ανάλυση Σφαλμάτων

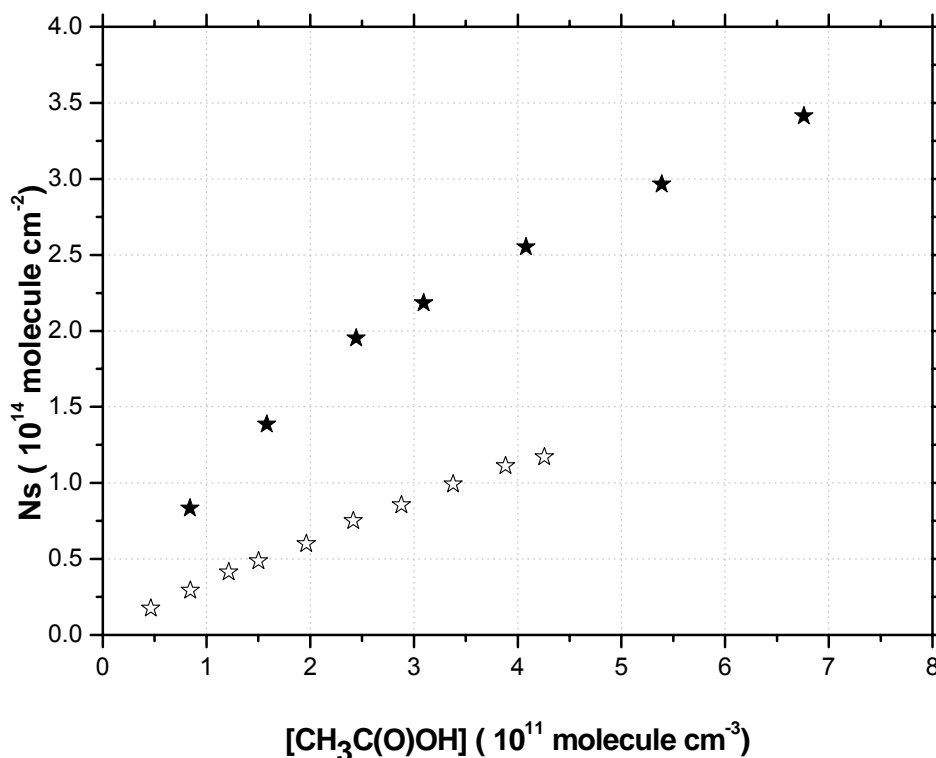
Ο ποσοτικός προσδιορισμός θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων ετερογενών διεργασιών αποτελεί ένα εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα, ιδιαίτερα όταν το επίστρωμα είναι ένα δυναμικό σύστημα όπως ο πάγος. Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός και η ποσοτική αξιολόγηση των σφαλμάτων των προσδιοριζόμενων παραμέτρων είναι μείζονος σημασίας, καθώς αποτελεί το πρώτο στάδιο ελέγχου των ορίων εμπιστοσύνης και οδηγό για τη βελτίωση της ποιότητας των μετρήσεων. Στην πειραματική διάταξη του VLPR τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων σε ποσότητες όπως η πίεση, η ροή, η ένταση ο όγκος του αντιδραστήρα και γενικότερα θεμελιωδών παραμέτρων του συστήματος είναι στατιστικά μικρός και δεν υπερβαίνουν το 9%.<sup>5</sup> Τη βασική πηγή συστηματικών σφαλμάτων στο σύστημά μας κατά τη μελέτη ετερογενών διεργασιών σε επιστρώματα πάγου την αποτελεί η ίδια η φύση του πάγου. Συγκεκριμένα, όντας στερεό που «αναπνέει, αναγεννούνται διαρκώς νέες ενεργές θέσεις προσρόφησης, δημιουργώντας προβλήματα στον προσδιορισμό του  $N_{max}$ . Επίσης η μορφολογία του πάγου έχει σημαίνουσα επίδραση στο είδος και τη φύση της προσρόφησης, καθώς η τραχύτητά του ή ομαλότητα, ο σχηματισμός νησίδων ή πόρων και ρωγμών, η αταξία της επιφάνειας (QLL) και η μεταβολή της θερμοκρασίας του επιστρώματος κατά την εκτόνωση των υδρατμών (τάση ατμών) ανασύροντας το έμβολο (ενδεχόμενη παροδική ρευστοποίηση) και η ακριβής μέτρηση της θερμοκρασίας στην ανώτερη μονοστιβάδα επιδρούν συστηματικά σε όλα τα προσδιορίσιμα μεγέθη. Απουσία κάποιας επικουρικής ανιχνευτικής τεχνικής χαρακτηρισμού των επιφανειών καθεαυτών στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η ποσοτικοποίηση της επίδρασης των συγκεκριμένων φαινομένων στην αβεβαιότητα των μετρήσεων είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Τα υπόλοιπα συστηματικά σφάλματα που αφορούν στη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας ή τη μέτρησή της εκτιμάται ότι έχουν αμελητέα συνεισφορά στις μετρήσεις μας. Προκειμένου να αποκτήσουμε αίσθηση του μεγέθους, διεξήχθησαν πειράματα, κυρίως μεταβάλλοντας τον τρόπο σχηματισμού του πάγου, με στόχο τη μεταβολή τόσο του πάχους και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του πάγου, όσο και στην ίδια τη φύση του. Δημιουργήθηκαν επιστρώματα διαφορετικού πάχους και με διαφορετικό πορώδες, καθώς και με διαφορετική τεχνική, μέσω απευθείας ψύξης νερού στην υγρή φάση, προκειμένου να σχηματιστούν ομαλές μη πορώδεις επιφάνειες. Ως μέτρο για την αβεβαιότητα των μετρήσεών μας χρησιμοποιήθηκαν τα μέγιστα τοπικά ακρότητα αποκλίσεων στα πιο ευαίσθητα μεγέθη που προσδιορίστηκαν, που ήταν 17 %. Προκειμένου να είμαστε σε ασφαλές όριο, στην παρούσα διατριβή, κατά την εκτίμηση των σφαλμάτων τα συστηματικά σφάλματα

θεωρήθηκαν 20% και εισήχθησαν στην τελική αποτίμηση των σφαλμάτων τετραγωνικά  $(\sqrt{(2\sigma_{\text{precision}})^2 + (\text{systematic})^2})$ .

