



Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

*Κλιματική Παρέμβαση και Αναστροφή Κλιματικής Αλλαγής: Ετερογενής
Αλληλεπίδραση αέριων HCl και SO₂ με Νανοσωματίδια CaCO₃, υπό
Στρατοσφαιρικές Συνθήκες.*

Παντάνασσα Α. Τέλλιου
(Α.Μ.: 1112)

Ηράκλειο, 2023



**School of Science & Engineering
University of Crete – Department of Chemistry
Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics**

Master of Science

***Climate Intervention and Climate Change Inversion: Heterogeneous Interactions
of gaseous HCl and SO₂ with CaCO₃ nanoparticles, under Stratospheric
Conditions.***

Pantanassa A. Telliou

Heraklion, 2023

Επιστημονικά Υπεύθυνη

καθ. Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή Αξιολόγησης

καθ. Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης

καθ. Κωνσταντίνος Μήλιος

Καθηγητής, Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα εργασία, δεν μπορώ παρά να αφιερώσω λίγες γραμμές για να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνεισέφεραν στην πραγματοποίηση αυτής, ο καθένας με τον δικό του τρόπο. Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης, καθ. Μαρία Κανακίδου, καθ. Κωνσταντίνο Μήλιο και Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την εργασία μου. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στο ανθρώπινο δυναμικό του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, μέλη ΔΕΠ, ΕΔΙΠ και ΕΤΕΠ, οι οποίοι είναι πάντα παρόντες για τους φοιτητές τους.

Το πιο μεγάλο και ξεχωριστό *ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ* ανήκει στον υπεύθυνο μου, Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου, για την ευκαιρία που μου έδωσε, εις διπλούν, να γίνω μέλος του Εργαστηρίου Φωτοχημείας και Κινητικής (LAPKIN). Τον ευχαριστώ για κάθε στιγμή που αφιέρωσε για την δική μου εξέλιξη, για την υπομονή του και την επιμονή του να μου εξηγεί το «Γιατί», για όλα τα μαθήματα που πήρα στο εργαστήριο του, Φυσικοχημείας και μη. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά του, η παρούσα εργασία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί. Τα 3 αυτά χρόνια που υπήρξα μέλος της οικογένειας του LAPKIN θα αποτελούν σημείο αναφοράς στη ζωή μου και είμαι ευγνώμων για τους νέους τρόπους σκέψης που γνώρισα μέσω της αλληλεπίδρασής μου με τον Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ ανήκει στους εξωτερικούς συνεργάτες του εργαστηρίου μας, Dr. James B. Burkholder και επικ. καθ. Μανώλη Ρωμανιά, οι οποίοι, μέσω των διαδικτυακών συζητήσεών μας, με καθοδήγησαν σε επιστημονικά ζητήματα. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθ. Γεράσιμο Αρματά, τον καθ. Κωνσταντίνο Μήλιο, τον καθ. Κωνσταντίνο Στούμπο, την Δρ. Θωμαή Τζιώτζη και τον υπ. διδάκτορα Ευάγγελο Ανδρέου, οι οποίοι συνεισέφεραν πολύτιμα στην εκπόνηση της εργασίας. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον υπ. διδάκτορα Ευάγγελο Ανδρέου για την προθυμία του να με βοηθήσει και να λύσει οποιαδήποτε απορία μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην οικογένεια του LAPKIN, ξεκινώντας με την υπ. διδάκτορα Μαρία – Αρετή Σπανουδάκη για την στήριξη σε κρίσιμες στιγμές και τη βοήθειά που μου παρείχε χωρίς δεύτερη σκέψη, όποτε τη ζητούσα. Η συμβολή της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας είναι παραπάνω από πολύτιμη. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω παλαιότερα μέλη του εργαστηρίου, την Δρ. Μαρία Αγγελάκη και την Τζίνα Αντωνοπούλου, οι οποίες με βοήθησαν στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο. Ακόμη, ευχαριστώ πολύ την Κατερίνα Ξεζωνάκη και τον Ιωάννη Φλουρή, με τους οποίους έχουμε περάσει πολύ ευχάριστες εργαστηριακές στιγμές. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Sergio Blázquez González, για την άψογη και ευχάριστη συνεργασία μας.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους φίλους μου, τη Μαρία, τη Λυδία, τη Ντανιέλα, την Ισαβέλλα, την Ελευθερία, την Κάλια, την Μαρία, τον Χάρη και τον Γιάννη, οι οποίοι είναι δίπλα μου σε κάθε δύσκολη αλλά και εύκολη στιγμή.

Για την συνεισφορά της οικογένειας μου στην παρούσα εργασία αλλά και σε ό,τι έχω πετύχει στα 24 αυτά χρόνια, δεν υπάρχουν λέξεις να περιγράψουν το «ευχαριστώ». Οι γονείς μου, Πωλίνα και Θανάσης, και η αδερφή μου, Θωμαή, είναι οι άνθρωποι που με στηρίζουν όσο κανείς άλλος και τους ευχαριστώ πάντα γι' αυτό, ελπίζοντας ότι τους κάνω έστω και λίγο περήφανους.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Κλιματική Αλλαγή.....	2
1.2 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου.....	4
1.2.1 Υπερθέρμανση του Πλανήτη: Ανθρωπογενής Επίδραση.....	7
1.3 Κλιματική Παρέμβαση.....	9
1.3.1 Εισαγωγή Αερολύματος στη Στρατόσφαιρα (SAI).....	10
1.4 Στρατοσφαιρική Χημεία και Ανθρακικό Ασβέστιο, CaCO_3	12
1.4.1 Ετερογενείς Αντιδράσεις: Νανοσωματίδια CaCO_3	13
1.4.2 Θέρμανση Στρατόσφαιρας.....	15
1.5 Συνδρομή Μελέτης.....	16
Κεφάλαιο 2: Σκοπός.....	19

Κεφάλαιο 3: Προσρόφηση Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες

3.1 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Αέριας και Στερεής Φάσης.....	22
3.2 Προσρόφηση.....	23
3.2.1 Φυσιορρόφηση – Χημειορρόφηση.....	24
3.3 Εκρόφηση Προσροφημένων Μορίων.....	29
3.4 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	30
3.4.1 Ισόθερμη Langmuir.....	30
3.4.1A Κινητική Δεσμικής Προσρόφησης.....	31
3.4.1B Κινητική Διασπαστικής Προσρόφησης.....	32
3.4.2 Ισόθερμη BET.....	33
3.5 Κινητική της Προσρόφησης.....	36

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος

4.1 Κινητική – Μηχανιστική Μελέτη Προσρόφησης: Τεχνική VLPR-QMS – Αντιδραστήρας Knudsen.....	40
4.1.1 VLPR-QMS: Αρχές Λειτουργίας.....	40
4.1.2 VLPR-QMS: Οργανολογία.....	43
4.1.2.1 Σύστημα Αντίδρασης.....	44
4.1.2.2 Σύστημα Εκκένωσης.....	45
4.1.2.3 Σύστημα Ανίχνευσης.....	46
4.1.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Μορίων.....	49
4.1.3.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής.....	49
4.1.3.2 Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας Διαφυγής.....	54
4.1.3.3 Βαθμονόμηση Έντασης - Συγκέντρωσης.....	58
4.1.4 Knudsen Reactor: Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης.....	60
4.1.4.1 Προσδιορισμός Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης, γ_0 , και Στάσιμης Κατάστασης, γ_{ss}	62
4.1.4.2 Προσδιορισμός Συνολικού Αριθμού Προσροφημένων, N_{ads} , και Εκροφημένων Μορίων, N_{des}	65
4.1.5 Πειράματα Ελέγχου στην Τεχνική VLPR – QMS.....	67
4.1.5.1 Πείραμα Ελέγχου Προσρόφησης αερίου HCl στην επιφάνεια φιλοξενίας του Υποστρώματος (Cu).....	68
4.1.5.2 Πείραμα Ελέγχου Εξάρτησης του γ_0 από την Ταχύτητα Διαφυγής.....	70
4.2 Διερεύνηση Χημικής Μετατροπής Δείγματος CaCO ₃ Κατόπιν Έκθεσης σε HCl	71
4.2.1 Στατικός Θερμοστατούμενος Αντιδραστήρας: Χημική Μετατροπή Καλσίτη.....	71
4.2.2 Πειραματική Διάταξη STR.....	71
4.3 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένου Δείγματος CaCO ₃	72
4.3.1 Περίθλαση Ακτινών Χ από δείγμα Κόνεως (powder – X-Ray Diffraction, p-XRD).....	72
4.3.2 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)...	74
4.3.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	76

4.4 Αντιδραστήρια και Πειραματικές Συνθήκες..... 77

4.5 Αβεβαιότητα Μετρήσεων..... 78

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

5.1 Κινητική Μελέτη Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης αέριου HCl με νανοσωματίδια CaCO₃ (calcite polymorph, 100 – 150 nm)..... 82

5.2 Προσδιορισμός Αριθμού Προσορφημένων, N_{ads} , και Εκροφημένων, N_{des} Μορίων HCl..... 94

5.2.1 Ισόθερμη Προσρόφησης - Επικάλυψη Επιφάνειας, θ 95

5.2.2 Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης..... 101

5.2.3 Μηχανιστική Διερεύνηση: Έλεγχος Διάχυσης..... 105

5.2.4 Μηχανιστική Διερεύνηση: Έλεγχος Διευθέτησης..... 106

5.2.5 Μηχανιστική Διερεύνηση Διάχυσης/Διευθέτησης και Γήρανση (Aging) Υποστρώματος..... 107

5.2.6 Μηχανιστική Διερεύνηση: Χημειορρόφηση..... 115

5.3 Χημειορρόφηση HCl(g) και SO₂(g) σε CaCO₃ και Χημική Μετατροπή των Νανοσωματιδίων..... 117

5.3.1 Χημική Μετατροπή του CaCO₃ κατόπιν Έκθεσης στο HCl(g) στον Αντιδραστήρα Knudsen..... 118

5.3.2 Στατικός Θερμοστατούμενος Αντιδραστήρας (STR): Μακροπερίοδη Έκθεση νανοσωματιδίων CaCO₃ σε HCl και SO₂ και Διερεύνηση Χημικής Μετατροπής του Υποστρώματος..... 121

5.3.2A STR – Μελέτη Χημικής Μετατροπής: Προσρόφηση HCl(g) σε CaCO₃(s)..... 122

5.3.2B STR – Μελέτη Χημικής Μετατροπής: Προσρόφηση SO₂(g) σε CaCO₃(s)..... 131

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα..... 138

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική και ο μηχανισμός της ετερογενούς αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 , 100 – 150 nm, calcite polymorph), με τα αέρια υδροχλώριο (HCl) και διοξείδιο του θείου (SO_2), προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή τους στη φωτοχημεία της Στρατόσφαιρας. Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί μέρος του ευρύτερου ερευνητικού εγχειρήματος «Κλιματική Παρέμβαση» (Climate Intervention), κατά το οποίο, σχετικά πρόσφατα, προτάθηκε η εισαγωγή νανοσωματιδίων CaCO_3 , με τη μορφή αερολύματος (Stratospheric Aerosol Injection, SAI), με στόχο τον περιορισμό της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας στη Γήινη ατμόσφαιρα και την αντιστάθμιση της υπερθέρμανσης του Πλανήτη. Στο πλαίσιο αυτό, μετρήθηκε η ικανότητα προσρόφησης των στρατοσφαιρικών αερίων HCl και SO_2 , σε νανοσωματίδια calcite και η πιθανή χημική μετατροπή τους, η οποία ενδέχεται να επιδρά, τόσο στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, όσο και στην στρατοσφαιρική χημεία της. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , και του αντίστοιχου στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , κατά την προσρόφηση αερίου HCl σε επιφάνεια νανοσωματιδίων CaCO_3 , υπό συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης (2 – 10 mTorr), σε ένα σύστημα συνεχούς ροής, εφοδιασμένο με έναν κατάλληλα τροποποιημένο αντιδραστήρα Knudsen (Kn-R). Η σύζευξη του Kn-R, με την τετραπολική φασματομετρία μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS), ως τεχνική ανίχνευσης επιτρέπει την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των προς κατακράτηση αερίων και των πιθανών πτητικών προϊόντων, σε πραγματικό χρόνο. Επίσης, από τη χρονική αποτύπωση και τη σχηματομορφή (time-profile) του φασματομετρικού σήματος, του προς μελέτη αερίου, κατά τη διαδικασία προσρόφησης/εκρόφησης του στο CaCO_3 , δύναται να εξαχθούν σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες για τις διεργασίες και τα φαινόμενα που συντελούνται, όπως φυσιορρόφηση, διάχυση, διευθέτηση, χημειορρόφηση και εκρόφηση. Επιπλέον, διερευνήθηκε η ενδεχόμενη χημική μετατροπή του καλσίτη, κατά την αλληλεπίδρασή του με αέρια HCl και SO_2 . Στο πλαίσιο αυτό διεξήχθησαν ανεξάρτητα πειράματα, με την τεχνική του στατικού θερμοστατούμενου αντιδραστήρα (Static Thermostated Reactor, STR), σε θερμοκρασιακό εύρος 240 – 296 K και πιέσεις μεταξύ 100 και 760 Torr, παρουσία και απουσία ελεγχόμενης συγκέντρωσης υδρατμών. Στα συγκεκριμένα πειράματα, δείγματα νανοσωματιδίων CaCO_3 , εξετέθησαν για μεγάλα χρονικά διαστήματα (1 – 4 ημέρες), στα ανωτέρω αέρια και εν συνεχεία χαρακτηρίστηκαν με τις *ex-situ* τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (powder X-Ray Diffraction, p-XRD), της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Η συνδυαστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, με τη χρήση των δύο τεχνικών, Kn-R

και STR, κατέδειξε ότι η φυσιολογική των εν λόγω αερίων ακολουθείται από διάχυση/διευθέτηση και χημειορρόφηση, με την τελευταία να οδηγεί σε μόνιμη χημική μετατροπή των σωματιδίων CaCO_3 . Η τελευταία, πέρα από την επίδρασή της στη Χημεία της Στρατόσφαιρας αναμένεται να μεταβάλλει, επίσης, τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων, επιδρώντας στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της περιοχής. Η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας από κατάλληλα σχεδιασμένα φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Στρατόσφαιρας, δύναται να συνδράμει στην πλήρη αποτίμηση της επίδρασης της εισαγωγής αερολύματος CaCO_3 , στην Στρατόσφαιρα, ως μέτρο αντιστάθμισης της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη και βάσει της καταλληλότητάς τους, να παρέχουν στους αρμόδιους φορείς τις απαραίτητες πληροφορίες για την χάραξη πολιτικών χρήσης τους.

Abstract

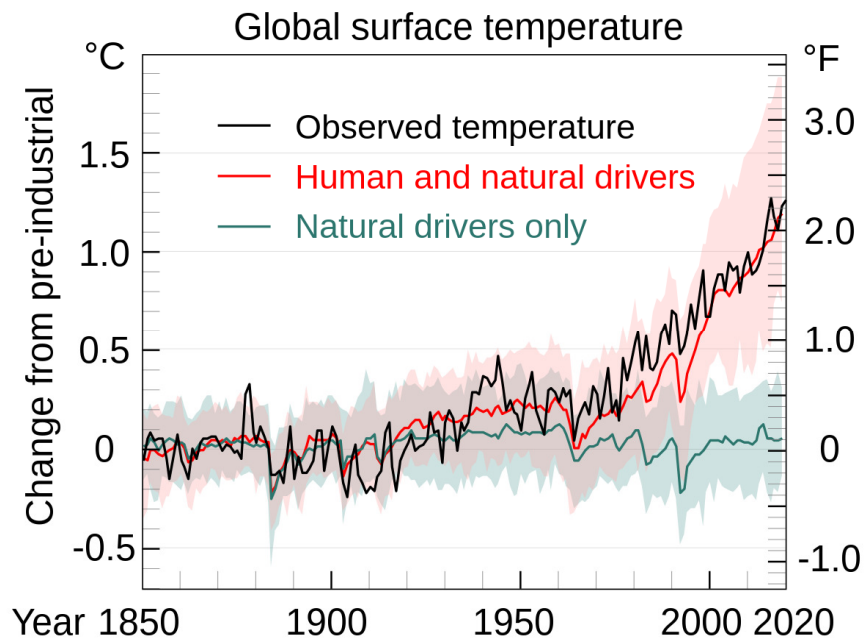
In this work, the kinetics and the mechanism for the heterogeneous interaction of calcium carbonate nanoparticles (CaCO_3 , 100 – 150 nm, calcite polymorph) with gaseous hydrogen chloride (HCl) and sulfuric dioxide were studied, aiming to investigate their impact on stratospheric photochemistry. The present study is part of the interdisciplinary research project, Climate Intervention, based on which it was recently proposed to inject CaCO_3 in the Stratosphere (Stratospheric Aerosol Injection, SAI), pointing to reduce the amount of the incoming solar radiation into Earth's Atmosphere and to counterbalance the Global Warming. In this framework, the adsorption efficiency of HCl and SO_2 gases onto calcite nanoparticles, as well as the potent CaCO_3 chemical transformation, were measured, since it is likely to impact on both Earth's energy balance and stratospheric photochemistry. More specifically, initial, γ_0 , and steady state, γ_{ss} , uptake coefficients were determined for the gaseous HCl adsorption on CaCO_3 nanoparticles surface, under very low pressure conditions (2 – 10 mTorr), using a continuous flow system, equipped with a specially modified Knudsen reactor (Kn-R). Kn-R coupling with quadrupole mass spectrometry (QMS) detection technique allows the real-time identification and the quantitative determination of the adsorbed gases as well as of the possible volatile products. In addition, the time-profile shape of the mass spectral intensity recorded during the gases adsorption on/desorption from CaCO_3 , provides with significant mechanistic information about the nature and the involved processes of the interaction, such as physisorption, diffusion, accommodation, chemisorption and desorption. Further, the potent chemical transformation of calcite, during its interaction with gaseous HCl and SO_2 was also investigated. For that purpose, independent measurements were carried out employing the static technique of the thermostated reactor (Static Thermostated Reactor, STR), as a function of temperature, 240 – 296 K and pressure, 100 – 760 Torr, in absence and presence of controlled levels of water vapors. In these measurements, CaCO_3 nanoparticles samples were exposed to the gases mentioned above for long-time periods (1 – 4 days), and they were further characterized using the *ex-situ* techniques of powder X-Ray Diffraction (p-XRD), Energy dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The combined data analysis of the results obtained using the two independent experimental techniques, i. e., Kn-R and STR, showed that the initial physisorption of HCl and SO_2 gases on CaCO_3 samples is followed by diffusion/accommodation and chemisorption, with the latter leading to permanent chemical transformation of the nanoparticles. The observed chemical transformation, will not only affect the chemistry of the Stratosphere, but also alter the optical properties of the particles and impact the radiation balance of the region. The utilization of this work results on properly designed photochemical

models of Earth's Stratosphere could provide with key-information about the impact of CaCO_3 injection on Earth's Climate and Global Warming and assist the policy-makers to proceed with informed decisions about their use- terms.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της αντιμετώπισης της Κλιματικής Αλλαγής και της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη, πέρα από τους περιορισμούς εκπομπών και τη διαρκή σχεδίαση εναλλακτικών ενώσεων με τεχνολογικές εφαρμογές και μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, εξαιρετικά πρόσφατα και για πρώτη φορά στην ιστορία της ανθρωπότητας προτάθηκε η άμεση Κλιματική Παρέμβαση, με στόχο την ψύξη του πλανήτη.^{1, 2} Ως Κλιματική Παρέμβαση ορίζεται το σύνολο λεπτομερώς μελετημένων ενεργητικών δράσεων – περιβαλλοντικών παρεμβάσεων, όπως η εισαγωγή νανοσωματιδίων στη στρατόσφαιρα, τα οποία θα περιορίσουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία και μεταβάλλοντας το ενεργειακό ισοζύγιο, θα επιβραδύνουν ή/και θα αναστρέψουν την Υπερθέρμανση του Πλανήτη, αντισταθμίζοντας την Κλιματική Αλλαγή. Η εισαγωγή ή ψεκασμός αερολύματος νανοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου, CaCO_3 (100 – 550 nm, calcite polymorph) στην Στρατόσφαιρα (Stratospheric Aerosol Injection, SAI) αποτελεί μία από τις επικρατέστερες προτάσεις και ως εκ τούτου κρίνεται απαραίτητη η ενδελεχής μελέτη της συνολικής επίδρασής τους στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα, πριν την ευρεία χρήση τους. Κατόπιν εισαγωγής του, το αερόλυμα CaCO_3 ενδέχεται να εκκινήσει σειρά ετερογενών αντιδράσεων, οι οποίες πιθανώς να επιτείνουν την αραίωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού O_3 . Επιπλέον, η αλληλεπίδρασή του με την ηλιακή ακτινοβολία, είτε στην καθαρή του μορφή, είτε κατόπιν χημικής μετατροπής του, μπορεί μέσω θέρμανσης της Στρατόσφαιρας, να επηρεάσει τη δυναμική μεταφορά αέριων μαζών μεταξύ τροπόσφαιρας – στρατόσφαιρας, με απρόβλεπτες συνέπειες για τη Χημεία της περιοχής. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, στην παρούσα εργασία μελετάται η φύση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του υδροχλωρίου, $\text{HCl}(\text{g})$ και του διοξειδίου του θείου $\text{SO}_2(\text{g})$, δύο εκ των σημαντικών αερίων της στρατόσφαιρας, με νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, καθώς επίσης η ενδεχόμενη χημική μετατροπή των τελευταίων. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο προσδιορίστηκαν κρίσιμες κινητικές παράμετροι, όπως ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , ο συντελεστής στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , και η επικάλυψη της επιφάνειας, ϑ , μέσω των οποίων ποσοτικοποιείται η προσρόφηση των αερίων στα νανοσωματίδια. Στο δεύτερο στάδιο της μελέτης διερευνήθηκε ο μηχανισμός των διεργασιών και ελέγχθηκε η χημική μετατροπή του $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Τα αποτελέσματα της εργασίας αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε κατάλληλα φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Ατμόσφαιρας, τα οποία στοχεύουν στην πλήρη αποτίμηση της επίδρασης της εισαγωγής αερολύματος CaCO_3 στην Στρατόσφαιρα, στο πλαίσιο της Κλιματικής Παρέμβασης, προκειμένου να χαραχθεί η πολιτική χρήσης του.

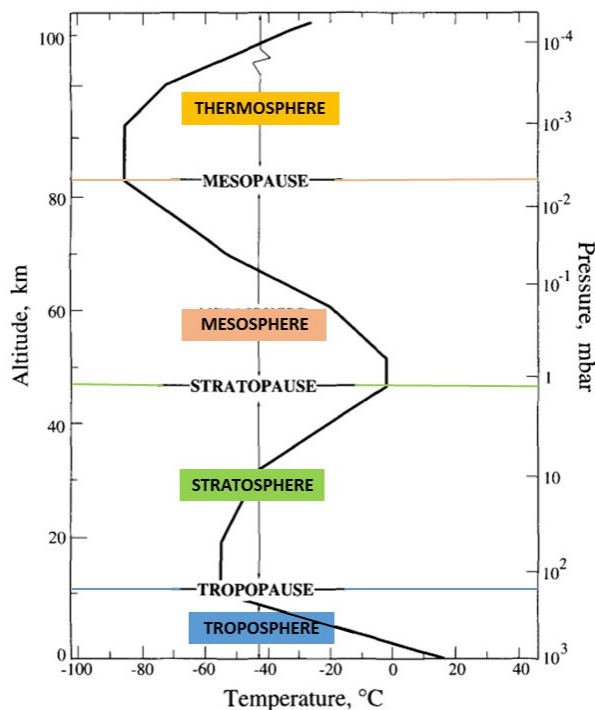
1.1 Κλιματική Αλλαγή



Δ – 1.1 Αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης τα τελευταία 170 χρόνια (1850 - 2020). Στον άξονα γ αποτυπώνεται η διαφορά της θερμοκρασίας σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα (1850 - 1900). Με μαύρη συνεχή γραμμή αποτυπώνεται η μετρούμενη θερμοκρασία. Με κόκκινη συνεχή γραμμή αποτυπώνεται η τάση της θερμοκρασίας που οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενείς, όσο και φυσικούς παράγοντες, ενώ με μπλε συνεχή γραμμή αποδίδεται η τάση της μόνο στους φυσικούς. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται αποκλειστικά στις ανθρώπινες δραστηριότητες.³

Η Κλιματική Αλλαγή αποτελεί μία από τις σημαντικές απειλές - προκλήσεις, την οποία καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα σήμερα. Το κλίμα της Γης αλλάζει κι αυτό σημαίνει ότι μεταβάλλεται η σταθερότητα των ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών, οι οποίες επιτρέπουν την ανάπτυξη της ζωής όπως την ξέρουμε στον πλανήτη μας. Τα ακραία καιρικά φαινόμενα, η ξηρασία, το λιώσιμο των πάγων, οι πλημμύρες, οι δασικές πυρκαγιές, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας και η μείωση της βιοποικιλότητας είναι ορισμένα από τα σημάδια - προειδοποιήσεις της Κλιματικής Αλλαγής, τα οποία εντείνονται, διαρκώς, με την πάροδο του χρόνου. Κρίσιμο παράγοντα της κλιματικής αυτής κρίσης αποτελεί η αύξηση της μέσης ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας της Γης, δηλαδή την Υπερθέρμανση του Πλανήτη (Global Warming), ως αποτέλεσμα των αυξημένων επιπέδων Αερίων του Θερμοκηπίου στην Ατμόσφαιρα (Ενότητα 1.2.1). Σύμφωνα με την τελευταία αναφορά του IPCC (Sixth Assessment Report, Intergovernmental Panel on Climate Change),³ η θερμοκρασία στην επιφάνεια της Γης έχει αυξηθεί κατά ~1.2 °C σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα, δηλαδή την περίοδο 1850-1900, όπως φαίνεται στο Δ – 1.1.

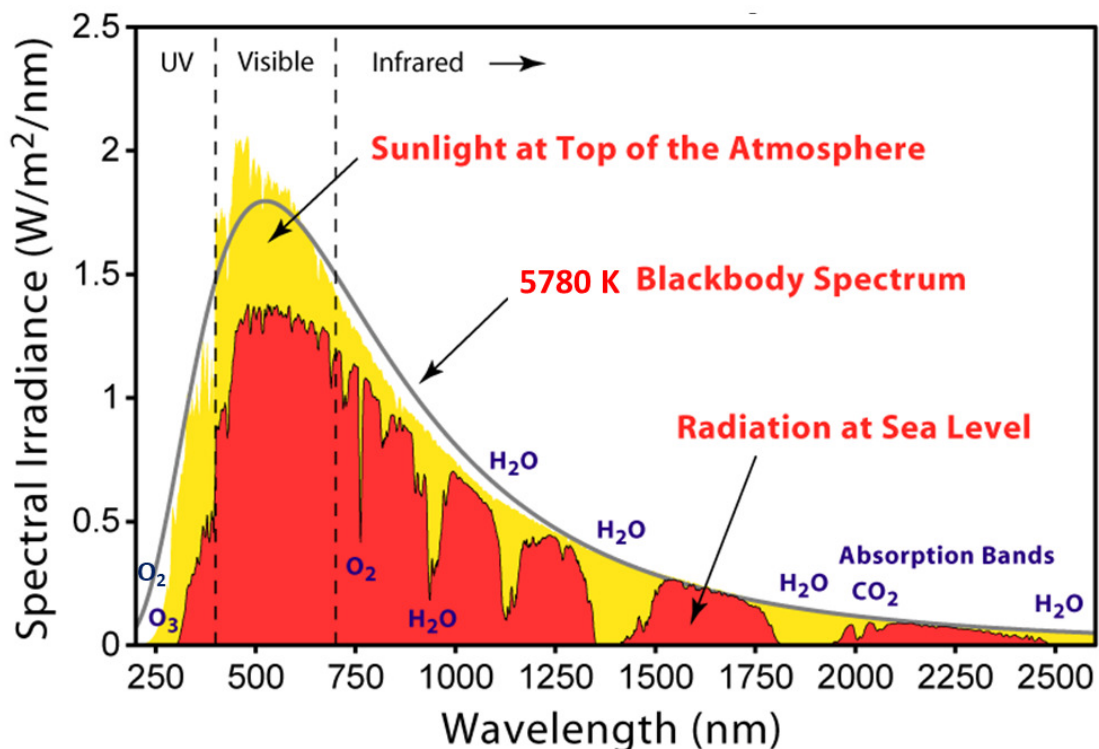
Το σημείο αναφοράς για την σύγκριση της θερμοκρασίας της Γης είναι η προβιομηχανική περίοδος (1850 - 1900), καθώς ακριβώς μετά από αυτή ακολούθησε η Βιομηχανική Επανάσταση, η οποία άλλαξε δραστικά τις δραστηριότητες και τον τρόπο ζωής του ανθρώπου και κατ' επέκταση, την περιβαλλοντική του επίδραση. Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας δημιούργησε ανάγκες όπως η αυξημένη παραγωγή ενέργειας και η εκμετάλλευση εκτάσεων γης, οι οποίες καλύπτονται μέχρι και σήμερα με την εκτεταμένη καύση ορυκτών πόρων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο) ως πηγή ενέργειας και με την αποψίλωση των δασών, αντίστοιχα.⁴ Τέτοιου είδους δραστηριότητες αύξησαν σημαντικά τις εκπομπές Αερίων του Θερμοκηπίου στην Ατμόσφαιρα (π.χ. CO₂, CH₄, N₂O), και πιο συγκεκριμένα στην Τροπόσφαιρα, η οποία είναι το εγγύτερο στρώμα της Ατμόσφαιρας στη Γη (10-15 km υψόμετρο). Η διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας απεικονίζεται στο Δ – 1.2. Τα θερμοκηπιακά αέρια ενισχύουν το Φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου (Ενότητα 1.2.1), προκαλώντας την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης που οδηγεί στην Υπερθέρμανση του Πλανήτη και εν τέλει στην Κλιματική Αλλαγή.



Δ – 1.2 Διαχωρισμός της Ατμόσφαιρας σε επιμέρους στρώματα βάσει της θερμοκρασιακής τάσης. Απεικονίζεται η ανισότροπη μεταβολή της θερμοκρασίας (άξονας x) και η εκθετική μείωση της πίεσης (κατοπτρικός άξονας y) με την αύξηση του υψομέτρου (άξονας y).⁵

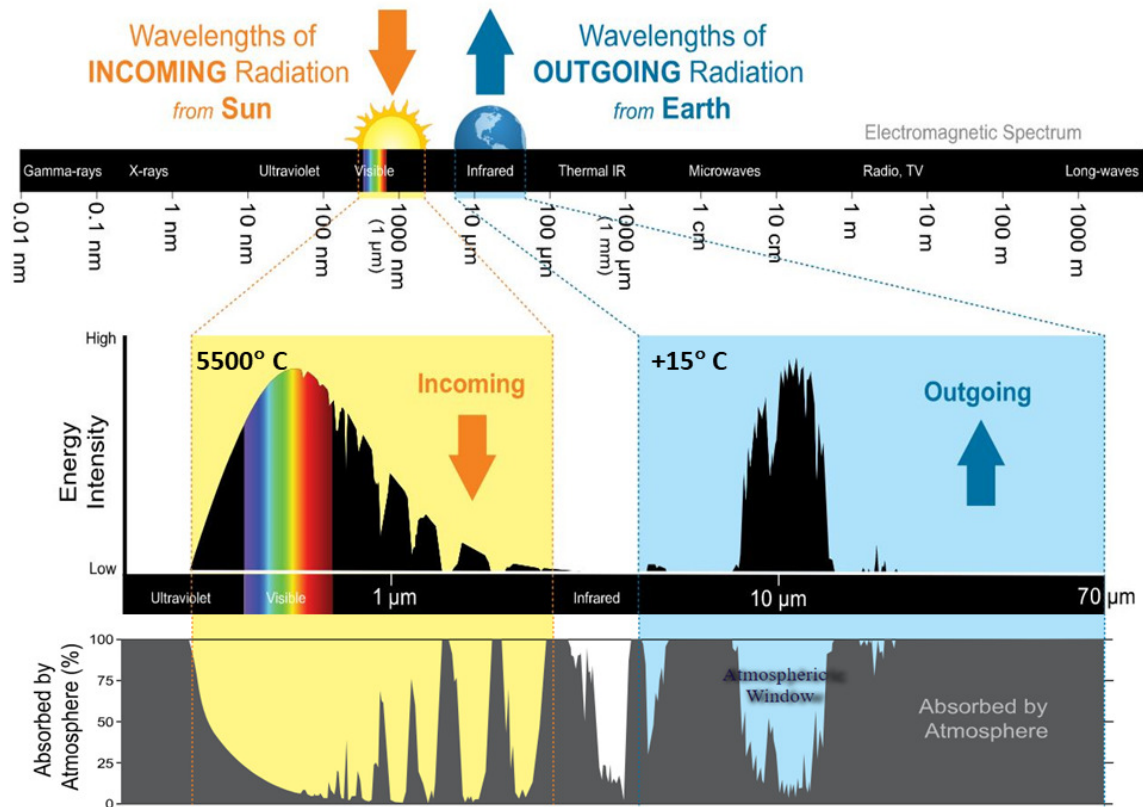
1.2 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Ο Ήλιος, η αποκλειστική πηγή ενέργειας για τον πλανήτη μας, είναι μια «αέρια σφαίρα» αποτελούμενη από υδρογόνο (H_2) και ήλιο (He), από τα οποία, μέσω πυρηνικών αντιδράσεων, παράγεται η ηλιακή ενέργεια. Το εξωτερικό στρώμα των 500 km του Ήλιου καλείται *φωτόσφαιρα* και εκπέμπει την ακτινοβολία η οποία φτάνει στη Γη. Ο Ήλιος δρα ως μέλαν σώμα, εκπέμποντας ακτινοβολία αντίστοιχη με αυτή που θα εξέπεμπε ένα μέλαν σώμα θερμοκρασίας 5777 K.⁵ Η ακτινοβολία αυτή κατανέμεται από την περιοχή του υπεριώδους (UV) μέχρι το εγγύς υπέρυθρο (NIR), $\lambda = 200 - 2500$ nm, ενώ εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή του ορατού (Vis) ($\lambda = 500$ nm) ($\Delta - 1.3$). Στο ταξίδι της ηλιακής ακτινοβολίας μέσα στην Ατμόσφαιρα, τα συστατικά της, όπως είναι το H_2O , CO_2 , N_2O , O_2 και το O_3 , απορροφούν φωτόνια με αποτέλεσμα να φτάνει στην επιφάνεια της Γης ένα μέρος της αρχικής ακτινοβολίας. Τα O_2 και O_3 είναι υπεύθυνα για την πλήρη απορρόφηση της ακτινοβολίας με $\lambda < 290$ nm, ενώ στην περιοχή του $\lambda = 300 - 800$ nm η ατμόσφαιρα είναι σχεδόν «διάφανη» στην ηλιακή ακτινοβολία. Για την περιοχή 800 – 2500 nm, η απορρόφηση της ακτινοβολίας οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του H_2O .



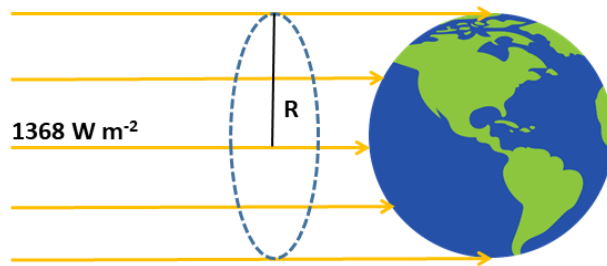
Δ - 1.3 Γκρι Γραμμή: Το φάσμα εκπομπής μέλανος σώματος με θερμοκρασία 5780 K. **Κίτρινη περιοχή:** Το φάσμα εκπομπής του Ήλιου πριν εισαχθεί στην Ατμόσφαιρα. **Κόκκινη περιοχή:** Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, αφού έχει αλληλεπιδράσει με τα συστατικά της Ατμόσφαιρας.⁶

Η Γη απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, και ως ψυχρότερο σώμα από τον Ήλιο, εκπέμπει ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, με μέγιστο εκπομπής (Νόμος Wien) στην περιοχή του IR, $\lambda_{\max} = \sim 10 \mu\text{m}$.



Δ - 1.4 Πάνω: Το φάσμα της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, η οποία εκτείνεται από το UV μέχρι το NIR, και της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την Γη, που ανήκει στο IR, σε αντιπαράσταση με το συνολικό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. **Κάτω:** Το επί τοις εκατό ποσοστό το οποίο απορροφάται από τα συστατικά της Ατμόσφαιρας. Ως Ατμοσφαιρικό Παράθυρο χαρακτηρίζεται η περιοχή στην οποία η IR ακτινοβολία της Γης δεν απορροφάται από τα αέρια της ατμόσφαιρας, και τα φωτόνια της διαπερνούν την Τροπόπαυση προς το διάστημα.⁷

Η Γη δέχεται από τον ήλιο 1368 W m^{-2} (solar constant), ενέργεια η οποία κατανέμεται σε όλη την επιφάνεια της με εμβαδό $4\pi R^2$, όπου $R = 6.4 \times 10^6 \text{ m}$, η ακτίνα της Γης. Η ακτινοβολία που πέφτει κάθετα στη διατομή της Γης, καταλαμβάνει επιφάνεια πR^2 . Ο λόγος των δύο αυτών επιφανειών ($\frac{1}{4}$) (Σ – 1.1) αντιστοιχεί και στο κλάσμα της ακτινοβολίας που δέχεται η Γη ανά μονάδα επιφανείας, δηλαδή $\frac{1368}{4} = 342 \text{ W m}^{-2}$. Λόγω της μέσης ανακλαστικότητας του πλανήτη (albedo), το 30 % της εισερχόμενης ακτινοβολίας επιστρέφει στο διάστημα, οπότε η τελική ενέργεια που φτάνει στην επιφάνεια είναι 238 W m^{-2} .



Σ - 1.1 Σχηματική απεικόνιση της εισερχόμενης ηλιακής ενέργειας. Ο λόγος της διατομής προς την ολική εκτιθέμενη επιφάνεια είναι $\frac{1}{4}$.

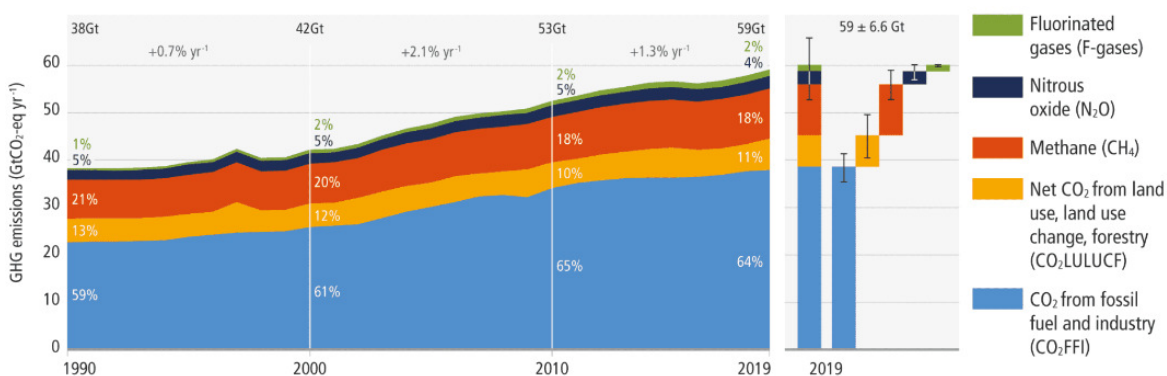
Ο νόμος των Stefan – Boltzmann (S–B) συσχετίζει τη θερμοκρασία ενός σώματος, με το ποσό ενέργειας (E σε $W m^{-2}$), στην οποία εκτίθεται:

$$E = \sigma T^4 \quad [E - 1.1]$$

όπου $\sigma = 5.671 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$, η σταθερά S–B. Βάσει της εφαρμογής της έκφρασης των S–B, για την περίπτωση του Πλανήτη μας, η μέση θερμοκρασία της Γης αναμένεται να είναι 255 K (-18 °C). Παρά ταύτα, η πραγματική μέση θερμοκρασία της Γης είναι 288 K ($T_{average} = +15$ °C), γεγονός που καθιστά τον πλανήτη μας ικανό να φιλοξενήσει έμβιους οργανισμούς στην επιφάνειά του. Η παρατηρούμενη διαφορά των +33 °C οφείλεται στην ύπαρξη και τη σύσταση της Ατμόσφαιρας της Γης, όπου αέρια στην περιοχή της Τροπόσφαιρας, φυσικής προέλευσης, όπως τα H_2O , CO_2 , CH_4 και N_2O , αναφερόμενα ως Αέρια του Θερμοκηπίου (Greenhouse Gases, GHG), καθώς επίσης σύννεφα και αερολύματα που σχηματίζονται στη συγκεκριμένη περιοχή, απορροφούν μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, IR, η οποία εκπέμπεται από τη Γη, διεγείρονται δονητικοπεριστροφικά και, κατά την επανεκπομπή της ακτινοβολίας, επάγουν την περαιτέρω θέρμανση της επιφάνειας του πλανήτη. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι γνωστό ως **Φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου** και όπως συνάγεται είναι ευεργετικό για την ύπαρξη Ζωής στον πλανήτη μας.