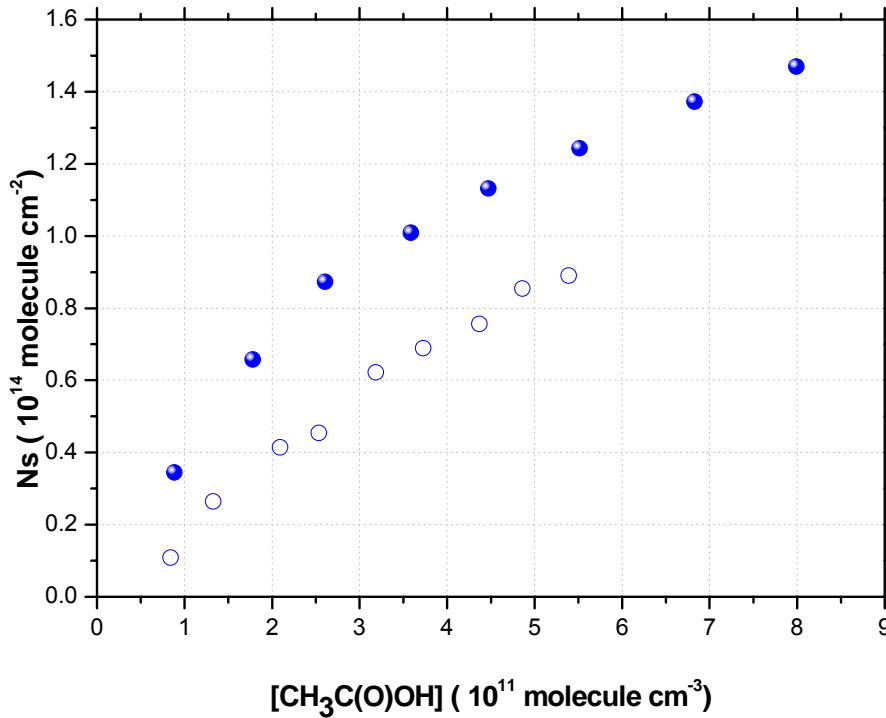
## 8.2. Σύγκριση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αιθανοϊκού Οξέος με Επιφάνειες Καθαρού και Εμπλουτισμένου με Νιτρικό Οξύ Πάγου

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του αιθανοϊκού οξέος, με τις επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με  $\text{HNO}_3$  πάγου, καταδεικνύουν τον δυνητικά κρίσιμο ρόλο της ετερογενούς χημείας των δυσστατικών επιφανειών στις ατμοσφαιρικές διεργασίες και την επιβεβλημένη αξιολόγηση της επίδρασής τους στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Η μελέτη της προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  πραγματοποιήθηκε σε 2 διαφορετικά στέρεα υποστρώματα πάγου, α) επιφάνεια καθαρού πάγου, β) εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ επιφάνεια πάγου σε κατά βάρος αναλογία 7.7%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

Στα ακόλουθα συγκριτικά διαγράμματα παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης για τα 2 διαφορετικά επιστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, σε θερμοκρασία  $T = 202$  και  $207$  K, αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.2-1.** Συγκριτικό διάγραμμα ισόθερμων  $T:202$  K σε επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Οι ανοικτοί αστερίσκοι αναπαριστούν την ισόθερμη προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε καθαρή επιφάνεια πάγου και οι μαύροι κλειστοί αστερίσκοι την ισόθερμη προσρόφησης σε 7.7% wt  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ .



**Σχήμα 8.2-2.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ισόθερων  $T:207\text{K}$  σε επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Οι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν την ισόθερμη προσρόφηση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε καθαρή επιφάνεια πάγου και οι μπλε κλειστοί κύκλοι την ισόθερμη προσρόφηση σε 7.7% wt  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