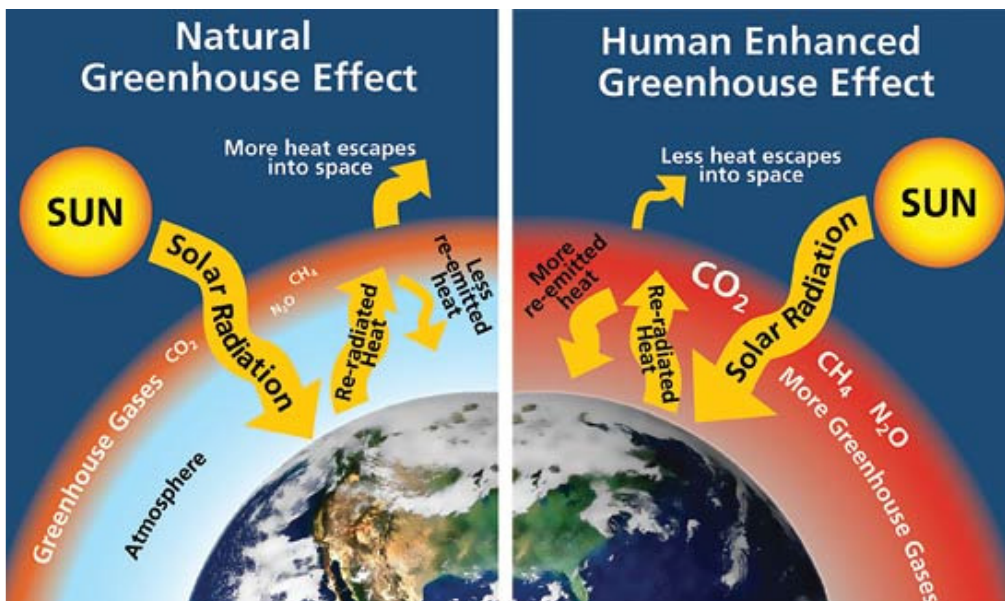
1.2.1 Υπερθέρμανση του Πλανήτη: Ανθρωπογενής Επίδραση

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα επίπεδα των θερμοκηπιακών αερίων σημειώνουν συνεχή αύξηση, η οποία οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Συγκεκριμένα, την περίοδο 2010 – 2019, σημειώθηκε η μεγαλύτερη αύξηση εκπομπών των GHG στην ιστορία του πλανήτη ($\Delta - 1.5$).⁸ Τα πρωταγωνιστικά αέρια είναι το CO₂, τα επίπεδα του οποίου αυξάνουν ραγδαία από ποικίλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, το CH₄, το N₂O και ορισμένες φθοριωμένες ενώσεις, αποκλειστικά ανθρωπογενούς προέλευσης (HFCs, PFCs, SF₆, NF₃), οι οποίες, παρά το γεγονός ότι βρίσκονται σε μικρή αφθονία, είναι πολύ ισχυροί απορροφητές στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος που ονομάζεται παράθυρο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, 800 – 1500 cm⁻¹, και επιτείνουν σημαντικά την υπερθέρμανση του Πλανήτη. Μέχρι σήμερα, οι συγκεντρώσεις των CO₂, CH₄, N₂O έχουν αυξηθεί κατά 149, 262 και 124 %, σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα.⁹



Δ - 1.5 Ανθρωπογενείς εκπομπές GHGs, σε παγκόσμια κλίμακα, κατά την περίοδο 1990 – 2019. Η καύση ορυκτών πόρων αποτελεί την κυρίαρχη ανθρωπογενή πηγή CO₂.⁸

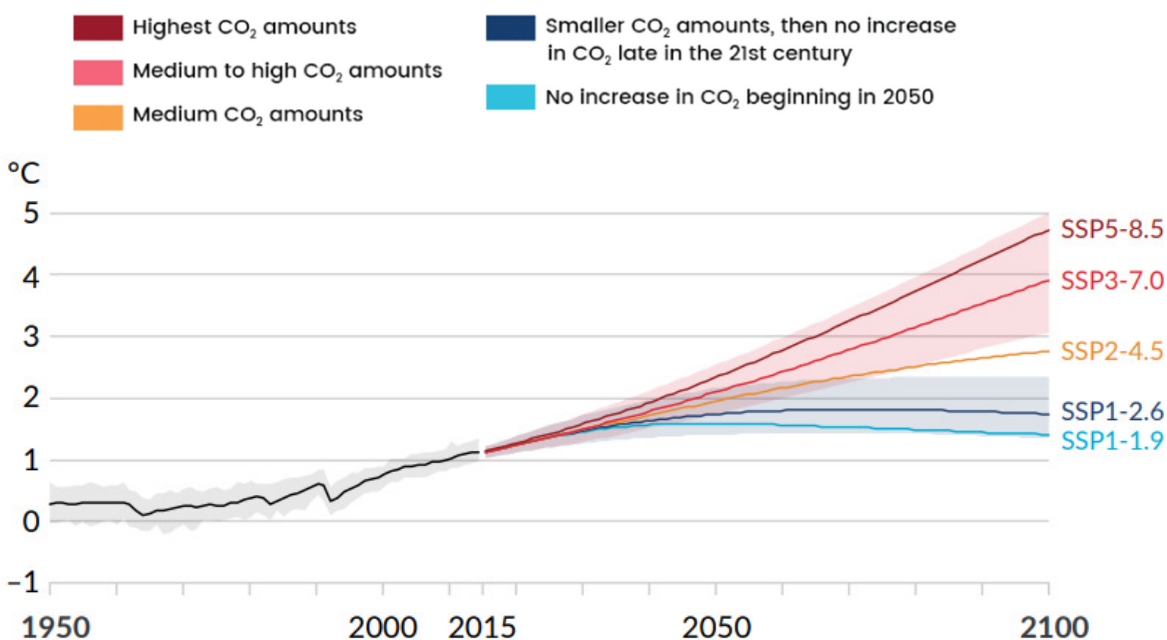
Η προσαύξηση των επιπέδων των Θερμοκηπιακών Αερίων ή εκπομπών νέων αερίων, τα οποία απορροφούν ισχυρά την εκπεμπόμενη υπέρυθη ακτινοβολία από τη Γη, ενισχύουν το φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και οδηγούν στην Υπερθέρμανση του Πλανήτη, διαταράσσοντας την ισορροπία του οικοσυστήματος και επιφέρουν απρόβλεπτες και βίαιες αλλαγές στο σύνολο των έμβιων οργανισμών που φιλοξενούνται στον Πλανήτη. Στο Σ – 1.2 περιγράφονται κατά αντιπαραβολή το φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και το αποτέλεσμα της ενίσχυσης του φαινομένου, από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.



Σ - 1.2 Αριστερά: Φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου. Τα θερμοκηπικά αέρια, στη φυσική τους αφθονία, συγκαταούν μέρος της IR ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπεται από τη Γη και ρυθμίζοντας το ισοζύγιο της ακτινοβολίας, καθιστούν τη θερμοκρασία του Πλανήτη σε επίπεδα που ευνοείται η ανάπτυξη και η ύπαρξη ζωής ($T = 288 \text{ K}$). **Δεξιά:** Ενίσχυση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου. Αυξημένες συγκεντρώσεις των φυσικών θερμοκηπιακών αέριων ή η εκπομπή νέων μετατοπίζει το ισοζύγιο της ακτινοβολίας, υπερθερμαίνοντας τον Πλανήτη και διαταράσσοντας την ισορροπία του.¹⁰

Η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια της Γης έχει ήδη αυξηθεί κατά $\sim 1.2 \text{ }^\circ\text{C}$, σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα (1850 - 1900) και η τάση της αναμένεται να είναι ανοδική στην πορεία του αιώνα. Συγκεκριμένα, ατμοσφαιρικά μοντέλα, για διαφορετικά σενάρια εκπομπών CO₂, που εκτείνονται από τη διατήρηση των σημερινών εκπομπών ($\Delta - 1.6$, πορτοκαλί συνεχής γραμμή), μέχρι την αναμενόμενη σημαντική τους αύξηση ($\Delta - 1.6$, καφέ συνεχής γραμμή) προβλέπουν ότι η θερμοκρασία της Γης αναμένεται να αυξηθεί από 2.8 έως $5 \text{ }^\circ\text{C}$, μέχρι το 2100. Για να γίνει αντιληπτό το μέγεθος της διαφοράς, η τελευταία φορά που ο Πλανήτης είχε μέση θερμοκρασία 292.5 K ($+ 4.5 \text{ }^\circ\text{C}$) ήταν κατά τη Μεσοζωική Εποχή, δηλαδή την εποχή των δεινοσαύρων.

Five Scenarios of Fossil Fuel Burning



Δ – 1.6 Διάγραμμα αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη στη διάρκεια του 21^{ου} αιώνα. Για την πρόβλεψη της τάσης της θερμοκρασίας, λαμβάνονται υπόψη πέντε διαφορετικά σενάρια εκπομπών CO₂ (SSPX - Y). Ο αριθμός X συμβολίζει την αρίθμηση των σεναρίων, ενώ ο Y την ενεργειακή διαταραχή που προκαλεί το κάθε σενάριο στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γης (W m⁻²).^a Διατηρώντας τις εκπομπές CO₂ στα ίδια επίπεδα με τα σημερινά (πορτοκαλί συνεχή γραμμή), η θερμοκρασία αναμένεται να αυξηθεί κατά 2.8 °C, μέχρι το τέλος του αιώνα. Στο χειρότερο σενάριο, στο οποίο οι εκπομπές CO₂ αποκτούν μέγιστη τιμή (καφέ συνεχή γραμμή), η θερμοκρασία σημειώνει αύξηση σχεδόν 5 °C.³

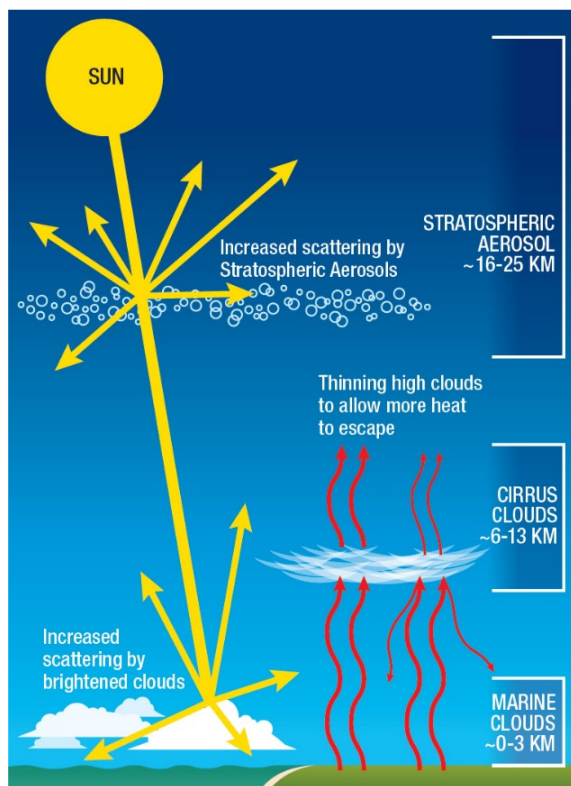
1.3 Κλιματική Παρέμβαση

Στο πλαίσιο της αντιμετώπισης της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη, το 2015, υπογράφηκε η συμφωνία των Παρισίων (Paris Agreement),¹¹ η οποία έχει ως στόχο να περιορίσει την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του Πλανήτη σε τιμές μικρότερες των 2 °C, σε σχέση με τα προβιομηχανικά της επίπεδα (1850-1900) και ιδανικά να μην υπερβεί τους 1.5 °C. Ένας τέτοιος στόχος απαιτεί δραστικά μέτρα, μέτρα Κλιματικής Παρέμβασης. Για πρώτη φορά στην ιστορία του, ο άνθρωπος επιχειρεί να παρέμβει στο κλίμα, με σκοπό να επιβραδύνει την αύξηση της θερμοκρασίας, περιορίζοντας ή και

^a **Ενεργειακό Ισοζύγιο:** η εξισορρόπηση μεταξύ των ροών της συνολικής εισερχόμενης (ηλιακή) και συνολικής εξερχόμενης ενέργειας (ηλιακής και IR Γης) στο σύστημα Ατμόσφαιρας – Γης.

Ενεργειακή Διαταραχή: η μεταβολή που παρατηρείται σήμερα στην ενεργειακή διαφορά εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας (ενεργειακό ισοζύγιο της Γήινης ατμόσφαιρας), συγκριτικά με την αντίστοιχη, μέχρι το 1750, πριν, δηλαδή, επιδράσει ο άνθρωπος στο ισοζύγιο. Η διαταραχή μπορεί να είναι θετική, θερμαίνοντας την Ατμόσφαιρα - Γη, είτε αρνητική, προκαλώντας ψύξη.

αντιστρέφοντας την Κλιματική Αλλαγή¹. Η Κλιματική Παρέμβαση επιτυγχάνεται μέσω της εκούσιας Διαταραχής του Ενεργειακού Ισοζυγίου της Γης. Η διαταραχή αυτή μπορεί να επιτευχθεί, είτε μειώνοντας την ποσότητα της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας (κυρίως αυτής σε μικρά μήκη κύματος) μέσω σκέδασης, είτε αυξάνοντας την ποσότητα της IR ακτινοβολίας, η οποία διαφεύγει προς το διάστημα. Οι μέθοδοι για τη μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας αφορούν 1. στην εισαγωγή αερολύματος με ανακλαστικές ιδιότητες στην Στρατόσφαιρα – το δεύτερο κατά σειρά στρώμα της Ατμόσφαιρας (Δ – 1.2) – (Stratospheric Aerosol Injection, SAI) και 2. στην αύξηση της ανακλαστικότητας των σύννεφων χαμηλού υψομέτρου (Marine Clouds Brightening). Για την αύξηση της εξερχόμενης IR ακτινοβολίας προτείνεται η αραιώση των θυσάνων σύννεφων (Cirrus Clouds Thinning), τα οποία δεσμεύουν την IR ακτινοβολία και την παγιδεύουν στο σύστημα Τροπόσφαιρα – Γη.



Σ – 1.3 Τρόποι κλιματικής παρέμβασης που στοχεύουν, μέσω της διαταραχής του ενεργειακού ισοζυγίου, στη μείωση της μέσης θερμοκρασίας της Γης.¹²

1.3.1 Εισαγωγή Αερολύματος στη Στρατόσφαιρα (SAI)

Η βασική αρχή της SAI είναι ότι το αερόλυμα θα σκεδάσει την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία στο ύψος της Στρατόσφαιρας, μειώνοντας το ποσοστό της ακτινοβολίας που εισέρχεται στην Τροπόσφαιρα. Με τον τρόπο αυτόν η Γη, καθώς θα απορροφά λιγότερη ενέργεια, θα εκπέμπει και λιγότερη, με αποτέλεσμα την ψύξη του πλανήτη. Η έννοια της Κλιματικής Παρέμβασης μέσω εισαγωγής

αερολύματος στη Στρατόσφαιρα εισήχθη για πρώτη φορά το 1974, ξεχωριστά, από τους Budzko και Kellogg – Schneider, οι οποίοι πρότειναν την εισαγωγή αερολύματος θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}), εμπνευσμένοι από το φυσικό ανάλογο που εισάγεται στην Στρατόσφαιρα, κατά τις εκρήξεις ηφαιστειών.^{2, 13} Το 1991 εξερράγη το ηφαιστειο Pinatubo, απελευθερώνοντας στη Στρατόσφαιρα ~20 Tg $\text{SO}_2(\text{g})$. Το SO_2 , εν συνεχεία μετατράπηκε σε H_2SO_4 , σχημάτισε αερόλυμα θειικών και περιορίζοντας την εισερχόμενη στη Γη ακτινοβολία επέφερε τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας της Γης κατά 0.5 °C, για έναν χρόνο.¹⁴ Ωστόσο, η παρουσία αερολύματος ενέχει κινδύνους όπως 1. την εκκίνηση ετερογενών αντιδράσεων στην επιφάνεια των σωματιδίων, οι οποίες ενδέχεται να επιτείνουν, άμεσα ή έμμεσα, την αραίωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού O_3 (Ενότητα 1.4) και 2. τη θέρμανση της Στρατόσφαιρας, μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας από το αερόλυμα, η οποία μπορεί να επηρεάσει τις φυσικοχημικές διεργασίες που συντελούνται στην περιοχή και ενδεχομένως, και με τον τρόπο αυτό να επιφέρει την αραίωση της στιβάδας του O_3 . Είναι ήδη γνωστό ότι το H_2SO_4 επιφέρει επιπλέον αραίωση στη στιβάδα του O_3 , ενώ θερμαίνει τη Στρατόσφαιρα απορροφώντας IR ακτινοβολία (ηλιακή και γήινη).¹⁵ Παράλληλα, η αραίωση στο O_3 θα επιφέρει την ψύξη της Στρατόσφαιρας, διαταράσσοντας την αέρια κυκλοφορία στην περιοχή. Συνεπώς, πριν την εισαγωγή του όποιου αερολύματος, απαιτείται η μελέτη των ενδεχόμενων αλληλεπιδράσεων του αερολύματος με τα συστατικά της Στρατόσφαιρας (αέρια, σταγονίδια) και των ετερογενών διεργασιών που δύναται να εκκινούνται, καθώς και με την ακτινοβολία που φτάνει στην περιοχή. Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων, τόσο της εισαγόμενης ένωσης, όσο και των πιθανών προϊόντων μετά από αντίδραση του αερολύματος με τα συστατικά της περιοχής, είναι κρίσιμης σημασίας για την αποτίμηση του βαθμού θέρμανσης που θα προκαλέσει το αερόλυμα. Η πλέον πρόσφατη προτεινόμενη ένωση για SAI είναι το ανθρακικό ασβέστιο, CaCO_3 , και συγκεκριμένα στη μορφή (polymorph) του καλσίτη (calcite). Κατά τις πλέον πρόσφατες εκτιμήσεις, αναμένεται η εισαγωγή αερολύματος νανοσωματιδίων καλσίτη (100 - 550 nm) στην χαμηλή Στρατόσφαιρα (20 - 25 km) να σκεδάζει αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία, προκαλώντας τη μικρότερη κατά το δυνατόν θέρμανση στη Στρατόσφαιρα, ενώ η επίδρασή του στη στιβάδα του O_3 φαίνεται να είναι επίσης μικρότερη, σε σχέση με το αερόλυμα των θειικών. Σε ένα σενάριο εισαγωγής 5.6 Tg yr^{-1} αερολύματος CaCO_3 , μεταξύ 20 – 25 km από την επιφάνεια της Γης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε κατάλληλα προσαρμοσμένα μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, η διαταραχή που θα προκληθεί στο ενεργειακό ισοζύγιο είναι -2 W m^2 , ενώ υπολογίστηκε ότι η μείωση των επιπέδων O_3 στην περιοχή δεν θα υπερβεί το 3%.^{16, 17}

1.4 Στρατοσφαιρική Χημεία και Ανθρακικό Ασβέστιο, CaCO₃

Στην Στρατόσφαιρα απαντάται το 90% του ατμοσφαιρικού O₃, το οποίο διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο για τους έμβιους οργανισμούς της Γης, καθώς απορροφά τη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία (UV – C, UV – B, λ ≤ 320 nm), που φτάνει στην ατμόσφαιρα του πλανήτη μας από τον Ήλιο, και μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας θερμαίνει την Στρατόσφαιρα. Το όζον παράγεται στην Στρατόσφαιρα από τη φωτοδιάσπαση (λ < 242 nm) του μοριακού οξυγόνου, O₂.



Το μοριακό οξυγόνο φωτοδιασπάται παράγοντας άτομα οξυγόνου στη θεμελιώδη, O(^3P), και την πρώτη ηλεκτρονικά διεγερμένη, O(^1D), κατάσταση τους. Το O(^3P), σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αντιδρά με το O₂, παρουσία τρίτου σώματος, M, σχηματίζοντας το O₃.



Το O₃, απορροφώντας ακτινοβολία (λ ≤ 320 nm), φωτολύεται προς μοριακό οξυγόνο και O(^1D):



Εν συνεχεία, το O(^1D) αντιδρά, εκ νέου, με το O₃, ολοκληρώνοντας το κύκλο, που φέρει το όνομα του Sydney Charman, ο οποίος διερεύνησε και αποκωδικοποίησε το μηχανισμό του, το 1930. Ο κύκλος του Charman περιγράφει την φυσική παραγωγή και κατανάλωση του στρατοσφαιρικού O₃, διαδικασίες που οδηγούν σε μία στάσιμη συγκέντρωση όζοντος, σε συγκεκριμένο υψόμετρο, στη στρατόσφαιρα, όπου η πίεση, η θερμοκρασία και η ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας το ευνοούν κινητικά. Το 1975, εν τούτοις, διαπιστώθηκε από τους Molina *et al.*¹⁸ ότι το «εργοστάσιο» παραγωγής όζοντος, ο κύκλος του Charman, μπορεί να επηρεαστεί, από δραστικές οντότητες, σε ιχνοποσότητες, συγκεκριμένα άτομα χλωρίου, προϊόντα φωτοαποδόμησης των CFCs (ChloroFluoroCarbons) –οικογένεια ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών τον προηγούμενο αιώνα⁷ – και, καταλυτικά, να επιταχυνθεί η καταστροφή του. Ο καταλυτικός κύκλος καταστροφής του O₃ είναι ο εξής:

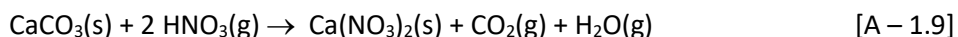
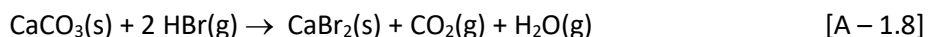
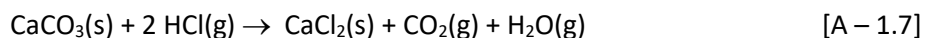


Όπου X, δραστικές οντότητες, όπως άτομα χλωρίου ή άλλων αλογόνων (Br, I), οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του χλωρίου (ClO_x), οξείδια του υδρογόνου (HO_x), με την πλειονότητα αυτών να αποτελούν προϊόντα ανθρωπογενών ρύπων στην Ατμόσφαιρα. Όπως δε, διαπιστώθηκε ο μηχανισμός

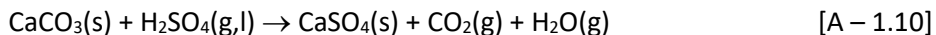
που επιταχύνει την αραίωση της στιβάδας του όζοντος, εμπεριέχει ετερογενείς διεργασίες που ευνοούνται κυρίως στις περιοχές των πόλων, με εντονότερα τα φαινόμενα στην Ανταρκτική (Νότιος Πόλος).¹⁹ Η αραίωση της στιβάδας του O₃ αποτέλεσε ένα από τα πλέον σημαντικά ατμοσφαιρικά προβλήματα της ανθρωπότητας, και για την επίλυσή του συνάφθηκε η μεγαλύτερη παγκόσμια συμφωνία της ανθρωπότητας, το Πρωτόκολλο του Montreal, 1987,²⁰ η οποία ακολουθούμενη από κατάλληλες μεταρρυθμίσεις, υπογράφηκε από 197 χώρες.²¹ Τα θετικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης συμφωνίας οδήγησαν στην απονομή του βραβείου Nobel Ειρήνης στους Albert Arnold (Al) Core Jr. και Intergovernmental Panel on Climate Change, (IPCC), το 2007 επισφραγίζοντας το γεγονός ότι η χάραξη επιστημονικά βάσιμων στρατηγικών μπορεί όχι μόνο να αντιστρέψει, αλλά να προβλέψει και να αποτρέψει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους.

1.4.1 Ετερογενείς Αντιδράσεις: Νανοσωματίδια CaCO₃

Η εισαγωγή νανοσωματιδίων CaCO₃ στη στρατόσφαιρα ενδέχεται να επηρεάσει σημαντικά τη φωτοχημεία της περιοχής και ως εκ τούτου τον κύκλο παραγωγής του O₃, με θετικό ή αρνητικό πρόσημο για τα επίπεδα συγκέντρωσής του. Όσον αφορά στην αλληλεπίδρασή του με τα στρατοσφαιρικά αέρια, ανάλογα με τη συγγενεία του ως προς αυτά, πιθανόν να ευνοηθεί η φυσιορρόφησή τους (Ενότητα 3.2) κατά την ανάπτυξη ασθενών, van der Waals αλληλεπιδράσεων, είτε, σε δεύτερο στάδιο, τα φυσιορροφημένα μόρια να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με το υπόστρωμα και να χημειορροφηθούν. Η χημειορρόφηση, ως χημική διεργασία, δύναται να αλλάξει τη χημική σύσταση του αερολύματος και συνακόλουθα τις οπτικές ιδιότητές του, καθώς επίσης, να οδηγήσει τη Χημεία της περιοχής σε διαφορετική ισορροπία με απρόβλεπτες συνέπειες για τη μελλοντική της σύσταση. Συγκεκριμένα, αέρια, όπως τα HCl, HNO₃ και HBr, τα οποία αποτελούν «αποθήκες» δραστικών οντοτήτων (Cl, Br, NO_x), και επιταχύνουν, καταλυτικά, την καταστροφή του όζοντος (Ozone Depleting Substances, ODS) αναμένεται να προσροφηθούν στο CaCO₃ (calcite) και ενδεχόμενα να αντιδράσουν με τα νανοσωματίδια. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα, αφενός τα ODS να δεσμευτούν και να απομακρυνθούν από την περιοχή της στρατόσφαιρας, μέσω κατακρήμνισης και αφετέρου να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση των αρχικά διοχετευόμενων νανοσωματιδίων:



Η μείωση της συγκέντρωσης των ODS και συνεπώς της συγκέντρωσης των αντίστοιχων δραστικών οντοτήτων αναμένεται να περιορίσει την αραιώση της στιβάδας του όζοντος, το οποίο είναι επιθυμητό. Επιπρόσθετα, ωστόσο, το CaCO₃ θα αλληλεπιδράσει επίσης με το θειικό οξύ, H₂SO₄:



Το H₂SO₄ βρίσκεται στην Στρατόσφαιρα, τόσο στην αέρια φάση, όσο και σε υγρή φυσική κατάσταση, υπό τη μορφή σταγονιδίων (droplets), μέσα σε αερόλυμα.²² Η αντίδραση A – 1.10 οδηγεί σε μείωση των στρατοσφαιρικών επιπέδων H₂SO₄ και ως εκ τούτου, περιορίζονται, επίσης, οι ετερογενείς διεργασίες που συντελούνται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του οξέος και οδηγούν στην μείωση των επιπέδων HCl και την απονίτρωση:^{23, 24}



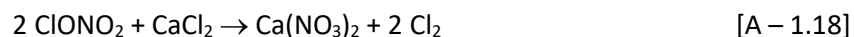
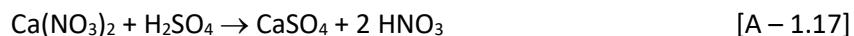
Ο περιορισμός των αντιδράσεων A – 1.11 και A – 1.12 αναμένεται να οδηγήσει σε αυξημένα επίπεδα NO_x στη στρατόσφαιρα. Συγκεκριμένα, καθώς μειώνεται η παραγωγή Cl₂ (A - 1.11), το οποίο είναι πρόδρομη ένωση για το ClO, πλέον θα μειώνεται η συγκέντρωση μίας σημαντικής δεξαμενής NO₂:

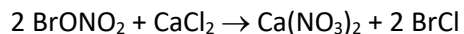


με αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων του NO₂. Αντίστοιχα, καθώς θα περιοριστεί η υδρόλυση του N₂O₅, στα σταγονίδια H₂SO₄, (A – 1.12), θα φωτολύεται εντονότερα στην αέρια φάση προς NO₃ και NO₂:



Και οι δύο αντιδράσεις (A – 1.11, A – 1.12) οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x, τα οποία επιτείνουν την αραιώση τη στιβάδας του στρατοσφαιρικού O₃, συμμετέχοντας σε καταλυτικούς κύκλους. Όσον αφορά στη χημική μετατροπή του CaCO₃ θα πρέπει επίσης να συνεκτιμηθεί η δευτερογενής επίδραση των πρωτογενώς παραγόμενων αλάτων, τα οποία δύναται, κατά αντιστοιχία, να αντιδράσουν με τα στρατοσφαιρικά αέρια.



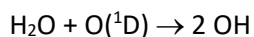


[A – 1.19]

Όπως φαίνεται κατά τις αντιδράσεις A – 1.15-19, παράγονται αέριες πρόδρομες ενώσεις δραστικών οντοτήτων (Cl, Br, NO_x), οι οποίες συμμετέχουν στους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του O₃. Η συνολική αποτίμηση της επίδρασης του CaCO₃ στην Στρατόσφαιρα και τη στιβάδα του O₃ εξαρτάται από το ποιες αντιδράσεις θα κυριαρχήσουν και συνεπώς προϋποτίθεται η κινητική μελέτη και η λεπτομερής διερεύνηση του μηχανισμού της ετερογενούς αλληλεπίδρασης (φυσιορρόφηση – χημειορρόφηση) των νανοσωματιδίων του καλσίτη, με το σύνολο των αερίων που υπάρχουν στην στρατόσφαιρα.

1.4.2 Θέρμανση Στρατόσφαιρας

Πέραν της επίδρασης του CaCO₃ στη χημεία της Στρατόσφαιρας, μέσω ετερογενών διεργασιών, πρέπει επιπλέον να μελετηθεί η ενδεχόμενη θέρμανση της Στρατόσφαιρας κατά την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εισαγόμενο αερόλυμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή της εισαγωγής του αερολύματος μπορεί να επηρεάσει μεταξύ άλλων τα φαινόμενα μεταφοράς αέριων μαζών και την κινητική των στρατοσφαιρικών αντιδράσεων, ενώ θα πρέπει επιπλέον να διερευνηθεί η επίδραση που θα έχει στον κύκλο παραγωγής του στρατοσφαιρικού O₃ (A – 1.2). Ο σχηματισμός O₃ από μοριακό και ατομικό οξυγόνο απαιτεί την παρουσία τρίτου σώματος (M) και ως διαδικασία χαρακτηρίζεται από αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης. Ο συντελεστής ταχύτητας, *k*, της A – 1.2 σε στρατοσφαιρική θερμοκρασία και πίεση (T = 240 K, P = 100 Torr) είναι $k(P,T) = \sim 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ενώ για μεγαλύτερη θερμοκρασία T = 298 K, η τιμή του μειώνεται περίπου 3 φορές, $k(P,T) = \sim 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.²⁵ Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας θα επιβραδύνει το σχηματισμό του O₃ και συνεπώς θα επιδράσει αρνητικά στο συνολικό κύκλο σχηματισμού του. Επιπρόσθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας, σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη πίεση που επικρατεί στην περιοχή θα εντείνει τη ανάμιξη του H₂O (g) μεταξύ της Τροπόσφαιρας και της χαμηλής Στρατόσφαιρας και θα επιταχυνθεί η διάχυση των αέριων μαζών. Η παρουσία H₂O στην Στρατόσφαιρα αυξάνει τη συγκέντρωση των ριζών OH (HO_x), A – 1.20, οι οποίες, με τη σειρά τους, επιτείνουν την κατανάλωση του στρατοσφαιρικού όζοντος.



[A – 1.20]

1.5 Συνδρομή Μελέτης

Η εισαγωγή αερολύματος CaCO_3 στην Στρατόσφαιρα αποτελεί ένα σύνθετο πρόβλημα που επιβάλλεται να διερευνηθεί ενδελεχώς πριν το εγχείρημα τεθεί σε εφαρμογή. Η ενδεχόμενη άμεση ή έμμεση επίδραση της παρουσίας του αερολύματος στη χημεία του στρατοσφαιρικού O_3 καθιστά απαραίτητη την λεπτομερή κινητική και μηχανιστική μελέτη της αλληλεπίδρασης των στρατοσφαιρικών αερίων με τα νανοσωματίδια CaCO_3 , προκειμένου να παραχθούν πληροφορίες κρίσιμης σημασίας για το πώς ο καλσίτης θα επηρεάσει τη σύσταση της Στρατόσφαιρας. Στο ίδιο πλαίσιο, εξίσου σημαντική είναι επίσης η διερεύνηση της πιθανούς χημικής μετατροπής του CaCO_3 και οι συνέπειες αυτής στο ισοζύγιο ακτινοβολίας στην συγκεκριμένη περιοχή. Για παράδειγμα, στην περίπτωση, κατά την οποία ο καλσίτης μετατραπεί, έστω μερικώς, σε κάποιο άλας (πχ. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) θα πρέπει να διερευνηθούν οι επιπτώσεις που θα έχουν τα σωματίδια αυτά στα φαινόμενα σκέδασης και απορρόφησης της ακτινοβολίας, καθώς επίσης, η περιβαλλοντική τους επίδραση κατόπιν κατακρήμνισής τους. Η κινητική των ετερογενών αλληλεπιδράσεων στρατοσφαιρικών αερίων με το CaCO_3 και η χημική μετατροπή του τελευταίου αποτελούν τους κατευθυντήριους άξονες της παρούσας εργασίας, στην οποία μελετάται η αλληλεπίδραση των αερίων HCl και SO_2 , με νανοσωματίδια CaCO_3 (calcite polymorph, 100 —150 nm). Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν κρίσιμα κινητικά μεγέθη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του $\text{HCl}(\text{g})$ με το $\text{CaCO}_3(\text{s})$, δηλαδή ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , ο συντελεστής στάσιμης κατάστασης γ_{ss} , καθώς επίσης, η επικάλυψη της επιφάνειας, θ . Τα μεγέθη αυτά παρέχουν πληροφορίες για την ένταση και τον μηχανισμό της προσρόφησης. Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η χημική μετατροπή του καλσίτη, κατόπιν μακροπερίοδης έκθεσής του στα αέρια HCl και SO_2 . Αξίζει να επισημανθεί ότι στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής (LAPKIN), παράλληλα με την κινητική και μηχανιστική διερεύνηση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης των αερίων HCl και SO_2 με τον καλσίτη μελετάται επίσης, ποσοτικά, η ικανότητα, τόσο του CaCO_3 , όσο και πιθανών πρωτογενώς παραγόμενων στερεών προϊόντων, να απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία, προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η συνδρομή τους στη θέρμανση της στρατόσφαιρας. Από τη μελέτη, στο σύνολό της, θα αποτιμηθεί η συνολική επίδραση της προτεινόμενης εισαγωγής νανοσωματιδίων CaCO_3 στη στρατόσφαιρα και θα εξαχθούν κρίσιμες πληροφορίες για την καταλληλότητα χρήσης των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χάραξη πολιτικής χρήσης τους.

Βιβλιογραφία

- (1) National; Research; Council. *Climate Intervention: Reflecting Sunlight to Cool Earth*; 2015.
- (2) Budyko, M. I. *Climatic Changes*; American Geophysical Union, 1974.
- (3) Masson-Delmotte; V. P. Zhai; A. Pirani; S.L. Connors; C. Péan; S. Berger; N. Caud; Y. Chen; L. Goldfarb; M.I. Gomis; et al. *IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; 2021. DOI: 10.1017/9781009157896.
- (4) *Causes and Effects of Climate Change*. <https://www.un.org/en/climatechange/science/causes-effects-climate-change> (accessed 01/12/2022).
- (5) Pandis, J. S. S. a. S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; 2006.
- (6) *Solar Spectrum*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png (accessed 13/11/2022).
- (7) Σπανουδάκη, Μ. Α. Ατμοσφαιρική Χημεία Σειράς Φθοριωμένων Ολεφινών, CHF=CFX (X: H, F): Κινητική, κ(T,P), και Μηχανιστική Διερεύνηση της Αντίδρασης τους με ρίζες OH και άτομα Cl. Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2022.
- (8) Masson-Delmotte; V., P. Z.; A. Pirani; S.L. Connors; C. Péan; S. Berger; N. Caud; Y. Chen; L. Goldfarb; M.I. Gomis; et al. IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. DOI: 10.1017/9781009157896.001.
- (9) *State of the Global Climate 2021*; WMO.
- (10) *Carbon Dioxide, Methane, Nitrous Oxide, and the Greenhouse Effect*. <https://climatechange.lta.org/get-started/learn/co2-methane-greenhouse-effect/> (accessed 01/11/2022).
- (11) *Paris Agreement*. 2015. https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf (accessed 16/11/2022).
- (12) *Can Solar Geoengineering Win Against Climate Change?* <https://www.accent-network.org/can-solar-geoengineering-win-against-climate-change/> (accessed 22/12/2022).
- (13) Kellogg, W. W.; Schneider, S. H. Climate Stabilization: For Better or for Worse? *Science* **1974**, *186*, 1163 - 1172.
- (14) M. Patrick McCormick; Larry W. Thomason; Trepte, C. R. Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption *Nature* **1995**, *373*, 399 - 404
- (15) P. Heckendorn; D. Weisenstein; S. Fueglistaler; B. P. Luo; E. Rozanov; M. Schraner; L. W. Thomason; Peter, T. The impact of geoengineering aerosols on stratospheric temperature and ozone. *Environ. Res. Lett.* **2009**, *4*, 1 - 12. DOI: doi:10.1088/1748-9326/4/4/045108.
- (16) J. A. Dykema, D. W. K., F. N. Keutsch. Improved aerosol radiative properties as a foundation for solar geoengineering risk assessment. *Geophysical Research Letters* **2016**, (43), 7758-7766.
- (17) Zhen Dai, D. K. W., F. N. Keutsch, D. W. Keith. Experimental reaction rates constrain estimate of ozone response to calcium carbonate geoengineering. *Communications Earth and Environment* **2020**, *1*, 1 - 9.
- (18) F. S. Rowland; M. J. Molina; Chou, C. C. Natural halocarbons in air and sea. *Nature* **1975**, *258*, 775 - 776.
- (19) Michael B. McElroy; Ross J. Salawitch; Wofsy, S. C. Chemistry of the Antarctic Stratosphere. *Planet. Space Sci.* **1987**, *36*, 73 - 87.
- (20) *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (with annex). Concluded at Montreal on 16 September 1987*. <https://treaties.un.org/doc/publication/unts/volume%201522/volume-1522-i-26369-english.pdf> (accessed 28/11/2022).

- (21) *International Actions - The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/international-actions-montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer> (accessed 28/11/2022).
- (22) R.A. Cox; W.B. DeMore; E.E. Ferguson; R. Lesclaux; A.R. Ravishankara; S.P. Sander; N.D. Sze; R.Zellner. *Stratospheric Chemistry*. <https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/1985/vol1/chapter2.pdf> (accessed 28/11/2022).
- (23) Guy P. Brasseur; Claire Granier; Watters, S. Future changes in stratospheric ozone and the role of heterogeneous chemistry *Nature* **1990**, *348*, 626 - 628.
- (24) E.W. Wolff; Mulvane, R. Reactions on Sulphuric Acid Aerosol and on Polar Stratospheric Clouds in the Antarctic Stratosphere. *Geophysical Research Letters* **1991**, *18*, 1007 - 1010.
- (25) J. B. Burkholder; S. P. Sander; J. Abbatt; J. R. Barker; C. Cappa; J. D. Crouse; T. S. Dibble; R. E. Huie; C. E. Kolb; M. J. Kurylo; et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19*; JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, 2019.

Κεφάλαιο 2: Σκοπός

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε, πειραματικά, η κινητική και ο μηχανισμός της αλληλεπίδρασης των στρατοσφαιρικών αερίων, υδροχλώριο (HCl) και διοξείδιο του θείου (SO₂), με νανοσωματίδια CaCO₃ (100 - 150 nm, calcite polymorph). Στόχος της εργασίας ήταν η ποσοτικοποίηση της πιθανότητας προσρόφησης των ανωτέρω αερίων σε υπόστρωμα νανοσωματιδίων CaCO₃, η αποκωδικοποίηση του συνόλου των διεργασιών που συντελούνται και η διερεύνηση της ενδεχόμενης χημικής μετατροπής του υποστρώματος. Το ανθρακικό ασβέστιο, CaCO₃ (calcite), είναι μία εκ των επικρατέστερων ενώσεων για την εισαγωγή του στη Στρατόσφαιρα, σε μορφή αερολύματος (Stratospheric Aerosol Injection, SAI), στο πλαίσιο της Κλιματικής Παρέμβασης (Climate Intervention) και αξιοποιώντας τις ανακλαστικές του ιδιότητες, αναμένεται να συνδράμει στην αντιμετώπιση του προβλήματος της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη και να αντισταθμιστεί, στο μέτρο του δυνατού, η Κλιματική Αλλαγή.

Πυλώνα της διεθνούς κινητοποίησης για την αντιμετώπιση της Κλιματικής Αλλαγής αποτελεί η Συμφωνία των Παρισίων (Paris Agreement, 2015), η οποία έχει ως στόχο να περιορίσει την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του Πλανήτη σε τιμές μικρότερες των +2 °C, σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα (1850 - 1900), και, ιδανικά, να την συγκρατήσει εντός των ορίων των +1.5 °C.¹ Κατά το παρόν, η μέση θερμοκρασία έχει ήδη αυξηθεί κατά ~ +1.1 °C, ως αποτέλεσμα της σημαντικής αύξησης εκπομπών θερμοκηπιακών αερίων, ανθρωπογενούς προέλευσης, τις τελευταίες δεκαετίες, οι οποίες κατέστησαν επιτακτική την λήψη έκτακτων μέτρων, γνωστά ως Κλιματική Παρέμβαση. Οι ενέργειες αυτές θα λειτουργούν συμπληρωματικά με άλλες δράσεις περιορισμού της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη, όπως είναι ο έλεγχος των εκπομπών CO₂ και άλλων θερμοκηπιακών αερίων, που επιδρούν στο Κλίμα (climate forcers).² Η προσδοκία της δράσης «Κλιματική Παρέμβαση» είναι μέσω της σκέδασης της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, από τα νανοσωματίδια καλσίτη, να μειωθεί το ποσοστό αυτής που εισέρχεται στην Τροπόσφαιρα και συνεπώς το ποσοστό που απορροφάται από τη Γη. Με τον τρόπο αυτό, η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη Γη θα είναι επίσης μειωμένη, η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου θα αμβλυνθεί και η υπερθέρμανση του πλανήτη θα περιοριστεί. Εντούτοις, κατόπιν ψεκασμού τους (injection), τα νανοσωματίδια CaCO₃ θα αλληλεπιδράσουν επίσης με τα αέρια της Στρατόσφαιρας, όπως το HCl και το SO₂, διαταράσσοντας πέρα από το ισοζύγιο ακτινοβολίας και τη χημεία της περιοχής. Συνεπώς, η κατανόηση των χημικών διεργασιών, στις οποίες θα εμπλακούν τα νανοσωματίδια, με κυριότερη την επίδρασή τους στη χημεία του όζοντος, αλλά και της ενδεχόμενης συνδρομής τους στη θέρμανση της στρατόσφαιρας, είναι καθοριστικής σημασίας, πριν την υλοποίηση της δράσης SAI. Μία από τις πιο σημαντικές επιπλοκές της χρήσης τους είναι η

περαιτέρω αραίωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, η οποία μπορεί να εκκινηθεί άμεσα ή έμμεσα από την παρουσία του αερολύματος CaCO_3 στην Στρατόσφαιρα. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, τα νανοσωματίδια calcite (100 - 550 nm) εκτιμάται ότι προκαλούν τη μικρότερη επιβάρυνση στην στιβάδα του στρατοσφαιρικού όζοντος, σε σχέση με άλλες προτεινόμενες ενώσεις, που περιέχουν θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}),³⁻⁵ ενώ συγχρόνως πληρούν τα κριτήρια των απαιτούμενων οπτικών ιδιοτήτων για την αποτελεσματική παρεμπόδιση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπρόσθετα της αραίωσης της στιβάδας του όζοντος, όμως, θα πρέπει επίσης να διερευνηθεί η πιθανή χημική μετατροπή των νανοσωματιδίων, η οποία ενδέχεται τόσο να μεταβάλλει τις αρχικές οπτικές τους ιδιότητες (σκέδαση - απορρόφηση ακτινοβολίας), βάσει των οποίων επιλέχθηκαν, όσο και να αφήσει διαφορετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα από αυτό που αναμένεται, κατά την κατακρήμνισή τους και την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα της Γης. Συνεπώς, η μελέτη της επίδρασης της Κλιματικής Παρέμβασης προϋποθέτει τη λεπτομερή μελέτη και εις βάθος κατανόηση των φυσικοχημικών διεργασιών, τις οποίες θα εκκινήσει ο ψεκασμός των νανοσωματιδίων CaCO_3 στην Στρατόσφαιρα και την αποκωδικοποίηση όλων των πιθανών επιπτώσεών τους στο Κλίμα και τον Πλανήτη. Στο πλαίσιο αυτό, κατά την παρούσα εργασία μετρήθηκαν κρίσιμες κινητικές παράμετροι, όπως ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 και ο αντίστοιχος στάσιμη κατάσταση, γ_{ss} , κατά την ετερογενή αλληλεπίδραση των HCl και SO_2 με νανοσωματίδια CaCO_3 , οι οποίοι παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τη συγγένεια του καλσίτη με το εκτιθέμενο αέριο και για το αντιστρεπτό της διαδικασίας προσρόφησης, αντίστοιχα. Επιπλέον, από τη χρονική αναπαράσταση της προσρόφησης και την ποσοτικοποίηση της επικάλυψης της επιφάνειας, θ , σε συνδυασμό με την ανίχνευση επιλεγμένων αέριων προϊόντων της διαδικασίας, μπορούν να προκύψουν σημαντικά δεδομένα για την κατανόηση του είδους της προσρόφησης, φυσιορρόφηση/χημειορρόφηση, και εν γένει για το σύνολο των διεργασιών που εμπλέκονται στο μηχανισμό της διεργασίας και θα καθορίσουν την ατμοσφαιρική τους επίδραση. Τέλος, από κατάλληλα σχεδιασμένα πειράματα μακροπερίοδης έκθεσης της επιφάνειας μελετήθηκε με *ex-situ* τεχνικές ανίχνευσης, η πιθανή χημική μετατροπή των νανοσωματιδίων και η έκτασή της, ώστε να αποτιμηθεί η επίδρασή τους, τόσο στην ενδεχόμενη θέρμανση της στρατόσφαιρας, όσο και στο οικοσύστημα της Γης και το Κλίμα, κατόπιν της επακόλουθης κατακρήμνισής τους. Τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε κατάλληλα σχεδιασμένα φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Στρατόσφαιρας, αποσκοπώντας στην πλήρη αποτίμηση της επίδρασης της εισαγωγής αερολύματος CaCO_3 , στην Στρατόσφαιρα, ως μέτρο αντιστάθμισης της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη, και βάσει της καταλληλότητάς τους, να παρέχουν στους αρμόδιους φορείς τις απαραίτητες πληροφορίες για την χάραξη πολιτικών χρήσης τους.

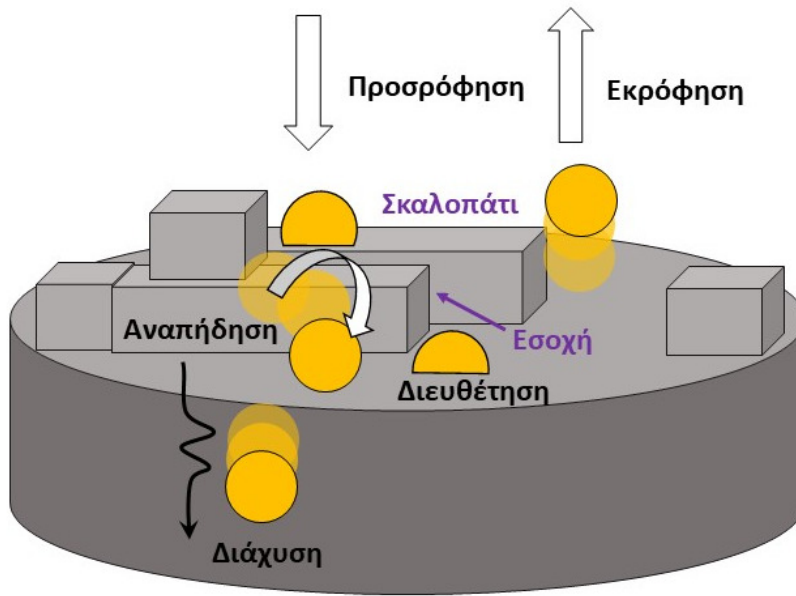
Βιβλιογραφία

- (1) *Paris Agreement*; United Nations / Framework Convention on Climate Change, 2015.
- (2) *An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*; IPCC, 2018.
- (3) J. A. Dykema, D. W. K., F. N. Keutsch. Improved aerosol radiative properties as a foundation for solar geoengineering risk assessment. *Geophysical Research Letters* **2016**, (43), 7758-7766.
- (4) D. W. Keith, D. K. W., J. A. Dykema, F. N. Keutsch. Stratospheric solar geoengineering without ozone loss. *PNAS* **2016**, *113*, 14910-14914.
- (5) Zhen Dai, D. K. W., F. N. Keutsch, D. W. Keith. Experimental reaction rates constrain estimate of ozone response to calcium carbonate geoengineering. *Communications Earth and Environment* **2020**, *1*, 1 - 9.

Κεφάλαιο 3: Προσρόφηση Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες

3.1 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Αέριας και Στερεής Φάσης

Η κίνηση των αέριων μορίων, τα οποία συγκρούονται με μία στερεή επιφάνεια, μπορεί να παρομοιαστεί με αυτή μίας μπάλας που αναπηδά πάνω στα μόρια του στερεού. Όσο αναπηδούν, τα αέρια μόρια χάνουν ενέργεια, αλλά το πιθανότερο είναι να διαφύγουν, πριν χάσουν αρκετή κινητική ενέργεια και εγκλωβιστούν στην επιφάνεια. Ικανή και αναγκαία συνθήκη για να αλληλεπιδράσει ένα αέριο με μία στερεή επιφάνεια είναι η ύπαρξη ατελειών στην τελευταία. Η ύπαρξη ατελειών στο στερεό μειώνει την πιθανότητα διαφυγής, καθώς πλέον τα αέρια μόρια, δεν έρχονται σε επαφή απλά με το επίπεδο στρώμα της επιφάνειας, αλλά μπορεί να παγιδευτούν σε κάποιο «σκαλοπάτι» ή εσοχή, που σχηματίζονται από ανισόπεδα στρώματα ατόμων. Έτσι, τα μόρια του αερίου έρχονται σε επαφή, όχι με ένα, αλλά με περισσότερα άτομα της επιφάνειας, με αποτέλεσμα την παγίδευσή τους σε αυτή. Όσο τα αέρια μόρια θα παγιδεύονται στην επιφάνεια, τόσο οι ατέλειες θα καλύπτονται από αυτά και η επιφάνεια θα φτάσει ξανά σε ένα σημείο εξομάλυνσης, στο οποίο δεν θα υπάρχουν ατέλειες και κατά συνέπεια δεν θα εγκλωβίζονται μόρια αερίου. Εκτός, λοιπόν, από την ύπαρξη, είναι αναγκαία και η διάδοση των ατελειών στην επιφάνεια. Η συσσώρευση αέριων μορίων σε μία επιφάνεια καλείται *προσρόφηση* και λαμβάνει χώρα αποκλειστικά στην διεπιφάνεια μεταξύ του αερίου και του στερεού. Η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφημένη ουσία, ενώ η επιφάνεια ονομάζεται προσροφών υλικό ή υπόστρωμα. Η αλληλεπίδρασή τους περιορίζεται στην επιφάνεια και το αέριο δεν εισχωρεί στον όγκο (bulk) του υποστρώματος. Το φαινόμενο κατά το οποίο το αέριο εισέρχεται στον όγκο του στερεού ονομάζεται *διάχυση*. Ένα προσροφημένο μόριο δύναται να κινείται στην επιφάνεια, έως ότου βρει μία ενεργειακά ευνοϊκή θέση και στη συνέχεια δεσμεύεται σε αυτή (*διευθέτηση*). Η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης είναι η *εκρόφηση*, κατά την οποία τα προσροφημένα μόρια επιστρέφουν στην αέρια φάση. Στο Σ – 3.1 απεικονίζεται η δομή μιας επιφάνειας και οι πιθανές αλληλεπιδράσεις της με μόρια αερίου.



Σ- 3.1 Είδη ατελειών σε μία στερεή επιφάνεια και οι διεργασίες που πραγματοποιούνται μεταξύ αερίων μορίων (κίτρινοι κύκλοι) και του στερεού υποστρώματος.

3.2 Προσρόφηση

Ο βαθμός επικάλυψης μίας καθαρής επιφάνειας από μόρια αερίου εκφράζεται με το ποσοστό επικάλυψης θ :

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} \quad [E - 3.1]$$

όπου N_s , ο αριθμός των κατειλημμένων θέσεων προσρόφησης και N_{max} , ο αριθμός των συνολικών διαθέσιμων θέσεων. Ο N_{max} μεταβάλλεται όσο προοδεύει η επικάλυψη, με αποτέλεσμα τη μείωση των συνολικών διαθέσιμων θέσεων. Οι τιμές του θ κυμαίνονται από 0 έως 1 στη μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ τιμές της επικάλυψης μεγαλύτερες της μονάδας, $\theta > 1$, δηλώνουν πολυστρωματική προσρόφηση, δηλαδή τον σχηματισμό περισσότερων από ένα στρωμάτων, προσροφημένων μορίων επί της επιφάνειας. Για $\theta = 1$ θεωρείται ότι έχει λάβει χώρα πλήρης επικάλυψη της επιφάνειας.

Ο ρυθμός με τον οποίο μία επιφάνεια επικαλύπτεται από μία προσροφημένη ουσία, εξαρτάται από την ικανότητα του υποστρώματος να διαχέει την ενέργεια του μορίου, κατά την κρούση του με την επιφάνεια. Εάν η ενέργεια του μορίου δεν διαχέεται ταχέως, το σωματίδιο κινείται πάνω στην επιφάνεια, έως ότου μία δόνηση το εξωθήσει στην αέρια φάση (εκρόφηση). Το ποσοστό κρούσεων με την επιφάνεια που οδηγούν επιτυχώς σε προσρόφηση καλείται πιθανότητα προσκόλλησης, s :

$$s = \frac{\text{ρυθμός προσρόφησης μορίων από την επιφάνεια}}{\text{ρυθμός κρούσεων σωματιδίων με την επιφάνεια}} \quad [E - 3.2]$$

Η πιθανότητα προσκόλλησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης θ , καθώς όσο αυξάνεται η επικάλυψη, μειώνονται οι διαθέσιμες θέσεις του υποστρώματος για προσρόφηση. Συγκεκριμένα η s είναι ανάλογη του $1 - \theta$, δηλαδή του ποσοστού που δεν έχει καλυφθεί.

$$s = (1 - \theta)s_0 \quad [E - 3.3]$$

όπου s_0 η πιθανότητα προσκόλλησης σε μία καθαρή επιφάνεια.¹

3.2.1 Φυσιορρόφηση - Χημειορρόφηση

Όταν ένα αέριο προσροφάται σε μία στερεή επιφάνεια, τα ηλεκτρόνια τους αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η φύση της αλληλεπίδρασης αυτής θα καθορίσει το είδος της προσρόφησης, η οποία διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την φυσική προσρόφηση ή *φυσιορρόφηση* και την χημική προσρόφηση ή *χημειορρόφηση*.

Στη *φυσιορρόφηση* αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των ηλεκτρονίων της προσροφημένης ουσίας και του υποστρώματος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν μεγάλη εμβέλεια, αλλά είναι ασθενείς, συνεπώς η διαδικασία της φυσιορρόφησης αποτελεί μία αντιστρεπτή διαδικασία. Η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο φυσιορροφάται (ενθαλπία φυσιορρόφησης) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενθαλπία συμπύκνωσης. Για την ακρίβεια, η ενθαλπία φυσιορρόφησης, ΔH_{phys} , είναι λίγο μεγαλύτερη από την ενθαλπία συμπύκνωσης, διότι σε ένα σύστημα στερεού - αερίου πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από το στερεό στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δυναμικού (ΔV) στη διεπιφάνειά τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μίας επιπρόσθετης αλληλεπίδρασης, ε , η οποία γίνεται σημαντικότερη, όσο αυξάνεται η πολωσιμότητα (α) των προσροφημένων μορίων, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad [E - 3.4]$$

όπου α η πολωσιμότητα του αερίου και E η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου, η οποία είναι ανάλογη του δυναμικού ΔV .² Τυπικές τιμές ενθαλπιών φυσιορρόφησης παρατίθενται στον πίνακα Π - 3.1. Η ενθαλπία φυσιορρόφησης, ΔH_{phys} , δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση δεσμών, συνεπώς ένα φυσιορροφημένο μόριο διατηρεί την χημική του ταυτότητα, ακόμα και αν παραμορφωθεί ελαφρώς λόγω της παρουσίας της επιφάνειας και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ηλεκτρονίων τους.

Π – 3.1 Μέγιστες παρατηρούμενες πρότυπες ενθαλπίες φυσιορρόφησης στους 298 Κ. ³

Φυσιορροφημένο Αέριο	Ενθαλπία Φυσιορρόφησης, ΔH_{phys} (kJ mol ⁻¹)
CH ₄	-21
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21

Στη χημειορρόφηση τα μόρια του αερίου προσκολλώνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας έναν χημικό δεσμό, είτε ομοιοπολικό, είτε ιοντικό. Πραγματοποιείται, δηλαδή, ανάμιξη των ηλεκτρονίων των μορίων αερίου και του υποστρώματος, η οποία οδηγεί σε χημική αντίδραση και τη δημιουργία αέριων ή/ και στερεών προϊόντων. Τα στερεά προϊόντα σχηματίζονται στην επιφάνεια ή/και στον όγκο του υποστρώματος. Η ενθαλπία χημειορρόφησης, ΔH_{chem} , είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της φυσιορρόφησης και τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 200 kJ mol⁻¹ (Π – 3.2). Οι χημικοί δεσμοί ενός χημειορροφημένου μορίου μπορεί να διασπαστούν λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων με τα άτομα της επιφάνειας, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μοριακά θραύσματα προσκολλημένα στην επιφάνεια (διασπαστική προσρόφηση).

Π – 3.2 Πρότυπες ενθαλπίες χημειορρόφησης σε υπόστρωμα σιδήρου (Fe) στους 298 Κ. ³

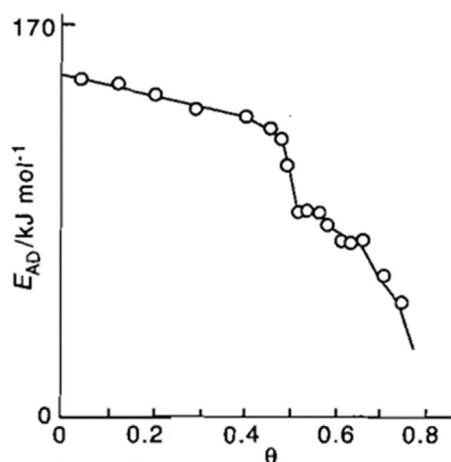
Χημειορροφημένο Αέριο	Ενθαλπία Χημειορρόφησης, ΔH_{chem} (kJ mol ⁻¹)
C ₂ H ₄	-285
H ₂	-134
NH ₃	-188
N ₂	-293

Η φυσιορρόφηση και η χημειορρόφηση αποτελούν εξώθερμες διεργασίες. Η προσρόφηση, ούσα αυθόρμητη διεργασία, χαρακτηρίζεται από αρνητική τιμή της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, $\Delta G < 0$. Επίσης, κατά την προσρόφηση περιορίζεται η ελευθερία μεταφορικής κίνησης της προσροφημένης ουσίας, με αποτέλεσμα να μειωθεί η εντροπία, S , και η μεταβολή αυτή να είναι αρνητική, $\Delta S < 0$. Επομένως, για να είναι αρνητική η ΔG , η οποία δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [E - 3.5]$$

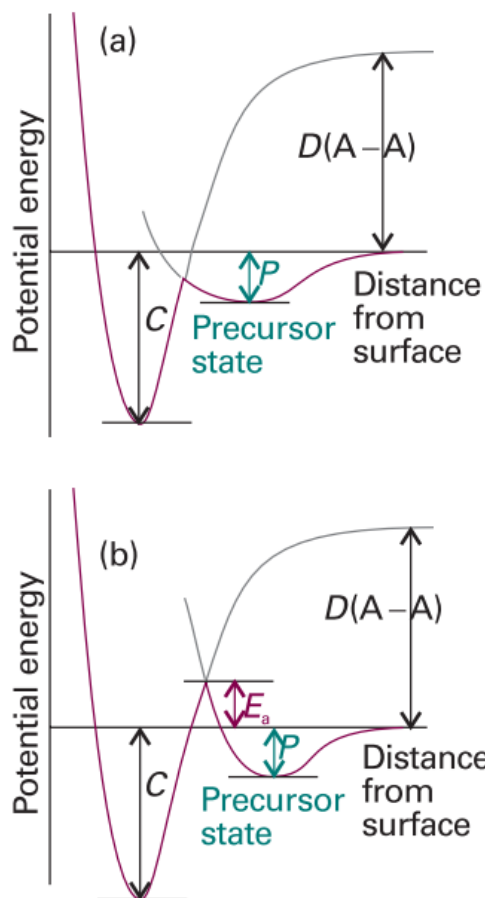
και με T συμβολίζεται η θερμοκρασία σε K , πρέπει η ενθαλπία, ΔH , είναι επίσης αρνητική, δηλαδή η διαδικασία είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$). Ωστόσο, στην περίπτωση της χημειορρόφησης με διάσπαση, η προσροφημένη ουσία αποκτά μεταφορική ευκινησία πάνω στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την αύξηση της μεταφορικής εντροπίας. Έτσι, σε περίπτωση που η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι πολύ θετική, η προσρόφηση γίνεται ενδόθερμη ($\Delta H > 0$), για να εξακολουθεί να είναι εν ισχύ το αυθόρμητο της διεργασίας ($\Delta G < 0$). Συνεπώς, στην περίπτωση χημειορρόφησης με διάσπαση, η διεργασία μπορεί να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη ανάλογα με την ενέργεια που απαιτείται, ώστε να υπερνικηθούν οι απωστικές αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του μορίου και το σχηματισμό δεσμών με την επιφάνεια.⁴

Η ενθαλπία προσρόφησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, διότι τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας ενδέχεται να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναφέρονται ως πλευρικές (lateral interactions) και συμπεριλαμβάνουν άμεσες αλληλεπιδράσεις Coulomb, ομοιοπολικούς δεσμούς, καθώς επίσης αλληλεπιδράσεις van der Waals. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η προσρόφηση CO σε επιφάνεια παλλαδίου (Pd), κατά την οποία τα μόρια του CO απωθούνται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα η ενθαλπία προσρόφησης να μειώνεται, όσο αυξάνεται η επικάλυψη. Στο $\Delta - 3.1$ παρατηρείται ότι, όσο η τιμή του θ αυξάνεται, υπάρχει μία μικρή πτωτική τάση στην τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης μέχρι $\theta = 0.5$ και ακολούθως, η τιμή της ενθαλπίας μειώνεται απότομα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται ως εξής: μέχρι να καταληφθούν οι μισές διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης ($\theta = 0.5$), τα μόρια καταλαμβάνουν θέσεις στην επιφάνεια σε κατάλληλες αποστάσεις, στις οποίες η αλληλεπίδραση με τα άλλα προσροφούμενα μόρια θα είναι η ελάχιστη δυνατή, με αποτέλεσμα να δημιουργήσουν ένα πλέγμα απόλυτης τάξης. Όσο αυξάνει όμως η επικάλυψη, η τάξη μειώνεται και τα μόρια πλέον βρίσκονται σε πιο μικρές αποστάσεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν και στην περίπτωση του CO να απωθούνται. Επομένως, η ενθαλπία προσρόφησης μειώνεται, όσο αυξάνεται η επικάλυψη.



Δ – 3.2 Μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης του CO στο Pd, συναρτήσει της επικάλυψης θ .²

Η φυσιορρόφηση και η χημειορρόφηση δεν αποτελούν δύο ανεξάρτητες διεργασίες. Αντιθέτως, η φυσιορρόφηση είναι η πρόδρομη κατάσταση της χημειορρόφησης. Στο Δ – 3.2 αποτυπώνεται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου, συναρτήσει της απόστασης του από την στερεή επιφάνεια. Καθώς το μόριο πλησιάζει την επιφάνεια, η δυναμική του ενέργεια ελαττώνεται, εφόσον φυσιορροφάται. Όσο κινείται προς την κατάσταση χημειορρόφησης, το μόριο δύναται να διασπαστεί σε θραύσματα, με απόρροια την αύξησης της δυναμικής του ενέργειας, λόγω της έκτασης των δεσμών. Στη συνέχεια, η ενέργεια του ελαττώνεται απότομα, καθώς οι δεσμοί μεταξύ αερίου – υποστρώματος αποκτούν τη μέγιστη ισχύ τους. Ακόμα και στην περίπτωση που το μόριο δεν διασπαστεί, είναι αναμενόμενη μια αρχική αύξηση της δυναμικής του ενέργειας, ως αποτέλεσμα της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού του νέφους, όσο πλησιάζει την επιφάνεια. Αναμένεται, λοιπόν, να υπάρχει ένα ενεργειακό φράγμα μεταξύ της φυσιορροφημένης (πρόδρομης) και χημειορροφημένης κατάστασης. Σημειώνεται ότι η φυσιορρόφηση δεν απαιτεί καμία ενεργοποίηση. Στην περίπτωση που αυτό το φράγμα δεν υπερβαίνει το μηδέν της δυναμικής ενέργειας (Δ - 3.2 (a)), δηλαδή την τιμή της ενέργειας όταν το μόριο είναι σε μεγάλη απόσταση από την επιφάνεια, η χημειορρόφηση δεν απαιτεί ενεργοποίηση, είτε γιατί δεν υφίσταται διάσπαση, είτε επειδή η διάσπαση και η δημιουργία δεσμών με το υπόστρωμα, απαιτεί μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια του απομακρυσμένου σωματιδίου. Σε αυτή την περίπτωση, απουσία ενέργειας ενεργοποίησης, η χημειορρόφηση αναμένεται να είναι ταχεία. Αντίθετα, όταν το ενεργειακό φράγμα μεταξύ φυσιορρόφησης – χημειορρόφησης ξεπερνά την τιμή του μηδενός (Δ – 3.2 (b)), η χημειορρόφηση απαιτεί ενεργοποίηση, δηλαδή, η ενεργειακή απαίτηση για τη διάσπαση και τη δημιουργία των δεσμών είναι μεγαλύτερη. Η χημειορρόφηση, η οποία απαιτεί να υπερκεραστεί μία ενέργεια ενεργοποίησης εξελίσσεται σε πιο αργό ρυθμό από την μη ενεργοποιούμενη.



Δ – 3.2 Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας για τη χημειορρόφηση με διάσπαση ενός μορίου A - A. Σε κάθε περίπτωση, P η ενθαλπία φυσιορρόφησης και C η ενθαλπία χημειορρόφησης (σε T = 0). Η σχετική θέση των καμπυλών καθορίζει αν η χημειορρόφηση είναι (a) μη ενεργοποιημένη ή (b) ενεργοποιημένη.³

Τα κύρια χαρακτηριστικά και οι διαφορές της φυσιορρόφησης και της χημειορρόφησης συνοψίζονται στον πίνακα Π – 3.3.

Π – 3.3 Χαρακτηριστικά φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης.

Χαρακτηριστικά	Φυσιορρόφηση	Χημειορρόφηση
Αλληλεπίδραση	Van der Waals αλληλεπιδράσεις - Αντιστρεπτή	Χημικός Δεσμός – Μη αντιστρεπτή
Ενθαλπία Προσρόφησης	20 – 80 kJ mol ⁻¹	100 – 800 kJ mol ⁻¹
Ενεργοποίηση	Δεν απαιτείται	Απαιτείται

3.3 Εκρόφηση Προσροφημένων Μορίων

Η εκρόφηση είναι η αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης, κατά την οποία τα προσροφημένα (φυσιορροφημένα) μόρια επιστρέφουν στην αέρια φάση. Η εκρόφηση απαιτεί πάντα ενεργοποίηση, αφού τα μόρια πρέπει να διαφύγουν από τον πυθμένα ενός πηγαδιού δυναμικού. Ένα φυσιορροφημένο μόριο δονείται μέσα στο ρηχό πηγάδι δυναμικού του και μπορεί να διαφύγει από την επιφάνεια, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Αν το μόριο δεν διοχετεύσει την ενέργειά του στο στερεό, τότε η περίσσεια ενέργειας θα οδηγήσει το μόριο στην εκρόφηση. Ο χρόνος παραμονής, τ , του μορίου στη φυσιορροφημένη κατάσταση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πορεία του μορίου προς προσρόφηση (χημειορρόφηση) ή εκρόφηση. Ο τ περιγράφεται από την έκφραση τύπου Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{-\Delta H_{ads}/RT} \quad [E - 3.6]$$

όπου τ_0 , ο χρόνος δόνησης του ασθενούς δεσμού αερίου – υποστρώματος, ο οποίος για τυπικές μοριακές δονήσεις είναι 10^{-13} sec, και ΔH_{ads} , η ενθαλπία προσρόφησης (εφόσον η $\Delta H < 0$, με το αρνητικό πρόσημο δηλώνεται η ενεργειακή απαίτηση της εκρόφησης), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στην επιφάνεια εκφράζεται μέσω της πιθανότητας που εξαρτάται από την ενθαλπία της προσρόφησης και τη θερμοκρασία. Όσο μειώνεται η ΔH_{ads} (αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης), τόσο μεγαλώνει η πιθανότητα παραμονής του μορίου στην επιφάνεια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, ο χρόνος παραμονής ελαχιστοποιείται, λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας των αέριων μορίων πάνω σε αυτό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, όμως, η πιθανότητα παραμονής των μορίων μεγαλώνει σημαντικά. Τυπικές τιμές χρόνου παραμονής περιέχονται στον Π – 3.4.

Π – 3.4 Χρόνοι παραμονής αέριων μορίων σε επιφάνεια στην περίπτωση φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες. ²

Προσρόφηση	Θερμοκρασία, T (K)	Χρόνος Παραμονής, τ (s)
Φυσιορρόφηση ($\Delta H = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$)	100	469
	200	7×10^{-6}
	300	7×10^{-8}
Χημειορρόφηση ($\Delta H = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$)	300	25833
	400	1
	500	3×10^{-3}

Η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης ενός αερίου από ένα στερεό υπόστρωμα μπορεί να λάβει παραπάνω από μία τιμές. Για παράδειγμα, στην περίπτωση πολυστρωματικής προσρόφησης, η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης των ισχυρά δεσμευμένων σωματιδίων που προσκολλώνται απευθείας στο υπόστρωμα, διαφέρει από αυτήν των ασθενώς δεσμευμένων σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται σε στρώμα πάνω από το πρωτογενές επίστρωμα. Ακόμη, στην περίπτωση της χημειορρόφησης, είναι δυνατόν να υπάρχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικής ισχύος τρόποι σύνδεσης των αέριων μορίων στο υπόστρωμα, οι οποίοι θα απαιτούν διαφορετική ενέργεια για την αποδέσμευση των μορίων. Ο πρώτος δύναται να αντιστοιχεί σε ένα απλό δεσμό μεταξύ τους, ενώ ο δεύτερος σε διάσπαση του μορίου και δημιουργία δεσμού των θραυσμάτων με το υπόστρωμα.¹ Για χαμηλές επιφανειακές επικαλύψεις, η ενθαλπία προσρόφησης είναι σημαντικά διαφορετική από ότι σε υψηλές επικαλύψεις (Ενότητα 3.2.1). Συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και μπορεί να μεταβάλλεται όσο εξελίσσεται η εκρόφηση.

3.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

Όταν ένα αέριο προσροφάται σε μία επιφάνεια υπάρχει μία δυναμική ισορροπία μεταξύ των ελεύθερων και των προσροφημένων μορίων. Το ποσοστό επικάλυψης, θ , της επιφάνειας εξαρτάται από την πίεση του υπερκείμενου αερίου και από τη θερμοκρασία. Η έκφραση που περιγράφει τη μεταβολή του θ με την πίεση σε σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται *ισόθερμη προσρόφησης*.

3.4.1 Ισόθερμη Langmuir

Ο Irving Langmuir (1916) εισήγαγε το απλούστερο μοντέλο για να περιγράψει τη σχέση της επικάλυψης θ και της πίεσης και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

1. Η προσρόφηση πραγματοποιείται αποκλειστικά στο πάνω στρώμα της επιφάνειας (μονοστρωματική επικάλυψη).
2. Η επιφάνεια αποτελείται από ισοδύναμες θέσεις και η κάθε θέση μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο μόριο προσροφημένης ουσίας.
3. Τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση συγκρούονται συνεχώς με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μία άδεια θέση, τότε προσκολλώνται στην επιφάνεια, ενώ αν συγκρουστούν με μία ήδη κατειλημμένη θέση, ανακλώνται πίσω στην αέρια φάση.
4. Η ενθαλπία προσρόφησης δεν εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, καθώς δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

5. Μόλις τα μόρια προσροφηθούν σε μία θέση παραμένουν σε αυτήν, χωρίς να μετακινηθούν σε μία άλλη, διότι το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεράσουν είναι πολύ μεγαλύτερο από το $k_B T$.²

3.4.1A Κινητική Δεσμικής Προσρόφησης

Η δυναμική ισορροπία μεταξύ των μορίων στην αέρια φάση A(g) και εκείνων στην επιφάνεια, A-S, είναι:



Η σταθερά ταχύτητας που περιγράφει την προσρόφηση είναι η k_a , ενώ η αντίστοιχη της εκρόφησης είναι η k_d . Στην περίπτωση που η προσρόφηση δεν συνοδεύεται από διάσπαση του μορίου, ο ρυθμός της προσρόφησης περιγράφεται από τη σχέση

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P (N_{max} - N_s) \quad [E - 3.7]$$

Αντίστοιχα, για τον ρυθμό εκρόφησης ισχύει:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N_s \quad [E - 3.8]$$

Στην ισορροπία οι δύο ρυθμοί εξισώνονται.

$$k_a P (N_{max} - N_s) = k_d N_s \quad [E - 3.9]$$

Βάσει της E - 3.9, η E - 3.1 μετασχηματίζεται στην:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} = \frac{K_{Lang} P}{1 + K_{Lang} P} \quad [E - 3.10]$$

όπου $K_{Lang} = \frac{k_a}{k_d}$, η σταθερά ισορροπίας. Η E - 3.8 είναι η ισόθερμη Langmuir, η οποία συνδέει την επιφανειακή επικάλυψη με την πίεση.

Σε πολύ χαμηλές τιμές πίεσης αερίου ($P \rightarrow 0$), ο όρος $K_{Lang} P$ γίνεται αμελητέος και ο παρονομαστής της E - 3.8 μονάδα.

$$\theta = K_{Lang} P \quad [E - 3.11]$$

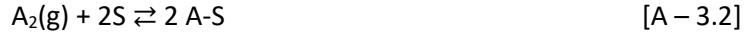
Σε τέτοιες περιπτώσεις χαμηλής πίεσης, η E - 3.11 μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + P \frac{1}{N_{max}} \quad [E - 3.12]$$

Η σχέση αυτή περιγράφει την γραμμική εξάρτηση του όρου $\frac{P}{N_s}$ από την P και είναι της μορφής $y = ax + b$. Η κλίση (b) είναι ο όρος $\frac{1}{N_{max}}$, ενώ από την τεταγμένη επί την αρχή (a) προσδιορίζεται ο $\frac{1}{N_{max} K_{Lang}}$.

3.4.1B Κινητική Διασπαστικής Προσρόφησης

Αν ένα μόριο A_2 προσροφάται με διάσπαση και δίνει δύο θραύσματα A στην επιφάνεια, τότε απαιτούνται δύο θέσεις για να διευθετηθούν.



Ο ρυθμός προσρόφησης σε αυτήν την περίπτωση είναι

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P (N_{max} - N_s)^2 \quad [E - 3.13]$$

ενώ, ο ρυθμός εκρόφησης

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N_s^2 \quad [E - 3.14]$$

Όπως συμβαίνει και στη δεσμική προσρόφηση, στην ισορροπία οι δύο ρυθμοί εξισώνονται.

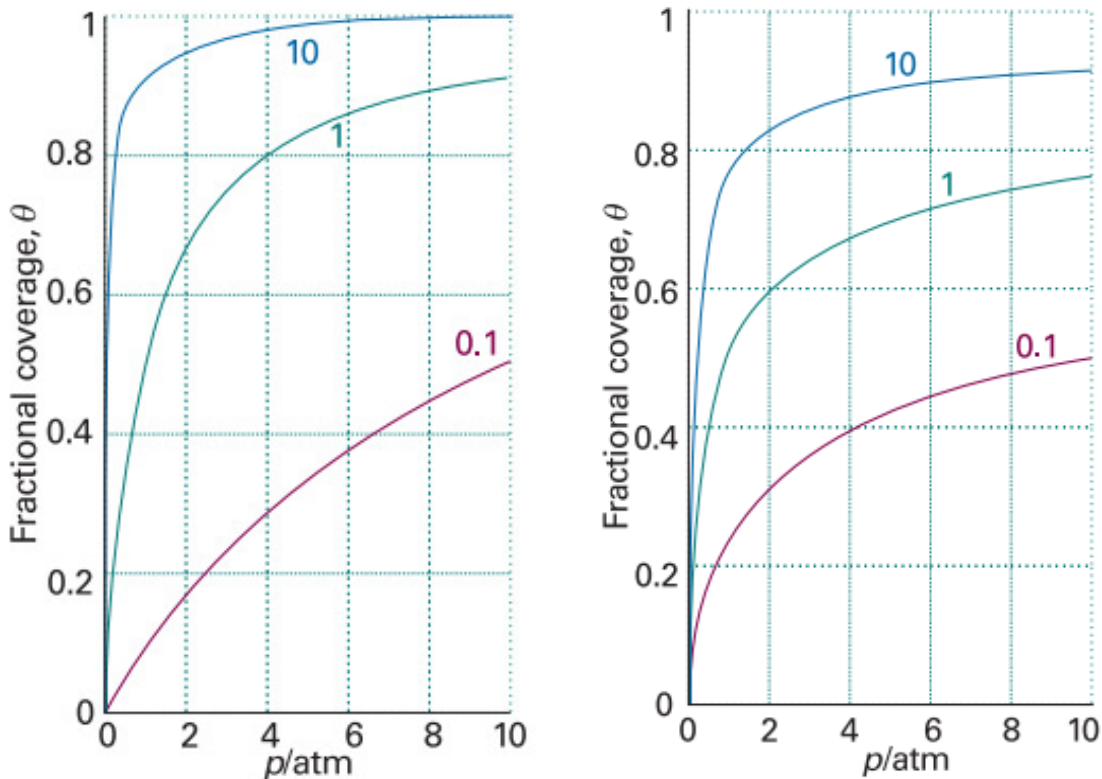
$$k_a P (N_{max} - N_s)^2 = k_d N_s^2 \quad [E - 3.15]$$

Βάσει της $E - 3.15$, η $E - 3.1$ μετασχηματίζεται στην:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} = \frac{\sqrt{K_{Lang} P}}{1 + \sqrt{K_{Lang} P}} \quad [E - 3.16]$$

όπου $K_{Lang} = \frac{k_a}{k_d}$. Η $E - 3.16$ είναι η ισόθερμη Langmuir, η οποία συνδέει την επιφανειακή επικάλυψη με την πίεση, για τη διασπαστική προσρόφηση. Η εξάρτηση της θ από την P είναι ασθενέστερη στη διασπαστική, σε σχέση με τη δεσμική προσρόφηση.