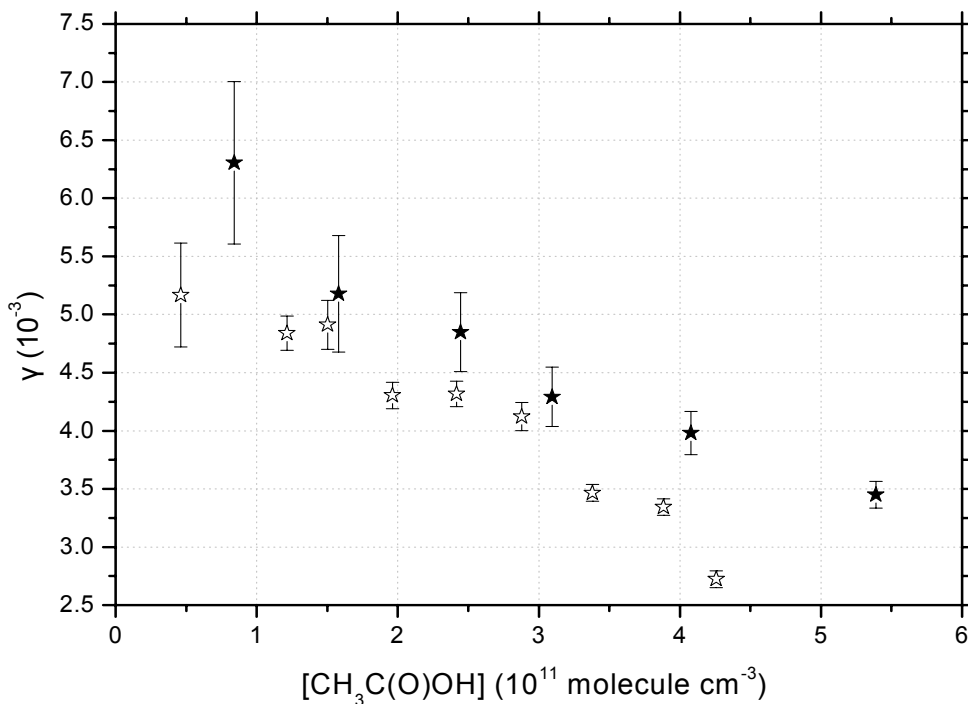
Το αξιοσημείωτο που προέκυψε από το συγκεκριμένο τμήμα των αποτελεσμάτων είναι η αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται στην εμπλουτισμένη επιφάνεια εν συγκρίσει με τον αριθμό των μορίων που προσροφώνται στις «καθαρές» επιφάνειες πάγου. Γιατί όμως συμβαίνει αυτό; Τα μόρια  $\text{HNO}_3$  που βρίσκονται στο εσωτερικό του πάγου δημιουργούν πόρους και ρωγμές στο επίστρωμα. Η αποδιάταξη της επιφάνειας επιφέρει το σχηματισμό νέων, διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεις, προσαυξάνοντας τον αριθμό των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που αλληλεπιδρούν με το δισυστατικό επίστρωμα. Επιπρόσθετα, το νιτρικό οξύ δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με τα μόρια του νερού τροποποιώντας τη δομή και το πορώδες της επιφάνειας και σχηματίζοντας υδρίτες νιτρικού οξέος. Ως εκ τούτου, η δισυστατική επιφάνεια αποκτά διαφορετικές ιδιότητες και δομή συγκριτικά με την «καθαρή» επιφάνεια πάγου και όπως διαπιστώθηκε οδηγεί σε αποδοτικότερη προσρόφηση. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση του  $N_{\text{max}}$  κατά μια τάξη μεγέθους στην εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ επιφάνεια, στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των διαθέσιμων θέσεων  $N_{\text{max}}$  για την καθαρή και εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ επιφάνεια πάγου, που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα εναπόθεσης.



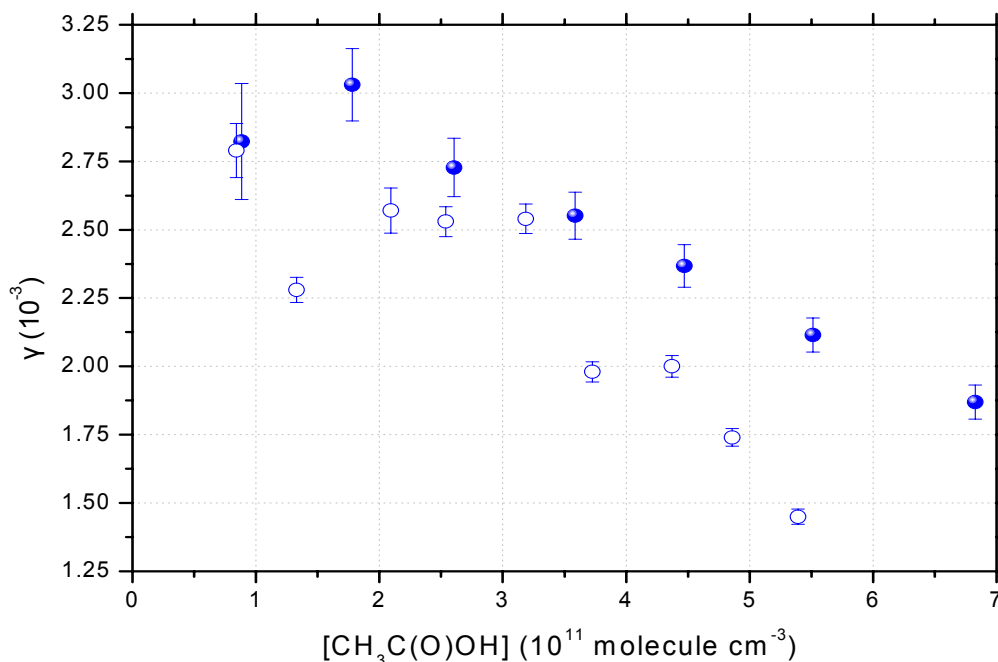
T (K)	Pure Ice				7.7% HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O		
	196	202	204	207	199	202	207
N <sub>max</sub> (x10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup> )	2.1±0.15				39.7±8	5.5±0.1	2.34±0.3
K <sub>lin</sub> (cm)	4	4.97	2.94	1.6	1374	1199	493

**Πίνακας 8.2-3.** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων (N<sub>max</sub>) για το οξικό οξύ και της σταθεράς K<sub>lin</sub>, σε καθαρές και εμπλουτισμένες με νιτρικό οξύ επιφάνειες πάγου, σε θερμοκρασιακό εύρος T:196-209 K.

Παρόμοια τάση παρατηρείται στην περίπτωση των συντελεστών κατακράτησης, όπου στον καθαρό πάγο, οι τιμές τους είναι χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες για εμπλουτισμένες επιφάνειες.