Τόσο στη δεσμική, όσο και στη διασπαστική προσρόφηση, η σταθερά ισορροπίας K_{Lang} εκφράζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης ενός μορίου με το υπόστρωμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της, τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση του μορίου με την επιφάνεια. Σε διαφορετικές θερμοκρασίες, λαμβάνονται διαφορετικές καμπύλες ισόθερμων προσρόφησης και συνεπώς διαφορετικές τιμές της K_{Lang} . Οι καμπύλες ισόθερμων Langmuir με και χωρίς διάσπαση και διαφορετικές σταθερές K_{Lang} φαίνονται στο $\Delta - 3.3$. Το ποσοστό επικάλυψης αυξάνει, όσο αυξάνεται η πίεση. Στις μικρές πιέσεις, η επικάλυψη είναι ταχεία. Για πολύ υψηλές πιέσεις, πλησιάζει τη μονάδα καθώς αναγκάζεται να καταλάβει κάθε διαθέσιμη θέση του υποστρώματος.



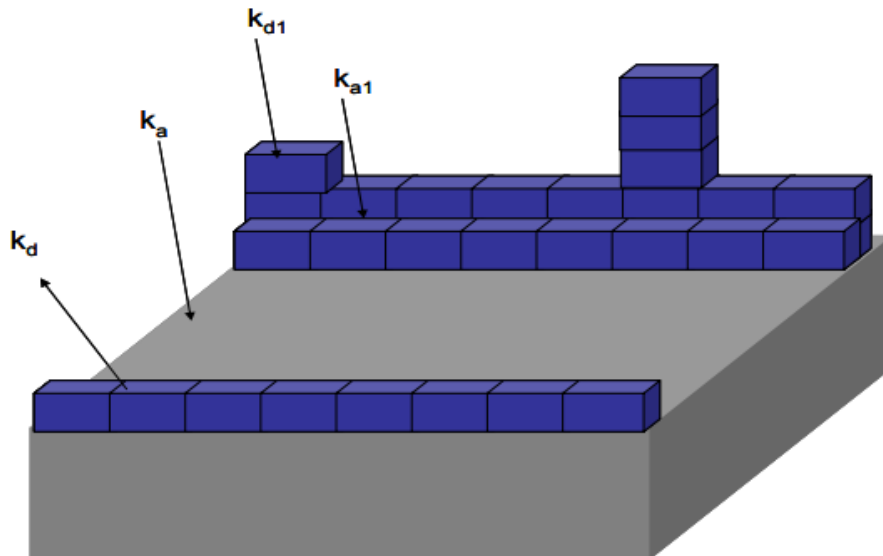
Δ – 3.3 Αριστερά: Ισόθερμες Langmuir δεσμικής προσρόφησης για διαφορετικές τιμές K_{Lang} . Δεξιά: Ισόθερμες Langmuir διασπαστικής προσρόφησης για διαφορετικές τιμές K_{Lang} . Η εξάρτηση της θ από την P είναι εντονότερη στις δεσμικές προσροφήσεις.³

3.4.2 Ισόθερμη BET

Η ισόθερμη Langmuir δεν λαμβάνει υπόψιν την πιθανότητα το αρχικό στρώμα προσροφημένων μορίων να λειτουργεί ως υπόστρωμα για περαιτέρω προσρόφηση (φυσιορρόφηση). Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίστοιχη ισόθερμη, αντί να καταλήγει σε μία τιμή κορεσμού στις υψηλές πιέσεις, αναμένεται να αυξάνει απεριόριστα. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη για πολυστρωματική προσρόφηση αναπτύχθηκε από τους Stephen Brunauer, Paul Emmet και Edward Teller και ονομάζεται ισόθερμη BET. Κατά την πολυστρωματική προσρόφηση, η ενθαλπία προσρόφησης (ΔH_{ads}) ενός μορίου, το οποίο προσροφάται σε καθαρό υπόστρωμα διαφέρει σημαντικά από την ενθαλπία προσρόφησης ενός μορίου που προσροφάται πάνω σε στρώμα προσροφημένων μορίων. Η τελευταία περίπτωση αποτελεί μία διαδικασία συμπύκνωσης των μορίων. Επομένως στην πολυστρωματική προσρόφηση, ενδεχόμενη χημειορρόφηση μπορεί να υπάρξει μόνο κατά το σχηματισμό του πρώτου στρώματος. Το μοντέλο ισόθερμης BET βασίζεται σε ορισμένες παραδοχές:

1. Κατά τον σχηματισμό του πρώτου στρώματος μορίων πραγματοποιείται προσρόφηση σε ισοδύναμες διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας, όπως θεωρεί το μοντέλο Langmuir.
2. Ο σχηματισμός του δεύτερου στρώματος πραγματοποιείται αποκλειστικά στην κορυφή του πρώτου στρώματος μορίων, το τρίτο στην κορυφή του δεύτερου, το τέταρτο στην κορυφή του τρίτου κ.ο.κ. Όταν η πίεση, P , του αερίου που προσροφάται είναι ίση με την τάση ατμών του, P_0 , τότε έχουμε το σχηματισμό άπειρου αριθμού στρωμάτων μορίων.
3. Σε συνθήκες ισορροπίας, οι ρυθμοί συμπύκνωσης και εξάτμισης των μορίων είναι ίδιοι για κάθε στρώμα που έχει σχηματιστεί.
4. Όταν ο αριθμός των στρωμάτων είναι μεγαλύτερος ή ίσος με δύο, οι σταθερές ισορροπίας K για κάθε στρώμα, εκτός από το αρχικό, είναι ίσες και για την αντίστοιχη τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης ισχύει $\Delta H_{ads} = -\Delta H_{vap}$, όπου ΔH_{vap} η ενθαλπία εξάτμισης. Για το πρώτο στρώμα, η σταθερά K , καθώς και η ενθαλπία προσρόφησης προσδιορίζονται από το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir.

Για την εξαγωγή της ισόθερμης BET χρησιμοποιούνται διαφορετικές σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης, ανάλογα με το αν το μόριο προσροφάται απευθείας στο υπόστρωμα ή σε στρώμα ήδη προσροφημένων μορίων. Οι σταθερές ταχύτητας για την προσρόφηση και την εκρόφηση του αρχικού στρώματος είναι k_a και k_d , και όλων των ανώτερων στρωμάτων k_{a1} και k_{d1} ($\Sigma - 3.2$).



$\Sigma - 3.2$ Πολυστρωματική προσρόφηση BET. ⁵

Ο συνολικός όγκος της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογος του αριθμού των προσροφημένων μορίων, ο οποίος προκύπτει από την άθροιση των υψών κάθε στρώματος.

Η τελική μορφή της BET εξίσωσης είναι:

$$\frac{P}{N_s(P-P_0)} = \frac{1}{N_{max} C} + \frac{C-1}{N_{max} C} \frac{P}{P_0} \quad [E - 3.17]$$

Η σταθερά C είναι χαρακτηριστική του συστήματος και προκύπτει από την έκφραση:

$$C = \frac{K_0}{K_1} \quad [E - 3.18]$$

όπου K_0 , ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης στο και από το υπόστρωμα (K_{Lang}) και K_1 , ο αντίστοιχος λόγος για τα επόμενα στρώματα. Η τιμή της C μπορεί να προσδιοριστεί από την έκφραση:

$$C = e^{(\Delta H_{des} - \Delta H_{vap})/RT} \quad [E - 3.19]$$

όπου ΔH_{des} , η ενθαλπία εκρόφησης ($\Delta H_{des} = -\Delta H_{ads}$).

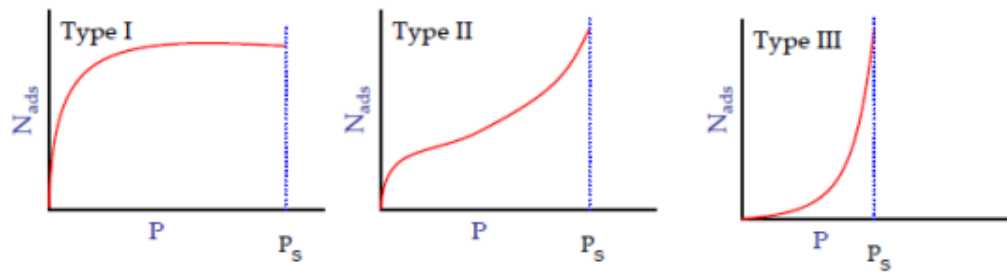
Ως P_0 ορίζεται η τάση ατμών του υποστρώματος στη δεδομένη θερμοκρασία, η οποία εξάγεται από την εξίσωση Antoine:

$$\log P_0 = A - \frac{B}{C+T} \quad [E - 3.20]$$

όπου P_0 , η τάση ατμών σε bar, T , η θερμοκρασία σε K και A, B, C οι συντελεστές Antoine.

Η E - 3.17 εκφράζει τη γραμμική σχέση ($y = ax + b$) μεταξύ των $\frac{P}{N_s(P-P_0)}$ και $\frac{P}{P_0}$. Από την γραμμική προσαρμογή των δύο όρων προσδιορίζονται οι τιμές της σταθεράς C και του N_{max} .

Οι διαφορετικές μορφές των ισόθερμων BET παρατίθενται στο Δ - 3.4 Η τύπου I ισόθερμη αναπαριστά τη Langmuir μονοστρωματική προσρόφηση. Οι ισόθερμες II, III, σχετίζονται με τη μόνο- και πολυστρωματική προσρόφηση προσεγγίζοντας την πίεση κορεσμού ασυμπτωτικά. Όπως παρατηρείται και στις δυο αυτές περιπτώσεις, η προσρόφηση αυξάνεται απεριόριστα, όπως προβλέπεται από το μοντέλο BET, καθώς δεν υπάρχει όριο στην ποσότητα του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί πολυστρωματικά (συμπυκνωθεί).



Δ – 3.4 Αριστερά: Η ισόθερμη BET τύπου I, η οποία αναπαριστά το μοντέλο μονοστρωματικής προσρόφησης Langmuir. Κέντρο: Η ισόθερμη BET τύπου II. Δεξιά: Η ισόθερμη BET τύπου III. Οι τύπου II και III είναι πολυστρωματικές προσροφήσεις, στις οποίες η επικάλυψη συνεχίζεται, όσο υπάρχει υπερκείμενο αέριο πάνω από την επιφάνεια.⁵

3.5 Κινητική της Προσρόφησης

Για την κινητική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίων μορίων, με στερεές επιφάνειες χρησιμοποιούνται αδιάστατοι συντελεστές, οι οποίοι εκφράζουν την πιθανότητα να πραγματοποιηθούν οι εκάστοτε διεργασίες, τις οποίες περιγράφουν.

Ο *συντελεστής διευθέτησης* (mass accommodation coefficient), α , είναι η πιθανότητα παραμονής ενός αέριου μορίου στην επιφάνεια, για όσο χρόνο περίπου διαρκεί μια δόνηση ($\sim 10^{-12}$ s) και αναφέρεται στο αρχικό στάδιο της προσρόφησης. Ο πειραματικός του προσδιορισμός δεν είναι εφικτός, λόγω του εξαιρετικά μικρού χρόνου, στον οποίον συμβαίνει το φαινόμενο. Οι ταχύτερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μελέτη ετερογενών φαινομένων σε επιφάνειες είναι σημαντικά βραδύτερες από τη διάρκεια μίας δόνησης, και το χρονικό παράθυρο παρακολούθησης των διεργασιών είναι της τάξεως μερικών milliseconds.⁶

Ο *συντελεστής κατακράτησης* (uptake coefficient), γ , περιγράφει την πιθανότητα προσρόφησης των αερίων μορίων, σε ένα στερεό υπόστρωμα και ορίζεται από την έκφραση:

$$\gamma = \frac{\text{αριθμός αέριων μορίων που προσροφώνται στο υπόστρωμα}}{\text{αριθμός αέριων μορίων που προσκρούουν στο υπόστρωμα}} \quad [E - 3.21]$$

Αντιπροσωπεύει την ίδια ποσότητα με την πιθανότητα προσκόλλησης, s . Ο συντελεστής κατακράτησης προσδιορίζεται πειραματικά και στο χρονικό διάστημα που απαιτείται, για την μέτρηση του, δεν συντελείται αποκλειστικά η προσρόφηση των μορίων, αλλά είναι πιθανό να πραγματοποιούνται και φαινόμενα, όπως η εκρόφηση, η διάχυση και η διευθέτηση των μορίων. Ο συντελεστής κατακράτησης εκφράζεται με διαφορετικούς τρόπους, αναλόγως το χρονικό σημείο της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, στο οποίο προσδιορίζεται. Συγκεκριμένα, ο *συντελεστής αρχικής κατακράτησης* (initial uptake coefficient), γ_0 , είναι η πιθανότητα της προσρόφησης του αερίου σε μία καθαρή επιφάνεια και

μετριέται στο αρχικό στάδιο της έκθεσης (1 - μερικά sec). Ο *συντελεστής στάσιμης κατάστασης* (steady state uptake coefficient), γ_{ss} , εκφράζει επίσης πιθανότητα προσρόφησης του αερίου στο στερεό, όταν, όμως, η έκθεση του υποστρώματος στο αέριο είναι επαρκής, ώστε να έχει δημιουργηθεί η αναφερόμενη ως «στάσιμη κατάσταση κορεσμού» στην επιφάνεια, κατά την οποία εξισώνονται οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης των αέριων μορίων, σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες πιθανές διεργασίες που την προσδιορίζουν. Στο χρονικό αυτό σημείο, εκτιμάται ο κορεσμός της επιφάνειας, για αυτό και ο γ_{ss} αποτελεί το μέτρο κορεσμού της. Στην περίπτωση της χημειορρόφησης, δηλαδή της προσρόφησης με χημική αντίδραση, η κινητική περιγράφεται από τον *δραστικό συντελεστή κατακράτησης* (reactive uptake coefficient), γ_R , ο οποίος περιγράφει το σύνολο των διαδικασιών, κατά την αλληλεπίδραση του αερίου με το στερεό, δηλαδή την προσρόφηση, τη διάχυση, την εκρόφηση και τη χημική αντίδραση μεταξύ τους. Ο απλούστερος τρόπος να περιγραφεί μια ετερογενής αντίδραση είναι να θεωρηθεί ότι ένα αντιδρών, X, μέσω αντίδρασης με την επιφάνεια, μετατρέπεται στο προϊόν, Y, διαδικασία η οποία περιγράφεται από κινητική 1^{ης} τάξης.⁷



Η A – 3.3 χαρακτηρίζεται από συντελεστή ταχύτητας, k , ενώ ο νόμος ταχύτητας που την περιγράφει είναι:

$$- \frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = k [X] \quad [E - 3.22]$$

Η συντελεστής ταχύτητας k , εμπεριέχει τα χαρακτηριστικά της ετερογενούς αλληλεπίδρασης και δίνεται από την έκφραση:

$$k = \frac{\bar{c} A \gamma}{4} \quad [E - 3.23]$$

όπου \bar{c} η μέση μοριακή ταχύτητα, A η γεωμετρική επιφάνεια του στερεού που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση και γ ο δραστικός συντελεστής κατακράτησης.

Βιβλιογραφία

- (1) Peter Atkins; Julio de Paula; Keeler, J. *Atkins Φυσικοχημεία*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2020.
- (2) Attard, G.; Barnes, C. *Surfaces*; Oxford University Press, 1998.
- (3) Peter Atkins, J. d. P. *Atkin's Physical Chemistry*; Oxford University Press, 2006.
- (4) Φουτούλη, Ζ. Π. Κινητική Διερεύνηση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης και Πιθανές Επιπτώσεις της στη Διαλυτότητα των Μετάλλων. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.
- (5) Ρωμανιάς, Μ. Ν. Κινητική Διερεύνηση της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Πτητικών Ενώσεων Ατμοσφαιρικού Ενδιαφέροντος με Επιφάνειες (H₂O, H₂O/HNO₃), στην Περιοχή της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Κατώτερης Στρατόσφαιρας (UTLS). Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2009.
- (6) J. N. Crowley; M. Ammann; R. A. Cox; R. G. Hynes; M. E. Jenkin; A. Mellouki; M. J. Rossi; Troe, J.; Wallington, T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 9059–9223.
- (7) Ravishankara, A. R. Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science* **1997**, *276*, 1058 - 1064.

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος

Η παρούσα μελέτη συμπεριλαμβάνει α. την κινητική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του αερίου HCl με νανοσωματίδια CaCO₃ (~ 100 nm, calcite), σε θερμοκρασία δωματίου, 296 K και β. τη διερεύνηση της πιθανής χημικής μετατροπής του CaCO₃, κατά την έκθεσή του σε αέρια HCl και SO₂, σε εύρος θερμοκρασιών 240 – 296 K και συνολική πίεση ~100 Torr, προσομοιώνοντας τις στρατοσφαιρικές συνθήκες. Για την υλοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο ανεξάρτητες πειραματικές διατάξεις: Α. Η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (Knudsen Reactor), συζευγμένη με τετραπολική Φασματομετρία Μαζών (Very Low Pressure Reactor – Quadrupole Mass Spectrometry, VLPR-QMS), για την κινητική και μηχανιστική μελέτη των διεργασιών, σε πραγματικό χρόνο και Β. η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Αντιδραστήρα (Static Thermostated Reactor, STR), για τον έλεγχο της χημικής μετατροπής του calcite, με *ex-situ* τεχνικές ανίχνευσης. Συγκεκριμένα, με την VLPR-QMS τεχνική διερευνήθηκε, τόσο η κινητική, όσο και ο μηχανισμός της αλληλεπίδρασης του αερίου HCl(g) με νανοσωματίδια CaCO₃(s), σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση ~10 mTorr. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, μέσω καταγραφής των μεταβολών επιλεγμένων ιόντων παρακολουθήθηκαν με φασματομετρία μαζών η διαδικασία της προσρόφησης του αερίου HCl, σε πραγματικό χρόνο, καθώς επίσης αέρια προϊόντα που παράγονται κατά τη χημειορρόφηση. Στο πλαίσιο αυτό, προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι των συντελεστών αρχικής κατακράτησης, γ_0 , και στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , με τον πρώτο να παρέχει πληροφορίες για τη συγγένεια του εκάστοτε αερίου, ως προς το CaCO₃ και την ένταση της προσρόφησης τους στην συγκεκριμένη επιφάνεια και τον δεύτερο, για την αντιστρεπτότητα του φαινομένου της προσρόφησης και την ενδεχόμενη παρουσία επιπλέον διεργασιών, εντός του όγκου (bulk) του υλικού, όπως διάχυση, διευθέτηση και χημική μετατροπή. Επιπλέον, με την ολοκλήρωση της χρονικής σχηματομορφής (time profile) του σήματος της προσρόφησης, από τη χρονική στιγμή που εκτίθεται η επιφάνεια στο υπερκείμενο αέριο, μέχρι την επάνοδό του σε μία στάσιμη κατάσταση, ως αποτέλεσμα του συναγωνισμού των διεργασιών προσρόφησης - εκρόφησης, μετρήθηκε ο αριθμός των προσροφημένων μορίων, N_{ads} , και η επικάλυψη, θ , της επιφάνειας. Επίσης, από την ίδια τη χρονική σχηματομορφή του πειράματος προσρόφησης και κυρίως από την επάνοδο του σήματος, όπου η εκρόφηση γίνεται σημαντική εξήχθησαν μηχανιστικές πληροφορίες για την ισχύ δέσμευσης των αερίων μορίων στη στερεή επιφάνεια και την πιθανότητα διαθέσιμων θέσεων πρόσδεσης διαφορετικής ισχύος. Στη συνέχεια, διαδοχικά της προσρόφησης, διεξήχθησαν ανεξάρτητα πειράματα, εκρόφησης, κατά τα οποία προσδιορίστηκε ο αριθμός των εκροφημένων μορίων, N_{des} , και σε σύγκριση με τον αριθμό των προσροφημένων μορίων, N_{ads} , προσδιορίστηκε το Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής

Προσρόφησης (Reversible – Irreversible Adsorption Fraction). Το σύνολο των ανωτέρω μετρήσεων παρέχουν τα κρίσιμα, χαρακτηριστικά μεγέθη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, καθώς επίσης πληροφορίες σχετικά με την ένταση και το μηχανισμό της διεργασίας. Τέλος, μετά το πέρας των πειραμάτων στη διάταξη VLPR-QMS (διάρκεια: 1 – 5 ώρες), η εκτεθειμένη σκόνη του καλσίτη, εξήχθη από τον αντιδραστήρα Knudsen και αναλύθηκε με Περίθλαση Ακτινών Χ (Powder X-Ray Diffraction, p-XRD) και με Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), προκειμένου να διαπιστωθεί η ενδεχόμενη χημική μετατροπή της και, ει δυνατόν, η ταυτοποίηση προϊόντων, στην επιφάνεια και τον εσωτερικό όγκο (bulk) του calcite.

Για τον περαιτέρω έλεγχο της χημικής μετατροπής της επιφάνειας στο εσωτερικό του CaCO_3 διεξάχθηκαν πειράματα μακράς διάρκειας έκθεσης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων στα αέρια HCl και SO_2 (1 – 4 ημέρες, long – term exposure), με χρήση της στατικής τεχνικής του Θερμοστατούμενου Αντιδραστήρα (STR), σε εύρος θερμοκρασιών 240 – 296 K. Τα δείγματα του calcite, εν συνεχεία, χαρακτηρίστηκαν με τις προαναφερθείσες τεχνικές p-XRD, EDS και με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

4.1 Κινητική – Μηχανιστική Μελέτη Προσρόφησης: Τεχνική VLPR-QMS – Αντιδραστήρας Knudsen

Η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (2 - 10 mTorr), χρησιμοποιείται στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Κινητικής για περισσότερο από τρεις δεκαετίες και έχει αποδειχθεί ότι παράγει αξιόπιστα δεδομένα, τόσο για την κινητική μελέτη αντιδράσεων δραστικών οντοτήτων, με πτητικές και ημιπτητικές ενώσεις, στην αέρια φάση,¹⁻³ όσο και για τη μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίων με διάφορα στερεά (σκόνη, πάγο), με τη χρήση κατάλληλα σχεδιασμένων αντιδραστήρων Knudsen.⁴⁻⁶ Οι αρχές λειτουργίας της τεχνικής VLPR-QMS, τα κύρια μέρη της πειραματικής διάταξης και οι μέθοδοι προσδιορισμού των κρίσιμων μεγεθών της ετερογενούς αλληλεπίδρασης περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

4.1.1 VLPR-QMS: Αρχές Λειτουργίας

Το σημαντικότερο τμήμα της διάταξης VLPR-QMS είναι ο Αντιδραστήρας Knudsen (KnR), εντός του οποίου πραγματοποιούνται οι προς μελέτη φυσικές και χημικές διεργασίες. Η ροή των αντιδρώντων προς τον αντιδραστήρα συντελείται μέσω τριχοειδών σωλήνων ($d = 1.0 \text{ mm}$, $L = 10 \text{ cm}$), οι οποίοι διασυνδέουν τον χώρο υψηλής πίεσης, 1 - 20 Torr, με τον αντίστοιχο χαμηλού κενού, στον KnR, $\sim 2 - 10 \text{ mTorr}$. Ο χώρος υψηλής πίεσης είναι εφοδιασμένος με τιτλοδοτημένες δεξαμενές (buffer volumes), σχετικά μεγάλου όγκου ($\sim 1000 \text{ cm}^3$), προκειμένου να είναι δυνατή η μικρορρύθμιση της πίεσης και η διατήρηση της στην επιθυμητή τιμή, για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Κατόπιν εισαγωγής των προς

μελέτη ενώσεων στον KnR, εν συνεχεία, τα μόρια διαφεύγουν προς τον διαφορικά αντλούμενο θάλαμο υψηλού κενού, δια μέσω συστήματος οπών μεταβλητού διαμετρήματος, όπου, εντός του δεύτερου σταδίου του φιλοξενείται το τετραπολικό φασματομέτρο μαζών και συντελείται η ανάλυσή τους. Η παροχή των μορίων στον, και η διαφυγή τους από τον αντιδραστήρα συνιστούν τις δύο φυσικές διαδικασίες, οι οποίες, όπως αναλύεται ακολούθως, στην ενότητα 4.1.3, ποσοτικοποιούνται πειραματικά και οδηγούν στην κρίσιμη για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του συνόλου των ενώσεων που ανιχνεύονται, στάσιμη κατάσταση, στο εσωτερικό του χώρου αντίδρασης. Η ροή των μορίων δια μέσω των τριχοειδών σωλήνων της διάταξης καθίσταται μοριακή, ως προς το είδος της, και διασφαλίζει, σε συνδυασμό με τη διαφυγή και το χρόνο παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα, τις μοριακές συνθήκες στο εσωτερικό του. Στην περίπτωση μελέτης ετερογενών διεργασιών, οι συγκεκριμένες συνθήκες είναι πολύ σημαντικές καθώς, κατά τον χρόνο παραμονής τους (εκατοντάδες ms – μερικά s), τα αέρια μόρια, συγκρούονται/αλληλεπιδρούν μερικές χιλιάδες φορές με την επιφάνεια του αντιδραστήρα και, αντίστοιχα, εκατοντάδες φορές με την επιφάνεια, όπου φιλοξενείται το ανθρακικό ασβέστιο, προσαυξάνοντας σημαντικά την ευαισθησία της τεχνικής και την ικανοποιητική στατιστική αποτύπωση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης. Η διασφάλιση των μοριακών συνθηκών ελέγχεται μέσω του αριθμού Knudsen, L_k , (μοριακές συνθήκες: $L_k > 1$) και ορίζεται ως ο λόγος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων, λ (cm), προς τη διατομή της οπής διαφυγής του αντιδραστήρα, d (cm).

$$L_k = \frac{\lambda}{d} \quad [E - 4.1]$$

Ο αριθμός Knudsen μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την πίεση, P (mTorr), στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και ως εκ τούτου με την αριθμητική πυκνότητα των μορίων, N , για δεδομένο όγκο και θερμοκρασία, μέσω της έκφρασης:

$$L_k = \frac{5.09}{d P} \quad [E - 4.2]$$

Οι μοριακές συνθήκες εξασφαλίζουν την αποδοτική αλληλεπίδραση των αέριων μορίων με την επιφάνεια ενδιαφέροντος και καθώς αυτά διαφεύγουν προς το σύστημα ανίχνευσης, με τη χρήση ενός κόλουρου κώνου (skimmer), διαμορφώνονται σε μία ευρεία μοριακή δέσμη, η οποία διατηρεί τη χημική της σύσταση και τις σχετικές συγκεντρώσεις των μορίων που περιέχει μέχρι τον ιοντισμό τους στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου.¹

Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα, t_r , καθορίζεται από τη φυσική διαδικασία της διαφυγής, η οποία ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, και είναι δυνατόν να ρυθμιστεί, μεταβάλλοντας το διαμέτρημα της οπής διαφυγής σε πέντε προεπιλεγμένες τιμές, 1 – 5 mm. Με τον τρόπο αυτό επιλέγεται το ικανό χρονικό παράθυρο παρακολούθησης της διεργασίας, με κριτήρια, αφενός να επιτρέπεται η αλληλεπίδραση των μορίων με την επιφάνεια, αλλά συγχρόνως να συμβαίνει αρκετά γρήγορα, ώστε να

είναι δυνατή η χρονική αποτύπωση της σχηματομορφής της προσρόφησης/εκρόφησης. Βάσει της Κινητικής Θεωρίας των Αερίων, ο χρόνος παραμονής εκφράζεται ως:

$$t_r = \frac{V}{\bar{c} A_H} \quad [E - 4.3]$$

$$\bar{c} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [E - 4.4]$$

όπου, V ο όγκος του αντιδραστήρα (cm^3), A_H η επιφάνεια της οπής διαφυγής (cm^2), \bar{c} η μέση μοριακή ταχύτητα (cm s^{-1}), T η θερμοκρασία (K), και M η μοριακή μάζα (amu), του μορίου. Εν τούτοις, στα πειράματα της παρούσας εργασίας, ο χρόνος παραμονής προσδιορίζεται πειραματικά, κατά τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής, όπως θα αναλυθεί αργότερα.

Η σταθερή συγκέντρωση των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, υπό συνθήκες σταθερής παροχής και διαφυγής τους, είναι κρίσιμης σημασίας για την εσωτερική βαθμονόμηση της συγκέντρωσης των μορίων με την μετρούμενη χαρακτηριστική τους ένταση στο φασματόμετρο μαζών. Ο συναγωνισμός των δύο φυσικών διεργασιών δημιουργεί τη συνθήκη Στάσιμης Κατάστασης (SS):

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \quad [E - 4.5]$$

Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες και για δεδομένο όγκο αντιδραστήρα, ο ρυθμός παροχής, F_{in} , ισούται με τον ρυθμό διαφυγής των μορίων, F_{out} :

$$\frac{F_{in}^M}{V} = \frac{F_{out}^M}{V} \quad [E - 4.6]$$

Όπως προαναφέρθηκε, η διαφυγή αποτελεί διαδικασία που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$\frac{F_{out}^M}{V} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{esc} [M] \quad [E - 4.7]$$

όπου k_{esc} , ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα (s^{-1}) και $[M]$, η συγκέντρωσή τους μέσα σε αυτόν (molecule cm^{-3}).

Από τις εξισώσεις E - 4.6 και E - 4.7 εξάγεται η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης:

$$[M]_{ss} = \frac{F_{in}^M}{V k_{esc}} \quad [E - 4.8]$$

Όπως αναλύεται στην ενότητα 4.1.3.3, η γραμμική συσχέτιση της ροής με την μετρούμενη ένταση, στο φασματόμετρο μαζών καθιστά ικανή την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των μορίων ενδιαφέροντος, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ανεξάρτητα από το αν το αντιδρών σύστημα βρίσκεται ή όχι σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης. Το γεγονός αυτό προσδίδει την ικανότητα στην τεχνική VLPR-QMS να μπορεί να παρακολουθήσει ποσοτικά, χρονικά εξελισσόμενες διεργασίες, όπως στην περίπτωση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίων με επιφάνειες, κατά τις οποίες η χρονική ανάλυση του σήματος αποτυπώνει την ταχεία προσρόφηση, σε καθαρή ή σχεδόν καθαρή επιφάνεια, και εν συνεχεία το σήμα

επανέρχεται, μέχρι μία στάσιμη κατάσταση, η οποία αποτελεί προϊόν του συναγωνισμού προσρόφησης/εκρόφησης, όταν αυτές συμβαίνουν με συγκρίσιμους ρυθμούς.

$$\frac{F_{out}^M}{V} = k_{esc} [M] + k_{het} [M] \quad [E - 4.9]$$

όπου k_{het} , ο δραστικός συντελεστής ταχύτητας της ετερογενούς διεργασίας (ψευδοπρώτης τάξης), ο οποίος συμπεριλαμβάνει, τόσο την κατακράτηση και την εκρόφηση των μορίων, όσο και οποιαδήποτε άλλη διαδικασία συντελείται επί της επιφάνειας ή στο εσωτερικό του calcite.

Από τις εκφράσεις E - 4.6 και E - 4.9 είναι δυνατόν να εξαχθεί ο k_{het} , σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης:

$$k_{het} = \frac{F_{in}^M}{V [M]_{ss}} - k_{esc} \quad [E - 4.10]$$

Στον πίνακα Π - 4.1 συνοψίζονται οι εκφράσεις που περιγράφουν τη συγκέντρωση των αερίων στον KnR.

Π - 4.1: Εκφράσεις που περιγράφουν τις δύο περιπτώσεις στάσιμης κατάστασης που εμφανίζονται στη χρονική σχηματομορφή του φασματομετρικού σήματος του αερίου, σε ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης, πριν την έκθεση ($t < 0$) και μετά τον κορεσμό, μερικό ή πλήρη, της επιφάνειας του CaCO_3 .

	${}^1t_{rel} < 0$	${}^2t_{saturation}$
Ταχύτητα Κατανάλωσης, $\frac{F_{out}}{V}$	$k_{esc} [M]$	$k_{esc} [M] + k_{het} [M]$
Στάσιμη Συγκέντρωση, $[M]_{ss}$	$\frac{F_{in}^M}{V k_{esc}}$	$\frac{F_{in}^M}{V (k_{esc} + k_{het})}$

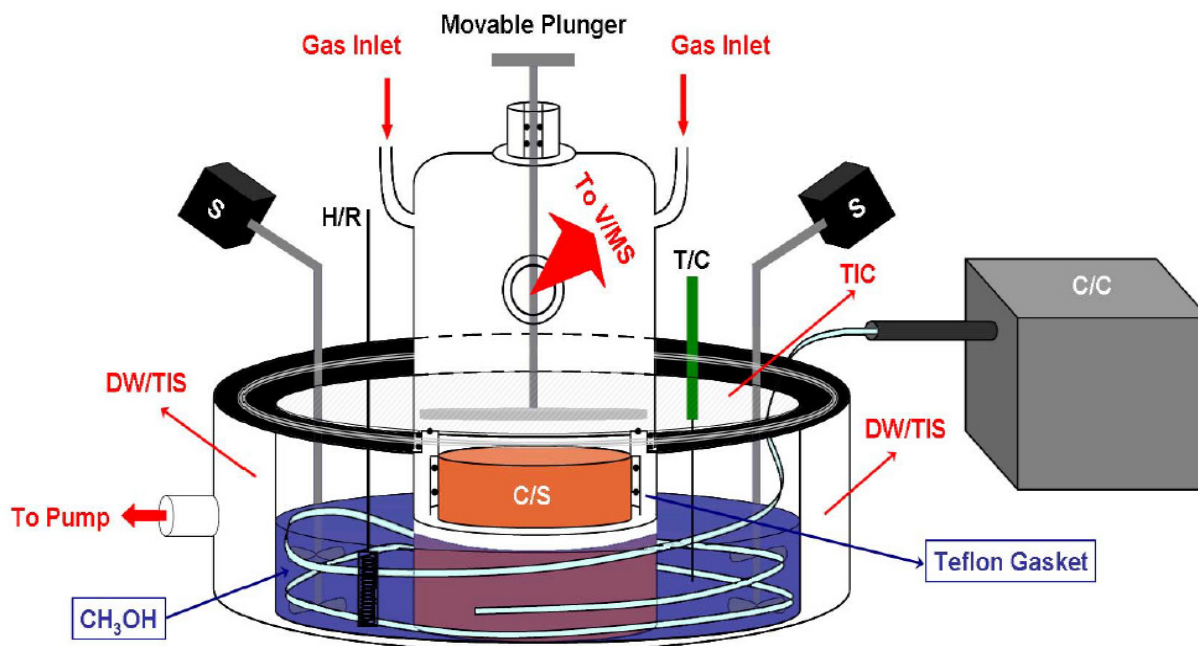
¹ ο σχετικός χρόνος, θεωρείται $t_{rel} = 0$, τη χρονική στιγμή που μετακινείται το έμβολο στην άνω θέση και εκτίθεται η επιφάνεια του δείγματος στο υπερκείμενο αέριο, ² ο χρόνος κορεσμού αφορά στην αποκατάσταση της στάσιμης κατάστασης που περιλαμβάνει το συναγωνισμό του συνόλου των διεργασιών που συντελούνται, όταν το έμβολο είναι στην άνω θέση.

4.1.2 VLPR-QMS: Οργανολογία

Η πειραματική διάταξη συνεχούς ροής του αντιδραστήρα Knudsen (KnR, VLPR-QMS) απαρτίζεται από τα εξής κύρια τμήματα: α. το σύστημα αντίδρασης (αντιδραστήρας Knudsen), όπου συμβαίνουν οι αλληλεπιδράσεις ενδιαφέροντος, β. το σύστημα παροχής αντιδρώντων, το οποίο αποτελείται από τρεις ανεξάρτητες γραμμές παροχής και συμπεριλαμβάνει κατάλληλα σχεδιασμένους ρυθμιστικούς όγκους και τριχοειδείς σωλήνες, για την ελεγχόμενη παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα, γ. το σύστημα ανίχνευσης, όπου καταγράφονται, συνεχώς, οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών των αέριων μορίων, με τη χρήση ενός τετραπολικού φασματομέτρου μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) και δ. το σύστημα εκκένωσης, που αποτελείται από ένα διαφορικό σύστημα άντλησης και εξασφαλίζει το απαιτούμενο υψηλό κενό ($\sim 10^{-7}$ Torr), στο εσωτερικό του δεύτερου υποθαλάμου, όπου φιλοξενείται το τετραπολικό φασματομέτρο μαζών. Στις ακόλουθες υποενότητες περιγράφονται αναλυτικά τα επιμέρους αυτά τμήματα.

4.1.2.1 Σύστημα Αντίδρασης

Ο αντιδραστήρας αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης VLPR-QMS. Για τη μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ του $\text{HCl}(\text{g})$ και με το $\text{CaCO}_3(\text{s})$, χρησιμοποιείται ένας ειδικά κατασκευασμένος αντιδραστήρας Knudsen,⁵ όγκου $V_R = 590 \text{ cm}^3$, ο οποίος απεικονίζεται στο σχήμα Σ – 4.1.



Σ – 4.1 Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα Knudsen που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των ετερογενών αλληλεπιδράσεων του αερίου HCl με νανοσωματίδια CaCO_3 . Η προς μελέτη σκόνη τοποθετήθηκε πάνω στη χάλκινη μεταλλική επιφάνεια, (C/S). Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας Knudsen είναι θερμοστατούμενος. Ως ψυκτικό υγρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μεθανόλη, CH_3OH και η ψύξη της πραγματοποιείται με τη χρήση ψυκτικής μονάδας (C/C). Η θερμική μόνωση γίνεται με τη χρήση διπλότοιχου, εκκενούμενου δοχείου (DW/TIS). Η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με το συνδυασμό θερμοζεύγους (T/C) και αντίστασης παροδικής θέρμανσης της μεθανόλης (H/R). Για την ομογενοποίηση της θερμοκρασίας σε όλο τον όγκο της μεθανόλης χρησιμοποιούνται ηλεκτρικοί αναδευτήρες (S).