**Σχήμα 8.2-3.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα αρχικών συντελεστών κατακράτησης, γ, συναρτήσει της συγκέντρωσης οξικού οξέος, σε θερμοκρασία T:202K σε επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Οι ανοικτοί αστερίσκοι αναπαριστούν τους συντελεστές γ του CH<sub>3</sub>C(O)OH σε καθαρή επιφάνεια πάγου και οι μαύροι κλειστοί αστερίσκοι σε 7.7% wt HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.



**Σχήμα 8.2-4.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα αρχικών συντελεστών κατακράτησης,  $\gamma$ , συναρτήσει της συγκέντρωσης οξικού οξέος, σε θερμοκρασία **T:207K** σε επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Οι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν τους συντελεστές  $\gamma$  του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε καθαρή επιφάνεια πάγου και οι μπλε κλειστοί κύκλοι σε 7.7% wt  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

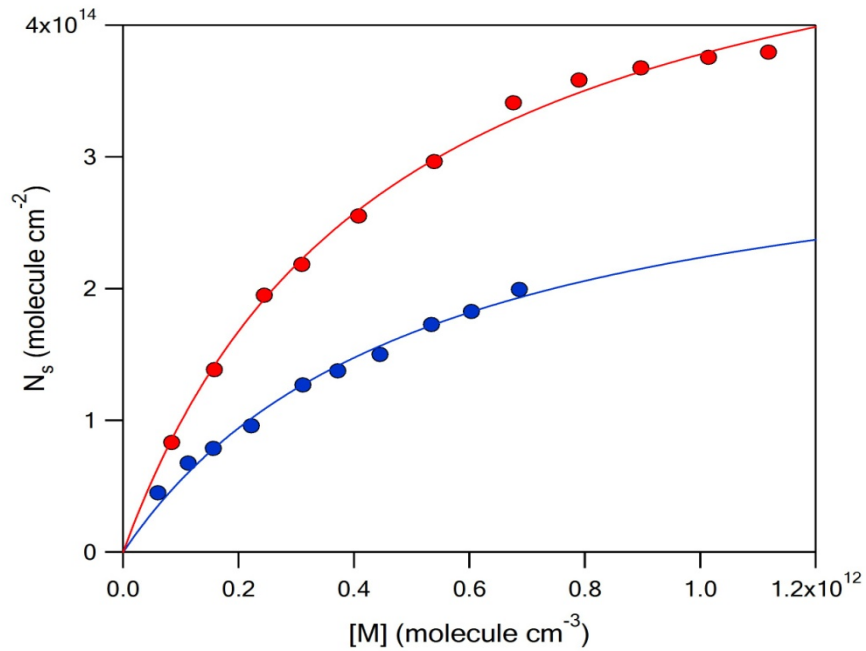
	Pure Ice					7.7% $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$		
T (K)	196	202	204	207	209	199	202	207
$\gamma$ ( $10^{-3}$ )	4.1±0.6	4.4±0.6	2.2±0.2	2.3±0.3	1.64±0.1	11.4±4.2	5±0.8	2.86±0.2

**Πίνακας 8.2-4.** Συγκεντρωτικός πίνακας αρχικών συντελεστών κατακράτησης,  $\gamma$ , σε καθαρές και εμπλουτισμένες με νιτρικό οξύ επιφάνειες πάγου, σε συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου  $<3 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , σε θερμοκρασιακό εύρος T:196-209 K. Ο συντελεστής  $\gamma$  αυξάνεται με την ταπείνωση της θερμοκρασίας και στα δυο επιστρώματα, ενώ παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές στις δισυστατικές επιφάνειες.

### 8.3. Σύγκριση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Μεθανοϊκού και Αιθανοϊκού Οξέος με Επιφάνειες Εμπλουτισμένου με Νιτρικό Οξύ Πάγου

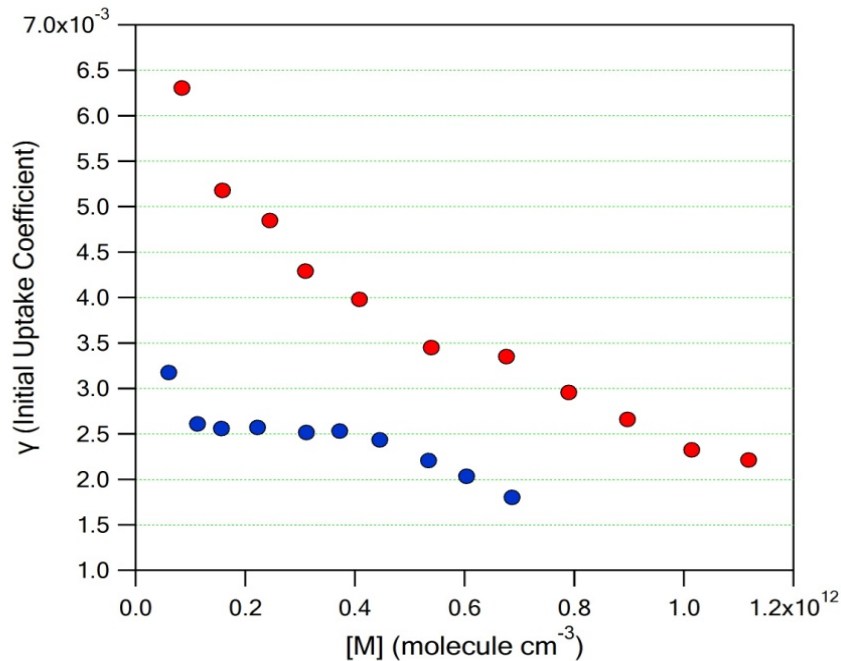
Η ετερογενής αλληλεπίδραση του μεθανοϊκού οξέος με επιφάνειες εμπλουτισμένου σε νιτρικό οξύ πάγου, αποτέλεσε πεδίο εκτεταμένης διερεύνησης στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής και αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής του Δρ. Ρωμανία Εμμανουήλ.