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από γυαλί και διαθέτει τρεις εισόδους, μέσω των οποίων πραγματοποιείται η παροχή των αντιδρώντων. Τα άκρα αυτών είναι τριχοειδή για να αποφευχθούν φαινόμενα αντίστροφης διάχυσης των μορίων (back-streaming). Εσωτερικά επικαλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα, χημικά αδρανούς πολυμερούς Teflon®, ώστε να περιορίζονται φαινόμενα ετερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα καθορίζεται από επιλεχθέν διαμέτρημα της οπής διαφυγής ($d = 1 - 5 \text{ mm}$, $\Delta d = 1 \text{ mm}$), η οποία διασυνδέει τον αντιδραστήρα με το σύστημα εκκένωσης. Η διάμετρος της οπής διαφυγής ρυθμίζεται με τη στεγανή κύλιση ενός στυπιοθλίπτη. Στη βάση του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένη μία επιφάνεια χαλκού, πάνω στην οποία τοποθετείται η προς μελέτη σκόνη νανοσωματιδίων CaCO_3 , ενώ,

λόγω της ιδιότητας του χαλκού να άγει τη θερμότητα, είναι εφικτή η θερμοστάτηση της επιφάνειας και κατ' επέκταση του δείγματος σκόνης. Στην παρούσα εργασία, το σύνολο των πειραμάτων διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου, 296 K. Με τη χρήση του κινητού εμβόλου (Movable Plunger) πραγματοποιείται η έκθεση και η απομόνωση της σκόνης CaCO₃ στο υπερκείμενο αέριο. Στον Π – 4.2 συνοψίζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι για τον KnR που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Π – 4.2 Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών παραμέτρων του αντιδραστήρα Knudsen, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

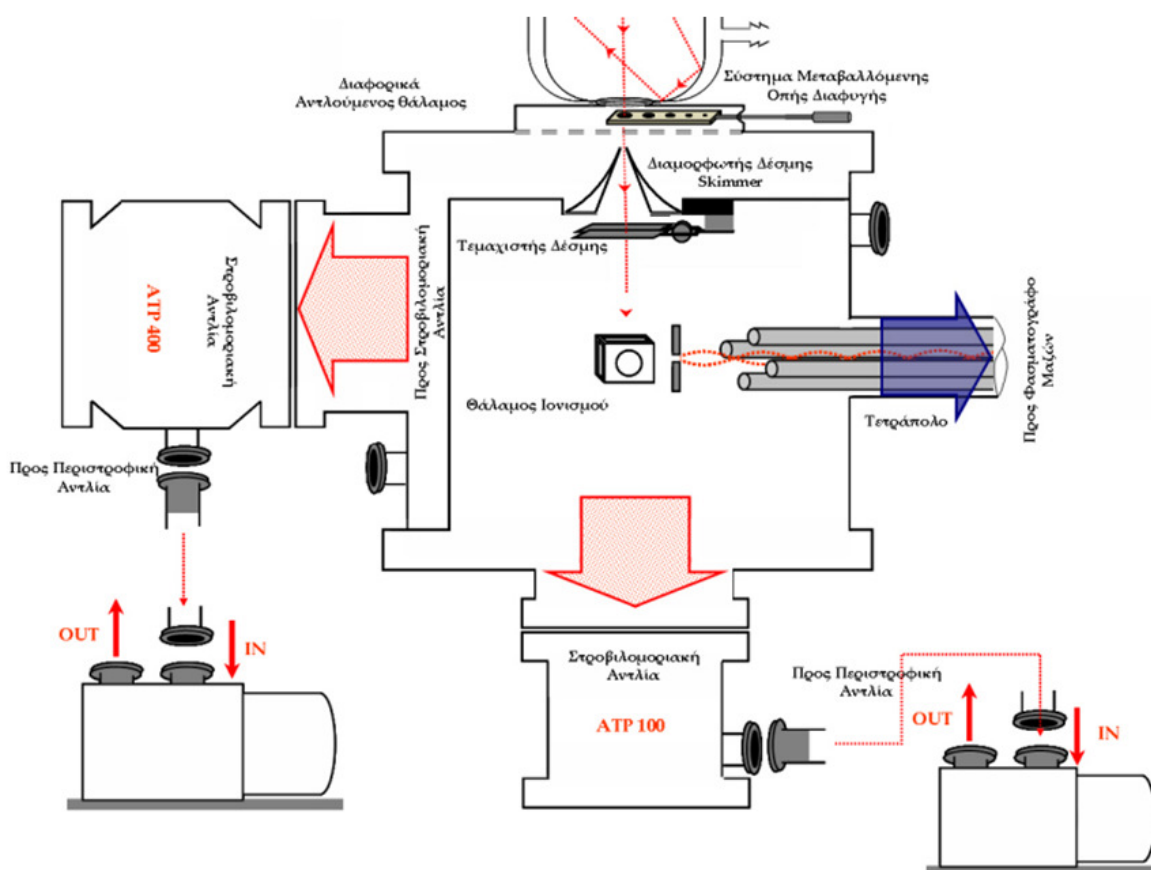
Παράμετρος	Τιμή	Έκφραση
Όγκος, V_R	590 cm ³	-
Επιφάνεια CaCO ₃ , A_s	8.29 cm ²	-
Οπή Διαφυγής, d	2 και 5 mm	-
Συντελεστής Ταχύτητας Διαφυγής, k_{esc}	1.23 s ⁻¹ ($d = 5$ mm) 0.48 s ⁻¹ ($d = 2$ mm)	$k_{esc} = 0.43 (T/M)^{1/2}$ ($d = 5$ mm) $k_{esc} = 0.17 (T/M)^{1/2}$ ($d = 2$ mm)
Μέσος Χρόνος Παραμονής Μορίων, t_r	¹ 0.813 s ($d = 5$ mm) 2.08 s ($d = 2$ mm)	$t_r = 1/k_{esc}$
Μέση Ταχύτητα Μορίων HCl, \bar{c}	414.34 m s ⁻¹	$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M_r / N_A}}$
Συχνότητα Κρούσεων στην Επιφάνεια CaCO ₃	146 s ⁻¹	$\omega = \frac{\bar{c} A_s}{4V_R}$
Συγκέντρωση Υπερκείμενου Αερίου, [HCl]	0.139 – 25.6 (10 ¹¹ molecule cm ⁻³)	$[HCl] = \frac{I_{HCl}}{a_{HCl} V_R k_{esc}}$
Αριθμός Knudsen, L_k	130 < L_k < 2400	$L_k = \frac{5.09}{d P}$

¹ Η τιμή αναφέρεται σε αέριο HCl.

4.1.2.2 Σύστημα Εκκένωσης

Το διαφορικό σύστημα εκκένωσης διασφαλίζει στην τεχνική VLPR-QMS υψηλό κενό (~ 10⁻⁷ Torr), το οποίο είναι απαραίτητο, τόσο για την σωστή και ασφαλή λειτουργία του φασματομέτρου μαζών, όσο και για τη διασφάλιση μοριακών συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Τα εξερχόμενα μόρια από την οπή διαφυγής, εφόσον εισέλθουν στο πρώτο στάδιο της διαφορικής εκκένωσης, διέρχονται μέσω ενός κόλουρου κώνου (skimmer), διαμορφώνονται σε μία ευρεία μοριακή δέσμη και στη συνέχεια κατευθύνονται στον δεύτερο υποθάλαμο, όπου ένας μηχανικός τεμαχιστής δέσμης τους προσδίδει

συχνότητα 200 Hz, πριν φτάσουν στον θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου, όπως απεικονίζεται στο σχήμα Σ – 4.2.¹ Ο θάλαμος υψηλού κενού εκκενώνεται πλευρικά από μία στροβιλομοριακή αντλία (ATP 400, Alcatel, πρώτο στάδιο εκκένωσης), ενώ ο δεύτερος υποθάλαμος αντλείται κάθετα από μία ακόμα στροβιλομοριακή αντλία (ATP 100, Alcatel, 2^ο στάδιο εκκένωσης). Η βασική διαφορά των δύο στροβιλομοριακών αντλιών είναι η ταχύτητα άντλησης, με την πρώτη (πλευρική άντληση) να χαρακτηρίζεται από ταχύτητα άντλησης $u_{N_2} = 400 \text{ L s}^{-1}$ και τη δεύτερη (κάθετη άντληση) από $u_{N_2} = 100 \text{ L s}^{-1}$. Η λειτουργία των δύο στροβιλομοριακών αντλιών υποστηρίζεται από περιστροφικές αντλίες, ώστε να δημιουργείται το απαραίτητο αρχικό κενό ($< 10^{-2} \text{ Torr}$). Συγκεκριμένα, η ATP 100 είναι συνδεδεμένη με μία περιστροφική αντλία Pascal 2005SD, ενώ η ATP 400 με μία περιστροφική αντλία Edwards RV5.

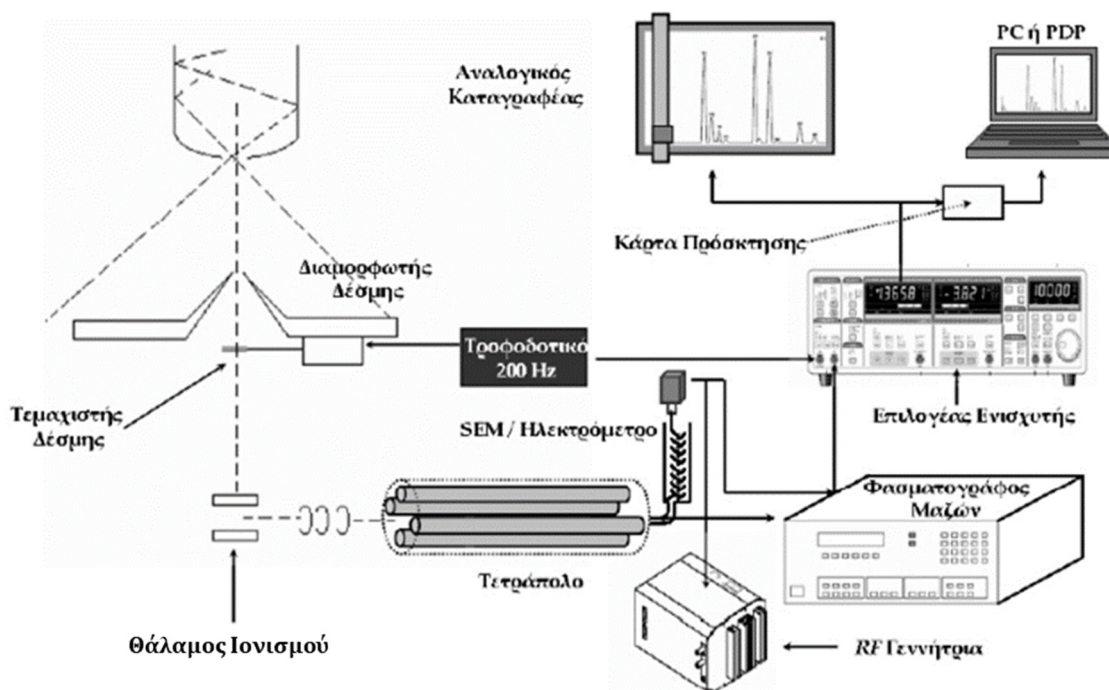


Σ – 4.2 Σχηματική απεικόνιση του διαφορικού συστήματος εκκένωσης της διάταξης VLPR-QMS. Η περιγραφή της συνδεσμολογίας και τα μέρη που το απαρτίζουν φαίνονται ένθετα.

4.1.2.3 Σύστημα Ανίχνευσης

Η τεχνική ανίχνευσης που χρησιμοποιείται στη διάταξη VLPR είναι η τετραπολική φασματομετρία μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry - QMS). Για την ανίχνευση των μορίων ενδιαφέροντος χρησιμοποιείται ένα σύνολο μηχανικών και ηλεκτρονικών συσκευών (Σ - 4.3),¹ που εξασφαλίζει ότι ο ερευνητής παρατηρεί και μελετά αποκλειστικά τις διεργασίες που συντελούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

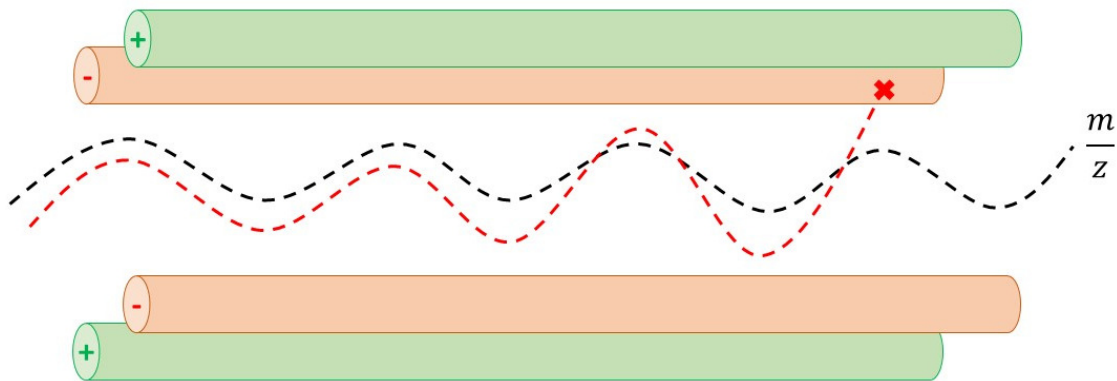
Η πλειονότητα των εξερχόμενων μορίων από την οπή διαφυγής αντλείται πλευρικά, ενώ μόνο το ~0.1 % αυτών εισέρχονται στον δεύτερο υποθάλαμο. Πριν την είσοδό τους στο δεύτερο στάδιο εκκένωσης τα μόρια διέρχονται από έναν διαμορφωτή δέσμης (skimmer), ο οποίος παραλληλίζει τις ταχύτητές τους, αποτρέποντας την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Η διαμόρφωση των μορίων είναι κρίσιμης σημασίας, καθώς διατηρείται αυτούσια η σύσταση του αέριου μίγματος του αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της ανίχνευσης. Στη συνέχεια, η μοριακή δέσμη, κατευθύνεται προς έναν μηχανικό τεμαχιστή, του οποίου οι λεπίδες πάλλονται με συχνότητα 200 Hz (tuning fork chopper, 200 Hz)



Σ – 4.3 Απεικόνιση του συστήματος ανίχνευσης της διάταξης VLPR – QMS.

Τα χρονικά διαμορφωμένα πακέτα μορίων που σχηματίζονται, εισέρχονται στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου, όπου ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας, τα οποία παράγονται κατά την πυράκτωση νημάτων ρηνίου (Re), ιοντίζουν το δείγμα. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού οδηγεί στην πυράκτωση των νημάτων Re, ~2000 K και προκαλεί τη δημιουργία νέφους ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά, με εφαρμογή κατάλληλων πεδίων κατευθύνονται προς το κέντρο του θαλάμου ιονισμού με κινητική ενέργεια 70 eV. Με τον τρόπο αυτόν, «βομβαρδίζουν» την κάθετη προς αυτά, μοριακή δέσμη (Cross Beam – Electron Impact, CB - EI), με αποτέλεσμα την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων. Τα σχηματιζόμενα κατιόντα, ακολούθως, υποκείμενα σε κατάλληλα πεδία, εξέρχονται από το θάλαμο ιονισμού και κατευθύνονται προς τον αναλυτή, δηλαδή το τετραπολικό φίλτρο μαζών,⁷ όπου διαχωρίζονται βάσει του λόγου της μάζας τους προς το φορτίο τους, $\frac{m}{z}$. Το

τετράπολο απαρτίζεται από τέσσερις ράβδους μολυβδαινίου (Mo), μήκους 200 mm και ακτίνας 8 mm, οι οποίες είναι τοποθετημένες συμμετρικά ως προς τη δέσμη των ιόντων που τις διαπερνά (Σ – 4.4). Μεταξύ των ράβδων εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο αποτελείται από μία συνεχή και μία εναλλασσόμενη συνιστώσα και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μέσα στο τετράπολο. Η συνεχής συνιστώσα εξασφαλίζει στα ιόντα κίνηση με σταθερή ταχύτητα, κατά μήκος του τετραπόλου, ενώ η εναλλασσόμενη συνιστώσα προκαλεί την ταλάντωσή τους, υπό την επίδραση μιας περιοδικά μεταβαλλόμενης συνιστώσας. Αν το πλάτος της ταλάντωσης αυξάνεται με τον χρόνο, τα ιόντα θα προσκρούσουν στις ράβδους του τετραπολικού αναλυτή και θα αποφορτιστούν. Όταν όμως το πλάτος της ταλάντωσης διατηρείται σταθερό, σε συνδυασμό με τη συνεχή συνιστώσα (σταθερή ταχύτητα) επιτυγχάνεται η διέλευση των μορίων από το τετράπολο. Τελικά, για συγκεκριμένες τιμές δυναμικών, μόνο τα ιόντα με ένα χαρακτηριστικό λόγο $\frac{m}{z}$ θα διανύσουν το τετράπολο σε όλο του το μήκος, εκτελώντας ελικοειδή κίνηση, με σταθερό πλάτος και μικρότερο από την ακτίνα του πεδίου του τετραπόλου. Τα υπόλοιπα ιόντα, εφόσον προσκρούσουν στις ράβδους, θα αποφορτιστούν και δεν θα ανιχνευθούν.



Σ – 4.4 Κίνηση των ιόντων μέσα στον τετραπολικό αναλυτή. Το ιόν που έχει ασταθή τροχιά (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) προσκρούει στις ράβδους και εξουδετερώνεται. Το ιόν με το επιλεγμένο $\frac{m}{z}$ έχει σταθερή ταχύτητα και πλάτος ταλάντωσης (μαύρη διακεκομμένη γραμμή), εξέρχεται του τετραπόλου και ανιχνεύεται.

Τα εξερχόμενα ιόντα, $\frac{m}{z}$, κατευθύνονται σε ένα δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Secondary Electron Multiplier, SEM), ο οποίος είναι τοποθετημένος κάθετα προς το τετράπολο. Με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού, τα ιόντα επιταχύνονται και προσκρούουν στην πρώτη από μία σειρά 17 αλληλάλληλων δυνόδων χαλκού-βηρυλλίου. Κατά την πρόσκρουση στην πρώτη δύνοδο απελευθερώνεται ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή αυτά ηλεκτρόνια προσκρούουν στην δεύτερη δύνοδο και απελευθερώνονται ακόμα περισσότερα ηλεκτρόνια, με τη διαδικασία να συνεχίζεται στις επόμενες 15 δυνόδους. Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων που παράγονται στον SEM

καταλήγει στο ηλεκτρόμετρο, το οποίο καταγράφει ενισχυμένη ένταση ρεύματος κατά $10^4 - 10^8$ φορές. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατόν να μετρηθούν με αξιοπιστία και ποσοτικά, ρεύματα που αντιστοιχούν σε μερικές μόνο δεκάδες ιόντων, παράμετρος καθοριστική για πειράματα όπου χρησιμοποιούνται σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αντιδρώντων (10^{10} molecule cm^{-3}). Το ενισχυμένο ηλεκτρικό σήμα που φτάνει στο ηλεκτρόμετρο περιέχει, τόσο το διαμορφωμένο σήμα της μοριακής δέσμης (200 Hz), όσο και μία αδιαμόρφωτη συνιστώσα, η οποία προέρχεται από μόρια που κινούνται τυχαία στο δεύτερο στάδιο εκκένωσης, δεν έχουν εκκενωθεί και εισέρχονται στο θάλαμο ιονισμού (φασματομετρικό σήμα που δεν περιγράφει τη σύσταση στον KnR). Το συνολικό ηλεκτρικό σήμα καταλήγει στον επιλογέα/ενισχυτή (Lock-in/Amplifier). Ο ρόλος του τελευταίου είναι να απομονώσει αποκλειστικά το διαμορφωμένο σήμα που φέρει τη συχνότητα του chopper, 200 Hz, και εν τέλει να το ενισχύσει περαιτέρω ($10 - 10^3$ φορές). Τέλος, μέσω μίας ταχείας κάρτας πρόσκτησης δεδομένων, υψηλής ανάλυσης, το αναλογικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό και μεταφέρεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου συντελείται η συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων, με κατάλληλα προγράμματα εσωτερικής κατασκευής του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής.

4.1.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Μορίων

Η ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των αέριων μορίων στον αντιδραστήρα και η συσχέτισή της με μία άμεσα μετρούμενη ποσότητα είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της ετερογενούς αλληλεπίδρασης (γ_0 , γ_{ss} , N_{ads} , N_{des}). Στην τεχνική του VLPR-QMS, ο συναγωνισμός των φυσικών διεργασιών, σταθερή παροχή/διαφυγή των μορίων, οδηγεί σε μία στάσιμη κατάσταση, στις συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης που επικρατούν στον Knudsen αντιδραστήρα και καθιστά εφικτή την εσωτερική βαθμονόμηση της συγκέντρωσής τους, βάσει της μετρούμενης φασματομετρικής έντασης των ιόντων τους που καταγράφονται, συνεχώς, στο QMS. Η συγκεκριμένη βαθμονόμηση, εν τούτοις, προϋποθέτει την πειραματική μέτρηση και ποσοτικοποίηση των φαινομένων που συντελούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και αυτό επιτυγχάνεται με μία ακολουθία ανεξάρτητων πειραμάτων α. Προσδιορισμός ρυθμού παροχής των αερίων στον αντιδραστήρα (προσδιορισμός παραμέτρων ροής), β. Μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής τους από τον KnR και γ. Βαθμονόμηση της έντασης σήματος του εκάστοτε μετρούμενου ιόντος, συναρτήσει της ροής των αέριων μορίων.

4.1.3.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Η συνεχής ροή των αερίων στον χώρο αντίδρασης συντελείται εξαιτίας της διαφοράς πίεσης που επικρατεί μεταξύ του χώρου υψηλής πίεσης και του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, τα αέρια, από τις φιάλες φύλαξής τους (φιάλες υπερπίεσης ή παρασκευασμένα μίγματα σε φιάλες που προσαρτώνται στη

διάταξη), τροφοδοτούνται στις τιτλοδοτημένες γραμμές παροχής της διάταξης (υψηλή πίεση, 1 – 20 Torr), οι οποίες είναι εφοδιασμένες με κατάλληλους ρυθμιστικούς όγκους (buffer volumes). Στη συνέχεια, διά μέσω κατάλληλων τριχοειδών εισάγονται στον αντιδραστήρα (χαμηλή πίεση, 2 – 10 mTorr) και ακολούθως εξέρχονται προς το θάλαμο υψηλού κενού. Στο χώρο υψηλής πίεσης, η ροή είναι ιξώδης (τα μόρια κινούνται μηχανικά και η αλληλεπίδρασή τους με τα τοιχώματα είναι περιορισμένη). Αντιθέτως, στο εσωτερικό των τριχοειδών σωλήνων συμβαίνει η μετάβαση της ιξώδους ροής προς τη μοριακή και εν τέλει η συνολική πίεση στον αντιδραστήρα δεν υπερβαίνει τα 10 mTorr. Η ταχύτητα ροής, Q , για συγκεκριμένη πίεση, P , παρέχεται από το γινόμενο της P , με το ρυθμό μεταβολής του όγκου του αερίου, σύμφωνα με την έκφραση:

$$Q = P \frac{dV}{dt} \quad [E - 4.11]$$

Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση $PV = N_A k_B T$, η έκφραση E – 4.11 μετασχηματίζεται ως ακολούθως:

$$Q = k_B T \frac{dN}{dt} \quad [E - 4.12]$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann ($k = 1.38066 \text{ J K}^{-1}$), T , η απόλυτη θερμοκρασία (K) και $\frac{dN}{dt}$ ο ρυθμός ροής των μορίων (molecule s^{-1}).

Η ταχύτητα ροής των μορίων, Q , μέσα από σωλήνες ή τριχοειδή περιγράφεται από την έκφραση Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8 n l} P_{av} (P_f - P_b) \quad [E - 4.13]$$

όπου a , η ακτίνα του τριχοειδούς (cm), l , το μήκος του τριχοειδούς (cm), n , το ιξώδες του ρέοντος αερίου ($\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και P_{av} , η μέση τιμή των P_f (πίεση στην έξοδο των τριχοειδών) και P_b (πίεση στο χώρο υψηλής πίεσης). Για την εφαρμογή της εξίσωσης Poiseuille πρέπει να πληρούνται οι εξής προϋποθέσεις: α. το αέριο να είναι ασυμπιεστο, β. η ταχύτητα ροής του να είναι σταθερή και ταυτόχρονα μηδενική πάνω στα τοιχώματα του τριχοειδούς και γ. να μην παρατηρούνται φαινόμενα τυρβώδους ροής.

Η ροή ενός αερίου, F , περιγράφει το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια ρέουν προς τον αντιδραστήρα, $\frac{dN}{dt}$, και με εφαρμογή της έκφρασης Poiseuille, προκύπτει:

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{R T} \quad [E - 4.14]$$

όπου F , η ροή των αερίων (molecule s^{-1}), N_A , ο αριθμός Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}$), R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T , η απόλυτη θερμοκρασία (K) και $\frac{dN}{dt}$ ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα (molecule s^{-1}).

Αντικαθιστώντας τον όρο Q (έκφραση Poiseuille) και δεδομένου ότι στην πειραματική διάταξη του VLPR ισχύει $P_b \gg P_f$, το P_f μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο και η έκφραση E – 4.13, βάσει της E – 4.14, μετασχηματίζεται:

$$F = - \frac{N_A}{R T} \frac{\pi a^4}{16 n l} P_b^2 \quad [\text{E} - 4.15]$$

Ο όρος $\frac{N_A}{R T} \frac{\pi a^4}{16 n l}$ καλείται συντελεστής ροής A_F και έχει μονάδες $\text{molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$. Επομένως, η προηγούμενη σχέση απλοποιείται και μετατρέπεται:

$$F = A_F P_b^2 \quad [\text{E} - 4.16]$$

Στην περίπτωση αέριων μιγμάτων, η ροή για το κάθε επιμέρους συστατικό προσδιορίζεται από την έκφραση:

$$F = (p_x \%) A_F P_b^2 \quad [\text{E} - 4.17]$$

όπου $p_x \%$, η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του μίγματος στο συστατικό x . Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε αέριο μίγμα HCl/He 5 %.

Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση, η ροή στην έκφραση E – 4.15 μπορεί να μετασχηματιστεί σε ρυθμό μεταβολής πίεσης:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{1}{V_{buf}} \frac{\pi a^4}{16 n l} P_b^2 \quad [\text{E} - 4.18]$$

όπου V_{buf} , οι όγκοι των χώρων τροφοδοσίας των αερίων, από τους ρυθμιστικούς όγκους (buffer), μέχρι τα τριχοειδή.

Ο όρος $\frac{1}{V_{buf}} \frac{\pi a^4}{16 n l}$ είναι σταθερός και ορίζεται ως q_F με μονάδες $\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Το q_F συσχετίζεται με το A_F ως εξής:

$$A_F = q_F \frac{N_A V_{buf}}{R T} \quad [\text{E} - 4.19]$$

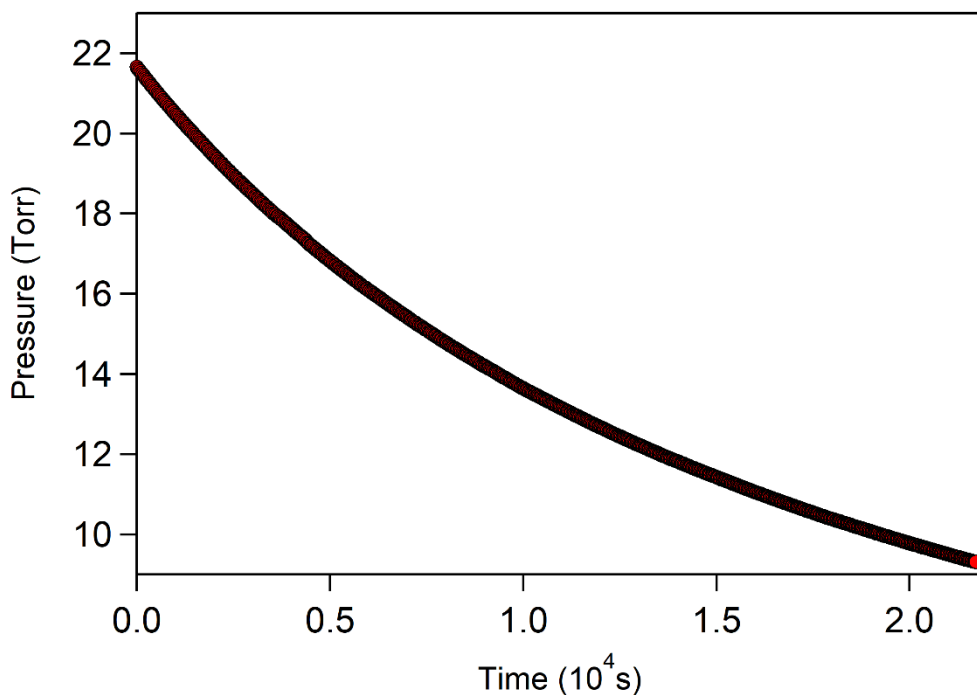
Με ολοκλήρωση της σχέσης E – 4.18, για το χρονικό διάστημα $t = 0$ ως t , το q_F προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F \times t \quad [\text{E} - 4.20]$$

όπου P_0 , και P_t η πίεση σε χρόνο $t = 0$ και μετά από χρόνο t , αντίστοιχα.

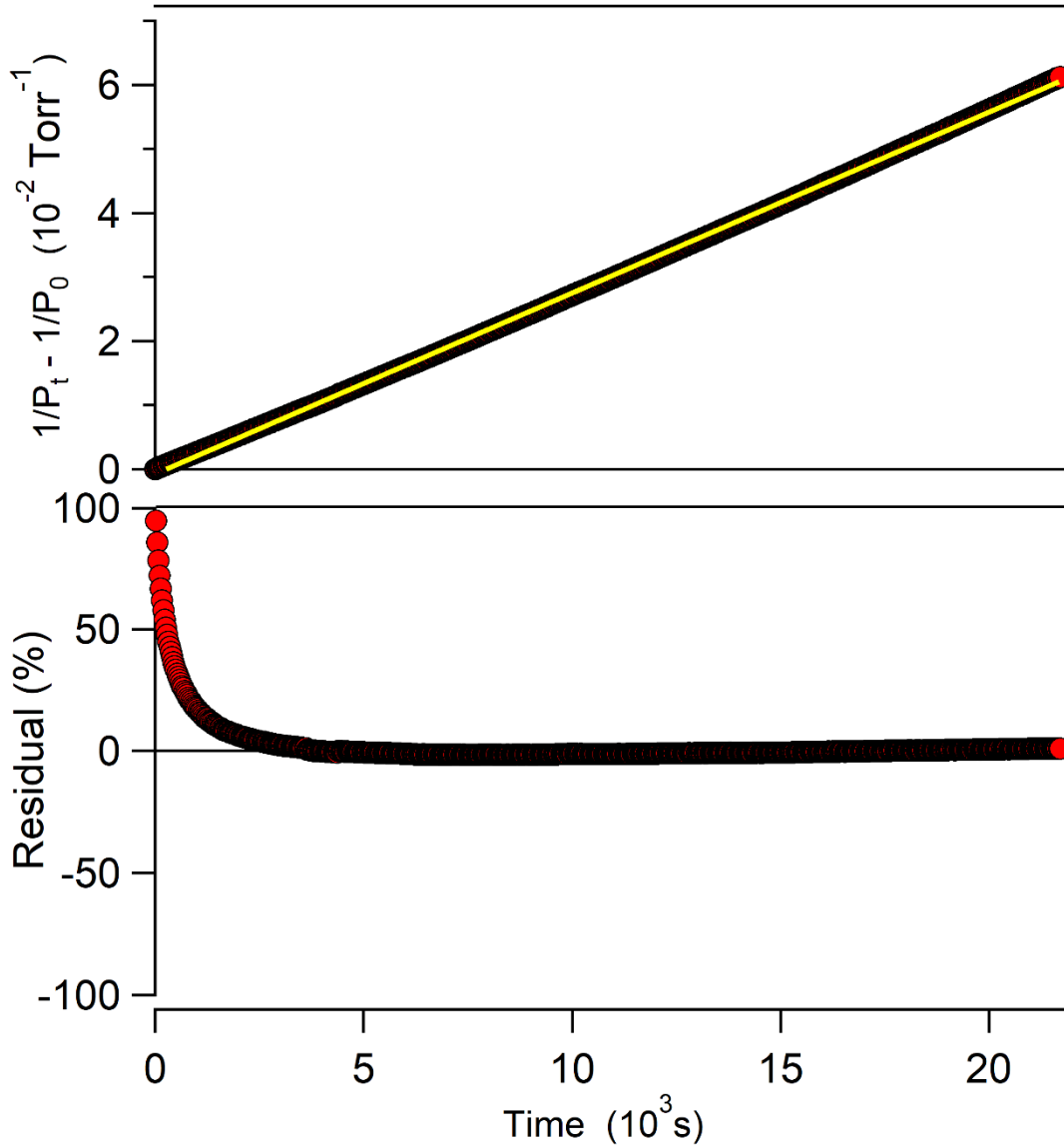
Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής του κάθε αερίου, στην τεχνική VLPR - QMS, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα, κατά το οποίο, αρχικά, διοχετεύεται ορισμένη πίεση της ένωσης ή του μίγματος

ενδιαφέροντος στο buffer. Στη συνέχεια, το αέριο αφήνεται να ρεύσει, μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, προς τον αντιδραστήρα και καταγράφεται, ψηφιακά, η πτώση της πίεσης συναρτήσει του χρόνου (Δ – 4.1).



Δ – 4.1 Πείραμα πτώσης της πίεσης μίγματος HCl/He συναρτήσει του χρόνου, όταν αυτό ρέει από το σύστημα παροχής προς τον αντιδραστήρα Knudsen.

Βάσει της τελευταίας εξίσωσης E – 4.20 κατασκευάζεται το διάγραμμα Δ – 4.2 και από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων εξάγεται ο συντελεστής q_F .

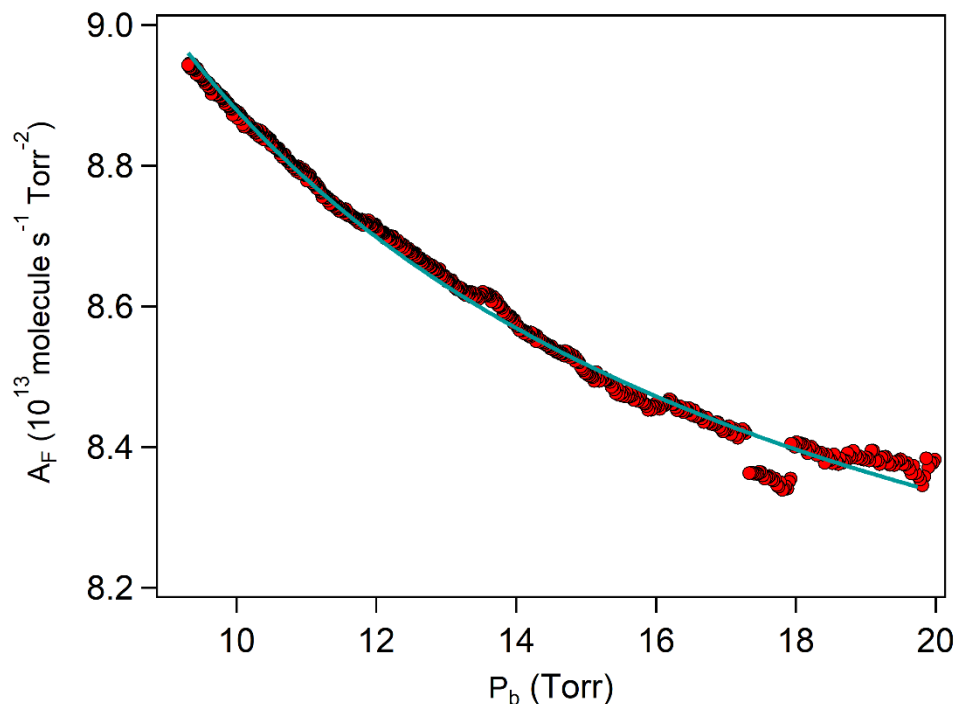


Δ – 4.2 Πάνω: Διάγραμμα της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων, συναρτήσει του χρόνου, από το οποίο προκύπτει ο συντελεστής q_F για το μίγμα HCl/He. Η τιμή του q_F είναι $(2.82 \pm 0.01) \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα εκφράζεται σε 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα της μετρούμενης πίεσης. **Κάτω:** Υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς που αποτυπώνει την επί τοις εκατό απόκλιση των σημείων από την γραμμική προσαρμογή (E - 4.20). Η απόκλιση είναι σημαντική στις μεγαλύτερες τιμές πίεσης.

Όπως αποτυπώνεται στο Δ – 4.2, η συμπεριφορά των σημείων αποκλίνει από τη γραμμική προσαρμογή, όπως προβλέπει η E – 4.20 (κίτρινη γραμμή), δηλώνοντας την εξάρτηση του συντελεστή A_F από την πίεση πριν τα τριχοειδή (P_b). Η πειραματικά μετρούμενη απόκλιση είναι εντονότερη στις μεγαλύτερες τιμές πίεσης, όπως αποτυπώνεται στο υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς (Δ – 4.2), και οφείλεται σε αποκλίσεις από τις βασικές παραδοχές εφαρμογής της έκφρασης Poiseuille. Η συγκεκριμένη απόκλιση προσδιορίζεται πειραματικά (Δ – 4.3) και κατά τον προσδιορισμό του A_F λαμβάνεται υπόψη η εξάρτησή του από την πίεση, μέσω της έκφρασης:

$$A_F = B_F + \frac{C_F}{P_b} \quad [E - 4.21]$$

όπου B_F και C_F σταθερές, με μονάδες $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$ και $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για τη ροή του μίγματος HCl/He είναι $B_F = (7.79 \pm 0.01) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$ και $C_F = (1.09 \pm 0.01) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$.



Δ – 4.3 Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής A_F μίγματος 5 % HCl/He, από την πίεση. Η προσαρμογή των σημείων έγινε με βάση την εξίσωση E – 4.21, από την οποία προκύπτουν οι τιμές για τις σταθερές $B_F = (7.79 \pm 0.01) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$ και $C_F = (1.09 \pm 0.01) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$.