Η σύγκριση και συσχέτιση των δυο οξέων (μεθανοϊκό-αιθανοϊκό οξύ) αναδεικνύει την ικανότητα τους να αλληλεπιδρούν με τη δισυστατική επιφάνεια  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ , η οποία καθορίζεται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και εν γένει από τη χημική τους «συγγένεια» με την επιφάνεια. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης των δύο οξέων στη θερμοκρασία  $T = 202$  K σε δισυστατική επιφάνεια  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  με κατά βάρος αναλογία 7.7%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  και σε συγκεντρώσεις  $<12 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  (σχήμα 8.4-1.).



**Σχήμα 8.3-1.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της πιθανότητας πρόσδεσης των καρβοξυλικών οξέων: HC(O)OH (μπλε κύκλοι) και CH<sub>3</sub>C(O)OH (παρούσα εργασία, κόκκινοι κύκλοι), συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσής τους στην αέρια φάση, κατά την αλληλεπίδρασή τους με επιφάνειες εμπλουτισμένου σε νιτρικό οξύ πάγου, 7.7% HNO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, σε θερμοκρασία T = 202 K. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές των πειραματικών σημείων βάσει του μοντέλου Langmuir (ισόθερμες Langmuir).

Όπως παρατηρείται, σε πλήρη αντιστοιχία με την προσρόφηση σε «καθαρές» επιφάνειες πάγου, το οξικό οξύ παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια με τη διουστατική επιφάνεια. Επιβεβαίωση αυτού αποτελούν οι σχεδόν διπλάσιοι συντελεστές αρχικής κατακράτησης του οξικού οξέος (σχήμα 8.3-2).



**Σχήμα 8.3-2.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών αρχικής κατακράτησης των HC(O)OH και CH<sub>3</sub>C(O)OH (παρούσα εργασία), από τη συγκέντρωση του εκάστοτε υπερκείμενου αερίου κατά την αλληλεπίδρασή του με επιφάνειες εμπλουτισμένου σε νιτρικό οξύ πάγου, 7.7% HNO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, σε θερμοκρασία T = 202 K. Οι μπλε κύκλοι αντιπροσωπεύουν τους συντελεστές γ HC(O)OH, και οι κόκκινοι CH<sub>3</sub>C(O)OH αντίστοιχα.

## 8.4. Επιπτώσεις στην Ατμόσφαιρα

Οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ), κατά την αλληλεπίδραση αιθανοϊκού οξέος με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με  $\text{HNO}_3$  πάγου δύναται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής του στην ατμόσφαιρα, θεωρώντας ως αποκλειστική δεξαμενή του, την ετερογενή του κατανάλωση. Συγκεκριμένα, ο χρόνος ζωής μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα ( $\tau_{\text{het}}$ ), βάσει της ετερογενούς της κατανάλωσης περιγράφεται από την έκφραση:<sup>6</sup>

$$k_{\text{het}} = \frac{\gamma \bar{u} A}{4} \quad [\text{E.8.4-1}]$$

όπου  $k_{\text{het}}$  είναι ο ρυθμός ετερογενούς κατανάλωσης του αερίου κατά την αλληλεπίδρασή του με τη στερεή επιφάνεια,  $\bar{u}$  η μέση ταχύτητα των μορίων στις εκάστοτε θερμοκρασιακές συνθήκες και  $A$  η επιφανειακή πυκνότητα (SAD, Surface Area Density) της επιφάνειας πάγου. Ενδεικτικά, η επιφανειακή πυκνότητα των Cirrus Clouds κυμαίνεται από 20-20000  $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  ( $2 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ). Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιας ένωσης λόγω ετερογενούς κατανάλωσής της προκύπτει ως το αντίστροφο του  $k_{\text{het}}$ : ( $1/k_{\text{het}}$ ). Όπως φαίνεται από την έκφραση [E. 8.4-1] οι κρίσιμες παράμετροι που καθορίζουν τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής,  $\tau_{\text{het}}$ , στην ατμόσφαιρα είναι δύο, α) οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης  $\gamma$  στις επιφάνειες καθαρού ή εμπλουτισμένου πάγου και β) η επιφανειακή πυκνότητα των σύννεφων  $A$ . Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των οργανικών οξέων, που μελετήθηκαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, για πυκνή και αραιή πυκνότητα σύννεφων στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Οξέα	$\tau_{\text{het}}$ (min) (SAD~ $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ )					
	196 (K)	199 (K)	202 (K)	204 (K)	207 (K)	209 (K)
<b>μεθανοϊκό</b>	3.3	5.2	7.1	9	10	16
<b>αιθανοϊκό</b>	3.1	-	2.8	5.6	5.3	7.5
<b>προπανοϊκό</b>	-	1.5	1.9	2.5	2.9	4.2
<b>βουτανοϊκό</b>	-	1.1	-	1.5	2.1	2.7

**Πίνακας 8.4-1.** Συγκριτικός πίνακας προσδιορισμού του χρόνου ζωής  $\text{HC(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση, σε επιφανειακή πυκνότητα σύννεφων πάγου  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  (SAD, Surface Area Density).

	$\tau_{\text{het}}$ (hours) (SAD~ $2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ )					
Οξέα	196 (K)	199 (K)	202 (K)	204 (K)	207 (K)	209 (K)
μεθανοϊκό	54	87	118	149	170	273
αιθανοϊκό	51		47	94	89	124
προπανοϊκό		25	32	41	48	69
βουτανοϊκό		18		25	36	45

**Πίνακας 8.4-2.** Συγκριτικός πίνακας προσδιορισμού του χρόνου ζωής  $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση, σε επιφανειακή πυκνότητα σύννεφων πάγου  $2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$  (SAD, Surface Area Density).