4.1.3.2 Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας Διαφυγής

Η ποσοτικοποίηση της έτερης φυσικής διαδικασίας που συμβαίνει στον αντιδραστήρα, της διαφυγής των μορίων προς το χώρο εκκένωσης, όπως προβλέπεται από την Κινητική Θεωρία των Αερίων, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, με τη συγκέντρωση $[M]$ να μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και τον νόμο ταχύτητας που την περιγράφει να είναι:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{esc} \times [M] \quad [E - 4.22]$$

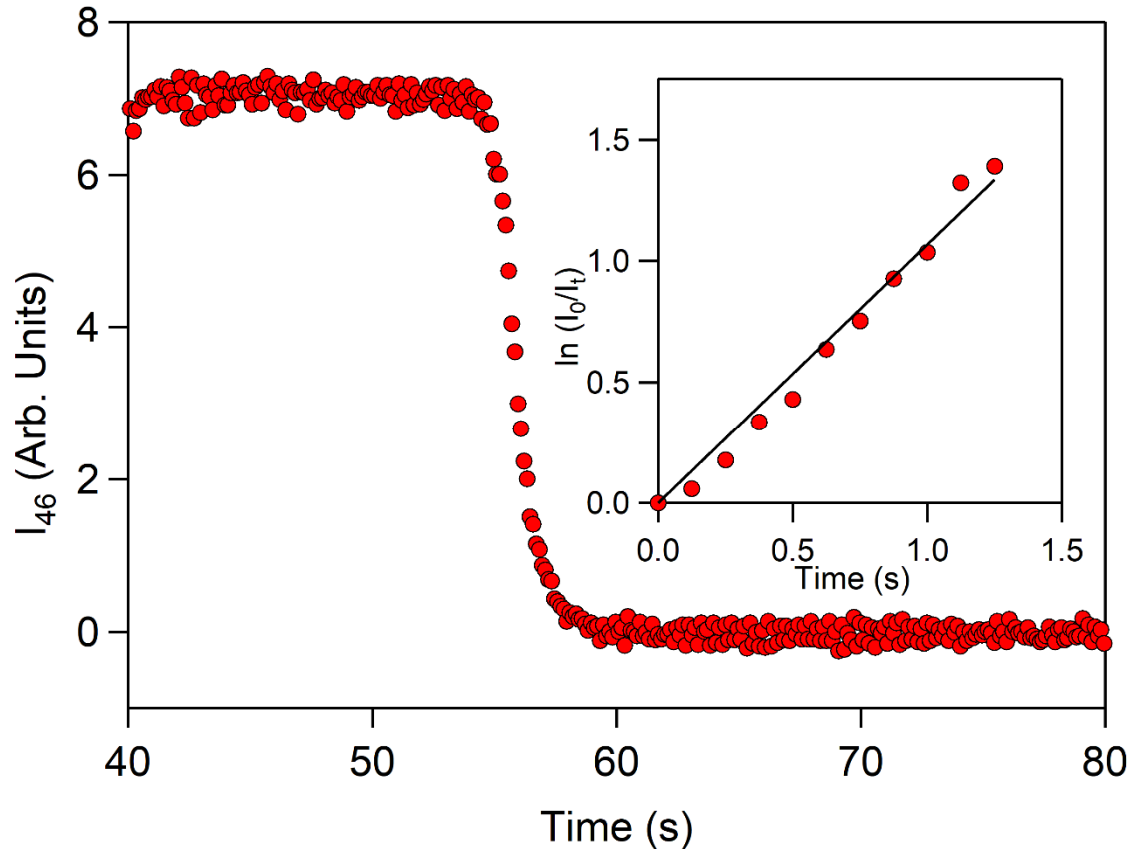
Ολοκληρώνοντας το νόμο ταχύτητας για το χρονικό διάστημα $t = 0$ ως t , προκύπτει η σχέση:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{esc} \times t \quad [E - 4.23]$$

Για τη μέτρηση του k_{esc} πραγματοποιούνται πειράματα απότομης διακοπής της παροχής των αερίων προς τον αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένη ποσότητα αερίου εισάγεται στον αντιδραστήρα, υπό συνθήκες σταθερής πίεσης στο χώρο παροχής και εφόσον διαπιστωθεί πειραματικά η steady-state (σταθερή τιμή μετρούμενης έντασης), στον KnR, διακόπτεται απότομα η ροή, με χρήση on – off βαλβίδας, προσαρτημένη στην είσοδο του αντιδραστήρα. Ρυθμίζοντας κατάλληλα το χρονικό παράθυρο παρακολούθησης του σήματος (ταχύτερο από τη διαδικασία), παρατηρείται η εκθετική μείωση του σήματος των μορίων, για το επιλεγμένο ιόν, $\frac{m}{z}$, καθώς αυτά διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, μέσω της εκάστοτε οπής διαφυγής. Καθώς στην τεχνική VLPR-QMS (Ενότητα 4.1.1), η συγκέντρωση των μορίων είναι ευθέως ανάλογη της έντασης του συγκεκριμένου επιλεγμένου ιόντος για την καταγραφή του, ο λόγος συγκεντρώσεων αντιστοιχεί σε λόγο εντάσεων για το συγκεκριμένο ιόν (Ενότητα 4.1.3.3) και η Ε – 4.23 μετασχηματίζεται στην:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = k_{esc} \times t \quad [E - 4.24]$$

Μέσω κατασκευής διαγράμματος του φυσικού λογαριθμικού του λόγου των εντάσεων, συναρτήσει του χρόνου και από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων, προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής, k_{esc} , για δεδομένη θερμοκρασία. Στο διάγραμμα Δ – 4.4 απεικονίζεται ένα τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής, για την αιθανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 46$), και όπως πειραματικά αποδεικνύεται πρόκειται για διεργασία που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Από το ένθετο λογαριθμικό διάγραμμα εξάγεται ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής από τον αντιδραστήρα για τη συγκεκριμένη ένωση.

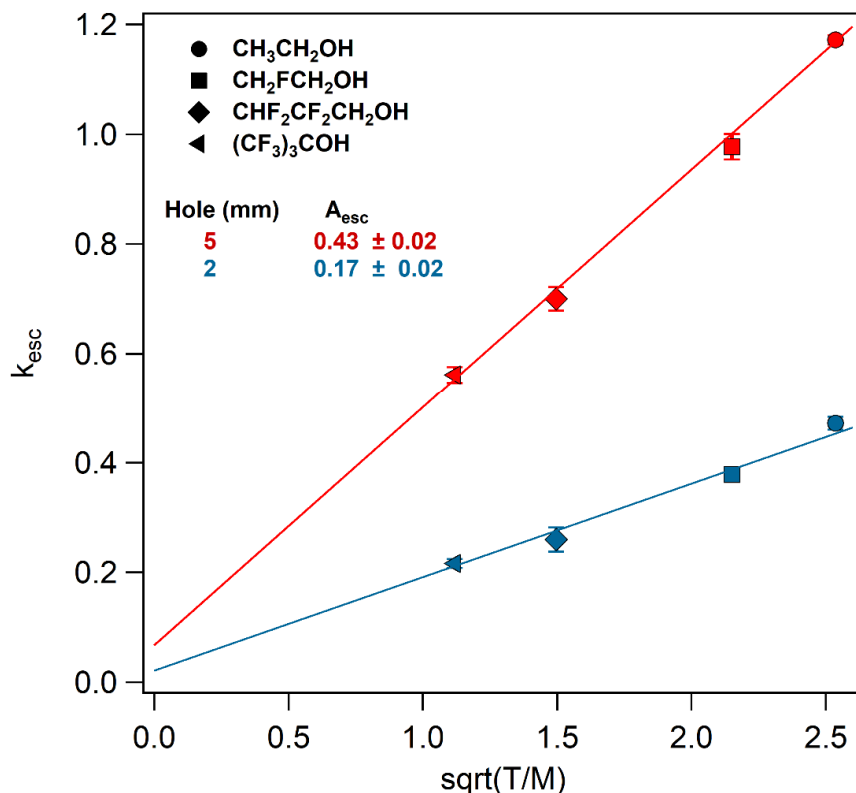


Δ – 4.4 Τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής της αιθανόλης, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 46$). Στο κύριο διάγραμμα απεικονίζεται η στάσιμη συγκέντρωση υπό συνθήκες σταθερής ροής και η εκθετική πτώση του σήματος λόγω διακοπής της παροχής. Ένθετα δίνεται το διάγραμμα μέσω του οποίου προκύπτει η τιμή του $k_{\text{esc}} = 1.17 \text{ s}^{-1}$. Για το συγκεκριμένο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας όγκου $V_R = 590 \text{ cm}^3$, οπότε διαφυγής με διάμετρο $d = 5 \text{ mm}$, ενώ η θερμοκρασία ήταν $T = 296 \text{ K}$.

Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα (E – 4.3), για διαδικασίες που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης προκύπτει ως το αντίστροφο του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής, k_{esc} :

$$k_{\text{esc}} = \frac{1}{t_r} = 3.65 \times 10^3 \frac{A_H}{V_R} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{E} - 4.25]$$

Παρά το γεγονός ότι, όπως φαίνεται στην έκφραση E – 4.25, ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής για κυλινδρικούς αντιδραστήρες μπορεί να προσδιοριστεί βάσει των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα, της θερμοκρασίας και της μοριακής μάζας του εκάστοτε μορίου, ο k_{esc} προσδιορίζεται πειραματικά, καθώς είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι γεωμετρικές παράμετροι, ειδικά τροποποιημένων αντιδραστήρων. Με τον τρόπο αυτό οι γεωμετρικές ιδιαιτερότητες του εκάστοτε αντιδραστήρα Knudsen που χρησιμοποιείται προκύπτουν σαν εγγενείς ιδιότητες του συστήματος και δεν απαιτείται ο προσδιορισμός τους.⁶



Δ - 4.5 Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς A_{esc} , για αντιδραστήρα Knudsen όγκου 590 cm^3 και οπή διαφυγής $d = 2$ και $d = 5 \text{ mm}$ σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$, χρησιμοποιώντας μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους.

Ο όρος $3.65 \times 10^3 \frac{A_H}{V_R}$, στην εξίσωση E – 4.25 ορίζεται ως σταθερά διαφυγής, συμβολίζεται με A_{esc} και εξαρτάται μόνο από τον όγκο του αντιδραστήρα (V_R), τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του KnR και τη διατομή της επιλεγμένης οπής διαφυγής (A_H). Προσδιορίζοντας την σταθερά διαφυγής A_{esc} , για κάθε επιθυμητό συνδυασμό αντιδραστήρα – οπής διαφυγής, ο συντελεστής k_{esc} μπορεί να προσδιοριστεί, γνωρίζοντας μόνο τη μοριακή μάζα της ένωσης που μελετάται και τη θερμοκρασία, χωρίς να απαιτείται επιπλέον πείραμα. Για την αξιόπιστη μέτρηση του k_{esc} , επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία, σειρά μορίων με διαφορετικές μάζες, σε εύρος $46 - 236 \text{ amu}$. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις που επιλέχθηκαν ήταν: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 46$), $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ ($M_r = 64$), $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 132$) και $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ ($M_r = 236$). Κατόπιν μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής, για την κάθε ένωση, κατασκευάστηκε διάγραμμα του k_{esc} συναρτήσει του λόγου $\sqrt{\frac{T}{M}}$ (Δ – 4.5) και από την κλίση της ευθείας εξάγεται η σταθερά διαφυγής, για κάθε συνδυασμό αντιδραστήρα – οπής διαφυγής. Οι συντελεστές ταχύτητας διαφυγής του μορίου HCl που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, παρατίθενται στον πίνακα Π – 4.3:

Π – 4.3 Τιμές των συντελεστών k_{esc} για το αέριο HCl, όπως προέκυψαν από πειράματα προσδιορισμού του A_{esc} του αντιδραστήρα Knudsen, όγκου $V_R = 590 \text{ cm}^3$, σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και για οπές διαφυγής διαμετρήματος 2 και 5 mm.

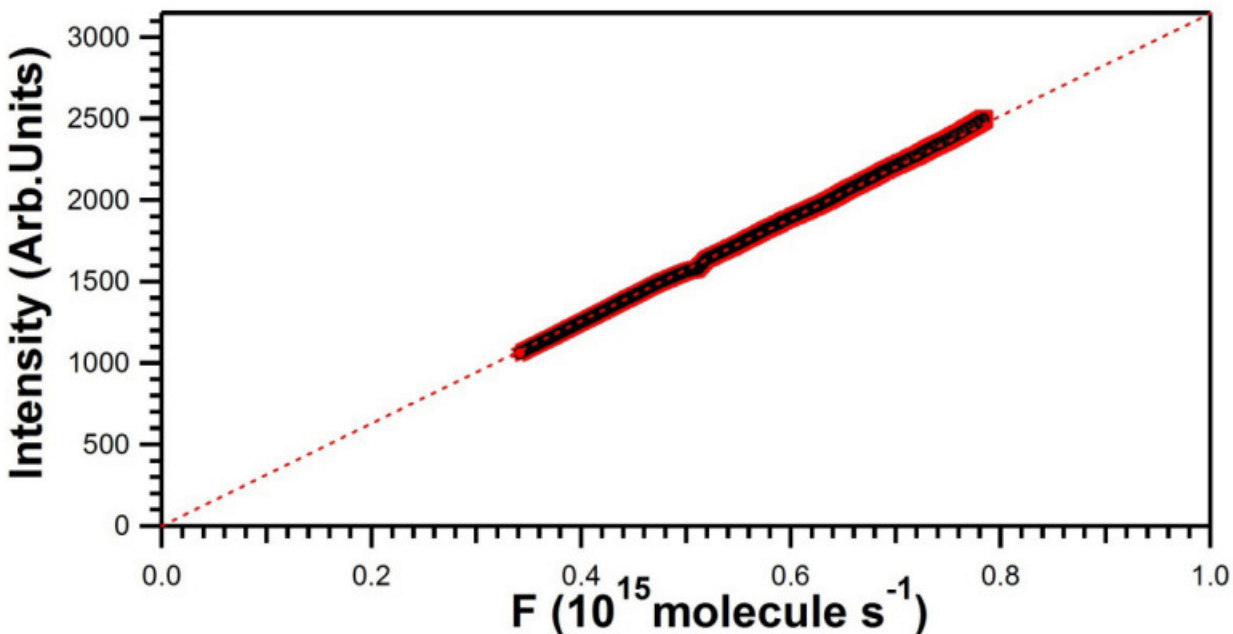
Διάμετρος Οπή Διαφυγής, d (mm)	$k_{esc}^{HCl} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
2	0.48 ± 0.01
5	1.23 ± 0.01

4.1.3.3 Βαθμονόμηση Έντασης - Συγκέντρωσης

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης, σε κάθε συνθήκη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, συσχετίζεται η ένταση του σήματος των επιλεγμένων ιόντων, που καταγράφονται στο φασματομέτρο μαζών, I_M , με τη ροή του εκάστοτε αερίου, υπό τις συνθήκες σταθερής διαφυγής. Σύμφωνα με τις αρχές λειτουργίας της τεχνικής VLPR-QMS, ένα ποσοστό μορίων που βρίσκονται στον αντιδραστήρα διαφεύγει και εισέρχεται στον δεύτερο υποθάλαμο του συστήματος εκκένωσης. Εν συνεχεία, ένα ποσοστό των μορίων αυτών ιοντίζεται και ανιχνεύεται εφόσον ενισχυθεί το ηλεκτρικό σήμα που επάγει κατά έναν παράγοντα, χαρακτηριστικό των παραμέτρων του οργάνου. Συνεπώς, το τελικά καταγραφόμενο σήμα έντασης είναι ευθέως ανάλογο του αριθμού των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και της συγκέντρωσής του, κάθε χρονική στιγμή, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι ο ρυθμός διαφυγής είναι σταθερός, η ένταση του σήματος είναι επίσης ανάλογη με το ρυθμό παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα, το οποίο αποδεικνύεται πειραματικά μέσω της έκφρασης:

$$I_M = \alpha_M F_M^{in} \quad [E - 4.26]$$

όπου α_M , ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής ($\text{amu s molecule}^{-1}$). Για τον προσδιορισμό του α_M , κατά τη διεξαγωγή ενός τυπικού πειράματος ροής καταγράφεται, συγχρόνως, η ένταση του σήματος επιλεγμένης κορυφής με λόγο $\frac{m}{z}$, I_M . Στη συνέχεια κατασκευάζεται διάγραμμα της μετρούμενης έντασης, συναρτήσει της ροής (Δ – 4.6) και από την κλίση της ευθείας εξάγεται ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής, α_M , για το επιλεγμένο ιόν $\frac{m}{z}$. Όπως αναφέρθηκε, ο συντελεστής α_M εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών και για το λόγο αυτό προσδιορίζεται σε κάθε πείραμα.



Δ - 4.6 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής για το μίγμα HCl/He 5%. Ο συντελεστής βαθμονόμησης που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων ισούται με $\alpha_M = (3.15 \pm 0.01) \times 10^{-12} \text{ amu s molecule}^{-1}$.

Υπό συνθήκες στάσιμης κατάστασης, η $[M]_{SS}$ μπορεί να προσδιοριστεί γνωρίζοντας: α. τις παραμέτρους ροής και κατ' επέκταση τη ροή, F_M^{in} , β. τη σταθερά διαφυγής, A_{esc} , μέσω της οποίας προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής, k_{esc} , και γ. το συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής, α_M :

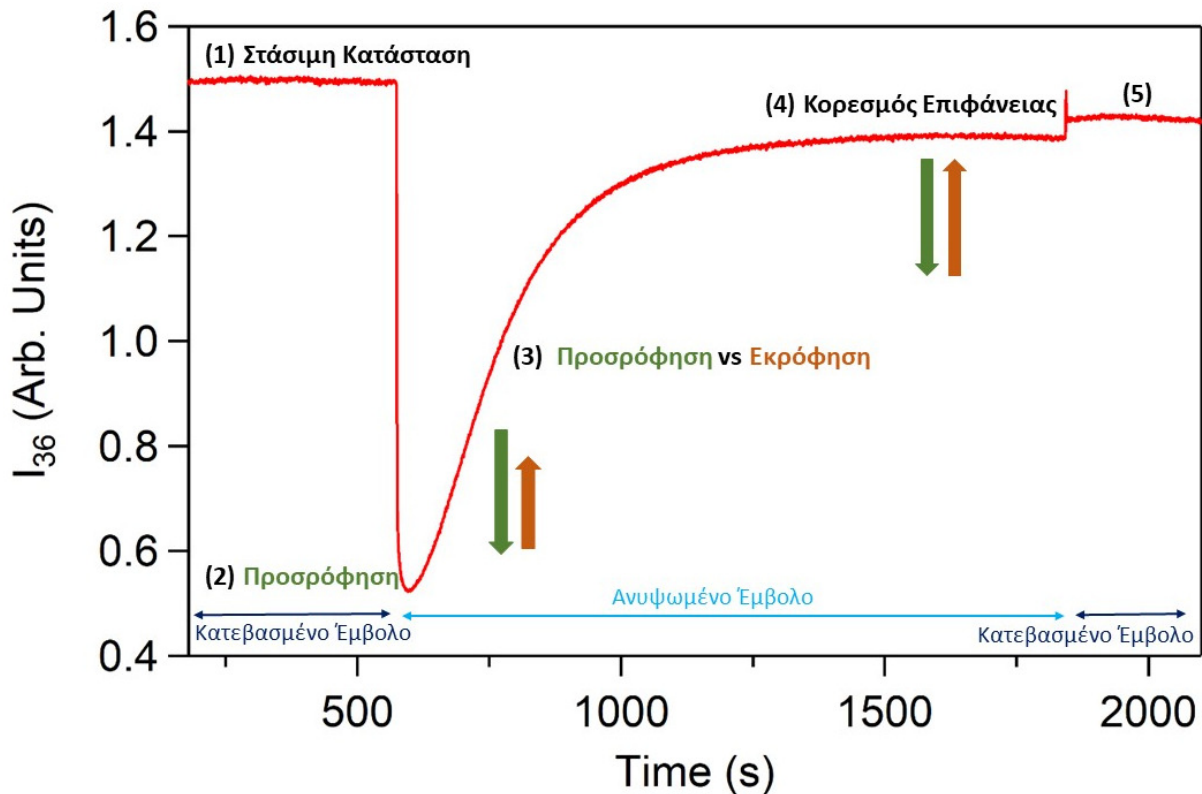
$$[M]_{SS} = \frac{F_{in}^M}{V_R k_{esc}} \quad [E - 4.27]$$

$$[M]_{SS} = \frac{I_M^{SS}}{\alpha_M V k_{esc}} \quad [E - 4.28]$$

Εν συνεχεία, μέσω του συντελεστή βαθμονόμησης μπορεί να εξαχθεί η συγκέντρωση των αερίων, για οποιαδήποτε συνθήκη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, από την άμεσα μετρούμενη ποσότητα της έντασης στο φασματόμετρο μαζών.

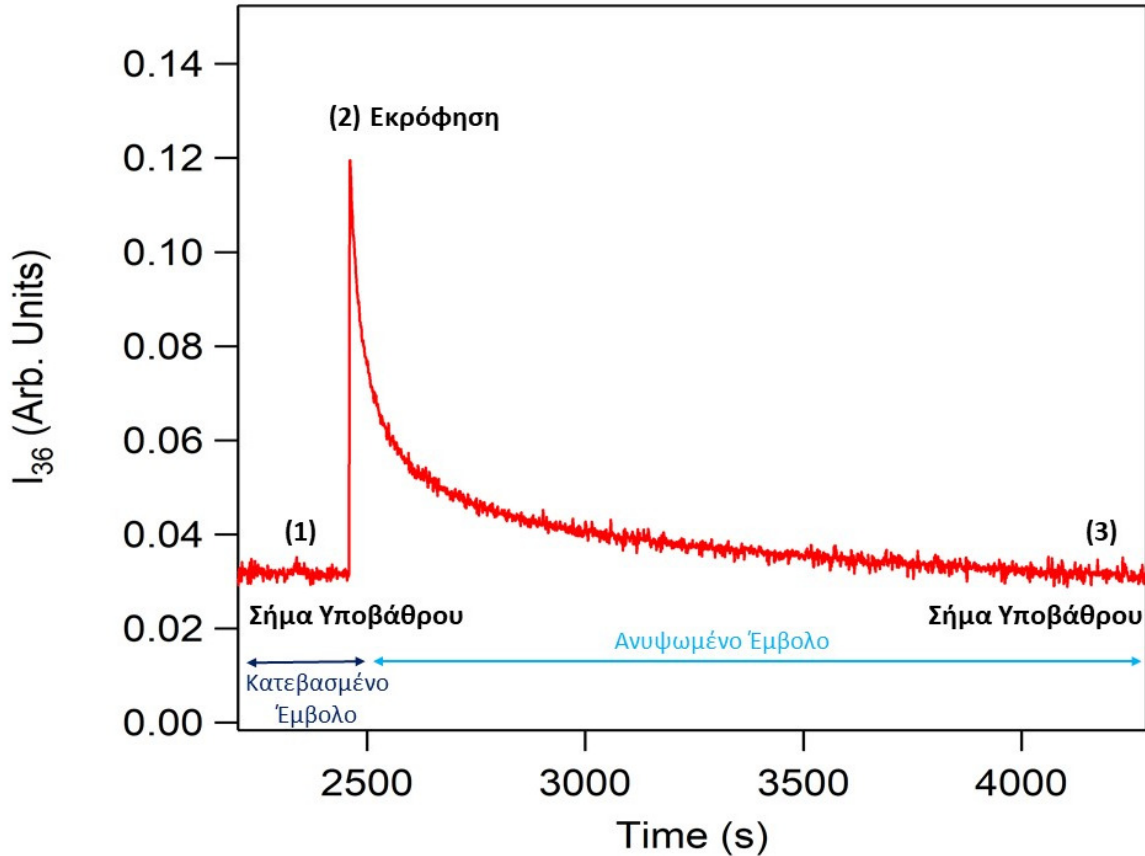
4.1.4 Knudsen Reactor: Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Προσρόφησης

Κατά τη διεξαγωγή ενός τυπικού πειράματος προσρόφησης αερίου HCl σε CaCO₃, αρχικά, συγκεκριμένη ποσότητα νανοσωματιδίων CaCO₃, σε μορφή σκόνης, τοποθετείται στο φούρνο (~100 °C), για περίπου δύο ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια, και ενώ τα νανοσωματίδια βρίσκονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του εργαστηρίου, ώστε να περιοριστούν φαινόμενα προσρόφησης υδρατμών της ατμόσφαιρας, το στερεό τοποθετείται στη βάση του αντιδραστήρα και εκκενώνεται άμεσα (~10⁻⁷ Torr), για την περαιτέρω ξήρανσή του, για τουλάχιστον 2 ώρες. Ακολούθως, το κινητό έμβολο απομονώνει αεροστεγώς τη σκόνη και το HCl τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, με σταθερό ρυθμό, διατηρώντας την πίεση στο χώρο τροφοδοσίας σταθερή, ώστε να ρυθμιστεί η επιθυμητή του συγκέντρωση στον KnR. Κατόπιν διασφάλισης της στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ($\Delta - 4.7 (1)$), η οποία ελέγχεται από τη σταθερότητα της επιλεγμένης χαρακτηριστικής του έντασης, $\frac{m}{z}$, στο φασματομέτρο μαζών, το έμβολο ανυψώνεται απότομα και η επιφάνεια του CaCO₃ εκτίθεται στο υπερκείμενο αέριο. Αξίζει να επισημανθεί, ότι στην περίπτωση του HCl, η σταθεροποίηση του σήματος είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία (~ 8 ώρες), καθώς το HCl προσροφάται έντονα στα γυάλινα και μεταλλικά τμήματα τα διάταξης. Κατά την έκθεση της αρχικά καθαρής επιφάνειας, όπου όλες οι προς προσρόφηση θέσεις της είναι διαθέσιμες, παρατηρείται ταχεία πτώση της φασματομετρικής έντασης, δηλώνοντας την κατακράτηση του αερίου ($\Delta - 4.7 (2)$), στο CaCO₃, ενώ στη συνέχεια και κατόπιν εμφάνισης ενός ελαχίστου στη μετρούμενη ένταση, το σήμα επανέρχεται με πιο αργό ρυθμό, ως αποτέλεσμα του συναγωνισμού του συνόλου των διεργασιών που μπορεί να διενεργούνται, προσρόφηση, διάχυση, διευθέτηση, χημειορρόφηση και εκρόφηση ($\Delta - 4.7 (3)$). Η επαναφορά του σήματος και η σταθεροποίησή του στα αρχικά του επίπεδα (στάσιμη κατάσταση, κατόπιν ~3 ωρών) δηλώνει ότι η επιφάνεια της σκόνης έχει κορεστεί και πλέον συντελούνται αποκλειστικά οι διαδικασίες προσρόφησης – εκρόφησης και μάλιστα, με ίσους ρυθμούς ($\Delta - 4.7 (4)$). Το τελευταίο ελέγχεται με την μετακίνηση του εμβόλου, ξανά, σε θέση απομόνωσης της επιφάνειας και κατά το ανωτέρω ενδεχόμενο, η ένταση του σήματος παραμένει αμετάβλητη, ($\Delta - 4.7(5)$). Σε κάθε άλλη περίπτωση, η στάσιμη κατάσταση με την επιφάνεια εκτιθέμενη στο αέριο, περιγράφεται από χαμηλότερη ένταση δηλώνοντας την παρουσία επιπλέον διεργασιών, πέρα από την προσρόφηση (φυσιορρόφηση) και την εκρόφηση.



Δ – 4.7 Χαρακτηριστικό διάγραμμα καταγραφής της έντασης συναρτήσει του χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αερίου HCl, σε επιφάνεια νανοσωματιδίων CaCO₃.

Σε ένα πλήρες πείραμα προσρόφησης, το επόμενο στάδιο το αποτελεί η μελέτη της εκρόφησης, κατά το οποίο διακόπτεται η παροχή του αερίου, με το έμβολο σε θέση απομόνωσης, μέχρι η ένταση να φτάσει στην τιμή του υποβάθρου της (Δ – 4.8 (1)). Εν συνεχεία, το έμβολο ανυψώνεται απότομα και καταγράφεται η ένταση της επιλεγμένης κορυφής, η οποία αρχικά αυξάνεται γρήγορα, καθώς τα μόρια του αερίου που εκροφούνται από την επιφάνεια εισέρχονται στον αντιδραστήρα (Δ – 4.8 (2)) και ακολούθως το σήμα μειώνεται σταδιακά, μέχρι να φτάσει ξανά το σήμα στο επίπεδο του υποβάθρου, χρονικό σημείο στο οποίο έχει ολοκληρωθεί η διεργασία της εκρόφησης (~ 3 ώρες) (Δ – 4.8 (3)).



Δ – 4.8 Χαρακτηριστικό διάγραμμα καταγραφής της έντασης συναρτήσει του χρόνου, σε πείραμα εκρόφησης του αερίου HCl από την επιφάνεια νανοσωματιδίων CaCO₃.

Η διάκριση των φαινομένων στη χρονική σχηματομορφή της καμπύλης παρέχει πληροφορίες, τόσο για τον προσδιορισμό των κρίσιμων μεγεθών της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HCl(g) με τα νανοσωματίδια του CaCO₃, δηλαδή των συντελεστών αρχικής κατακράτησης, γ_0 (απότομη πτώση σήματος), και στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} (σύγκριση σημάτων στάσιμης κατάστασης με την επιφάνεια εκτεθειμένη και απομονωμένη), καθώς επίσης ο αριθμός των προσροφημένων και εκροφημένων μορίων, N_{ads} και N_{des} αντίστοιχα, και η επικάλυψη της επιφάνειας, θ , όσο και για το μηχανισμό της διεργασίας.

4.1.4.1 Προσδιορισμός Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης, γ_0 , και Στάσιμης Κατάστασης, γ_{ss}

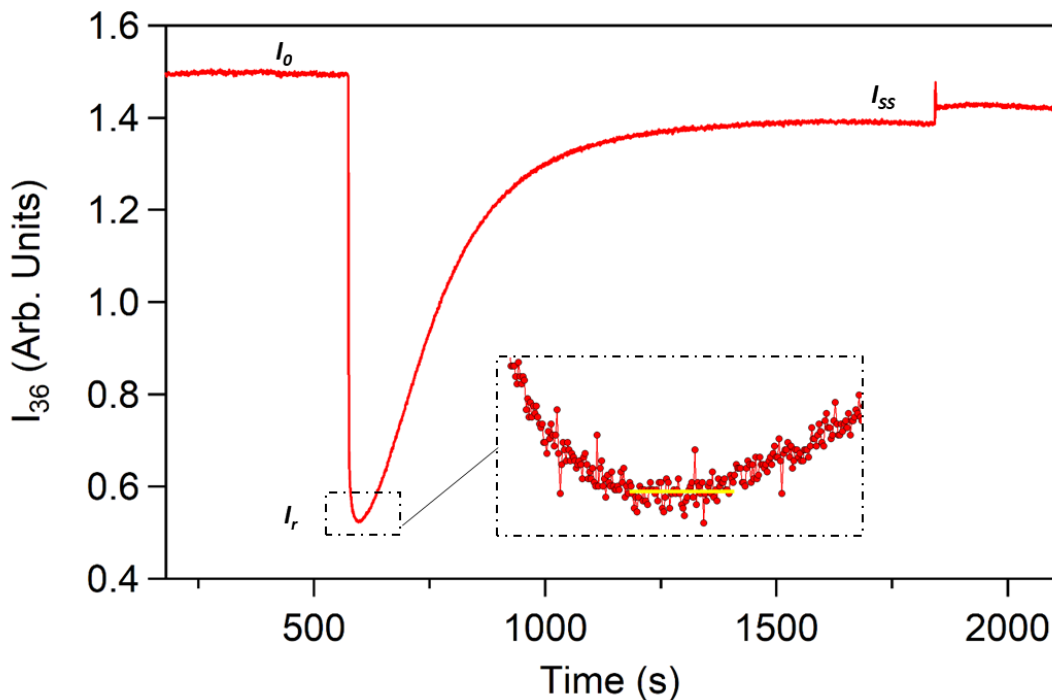
Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , είναι η αμιγώς κινητική μετρούμενη ιδιότητα της διεργασίας και πρόκειται για ένα αδιάστατο μέγεθος που εκφράζει την πιθανότητα προσρόφησης του αερίου σε μία καθαρή επιφάνεια. Συνεπώς, αποτελεί το μέτρο της συγγένειας μεταξύ του αερίου και του στερεού και ορίζεται ως εξής:

$$\gamma_0 = \frac{\text{ρυθμός προσρόφησης αέριων μορίων στην επιφάνεια}}{\text{ρυθμός πρόσκρουσης αέριων μορίων στην επιφάνεια}} \quad [E - 4.29]$$

Για τον πειραματικό προσδιορισμό του γ_0 είναι απαραίτητη η μέτρηση της έντασης της μετρούμενης, χαρακτηριστικής κορυφής του αερίου πριν την έκθεση της επιφάνειας στη θέση του εμβόλου όπου απομονώνεται η επιφάνεια (αρχική στάσιμη κατάσταση, Έμβολο στη Θέση I) και στο σημείο ελάχιστης έντασης του σήματος (θέση ανύψωσης εμβόλου κατά την έκθεση της επιφάνειας, Θέση II). Στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κυριαρχεί η διαδικασία της προσρόφησης και θεωρείται ότι η παρεμπόδιση της από ήδη προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια είναι αμελητέα, δηλαδή όλες οι θέσεις της επιφάνειας είναι διαθέσιμες για προσρόφηση και ισοδύναμες. Όταν το έμβολο είναι στη Θέση I ισχύει η σχέση:

$$\frac{F_{in}^M}{V_R} = \frac{F_{out}^M}{V_R} = k_{esc} [M]_0 \quad [E - 4.30]$$

όπου V_R είναι ο όγκος του αντιδραστήρα σε cm^3 και $[M]_0$ η συγκέντρωση του αερίου στον χώρο αντίδρασης, ακριβώς πριν την αλληλεπίδρασή του με την προς μελέτη επιφάνεια. Όπως φαίνεται στο $\Delta - 4.9$, το σήμα που καταγράφεται, με το έμβολο στη Θέση I είναι σταθερό (I_0).



Δ - 4.9 Χαρακτηριστικό διάγραμμα προσρόφησης – εκρόφησης με επισημασμένες τις εντάσεις στις κρίσιμες χρονικές στιγμές για τον προσδιορισμό των συντελεστών κατακράτησης, γ_0 και γ_{ss} . Ένθετα περιγράφεται πως προκύπτει ελάχιστη τιμή έντασης κατόπιν έκθεσης της σκόνης στο υπερκείμενο αέριο. Με κίτρινη ευθεία φαίνεται η χρονική περιοχή που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μέσης τιμής της ελάχιστης έντασης, (I_r).

Με το έμβολο στη Θέση II (θέση ανύψωσης), τα κρίσιμα χρονικά σημεία για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων είναι δύο: α. το σημείο ελαχιστοποίησης του σήματος, όπου παρατηρείται η I_r και β. όταν το σήμα της έντασης επανασταθεροποιείται σε μία νέα στάσιμη κατάσταση, I_{ss} .

Στην πρώτη περίπτωση, η κατανάλωση των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα περιγράφεται πλέον από δύο διαδικασίες, αυτήν της διαφυγής τους από τον αντιδραστήρα και αυτήν της κατακράτησής τους στην επιφάνεια, οι οποίες συνδράμουν στη μείωση της συγκέντρωσης του αερίου. Καθώς, τόσο η διαφυγή, όσο και η φυσιορρόφηση μπορούν να εκφραστούν σαν διεργασίες που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, θα εξαρτώνται από την δεδομένη συγκέντρωση του αντιδραστήρα. Ο ρυθμός κατανάλωσης των μορίων στα δύο διακριτά χρονικά σημεία (αρχική στάσιμη κατάσταση και ελαχιστοποίηση/αναστροφή τάσης σήματος), θα είναι ίσος με τον αντίστοιχο της σταθερής παροχής:

$$\frac{F_{in}^M}{V_R} = \frac{F_{out}^M}{V_R} = k_{esc}[M]_r + k_{upt}[M]_r \quad [E - 4.31]$$

όπου $[M]_r$, η συγκέντρωση του αερίου στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης και k_{upt} , ο συντελεστής ταχύτητας της προσρόφησης.

Εκφράζοντας τις συγκεντρώσεις ως φασματομετρικές εντάσεις (ευθέως ανάλογες ποσότητες) προκύπτει:

$$k_{esc} I_0 = k_{esc} I_r + k_{upt} I_r \Rightarrow k_{upt} = k_{esc} \frac{I_0 - I_r}{I_r} \quad [E - 4.32]$$

Ο συντελεστής k_{upt} εκφράζει τον ρυθμό προσρόφησης των αέριων μορίων στην επιφάνεια της σκόνης, δηλαδή τον αριθμητή της εξίσωσης E – 4.29, για τον προσδιορισμό του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, γ_0 . Ο παρονομαστής της εξίσωσης E – 4.29, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια προσκρούουν στην επιφάνεια σκόνης, αντιστοιχεί στη συχνότητα των κρούσεων με την επιφάνεια. Η συχνότητα των κρούσεων σε ένα αντιδραστήρα Knudsen περιγράφεται από την έκφραση:

$$\omega = \frac{\bar{c} A_s}{4V} \quad [E - 4.33]$$

όπου, \bar{c} η μέση μοριακή ταχύτητα (cm s^{-1}) και A_s το εμβαδόν της επιφάνειας της σκόνης (cm^2).

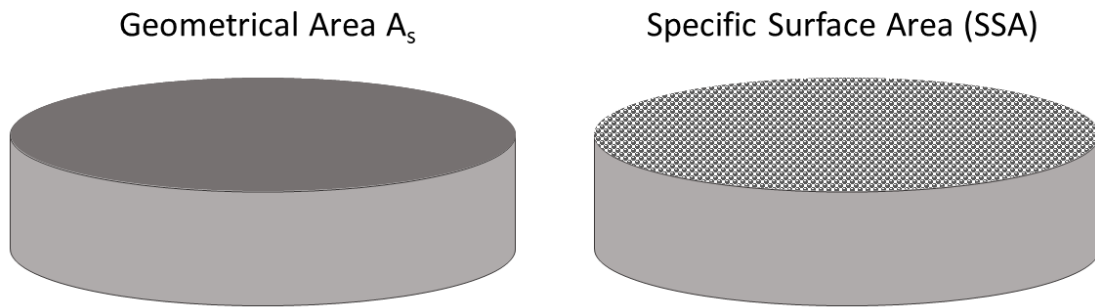
Τελικά, ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης προσδιορίζεται πειραματικά αντικαθιστώντας τις E – 4.32 και E – 4.33 στην E – 4.29:

$$\gamma_0 = \frac{4V k_{esc} I_0 - I_r}{\bar{c} A_s I_r} \quad [E - 4.34]$$

όπου I_0 , η τιμή της έντασης πριν την ανύψωση του εμβόλου και την αλληλεπίδραση αερίου – σκόνης και I_r , η ελάχιστη τιμή της έντασης, αμέσως μετά την έκθεση της σκόνης στο αέριο (Δ – 4.9).

Η γεωμετρική επιφάνεια, A_s , η οποία χρησιμοποιείται στην E - 4.34, δεν περιγράφει την πραγματική διαθέσιμη για προσρόφηση επιφάνεια και αποτελεί μέτρο σύγκρισης μόνο σε περιπτώσεις όπου συγκρίνονται δείγματα στερεών, τα οποία αποτελούνται από ίδιου μεγέθους σωματίδια. Προκειμένου

όμως να είναι δυνατή η σύγκριση των κινητικών παραμέτρων διαφορετικών υλικών, ως προς το μέγεθος των σωματιδίων, προϋποτίθεται η χρήση του ειδικού εμβαδού της επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA), μέσω του οποίου, η μετρούμενη μάζα μετατρέπεται σε δραστική επιφάνεια. Χαρακτηριστικά, για τα νανοσωματίδια του καλσίτη (~100 nm), ο οποίος αποτέλεσε το κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας, η SSA είναι $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\Sigma - 4.5$), ενώ για καλσίτη που αποτελείται από σωματίδια διάστασης μερικές δεκάδες μικρόμετρα, η αντίστοιχη SSA είναι $0.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ως εκ τούτου, προτιμάται η αναγωγή του γ_0 (scaling) βάσει της SSA. Η A_s , ούσα η μικρότερη δυνατή επιφάνεια που μπορεί να έχει το δείγμα του CaCO_3 , οδηγεί στη μέγιστη τιμή του γ_0 , ενώ, αντίστοιχα, η μικρότερη τιμή του προκύπτει κατά το scaling ως προς την SSA. ⁸



Σ - 4.5 Αριστερά: Η επιφάνεια δείγματος CaCO_3 όπως ορίζεται γεωμετρικά, $A_s = 8.29 \text{ cm}^2$. Δεξιά: ποιοτική απεικόνιση της πραγματικής επιφάνειας που καταλαμβάνουν τα νανοσωματίδια CaCO_3 , ανηγμένη ως προς την SSA = $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Για δείγμα μάζας $m = 0.1 \text{ g}$, η δραστική επιφάνεια είναι 16000 cm^2 .

Ο συντελεστής στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , είναι το μέτρο του κορεσμού της επιφάνειας από τα μόρια του αερίου, και αποτυπώνεται ως μία στάσιμη κατάσταση, αποτέλεσμα του συναγωνισμού των ρυθμών προσρόφησης και εκρόφησης. Όσον αφορά στη φυσική της σημασία εκφράζει την πιθανότητα προσρόφησης σε μία μερικώς ή πλήρως κορεσμένη επιφάνεια.⁹ Όσο πιο πολύ αποκλίνει από την τιμή του γ_0 ($\gamma_0 > \gamma_{ss}$), τόσο μεγαλύτερος είναι ο κορεσμός της επιφάνειας. Το γ_{ss} είναι επίσης αδιάστατο μέγεθος και προσδιορίζεται πειραματικά, με παρόμοιο τρόπο, όπως ο συντελεστής γ_0 , συγκρίνοντας την ένταση των σημάτων μεταξύ αρχικής και τελικής στάσιμης κατάστασης του time-profile της διαδικασίας, όταν το έμβολο είναι σε θέση έκθεσης της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο:

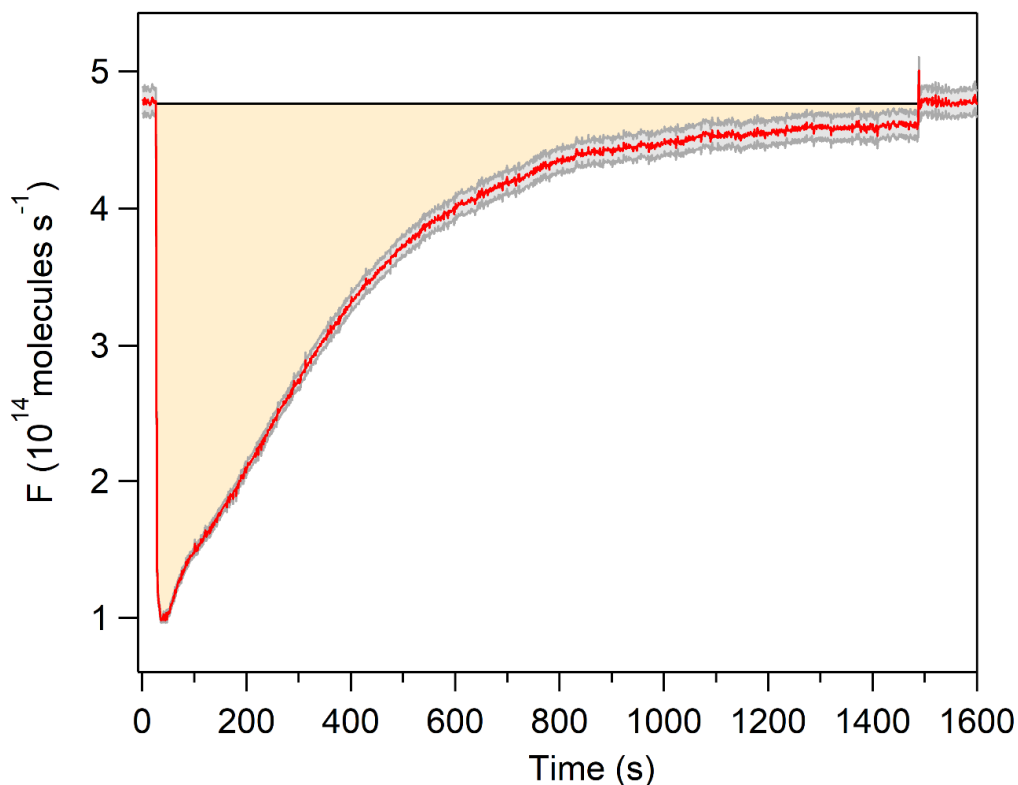
$$\gamma_{ss} = \frac{4 V k_{esc} I_0 - I_{ss}}{\bar{c} A_s I_{ss}} \quad [E - 4.35]$$

όπου I_{ss} , η τιμή της έντασης κατόπιν επαναφοράς και σταθεροποίησης του σήματος ($\Delta - 4.9$).

4.1.4.2 Προσδιορισμός Συνολικού Αριθμού Προσροφημένων, N_{ads} , και Εκροφημένων Μορίων, N_{des}

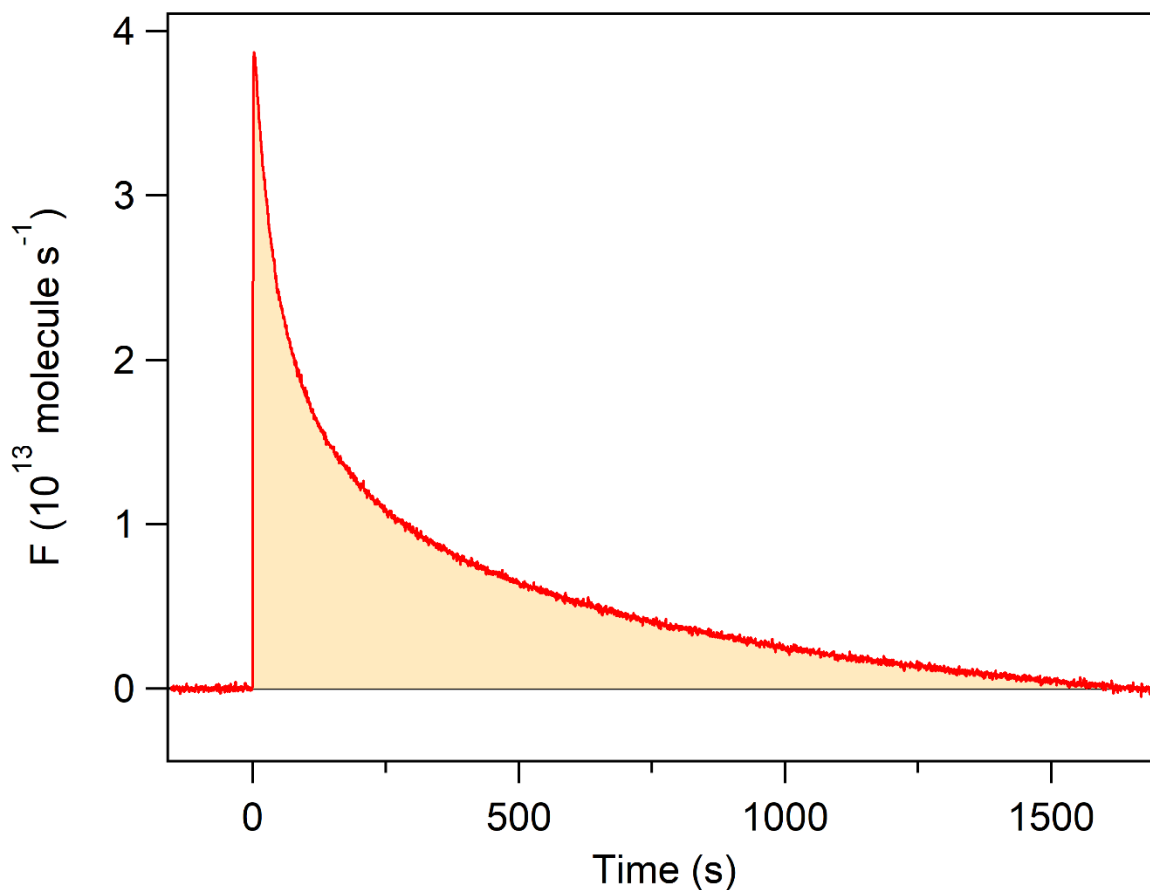
Ο αριθμός τόσο των προσροφημένων, N_{ads} , όσο και των εκροφημένων μορίων, N_{des} , από την επιφάνεια του καλσίτη προσδιορίζεται μέσω χρονικής ολοκλήρωσης της σχηματομορφής της καμπύλης

προσρόφησης, εκφράζοντας τη συγκέντρωση σε όρους ροής (molecule s^{-1}) ($\Delta - 4.10$). Όπως αποδείχθηκε πειραματικά, η μετρούμενη φασματομετρική ένταση είναι ευθέως ανάλογη της ροής και αλληλομετατρέπονται, μέσω του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης – ροής, α_M , ο οποίος προσδιορίζεται σε κάθε πείραμα. Η χρονική ολοκλήρωση του σήματος πραγματοποιείται από τη στιγμή της έκθεσης της επιφάνειας, έως ότου το αρχικό σήμα φτάσει τη στάσιμη κατάσταση κορεσμού. Μετά από αυτό το σημείο, που έχει επέλθει η στάσιμη κατάσταση, οποιαδήποτε περαιτέρω διεργασία θεωρείται αμελητέα.



$\Delta - 4.10$ Χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής HCl, συναρτήσει του χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης (κόκκινη καμπύλη). Η σκιαγραφημένη περιοχή περιγράφει το διάστημα χρονικής ολοκλήρωσης της καμπύλης προσρόφησης, μέσω της οποίας προκύπτει ο αριθμός των προσροφημένων μορίων, N_{ads} . Η σκίαση εντός των ορίων των έντονων γκρι καμπυλών, εκατέρωθεν της κόκκινης, εκφράζει τα τυχαία σφάλματα (2σ) στη ροή από τη διάδοση των οποίων προσδιορίζεται η αβεβαιότητα στο μετρούμενο μέγεθος, N_{ads} . Στο σύνολο των πειραμάτων η αβεβαιότητα κατά τον προσδιορισμό του N_{ads} δεν υπερέβη το 4 % της μετρούμενης τιμής. Με παρόμοιο τρόπο προσδιορίζεται η αβεβαιότητα για τον N_{des} .

Αντίστοιχα, για τη μέτρηση του συνολικού αριθμού των μορίων που εκροφούνται, N_{des} , ολοκληρώνεται, χρονικά, η σχηματομορφή της καμπύλης που προκύπτει σε διαδοχικά, της προσρόφησης, πειράματα εκρόφησης.



Δ – 4.11 Χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής HCl, συναρτήσει του χρόνου σε πείραμα εκρόφησης. Η χρονική ολοκλήρωση της καμπύλης εκρόφησης (σκιαγραφημένη περιοχή) αντιστοιχεί στον συνολικό αριθμό των εκροφημένων μορίων, N_{des} .

Γνωρίζοντας τους αριθμούς των μορίων προσρόφησης, N_{ads} , και εκρόφησης, N_{des} , προσδιορίζεται το Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης (Reversible – Irreversible Fraction), το οποίο εκφράζει το ποσοστό των μορίων που εκροφούνται, σε σχέση με τον αριθμό των μορίων που κατακρατούνται στον καλσίτη, δηλαδή τα μόρια του αερίου, τα οποία έχουν προσροφηθεί αντιστρεπτά.

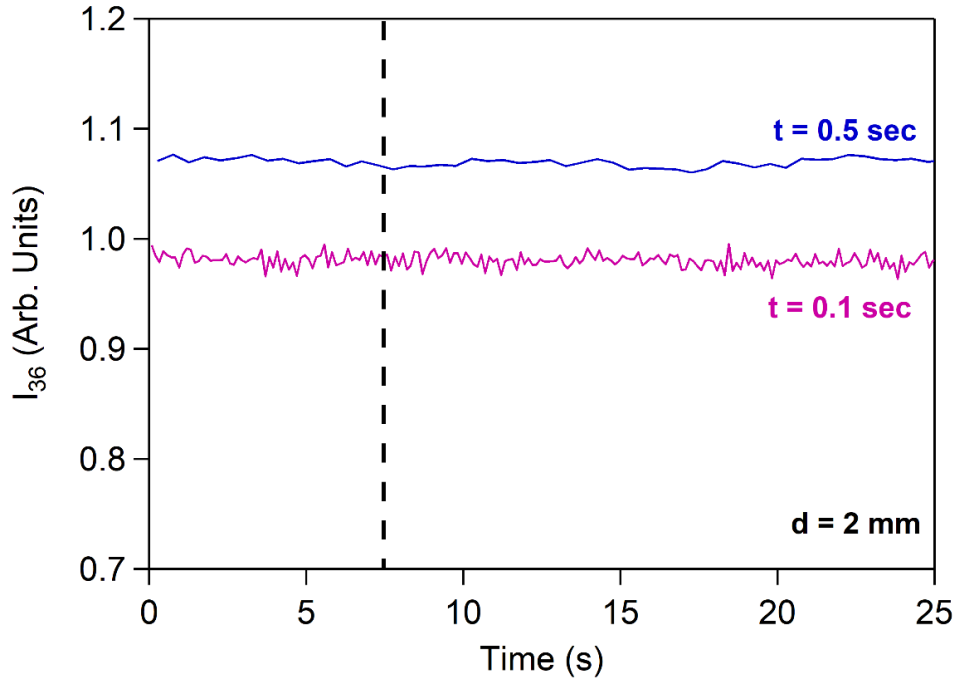
$$\frac{\text{Number of Reversible Adsorbed Molecules}}{\text{Number of Irreversible Adsorbed Molecules}} \times 100\% = \frac{N_{des}}{N_{ads} - N_{des}} \times 100\% \quad [E - 4.36]$$

4.1.5 Πειράματα Ελέγχου στην Τεχνική VLPR - QMS

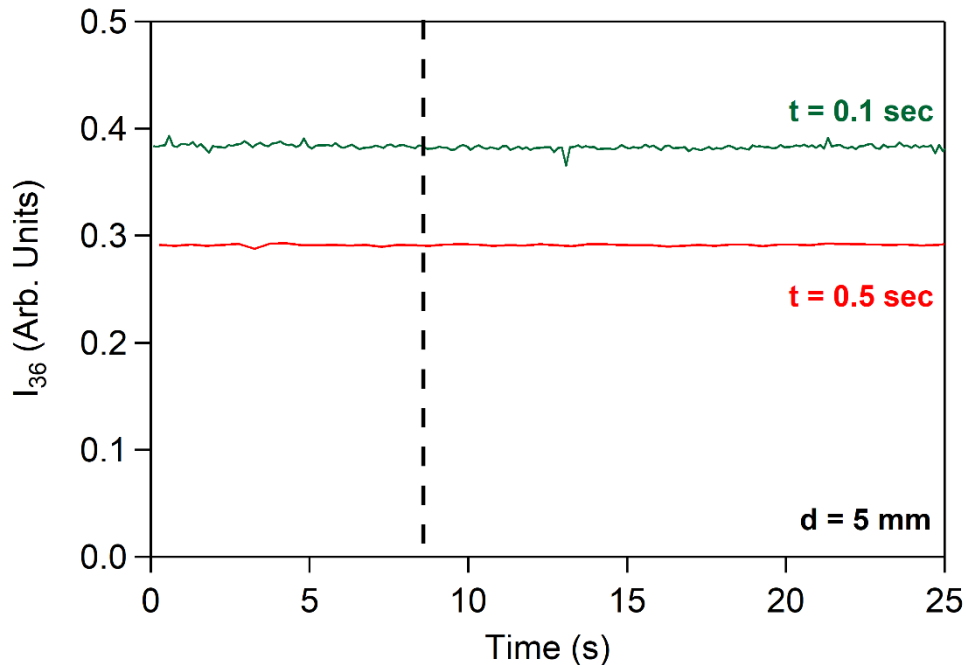
Για τον αξιόπιστο προσδιορισμό των κινητικών μεγεθών της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίου HCl με νανοσωματίδια CaCO_3 , με την τεχνική του KnR, πραγματοποιήθηκαν κατάλληλα σχεδιασμένα πειράματα ελέγχου, τα οποία προσβλέπουν στην ποσοτικοποίηση ενδεχόμενων τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων και ει δυνατόν την εξάλειψή τους ή την συμπερίληψή τους στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

4.1.5.1 Πείραμα Ελέγχου Προσρόφησης αερίου HCl στην επιφάνεια φιλοξενίας του Υποστρώματος (Cu)

Στην τεχνική VLPR – QMS, το προς μελέτη στερεό τοποθετείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα Knudsen (KnR) και συγκεκριμένα πάνω σε λεία επιφάνεια καθαρού χαλκού ($\Sigma - 4.1$). Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι στην καμπύλη ενός τυπικού πειράματος προσρόφησης, δεν συνεισφέρει η κατακράτηση του HCl από τον χαλκό πραγματοποιήθηκε πείραμα προσρόφησης HCl απουσία υποστρώματος CaCO_3 : Με το έμβολο σε θέση απομόνωσης της επιφάνειας τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας με συγκεκριμένη συγκέντρωση HCl. Κατόπιν διασφάλισης της στάσιμης κατάστασης, όπως πειραματικά επιβεβαιώθηκε από τη σταθερότητα της χαρακτηριστικής έντασης, $\frac{m}{z}$, το έμβολο ανυψώνεται απότομα και η επιφάνεια του χαλκού εκτίθεται στο υπερκείμενο αέριο. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα $\Delta - 4.12$ και $\Delta - 4.13$, η ένταση του HCl παραμένει αμετάβλητη μετά την έκθεση της χάλκινης επιφάνειας στο αέριο. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η προσρόφηση του HCl(g) στην επιφάνεια χαλκού, σε περίπτωση που συμβαίνει, είναι μικρότερης έντασης από την ελάχιστη που μπορεί να ανιχνευθεί με τη συγκεκριμένη διάταξη και ως εκ τούτου, με αμελητέα συνεισφορά στα πειράματα προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων προσρόφησης. Επισημαίνεται ότι η ενδεχόμενη προσρόφηση HCl στην επιφάνεια χαλκού ελέγχθηκε για διαφορετικούς χρόνους παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα (οπές διαφυγής 2 και 5 mm) και με διαφορετικές ταχύτητες λήψης δεδομένων ($t = 0.1 \text{ sec}$, $t = 0.5 \text{ sec}$), ώστε να βελτιωθεί η ευαισθησία της μέτρησης ($\sqrt{\frac{S}{N}}$). Εν τούτοις, δεν προέκυψε ουδεμία ένδειξη κατακράτησης HCl από τον Cu, ενώ σημειώνεται ότι η ελάχιστη μεταβολή έντασης που μπορεί να ανιχνευθεί με ασφάλεια είναι της τάξης του 1 % της έντασης του σήματος και αντιστοιχεί σε συντελεστή αρχικής κατακράτησης, 1.75×10^{-5} , για γεωμετρική επιφάνεια. Οι τιμές των γ_0 που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τουλάχιστον 1000 φορές μεγαλύτερες και ως εκ τούτου, σε περίπτωση που συντελείται η προσρόφηση του HCl στην επιφάνεια Cu δεν επηρεάζει τη μέτρηση δεδομένων των ορίων εμπιστοσύνης. Η τιμή του $\gamma_0 = 1.75 \times 10^{-5}$ είναι η ελάχιστη τιμή γ_0 , που δύναται να μετρηθεί με τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα και το συγκεκριμένο σύστημα.



Δ – 4.12 Διάγραμμα χρονικής μεταβολής της φασματομετρικής έντασης HCl, σε πείραμα ελέγχου, κατά την έκθεση της επιφάνειας φιλοξενίας του υποστρώματος (Cu), σε αέριο HCl, $T = 296$ K και $[HCl] = 2.54 \times 10^{12}$ molecule cm^{-3} . Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή συμβολίζει το χρονικό σημείο στο οποίο η χάλκινη εκτίθεται στο αέριο (ανύψωση εμβόλου). Η προσρόφηση ελέγχθηκε για διαμέτρημα οπής διαφυγής 2 mm και για δύο διαφορετικές χρονικές σταθερές συλλογής σήματος, 0.1 και 0.5 sec.



Δ – 4.13 Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα της φασματομετρικής έντασης HCl, συναρτήσει του χρόνου, σε πείραμα ελέγχου προσρόφησης αερίου HCl στην επιφάνεια φιλοξενίας του υποστρώματος (Cu), σε $T = 296$ K και $[HCl] = 2.54 \times 10^{12}$ molecule cm^{-3} . Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή συμβολίζει το χρονικό σημείο στο οποίο η χάλκινη επιφάνεια εκτίθεται στο αέριο (ανύψωση εμβόλου). Η προσρόφηση ελέγχθηκε για διαμέτρημα οπής διαφυγής 5 mm και για δύο διαφορετικές χρονικές σταθερές συλλογής σήματος, 0.1 και 0.5 sec.

4.1.5.2 Πείραμα Ελέγχου Εξάρτησης του γ_0 από την Ταχύτητα Διαφυγής

Ως συναγωνιστική της κατακράτησης, η διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα ενδέχεται να συντελείται είτε πολύ γρήγορα, ώστε να κυριαρχεί είτε πολύ αργά, ώστε να μην είναι εφικτή η απομόνωση της προσρόφησης στο πρώτο στάδιο της καμπύλης προσρόφησης (χρονικό διάστημα προσδιορισμού γ_0). Προκειμένου να ελεγχθεί ότι κατά τη χρήση της οπής διαφυγής με διαμέτρημα $d = 5$ mm, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην πλειονότητα των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, η συναγωνιστική διαδικασία της διαφυγής επιτρέπει, χρονικά, τη συνολική παρατήρηση της προσρόφησης, διεξήχθησαν πειράματα, κατά τα οποία προσδιορίστηκε ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, χρησιμοποιώντας οπή διαφυγής διαμετρήματος 2 mm – αύξηση χρόνου παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα. Επισημαίνεται ότι ο χρόνος παραμονής των μορίων HCl στον KnR υπερδιπλασιάζεται χρησιμοποιώντας την οπή με $d = 2$ mm (από 0.8 γίνεται 2.1 s), ώστε οποιαδήποτε απόκλιση να είναι έντονη και να εκτιμηθεί. Τα συγκεκριμένα πειράματα ελέγχου διεξήχθησαν κατά αντιστάση με αντίστοιχα με την οπή διαφυγής διαμετρήματος 5 mm και για παρεμφερείς συγκεντρώσεις HCl. Τα κινητικά αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης με τις οπές διαφορετικού διαμετρήματος παρατίθενται στον Π – 4.4. Όπως φαίνεται οι παρατηρούμενες αποκλίσεις είναι της τάξης του 2 % και εμπίπτουν στα όρια σφάλματος της επαναληψιμότητας των μετρήσεων. Παρά το γεγονός ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε οπή διαφυγής, όπως προέκυψε από το συγκεκριμένο πείραμα ελέγχου, προτιμήθηκε αυτή διαμετρήματος 5 mm, ώστε η απαιτούμενη περιεκτικότητα των μιγμάτων HCl/He, τα οποία παρασκευάζονται να προσδιορίζεται αξιόπιστα, οι συγκεντρώσεις στον KnR να προσομοιώνουν τη στρατοσφαιρική αφθονία, και επιπλέον να είναι εύκολη η μακροπρόθεσμη ρύθμιση της πίεσης στο χώρο τροφοδοσίας, καθώς η διάρκεια των πειραμάτων ήταν συνήθως μερικές ώρες.

Π – 4.4 Πίνακας τιμών του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 , όπως μετρήθηκε βάσει της γεωμετρικής, $\gamma_0(A_s)$, και της δραστηκής, $\gamma_0(SSA)$, επιφάνειας, σε πειράματα προσρόφησης που διεξήχθησαν για οπές διαφυγής διαφορετικού διαμετρήματος, στους 296 K.

[HCl] ^a	d (mm)	$\gamma_0(A_s)^b \pm 2\sigma^c$	$\gamma_0(SSA)^b \pm 2\sigma^c$
1.46	2	3.67 ± 0.08	1.90 ± 0.04
1.33	5	3.76 ± 0.05	1.95 ± 0.03

^a Μονάδες συγκέντρωσης αερίου HCl σε 10^{12} molecule cm^{-3}

^b $\gamma_0(A_s)$ σε 10^{-2} και $\gamma_0(SSA)$ σε 10^{-5}

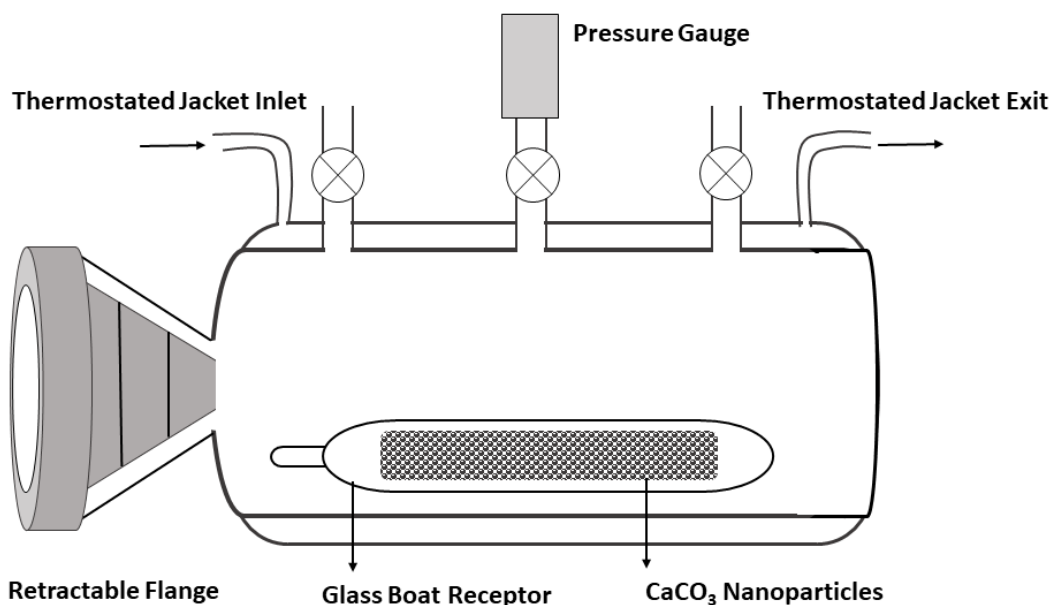
^c Η αβεβαιότητα εκφράζεται με όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

4.2 Διερεύνηση Χημικής Μετατροπής Δείγματος CaCO_3 Κατόπιν Έκθεσης σε HCl

4.2.1 Στατικός Θερμοστατούμενος Αντιδραστήρας: Χημική Μετατροπή Καλσίτη

Για την περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης σχεδιάστηκαν και διεξήχθησαν πειράματα σε έναν στατικό θερμοστατούμενο αντιδραστήρα (STR), ώστε να προσομοιωθούν, μεταξύ άλλων, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν στη Στρατόσφαιρα. Στα συγκεκριμένα πειράματα εφόσον τα νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$ εκτεθούν, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, 1 - 4 ημέρες, σε περιβάλλον $\text{HCl}(\text{g})$ και $\text{SO}_2(\text{g})$, παρατηρείται η ενδεχόμενη χημική μετατροπή του καλσίτη. Από τα συγκεκριμένα πειράματα είναι επίσης εφικτό να εξαχθούν συμπεράσματα για τη φύση και το μηχανισμό της ετερογενούς αλληλεπίδρασης και να διερευνηθεί η ενδεχόμενη χημειορρόφηση, ως συνιστώσα διεργασία της συνολικής προσρόφησης.

4.2.2 Πειραματική Διάταξη STR



Σ - 4.6 Σχηματική απεικόνιση του θερμοστατούμενου αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιήθηκε η αλληλεπίδραση των $\text{HCl}(\text{g})$ και $\text{SO}_2(\text{g})$ με το $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Λόγω των διπλών τοιχωμάτων του, είναι εφικτή η θερμοστάτησή του σε στρατοσφαιρικές θερμοκρασίες.

Ο στατικός θερμοστατούμενος αντιδραστήρας (Σ - 4.6) είναι κατασκευασμένος από διπλότοιχο γυαλί, ώστε να είναι εφικτή η θερμοστάτησή του, με τον εσωτερικό του όγκο να είναι 405 cm^3 . Στο ένα άκρο του έχει προσαρτηθεί αποσπώμενο παράθυρο, προκειμένου να είναι εφικτή η εισαγωγή και η εξαγωγή ειδικά κατασκευασμένου γυάλινου υποδοχέα (Glass Boat), ο οποίος φιλοξενεί το δείγμα του CaCO_3 . Στο άνω μέρος του κυλινδρικού αντιδραστήρα υπάρχουν τρεις απομονώσιμοι, με on/off βαλβίδες σωλήνες σύνδεσης, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ελεγχόμενη εισαγωγή των αερίων, την εκκένωση του

αντιδραστήρα και τη διασύνδεσή του STR με μετρητή πίεσης για τη ρύθμισή της. Για την ψύξη του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται κατάλληλη ψυκτική μονάδα, από το λουτρό της οποίας κυκλοφορεί μεθανόλη, μεταξύ των εξωτερικών τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 είναι ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε στα πειράματα του VLPR - QMS και κατόπιν εισαγωγής των αερίων εκκινείται η ετερογενής αλληλεπίδραση με τη διάρκειά της να ρυθμίζεται μεταξύ 1 – 4 ημέρες, ώστε να επιτευχθεί ικανή χημική μετατροπή του στερεού και να ελεγχθεί η εξάρτησή της από τη χρονική διάρκεια έκθεσης. Για το χαρακτηρισμό του στερεού δείγματος χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές ανίχνευσης περίθλασης ακτίνων X σε δείγμα κόνεως (powder X-Ray Diffraction, p-XRD), φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) και φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), οι βασικές αρχές των οποίων περιγράφονται στην ενότητα 4.3. Για την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων, χαρακτηρίστηκε επίσης, με τις ίδιες τεχνικές, καθαρό δείγμα CaCO_3 , το οποίο είχε προετοιμαστεί ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία. Ενδεικτικά πειράματα διεξήχθησαν επίσης παρουσία υδρατμών, προκειμένου να διευκρινιστεί η ενδεχόμενη επίδρασή τους στη διαδικασία.

4.3 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένου Δείγματος CaCO_3

Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος CaCO_3 , μετά από τα κινητικά πειράματα με το HCl(g) (Ενότητα 4.1) και τα στατικά πειράματα έκθεσης στο HCl(g) και $\text{SO}_2(\text{g})$ (Ενότητα 4.2), χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τεχνικές ανάλυσης, των οποίων κοινό χαρακτηριστικό αποτελεί η χρήση ακτίνων X. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 0.5 - 100 \text{ \AA}$ και παράγεται κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Από την αλληλεπίδραση της ύλης με τις ακτίνες X, αλλά και από τις ακτίνες X που εκπέμπονται από τα άτομα της ύλης, λαμβάνονται πληροφορίες για τη δομή του στερεού, τη στοιχειακή του σύνθεση και τη χημική του ταυτότητα.

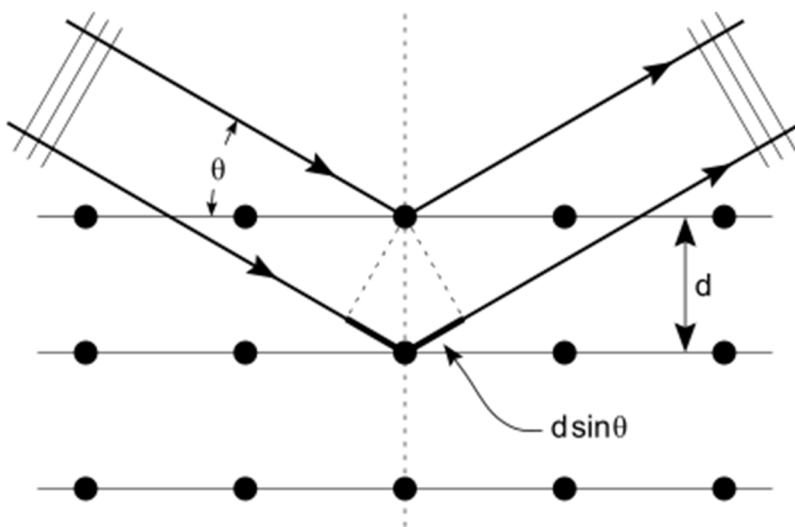
4.3.1 Περίθλαση Ακτίνων X από δείγμα Κόνεως (powder – X-Ray Diffraction, p-XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (p-XRD) σε δείγμα σκόνης είναι μια αναλυτική τεχνική στην οποία χρησιμοποιούνται ακτίνες X για να προσδιοριστεί με ακρίβεια η θέση των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό στερεό, δηλαδή η ατομική του δομή. Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά την αλληλεπίδραση των ακτίνων X με το κρυσταλλικό υλικό είναι η περίθλαση. Ειδικότερα, η αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτρικής συνιστώσας των ακτίνων X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση, δηλαδή την δευτερογενή εκπομπή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα ηλεκτρόνια της ύλης, προς όλες τις κατευθύνσεις. Η σκέδαση αυτή μέσα στην οργανωμένη,

επαναλαμβανόμενη δομή του κρυστάλλου έχει ως αποτέλεσμα τη συμβολή (ενισχυτική ή αποσβεστική) των σκεδαζόμενων κυμάτων, καθώς οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι της ίδιας τάξης (Å), με το μήκος κύματος των ακτίνων Χ, με αποτέλεσμα την περίθλασή τους.¹⁰ Όπως γίνεται αντιληπτό οι βασικές προϋποθέσεις για την εμφάνιση του φαινομένου είναι: i. το προς μελέτη στερεό να είναι κρυσταλλικό, δηλαδή να υπάρχει περιοδικότητα στην ατομική του δομή, και ii. οι διαστάσεις του στερεού να είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με την περιοδικώς δομημένη ύλη, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιθλώμενων ακτίνων Χ σε ορισμένες μόνο γωνίες.¹¹ Κάθε κρυσταλλικό υλικό αποτελείται από παράλληλα πλεγματικά επίπεδα που ισαπέχουν μεταξύ τους απόσταση d (Σ – 4.7). Ο Lawrence Bragg (1913) θεώρησε ότι οι ακτίνες Χ ανακλώνται από τα πλεγματικά επίπεδα και συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ . Η ενισχυτική συμβολή προκύπτει υπό την προϋπόθεση ότι η διαφορά οπτικού δρόμου δυο ή περισσότερων ακτίνων Χ, ανάμεσα σε δυο παράλληλα πλεγματικά επίπεδα, πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Παρόλο που ο Bragg βασίστηκε στη λανθασμένη υπόθεση της ανάκλασης, διατύπωσε σωστά το νόμο του Bragg, ο οποίος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους της κρυσταλλογραφίας.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad [E - 4.37]$$

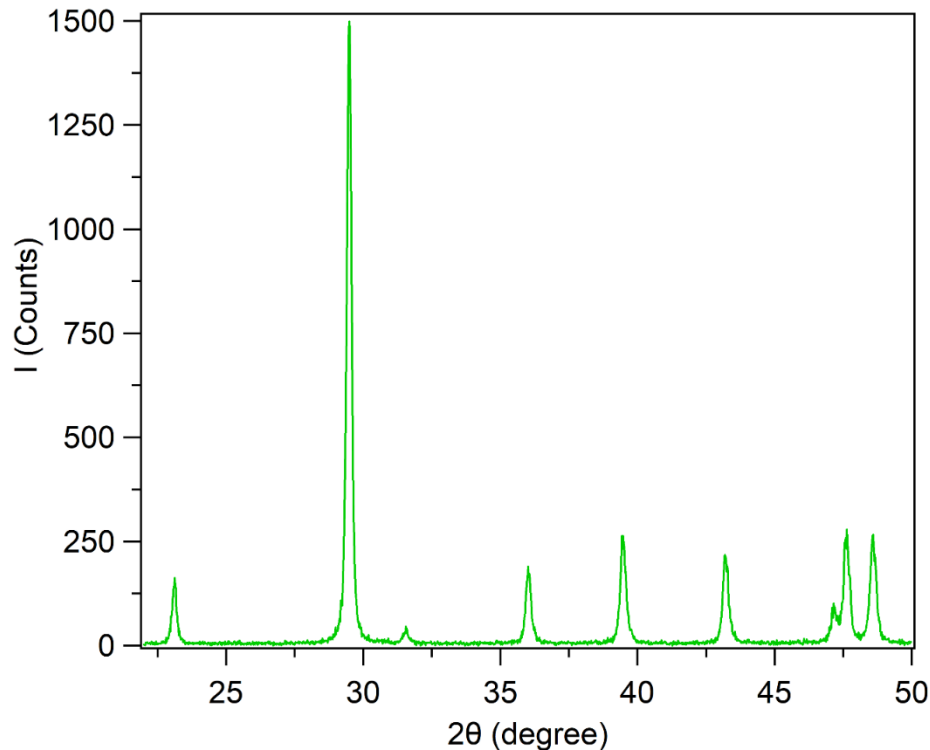
όπου n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.



Σ – 4.7 Σχηματική απεικόνιση των πλεγματικών επιπέδων ενός κρυστάλλου (φανταστικές παράλληλες γραμμές) τα οποία ορίζονται από τη θέση των ατόμων (μαύρες σφαίρες). Η προσπίπτουσα ακτινοβολία (γραμμές με βέλος) «ανακλάται», κατά Bragg, από το κρυσταλλικό υλικό και συμβάλλοντας ενισχυτικά, εξέρχεται του υλικού σε συγκεκριμένη γωνία, χαρακτηριστική για κάθε πλεγματικό επίπεδο.¹²

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σε δείγματα σκόνης αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού. Η γωνία 2θ (άξονας των x), δηλαδή η θέση των ανακλάσεων κατά Bragg, παρέχει πληροφορίες για τις

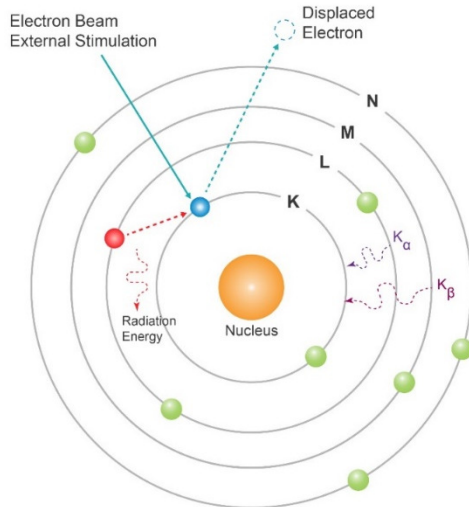
διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και το κρυσταλλικό της σύστημα. Οι σχετικές εντάσεις των ανακλάσεων κατά Bragg (άξονας των γ) αντικατοπτρίζουν τη θέση και το είδος των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα και δίνουν πληροφορίες για τη συμμετρία της. Επιπλέον, από το σχήμα και το πλάτος των κορυφών λαμβάνονται ενδείξεις για τυχόν ατέλειες ή μεταβολές στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Δ – 4.14 Ενδεικτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, σε δείγμα σκόνης νανοσωματιδίων CaCO_3 .