Χαρακτηριστικά, για επιφανειακή πυκνότητα σύννεφων  $A = 2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ , ο χρόνος ζωής των καρβοξυλικών οξέων είναι σχετικά μεγάλος και κυμαίνεται από 2 έως 11 ημέρες. Δεδομένου του ότι ο χρόνος ζωής των Cirrus Clouds στην ανώτερη τροπόσφαιρα δεν υπερβαίνει τις 24 ώρες είναι απίθανη οποιαδήποτε κατακράτηση καρβοξυλικών οξέων στην επιφάνειά τους, στην περίπτωση Αραιής Επιφανειακής Πυκνότητας. Ωστόσο για πυκνές επιφάνειες σύννεφων,  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ , ο χρόνος ζωής τους μειώνεται κατακόρυφα και περιορίζεται σε μερικά λεπτά. Υπό αυτές τις συνθήκες αναμένεται ένα πολύ μεγάλο ποσοστό τους να απομακρύνεται από την αέρια φάση μέσω κατακράτησής τους στις επιφάνειες των σύννεφων. Σύμφωνα με τη σχέση 8.4-1 ο χρόνος ζωής λόγω ετερογενούς κατανάλωσης,  $\tau_{\text{het}}$ , των ενώσεων εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από το συντελεστή αρχικής κατακράτησης. Καθόσον, ο συντελεστής  $\gamma$  αυξάνεται, αυξανόμενη της ανθρακικής αλυσίδας του οξέος, ο χρόνος ζωής τους μειώνεται.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, παρόλο που η παρουσία του  $\text{HNO}_3$  ενισχύει σημαντικά το φαινόμενο της προσρόφησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , αύξηση  $N_s$ ,  $N_{\text{max}}$ ,  $K_{\text{lin}}$ , δεν παρατηρήθηκε σαφής εξάρτηση του χρόνου ζωής του στις εμπλουτισμένες επιφάνειες σύννεφων. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται χαρακτηριστικά οι χρόνοι  $\tau_{\text{het}}$  του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στις δύο διαφορετικού είδους επιφάνειες διεξαγωγής των πειραμάτων.

	$\tau_{\text{het}}$ (min) (SAD~ $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ )		
Αιθανοϊκό Οξύ	199 (K)	202 (K)	207 (K)
«Καθαρή επιφάνεια σύννεφου»	-	2.8	5.3
Εμπλουτισμένη με $\text{HNO}_3$ 7.7%wt επιφάνεια σύννεφου»	1.3	3.3	5.1

**Πίνακας 8.4-3.** Συγκριτικός πίνακας προσδιορισμού της ετερογενούς κατακράτησης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , σε καθαρή και εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ 7.7%wt ( $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ ) με πυκνή επιφάνεια σύννεφου  $2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$  (SAD, Surface Area Density).

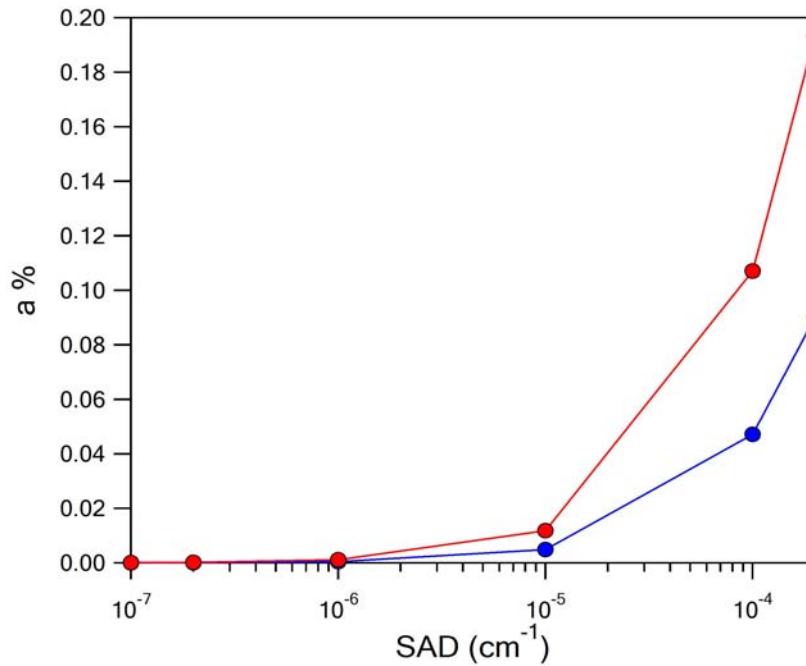
Παρά το γεγονός ότι ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των καρβοξυλικών οξέων λόγω ετερογενούς κατανάλωσής τους,  $\tau_{\text{het}}$ , παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διάρκεια δράσης

τους στην ατμόσφαιρα, ωστόσο δεν επαρκεί για την πλήρη περιγραφή του ρόλου τους. Η συνολική του αποτίμηση προϋποθέτει την ακριβή γνώση του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση και του αντίστοιχου συνολικού, που βρίσκονται σε στερεή και αέρια φάση (Αριθμός μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που προσροφώνται /συνολικός αριθμός μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ). Η συγκεκριμένη αναλογία εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$a = \frac{K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A}{(K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A) + 1} \quad [\text{E.8.4.2}]$$

Η σχέση [8.5.2] χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 204 K. Στα γραφήματα που ακολουθούν φαίνεται το κλάσμα του αριθμού των μορίων που αναμένεται να αλληλεπιδράσουν με την στερεή επιφάνεια καθαρών και εμπλουτισμένων με  $\text{HNO}_3$  σύννεφων με διαφορετική επιφανειακή πυκνότητα. Όπως παρατηρείται, η ετερογενής αλληλεπίδραση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  με επιφάνειες καθαρού πάγου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο MONO όταν οι επιφάνειες των σύννεφων εμφανίζουν μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα  $>1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ωστόσο όταν η αλληλεπίδραση του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  συντελείται σε επιφάνειες εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$ , το ποσοστό των μορίων που προσροφώνται στην στερεή φάση αυξάνεται δραστικά. Είναι χαρακτηριστικό ότι το κλάσμα των μορίων  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  από 8% που κομμάινεται στις καθарές επιφάνειες σύννεφων, αυξάνεται και φτάνει το 20% σε εμπλουτισμένες επιφάνειες με 7.7%  $\text{HNO}_3$  wt. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό παρατήρηση δεδομένου ότι στις επιφάνειες των σύννεφων ενυπάρχουν διαλυμένα ανόργανα οξέα όπως  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , η παρουσία των οποίων ενισχύει σημαντικά το φαινόμενο της προσρόφησης των οργανικών οξέων.



**Σχήμα 8.4-1.** Συγκριτικό γράφημα προσδιορισμού του ποσοστού των μορίων CH<sub>3</sub>C(O)OH που αλληλεπιδρούν με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου πάγου συναρτήσει της επιφανειακής πυκνότητας (SAD, Surface Area Density) των σύννεφων πάγου στην θερμοκρασία των 204K. Το κλάσμα των μορίων που συγκρατείται στη στερεή φάση δίνεται από τη σχέση  $a = \frac{K_{Lang} N_{max} A}{(K_{Lang} N_{max} A) + 1}$ . Η χρωματική

κωδικοποίηση αναπαριστά: α) HC(O)OH με επιφάνειες καθαρού πάγου (μπλε κύκλοι), β) CH<sub>3</sub>C(O)OH με επιφάνειες εμπλουτισμένου (κ.β. 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) πάγου (κόκκινοι κύκλοι),

Τέλος στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται το κλάσμα των μορίων που προσροφώνται σε καθαρές επιφάνειες πάγου όπως μελετήθηκαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Όπως αναμενόταν, το κλάσμα αυξάνεται αυξανομένης της ανθρακικής αλυσίδας του οξέος, γεγονός συνεπές με τη τάση που προσδιορίστηκε για την αντίστοιχη ισχύ της ετερογενούς τους αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια.

Οξέα	a%	
	(SAD) ~2x10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> .	(SAD) ~2x10 <sup>7</sup> cm <sup>-1</sup> .
μεθανοϊκό	4	0.4
αιθανοϊκό	5.5	0.6
προπανοϊκό	11	1.3
βουτανοϊκό	18	2.2

**Πίνακας 8.4-4.** Συγκριτικός πίνακας προσδιορισμού του ποσοστού των μορίων R-C(O)OH (R: -H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> και -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) που αλληλεπιδρούν με την στερεή φάση, συνάρτηση της επιφανειακής πυκνότητας (SAD, Surface Area Density) των σύννεφων πάγου στην θερμοκρασία των 204 K.

## Αναφορές

<sup>1</sup>S. Picaud and P. N. m. Hoang, N. Peybernès, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *the journal of chemical physics* 122, 194707 s2005d

<sup>2</sup>Manolis N. Romanias<sup>1</sup>, Vassileios G. Stefanopoulos<sup>1</sup>, Aristotelis M. Zaras<sup>2</sup>, Antonia G. Zogka<sup>1</sup>, Yannis G. Lazarou<sup>2</sup>, Vassileios C. Papadimitriou<sup>3</sup> and Panos Papagiannakopoulos<sup>1</sup>, poster "heterogeneous interaction of hcl with ice surfaces an experimental and theoretical study"


<sup>3</sup> P. von Hessberg, W N. Pouoesle, A. K. Winkler, Z G. Schuster and J. N. Crowley\*, *phys. chem. chem. phys.*, 2008, 10, 2345–2355 | 2345

<sup>4</sup> Διδακτορική Διατριβή Ρωμανιάς Μανώλης Ηράκλειο 2009.


<sup>5</sup> Papadimitriou, V. C., Papanastasiou, D. K., Stefanopoulos, V. G., Zaras, A. M., Lazarou, Y.G. Papagiannakopoulos, *P. J. Phys. Chem. A.* 2007 111 11608-11617

<sup>6</sup> Tolbert et, *all J.Phys.Chem.A*, Vol.106, No. 42, 2002





## *“Κεφάλαιο 9”*



## Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διεξοδική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του Αιθανοϊκού Οξέος,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Η συγκεκριμένη ένωση συγκαταλέγεται στη γενικότερη κατηγορία των Οξυγονούχων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOC) και αποτελεί το πλέον άφθονο καρβοξυλικό οξύ της ατμόσφαιρας, με τις συγκεντρώσεις του να φτάνουν, σε ρυπασμένες περιοχές, τα 16 pbbV. Εξαιτίας του μεγάλου φωτοχημικού χρόνου ζωής του και της κολλώδους φύσης του, διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας. Κατά την προσρόφησή του στις επιφάνειες σύννεφων και αερολυμάτων, συμμετέχει σε σωρεία ετερογενών διεργασιών, των οποίων οι μηχανισμοί, κατά το παρόν, δεν έχουν αποσαφηνισθεί.