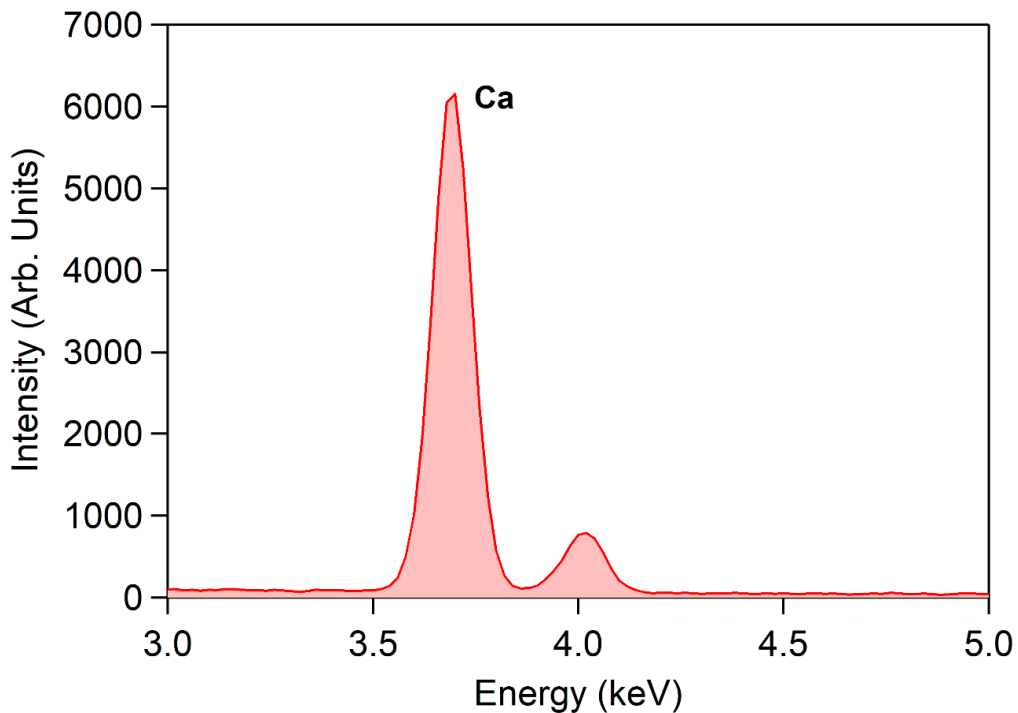
4.3.2 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)

Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS) χρησιμοποιεί ακτίνες X για να προσδιορίσει, τόσο ποιοτικά, όσο και ποσοτικά, τη στοιχειακή σύσταση του προς μελέτη στερεού. Η στοιχειακή ανάλυση αφορά σε όλον τον όγκο (bulk) του δείγματος. Το στερεό βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια (ενέργειας ακτίνων X), τα οποία προσκρούουν στα ηλεκτρόνια της εσωτερικής στιβάδας (K) του πυρήνα (core electrons), με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους ($\Sigma - 4.8$). Στη θέση των ηλεκτρονίων αυτών υπάρχει πλέον μία οπή, η οποία καλύπτεται από ένα άλλο ηλεκτρόνιο του ίδιου ατόμου και το οποίο προέρχεται από στιβάδα υψηλότερης ενέργειας (L, M, ...). Κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων αυτών, εκπέμπονται ακτίνες X, οι οποίες ανιχνεύονται. Η αποδιέγερση στην στιβάδα K, από την αμέσως επόμενη στιβάδα, L, συμβολίζεται K_{α} , ενώ από την M, K_{β} . Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο και συνεπώς, το ίδιο ισχύει και για τις ενέργειές τους, από τις οποίες και ταυτοποιείται.¹³



Σ – 4.8 Σχηματική απεικόνιση ατόμου που βομβαρδίζεται από δέσμη ηλεκτρονίων, απομακρύνοντας το ηλεκτρόνιο της στιβάδας K. Τη θέση του καταλαμβάνει ηλεκτρόνιο της στιβάδας L, εκπέμποντας ακτίνες X, κατά την αποδιέγερσή του.¹⁴

Στο φάσμα της διασποράς ενέργειας, η κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μία μετάπτωση ηλεκτρονίου, η οποία συμβαίνει σε χαρακτηριστική ενέργεια, για το εκάστοτε στοιχείο (άξονας των x). Από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών (άξονας των y) λαμβάνονται πληροφορίες για την ποσοτική σύσταση του δείγματος στα επιμέρους στοιχεία του δείγματος.



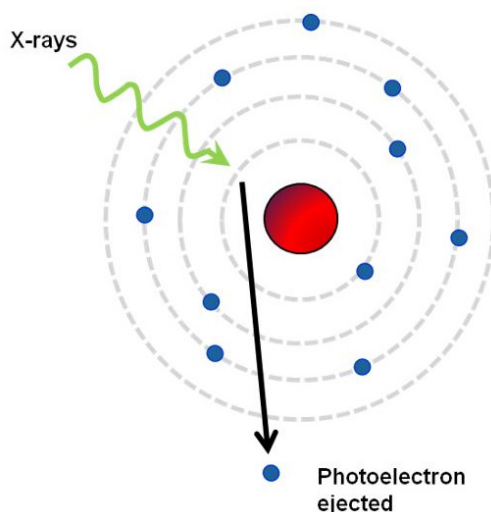
Δ – 4.15 Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτίνων X δείγματος CaCO₃. Ταυτοποιείται η κορυφή του Ca.

4.3.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS) χρησιμοποιείται για την ανάλυση στερεών επιφανειών (βάθος 2 - 10 nm) και παρέχει πληροφορίες για την ατομική σύσταση του δείγματος, καθώς επίσης για τη δομή και την οξειδωτική κατάσταση των εξεταζόμενων ενώσεων. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο, φωτόνια επαρκούς ενέργειας μπορούν να εξάγουν ηλεκτρόνια από ένα στερεό. Στην XPS, φωτόνια μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων Χ βομβαρδίζουν το μελετώμενο δείγμα, εκτοπίζοντας ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα Κ (Σ – 4.9). Η κινητική ενέργεια, E_k , του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου ανιχνεύεται και καταγράφεται. Μέσω της E_k , μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy), E_b , του ηλεκτρονίου μέσω της σχέσης:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad [E - 4.38]$$

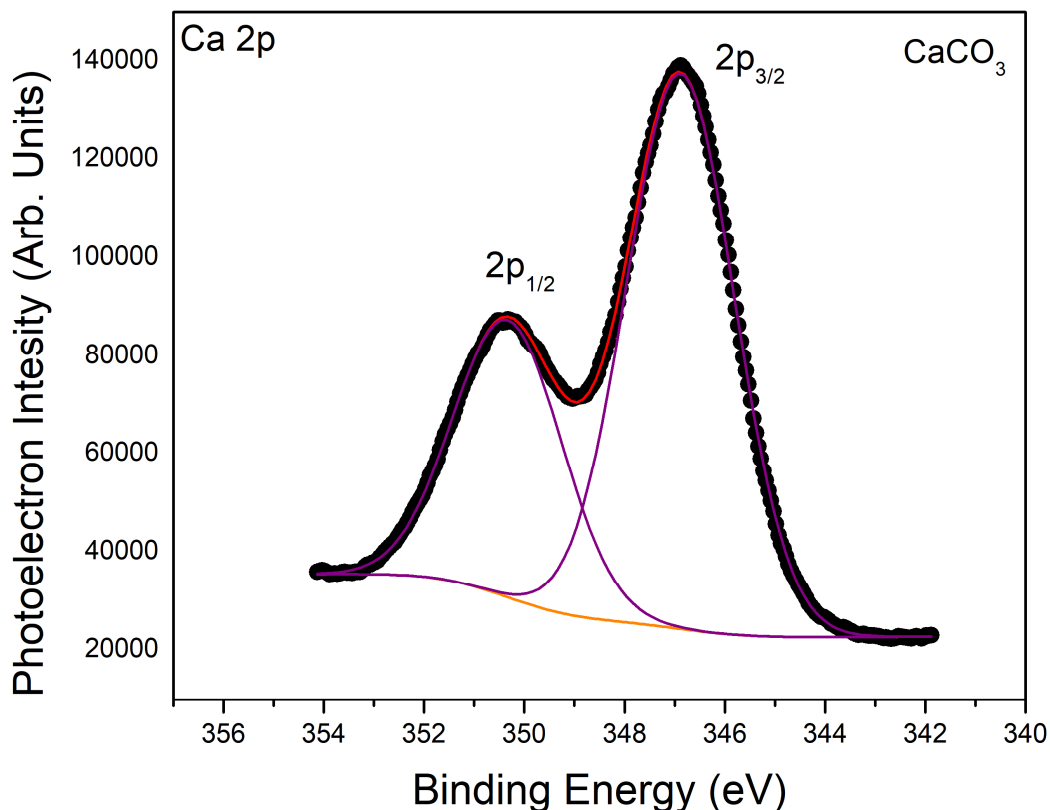
όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων και w , το έργο εξαγωγής (work function), το οποίο ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο, από ένα άτομο, και αποτελεί διορθωτικό παράγοντα για το εκάστοτε όργανο. Η ενέργεια δέσμευσης E_b ενός ηλεκτρονίου είναι χαρακτηριστική για το άτομο και το τροχιακό από το οποίο προήλθε. Με αυτόν τον τρόπο ταυτοποιείται η χημική σύσταση του στερεού.¹⁵



Σ – 4.9 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της XPS. Ακτίνες Χ βομβαρδίζουν τα άτομα της επιφάνειας, επιφέροντας την εξαγωγή ηλεκτρονίων, των οποίων η κινητική ενέργεια, E_k καταγράφεται. Από την E_k , προσδιορίζεται η ενέργεια δέσμευσης, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο.¹⁶

Στο φάσμα XPS παρατηρούνται κορυφές σε συγκεκριμένες ενέργειες δέσμευσης (άξονας των x), οι οποίες αντιστοιχούν στο εκάστοτε στοιχείο. Όσο αυξάνει η ενέργεια δέσμευσης, τόσο αυξάνει η έλξη των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, που σημαίνει ότι προέρχονται από τροχιακά πλησιέστερα σε αυτόν. Η ένταση των κορυφών (άξονας των y) αναπαριστά την πιθανότητα εξαγωγής ηλεκτρονίων με

συγκεκριμένη ενέργεια δέσμευσης. Μέσω των σχετικών εντάσεων, γίνεται η ποσοτικοποίηση της σύστασης του εξεταζόμενου δείγματος.



Δ – 4.16 Φάσμα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ δείγματος καλσίτη. Ταυτοποιείται η κορυφή του Ca(2p).

Συγκρίνοντας τις δύο φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (EDS και XPS), από την EDS παρέχεται η στοιχειακή σύσταση του δείγματος, ενώ από την XPS μπορεί να γίνει επιπλέον, η χημική ταυτοποίηση του δείγματος. Ακόμη, στην EDS εξετάζεται όλος ο όγκος του δείγματος (bulk), ενώ η ανάλυση στην XPS γίνεται αποκλειστικά στην επιφάνεια του (2 - 10 nm).

4.4 Αντιδραστήρια και Πειραματικές Συνθήκες

Οι αέριες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν: υδροχλώριο, HCl (Linde, 99.8%), διοξείδιο του θείου, SO₂ (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, 99.5%) και ήλιο, He (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, 99.99%). Παρασκευάστηκαν μίγματα 5 και 3.25 % HCl/He και 5.4 % SO₂/He, με τη μέθοδο τυρβώδους ανάμιξης. Τα νανοσωματίδια CaCO₃ (PlasmaChem, calcite 98%) έχουν μέγεθος ~100 nm και ειδικό εμβαδό επιφάνειας (Specific Surface Area) SSA = 16 m² g⁻¹. Επισημαίνεται ότι η SSA του δείγματος CaCO₃ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε επίσης πειραματικά με τη χρήση πορωσιμετρίας, όπου επιβεβαιώθηκε η αναφερόμενη τιμή από την εταιρεία, SSA = 15.949 m² g⁻¹.

4.5 Αβεβαιότητα Μετρήσεων

Η αξιοπιστία και εγκυρότητα οποιασδήποτε πειραματικής μέτρησης κρίνεται από την αβεβαιότητα της, δηλαδή το εύρος εμπιστοσύνης της μετρούμενης τιμής. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων που εμπεριέχονται στις μετρήσεις, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Τα τυχαία σφάλματα εμφανίζουν συμμετρική κατανομή (Gaussian type), προς θετικές και αρνητικές τιμές και αφορούν στην επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων. Η επαναληψιμότητα περιγράφει την απόκλιση των πειραματικών δεδομένων από τη βέλτιστη συνάρτηση προσαρμογής τους και εκφράζεται μέσω των αβεβαιοτήτων των παραμέτρων (τυπικό σφάλμα, 1σ) οι οποίες προσδιορίζονται, όπως προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδους των ελαχίστων τετραγώνων. Σημειώνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται, υπό τις ίδιες συνθήκες, τον ίδιο αναλυτή και την ίδια μέθοδο. Αντίθετα, η αναπαραγωγιμότητα ελέγχει αν μία μέτρηση αναπαράγεται, υπό διαφορετικές συνθήκες, μεθόδους και αναλυτές. Τα συστηματικά σφάλματα είναι μονοπρόσημα και επηρεάζουν την τιμή του μετρούμενου μεγέθους συστηματικά και προς μία μόνον κατεύθυνση. Προσδιορίζοντας τα τυχαία σφάλματα ελέγχεται η πιστότητα (precision) της μέτρησης, ενώ μέσω των συστηματικών σφαλμάτων ελέγχεται η ακρίβεια της μετρούμενης τιμής (accuracy). Η συνολική αβεβαιότητα που προσδίδουν τα τυχαία και συστηματικά σφάλματα ορίζεται ως:

$$S_{total} = \sqrt{S_{random}^2 + S_{systematic}^2} \quad [E - 4.39]$$

Στην πειραματική διάταξη VLPR – QMS, για τον προσδιορισμό της ροής, F , της συγκέντρωσης $[M]$ και των κρίσιμων παραμέτρων ετερογένειας ($\gamma_0, \gamma_{ss}, N_{ads}, N_{des}$) οι βασικές πηγές εισαγωγής τυχαίων σφαλμάτων είναι η μέτρηση της πίεσης στα δοχεία αποθήκευσης των αερίων (buffer volumes) με $dP = \pm 0.25 \%$, η μέτρηση της θερμοκρασίας με $dT = \pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$, ο όγκος του αντιδραστήρα με $dV = \pm 0.2 \%$ και η μετρούμενη ένταση της επιλεγμένης κορυφής στο φασματομέτρο μαζών με $dI = \pm 0.5 \%$. Τα τυχαία σφάλματα αναφέρονται σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95.4% (2σ). Σε όλες τις περιπτώσεις, όταν απαιτείται για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων, τα σφάλματα διαδίδονται βάσει της έκφρασης:

$$S_{total} = \sqrt{S_{random}^2 + S_{systematic}^2} \quad [E - 4.39]$$

$$[dQ(x, y, \dots)]^2 = \left[\frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right] dx^2 + \left[\frac{\partial Q(x, y)}{\partial y} \right] dy^2 + \dots \quad [E - 4.40]$$

Τα κύρια συστηματικά σφάλματα που ενδέχεται να επηρεάσουν τις μετρήσεις είναι η προσδιοριζόμενη περιεκτικότητα των μιγμάτων που παρασκευάζονται και η ποσοτικοποίηση του συντελεστή βαθμονόμησης – ροής, α_m , τα οποία επιδρούν στον προσδιορισμό της ροής από τη μετρούμενη ένταση και τη συγκέντρωση των αερίων στον αντιδραστήρα. Προκειμένου να περιοριστεί η επίδρασή τους,

παρασκευάζονται διαφορετικά μίγματα, ενώ, επιπλέον, ο α_M , προσδιορίζεται σε κάθε πείραμα, καθώς, όπως αναφέρθηκε, η τιμή του εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών.

Βιβλιογραφία

- (1) Papadimitriou, V. C. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης τους. Δ.Δ. **2005**, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- (2) Vassileios G. Stefanopoulos; Vassileios C. Papadimitriou; Yannis G. Lazarou; Paragiannakopoulos, P. Absolute Rate Coefficient Determination and Reaction Mechanism Investigation for the Reaction of Cl Atoms with CH₂I₂ and the Oxidation Mechanism of CH₂I Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1526-1535.
- (3) Στεφανόπουλος, Β. Γ. Κινητική Και Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Χλωρίου ,Cl, και Ριζών Υδροξυλίου ,OH, με Σειρά Ακόρεστων Υδρογονανθρώκων στην Αέρια Φάση. Δ.Δ. **2009**.
- (4) Ρωμανιάς, Μ. Ν. Κινητική Διερεύνηση της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Πτητικών Ενώσεων Ατμοσφαιρικού Ενδιαφέροντος με Επιφάνειες (H₂O, H₂O/HNO₃), στην Περιοχή της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Κατώτερης Στρατόσφαιρας (UTLS). Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2009.
- (5) Manolis N. Romanias; Antonia G. Zogka; Vassileios G. Stefanopoulos; Vassileios C. Papadimitriou; Paragiannakopoulos, P. Uptake of Formic Acid on Thin Ice Films and on Ice Doped with Nitric Acid between 195 and 211 K. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 4042-4052.
- (6) Φουτούλη, Ζ. Π. Κινητική Διερεύνηση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερμηκικής Σκόνης και Πιθανές Επιπτώσεις της στη Διαλυτότητα των Μετάλλων. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.
- (7) Hoffmann, E. d.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*; Wiley, 2007.
- (8) J. N. Crowley; M. Ammann; R. A. Cox; R. G. Hynes; M. E. Jenkin; A. Mellouki; M. J. Rossi; Troe, J.; Wallington, T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 9059–9223.
- (9) A. Tapia; M. S. Salgado; M. P. Martín; J. Sánchez-Valdepeñas; M. J. Rossi; Cabañas, B. The use of heterogeneous chemistry for the characterization of functional groups at the gas/particle interface of soot from a diesel engine at a particular running condition. *Environ Sci Pollut Res* **2015**, *22*, 4863–4872.
- (10) D. A. Skoog; F. J. Holler; Niean, T. A. *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*; Κωσταράκη Εκδόσεις, 2007.
- (11) Π. Τρικαλίτης; Τερζάκης, Σ. *Εισαγωγή στην περίθλαση ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό της ατομικής δομής στερεών από μονοκρυστάλλους*; 2020.
- (12) Bragg's law. https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law (accessed 20/11/2022).
- (13) *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*. [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)) (accessed 20/11/2022).
- (14) *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS/EDX)*. <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-identification-speciation/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy-eds-edx> (accessed 20/11/2022).
- (15) Attard, G.; Barnes, C. *Surfaces*; Oxford University Press, 1998.
- (16) *Understanding Surface Properties Using XPS*. <https://www.mccrone.com/mm/surface-properties-using-xps/> (accessed 20/11/2022).

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική και ο μηχανισμός της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αέριων HCl και SO₂, με νανοσωματίδια CaCO₃ (100 – 150 nm, calcite polymorph). Ο συνδυασμός των οπτικών και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καλσίτη καθιστά τα συγκεκριμένα νανοσωματίδια ως μία από τις πιο δημοφιλείς ενώσεις, για τον ψεκασμό τους στην περιοχή της Στρατόσφαιρας, στο πλαίσιο του εγχειρήματος της Κλιματικής Παρέμβασης, για την αντιστάθμιση της υπερθέρμανσης του Πλανήτη. Πριν τη χρήση τους όμως, απαιτείται η κατανόηση και η ποσοτικοποίηση της αλληλεπίδρασής τους με τα αέρια συστατικά της Στρατόσφαιρας, όπως το HCl και το SO₂. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, μετρήθηκαν κρίσιμα κινητικά μεγέθη, όπως οι συντελεστές αρχικής, γ_0 , και στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , κατακράτησης, κατά την αλληλεπίδραση HCl(g) με νανοσωματίδια CaCO₃(s), χρησιμοποιώντας την τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης, συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών (VLPR – QMS, ~10 mTorr), σε θερμοκρασία δωματίου, T = 296 K, και σε εύρος συγκεντρώσεων [HCl] = (0.139 – 25.6) × 10¹¹ molecule cm⁻³. Από το σύνολο των κινητικών παραμέτρων λήφθηκαν πληροφορίες για την ένταση και το είδος της προσρόφησης του HCl(g) στο CaCO₃(s), ενώ από το χρονικό αποτύπωμα των πειραμάτων προσρόφησης/εκρόφησης και τον προσδιορισμό των μορίων που προσροφούνται, N_{ads} , εκροφούνται, N_{des} , και κατακρατούνται, N_{trap} , προέκυψαν πληροφορίες για το μηχανισμό της αλληλεπίδρασης και το σύνολο των διαδικασιών, οι οποίες συμμετέχουν στη διεργασία. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ειδικά σχεδιασμένος αντιδραστήρας Knudsen, ο οποίος σε σύζευξη με την τεχνική QMS επιτρέπει την ανίχνευση, σε πραγματικό χρόνο, τόσο των αερίων που προσροφούνται/εκροφούνται, όσο και των πτητικών προϊόντων, τα οποία εκλύονται, κατόπιν χημειορρόφησης του HCl(g) στο CaCO₃(s). Η ανίχνευση αέριων προϊόντων δηλώνει επίσης τη χημική μετατροπή των νανοσωματιδίων. Για το χαρακτηρισμό των επιφανειών διεξήχθησαν πειράματα μακρόχρονης έκθεσης (1– 4 ημέρες) των νανοσωματιδίων CaCO₃, σε αέρια HCl και SO₂, σε θερμοκρασιακά ελεγχόμενο περιβάλλον (Στατικός Θερμοστατούμενος Αντιδραστήρας, STR), 243 – 298 K και τα δείγματα σκόνης χαρακτηρίστηκαν, *ex-situ*, με Περίθλαση Ακτινών X (Powder X-Ray Diffraction, p-XRD), Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) και Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), προκειμένου να διαπιστωθούν ενδεχόμενες μεταβολές στη χημική τους σύσταση. Αντίστοιχα, χαρακτηρίστηκαν ενδεικτικά δείγματα σκόνης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν αναλύονται και σχολιάζονται, στις ενότητες, που ακολουθούν.

5.1 Κινητική Μελέτη Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης αερίου HCl με νανοσωματίδια CaCO₃ (calcite polymorph, 100 – 150 nm)

Στον πίνακα Π – 5.1 συνοψίζονται οι τιμές των, γ_0 , γ_{SS} , N_{ads} , N_{des} και N_{trap} , όπως προσδιορίστηκαν για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl, κατά τα πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης του σε ~100 mg νανοσωματιδίων CaCO₃ (100 – 150 nm, calcite polymorph), τα οποία διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση ~10 mTorr. Οι τιμές των συντελεστών κατακράτησης, γ_0 και γ_{SS} δίνονται, τόσο ως προς το γεωμετρικό εμβαδόν των επιφανειών που χρησιμοποιήθηκαν, $\gamma_0(A_s)$, όσο και ως προς το ειδικό εμβαδό των επιφανειών του υλικού (Site Specific Area, SSA, Ενότητα 4.1.4.1, SSA = 16 m² g⁻¹), προκειμένου να είναι εφικτή η σύγκριση μεταξύ δειγμάτων στερεών, τα οποία αποτελούνται από διαφορετικού μεγέθους σωματίδια ($\Sigma = 4.5$).¹ Η γεωμετρική επιφάνεια, A_s , όπως μετρήθηκε, ήταν 8.29 cm², ενώ η δραστική επιφάνεια για δείγμα μάζας m = 0.1 g, 1.6 × 10⁴ cm². Ο αριθμός των προσροφημένων, εκροφημένων και παγιδευμένων μορίων, N_{ads} , N_{des} και N_{trap} , σε μονάδες molecule cm⁻², προσδιορίστηκε βάσει των διαθέσιμων θέσεων των νανοσωματιδίων καλσίτη (SSA).

Π – 5.1 Συγκεντρωτικός πίνακας κινητικών αποτελεσμάτων σε πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης αερίου HCl σε νανοσωματίδια CaCO₃(s), τα οποία διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση ~10 mTorr για διαφορετικές συγκεντρώσεις του αερίου HCl.

[HCl] ^a	$\gamma_0(A_s)^b \pm 2\sigma^c$	$\gamma_0(SSA)^b \pm 2\sigma^c$	$\gamma_{SS}(SSA)^b \pm 2\sigma^c$	$N_{ads}^d \pm 2\sigma^c$	$N_{des}^{d,e} \pm 2\sigma^c$	$N_{trap}^d \pm 2\sigma^c$
25.6	4.15 ± 0.06	2.15 ± 0.03	0.99 ± 1.67	4.28 ± 0.17	0.91 ± 0.03	3.37 ± 0.16
14.6	3.67 ± 0.08	1.90 ± 0.04	0.84 ± 7.56	7.52 ± 0.30	0.45 ± 0.02	7.08 ± 0.30
13.3	3.76 ± 0.05	1.95 ± 0.03	1.70 ± 4.46	23.2 ± 0.87	0.59 ± 0.02	22.6 ± 0.87
6.62	3.24 ± 0.29	1.67 ± 0.14	1.35 ± 2.26	7.91 ± 0.32	0.32 ± 0.01	7.60 ± 0.31
1.73	3.65 ± 0.10	1.89 ± 0.05	1.94 ± 7.14	11.8 ± 0.47	0.28 ± 0.01	11.5 ± 0.47
1.73	4.19 ± 0.06	2.17 ± 0.03	1.06 ± 4.43	12.2 ± 0.49	-	-
0.14	3.99 ± 0.07	2.07 ± 0.03	207 ± 3.16	6.87 ± 0.27	-	-

^a Μονάδες συγκέντρωσης αερίου HCl σε 10¹¹ molecule cm⁻³

^b Μονάδες $\gamma_0(A_s)$: 10⁻², $\gamma_0(SSA)$: 10⁻⁵, γ_{SS} : 10⁻⁷

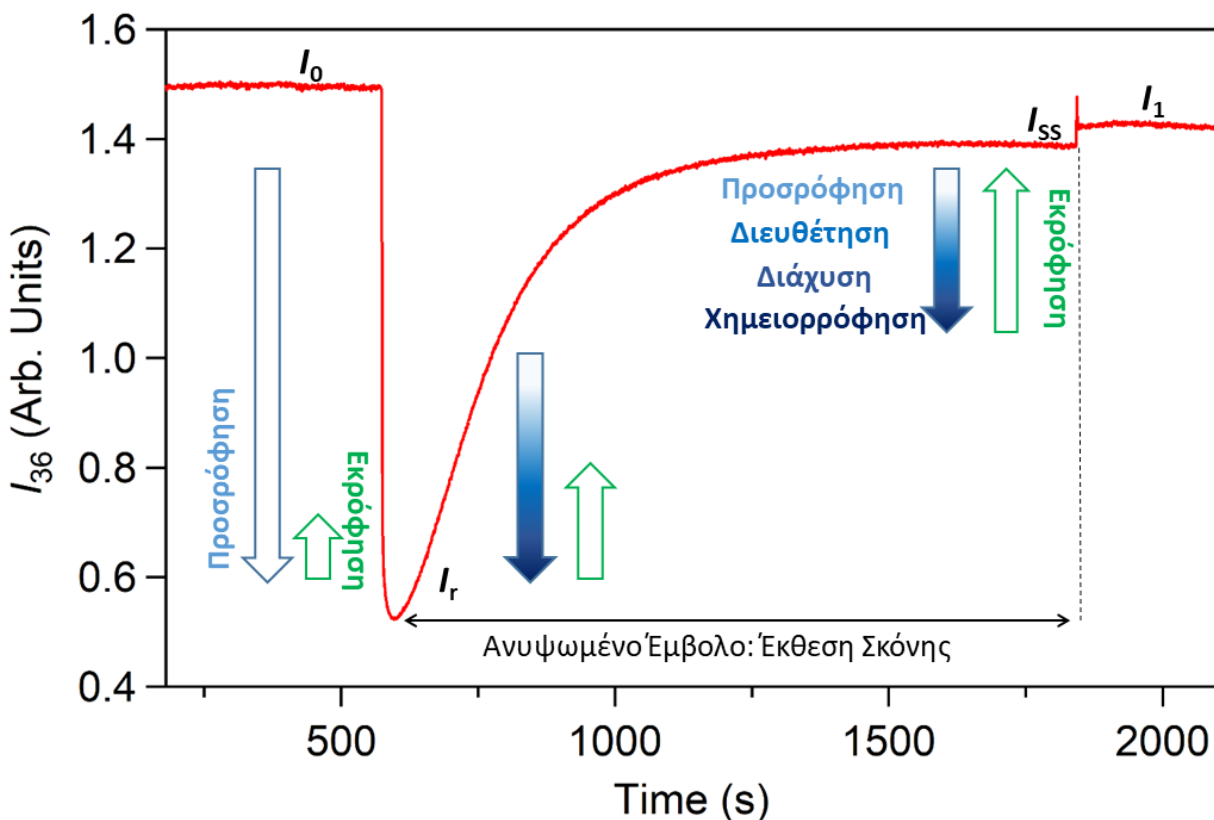
^c Η αβεβαιότητα αναφέρεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^d Αριθμός προσροφημένων, εκροφημένων και παγιδευμένων μορίων, N_{ads} , N_{des} και N_{trap} , ανά μονάδα επιφάνειας, 10¹² molecule cm⁻²

^e Στα πειράματα που δεν δίνονται τιμές N_{des} , δεν πραγματοποιήθηκε πείραμα εκρόφησης.

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών, αρχικής, γ_0 και στάσιμης κατάστασης, γ_{SS} , κατακράτησης καταγράφεται η φασματομετρική ένταση του HCl (m/z: 36) συναρτήσει του χρόνου, με το δείγμα των νανοσωματιδίων, αρχικά απομονωμένο (αρχική στάσιμη κατάσταση [HCl]) και εν συνεχεία, κατόπιν απότομης ανύψωσης του εμβόλου και έκθεσης της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο HCl. Αρχικά, η

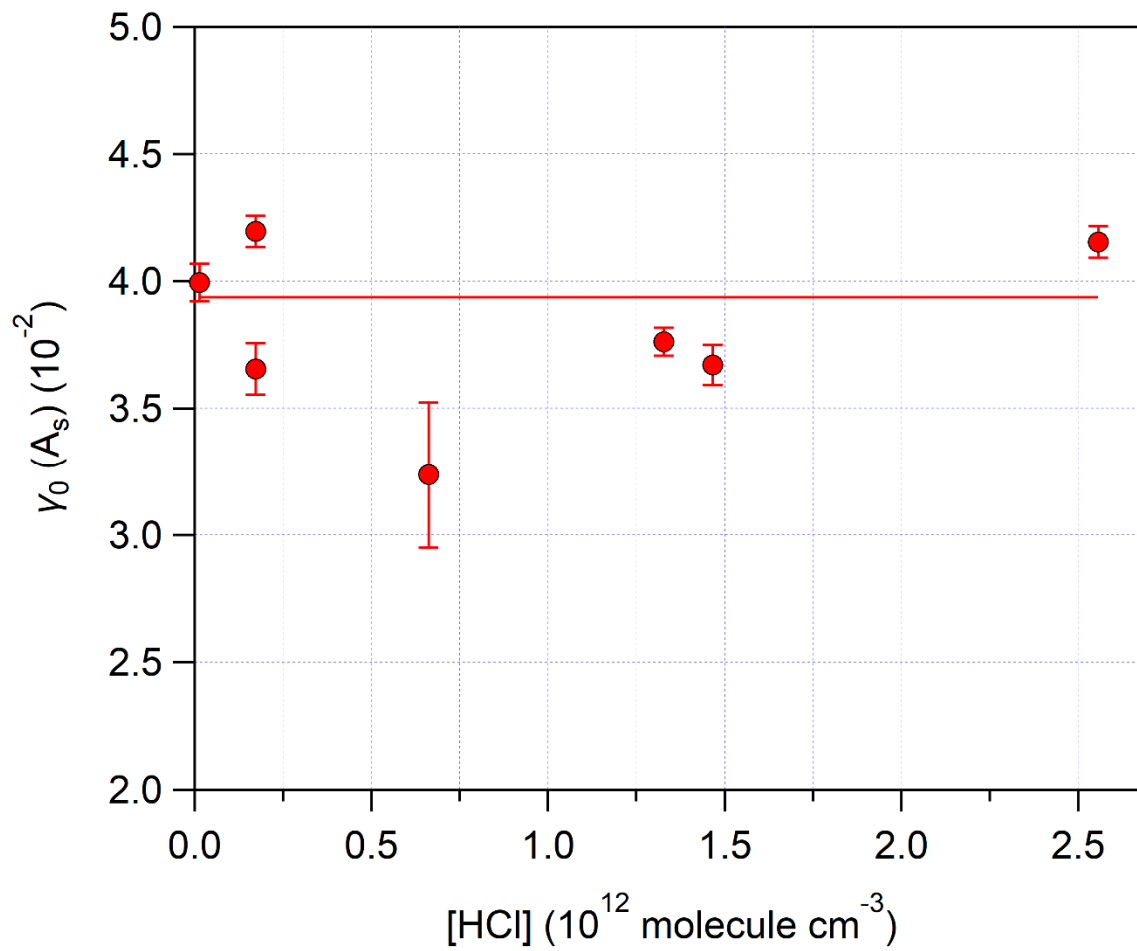
ένταση του σήματος HCl μειώνεται απότομα, ως αποτέλεσμα της προσρόφησης του στην κενή επιφάνεια των νανοσωματιδίων CaCO_3 , φτάνοντας σε ένα ελάχιστο και, εν συνεχεία, ο συναγωνισμός των φαινομένων που οδηγούν στη μείωση της συγκέντρωσης αέριας φάσης HCl (προσρόφηση, διάχυση/διευθέτηση, χημειορρόφηση) με αυτές που οδηγούν στην σταδιακή επάνοδό της (εκρόφηση), δημιουργούν μία νέα στάσιμη κατάσταση, χαρακτηριστική για το ποιες διαδικασίες υπερτερούν. Στην περίπτωση, κατά την οποία το σήμα επανέρχεται πλήρως στην αρχική στάσιμη κατάσταση, τότε η διαδικασία είναι πλήρως αντιστρεπτή και κυριαρχούν τα φαινόμενα προσρόφησης/εκρόφησης. Στο διάγραμμα Δ – 5.1 αποτυπώνεται το χρονικό αποτύπωμα της έντασης HCl, σε ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης. Επιπλέον, με κάθετα βέλη συμβολίζονται οι διαδικασίες, οι οποίες ενδέχεται να συνδράμουν στην απομάκρυνση του HCl από την αέρια φάση, καθώς και αυτές που είναι υπεύθυνες για την επαναφορά του, κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδραση του HCl(g) με το $\text{CaCO}_3(\text{s})$, ενώ το μέτρο των βελών περιγράφει, ποιοτικά, το αποτέλεσμα από το συναγωνισμό τους. Από την τιμή της έντασης στην αρχική στάσιμη κατάσταση, I_0 , για το HCl (πριν την ανύψωση του εμβόλου, συναγωνισμός παροχής – διαφυγής του HCl στον και από τον αντιδραστήρα) και την αντίστοιχη ελάχιστη, I_r , κατόπιν της έκθεσης της επιφάνειας στο αέριο HCl, προσδιορίζεται ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 (E – 4.34). Σημειώνεται ότι στο αρχικό βύθισμα του σήματος (Δ – 5.1) θεωρείται ότι οι διεργασίες διάχυση/διευθέτηση, χημειορρόφηση και εκρόφηση είναι σημαντικά βραδύτερες από την προσρόφηση και αυτό επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη συγγένεια του καθαρού υλικού, προς το υπό μελέτη αέριο. Αντίστοιχα, από την τιμή της έντασης στη στάσιμη κατάσταση HCl, I_{ss} , με το έμβολο ανυψωμένο και της αντίστοιχης, κατόπιν εκ νέου απομόνωσης του εμβόλου, I_1 , μετριέται ο συντελεστής κατακράτησης στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} (E – 4.35). Ο γ_{ss} παρέχει πληροφορίες σχετικές με τον κορεσμό της επιφάνειας, αλλά και τον μηχανισμό της προσρόφησης, καθώς είναι δυνατόν να διαπιστωθεί αν η διάχυση/διευθέτηση των μορίων εντός και πάνω στην επιφάνεια, αντίστοιχα, ή η χημειορρόφησή τους είναι σημαντικές και η παρουσία τους δημιουργεί νέες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην πρώτη στιβάδα του υποστρώματος ή, κατόπιν αντίδρασης, δημιουργούνται επιπλέον ατέλειες, οι οποίες ενισχύουν την προσρόφηση.



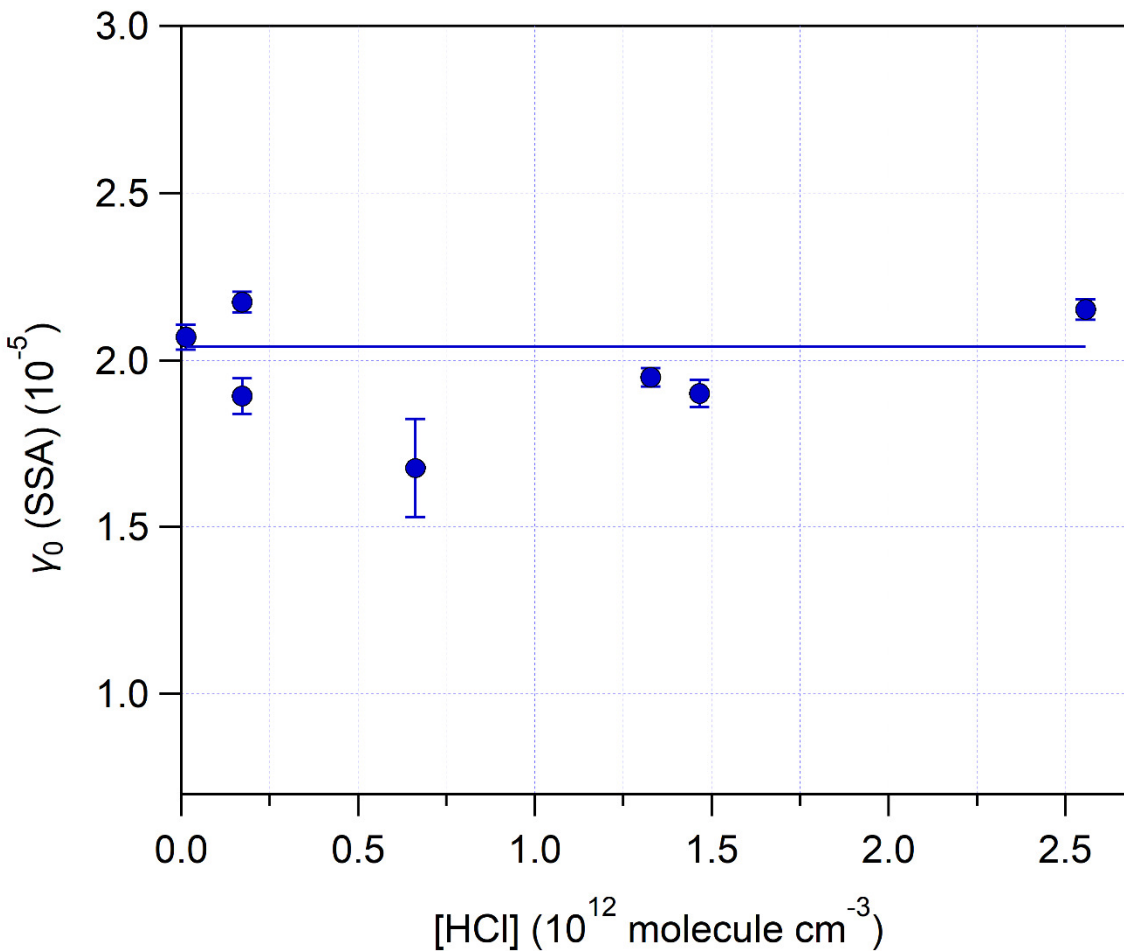
Δ – 5.1 Τυπικό διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αέριου HCl σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(s)$, μέσω του οποίου προσδιορίζονται οι συντελεστές γ_0 και γ_{ss} . Τα βέλη συμβολίζουν το σύνολο των πιθανών ανταγωνιστικών διεργασιών (ένθετα), οι οποίες είναι υπεύθυνες για τα χαρακτηριστικά της σχηματομορφής της καμπύλης προσρόφησης.

Επισημαίνεται ότι η διάρκεια ενός τυπικού πειράματος προσρόφησης κυμαίνεται μεταξύ 40 και 60 min, αλλά η συνθηκοποίηση του αντιδραστήρα προκειμένου να κορεστεί σε HCl το σύστημα και ο αντιδραστήρας και να διασφαλιστεί η αρχική στάσιμη κατάσταση του HCl, απαιτεί περίπου 6 – 8 ώρες συνεχούς ροής του μίγματος HCl/He. Η συγκεκριμένη προεργασία είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι εφικτή η ποσοτικοποίηση των μετρήσεων. Σημειώνεται επίσης, ότι η συνθηκοποίηση του συστήματος πρέπει να συντελείται πριν την έναρξη κάθε πειράματος, καθώς μετά το πέρας του προηγούμενου, το σύστημα αντλείται διαρκώς, ώστε ο θάλαμος φιλοξενίας του τετραπολικού φασματόμετρου μαζών να είναι διαρκώς σε συνθήκες υψηλού κενού, $\sim 10^{-7}$ Torr.

Στα διαγράμματα Δ – 5.2 και 5.3 αποτυπώνονται οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης, $\gamma_0(A_s)$ και $\gamma_0(SSA)$ συναρτήσει της $[\text{HCl}]$, για το σύνολο των πειραμάτων προσρόφησης.



Δ – 5.2 Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, $\gamma_0(A_s)$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του αερίου HCl, όπως προσδιορίστηκε στα πειράματα προσρόφησης του, σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(s)$, σε $T = 296$ K και $P \sim 10$ mTorr.