Στόχος της εργασίας ήταν η ποσοτικοποίηση κρίσιμων θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων, καθώς επίσης και χαρακτηριστικών σταθερών των προς μελέτη συστημάτων προκειμένου να διερευνηθεί διεξοδικά (ποιοτικά και ποσοτικά), η επίδραση της ετερογενούς χημείας που εκκινεί το οξικό οξύ στην Ανώτερη Τροπόσφαιρα/Χαμηλότερη Στρατόσφαιρα, στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα και να συγκριθεί με ομόλογα καρβοξυλικά οξέα. Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι ο εμπλουτισμός των επιφανειών πάγου με  $\text{HNO}_3$  διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την έκταση και ένταση του φαινομένου της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η παρουσία του  $\text{HNO}_3$ , αλλάζει τις δομικές ιδιότητες του πάγου, ευνοεί τη διείσδυση των προσδεθέντων μορίων στο εσωτερικό της επιφάνειας και καθιστά τη διάχυση ως το καθορίζον φαινόμενο, τόσο για την κινητική, όσο και τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

Επιπλέον, κατά την παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε η σχετική ισχύς της αλληλεπίδρασης του οξικού οξέος με τις επιφάνειες πάγου. Μέτρο για τη συγκεκριμένη ιδιότητα αποτελεί η σταθερά δυναμικής ισορροπίας  $K_{\text{lin}}$ . Για τον προσδιορισμό της  $K_{\text{lin}}$  και της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία της επιφάνειας, τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης αναλύθηκαν βάσει του θεωρητικού μοντέλου ισόθερων Langmuir, για τις θερμοκρασίες επιστρωμάτων που διεξήχθησαν τα πειράματα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με δεδομένα που έχουν προκύψει έπειτα από τη διεξοδική μελέτη σειράς οργανικών οξέων (C1-C4) στο εργαστήριο Φωτοχημείας και χημικής Κινητικής έδειξαν, σαφή τάση αύξησης της σταθεράς  $K_{\text{Lang}}$  με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας των οξέων.

Πέραν της πολυπαραμετρικά εξαρτώμενης τάσης πρόσδεσης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε επιφάνειες πάγου, ελέγχθηκε επίσης, η συνάφειά του με τα επιστρώματα πάγου. Το μέγεθος το οποίο εκφράζει αυτή τη συνάφεια είναι ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης  $\gamma$ , ο οποίος

αποτελεί τη μοναδική αμιγώς κινητική ποσότητα που μετρήθηκε στην παρούσα διατριβή. Ο προσδιορισμός των  $\gamma$  έγινε για το σύνολο των θερμοκρασιών των επιφανειών και πύξεων των υπερκείμενων αερίων, που διεξήχθησαν πειράματα. Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, τα  $\gamma$  είναι ανεξάρτητα της επικάλυψης για μικρές συγκεντρώσεις αερίων (εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία, καθώς οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσδεθέντων οξέων έχουν αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση), ενώ για σχετικά μεγάλες επικαλύψεις,  $\theta$ , οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης μειώνονται συστηματικά. Τα συγκεκριμένα δεδομένα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για το μηχανισμό εξέλιξης του φαινομένου και συγκεκριμένα υπέδειξαν ότι η προσρόφηση του αιθανοϊκού οξέος στις επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με  $\text{HNO}_3$  πάγου πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού ενδιάμεσου.

Τέλος, προσδιορίστηκε το χρονικό παράθυρο δράσης του  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην ατμόσφαιρα  $t_{\text{het}}$ , θεωρώντας ως μοναδική διεργασία κατανάλωσής τους την ετερογενή του αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες των σύννεφων. Η συγκεκριμένη γνώση, σε συνδυασμό με την αντίστοιχη του κλάσματος,  $a$ , δηλαδή του αριθμού των μορίων αέριας φάσης που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια, προς τον συνολικό, που βρίσκονται σε στερεή και αέρια φάση μπορεί να οδηγήσει στον πλήρη χαρακτηρισμό της σημαντικότητας της ετερογενούς κατανάλωσης του οξικού οξέος στην Ατμόσφαιρα. Τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούσαν στο οξικό οξύ, αλλά και τα άλλα τρία οξέα που έχουν μελετηθεί στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, ενδεικνύουν ότι στην περίπτωση επιφανειών καθαρού πάγου μόνο η ετερογενής χημεία των μεγαλύτερων  $\text{R-C}(\text{O})\text{OH}$  ( $\text{R}$ :  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  και  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) φέρεται να έχει σημασία, ενώ στην περίπτωση εμπλουτισμένων επιφανειών πάγου με  $\text{HNO}_3$ , όπου τα φαινόμενα διάχυσης κυριαρχούν, η ετερογενής χημεία φαίνεται να διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο ανεξάρτητα του είδους του οξέος.

Συμπερασματικά, από την παρούσα διατριβή προκύπτει ότι το  $\text{HNO}_3$  και ενδεχομένως και άλλα σχετικά άφθονα στην ατμόσφαιρα ανόργανα οξέα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην έκταση και την ένταση των ετερογενών διεργασιών. Η συγκεκριμένη διαπίστωση είναι εξαιρετικά σημαντική, καθόσον ενδέχεται να δημιουργεί εναλλακτικούς τρόπους απομάκρυνσης σωρείας ατμοσφαιρικών ρυπαντών και να μειώνει αβεβαιότητες και αποκλίσεις μεταξύ μετρήσεων πεδίου και θεωρητικών μοντέλων. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι ο ρόλος των ετερογενών διεργασιών στην ατμόσφαιρα πρέπει να επαναθεωρηθεί, να ποσοτικοποιηθεί και ενδεχομένως να συμπεριληφθεί στα παγκόσμια φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας.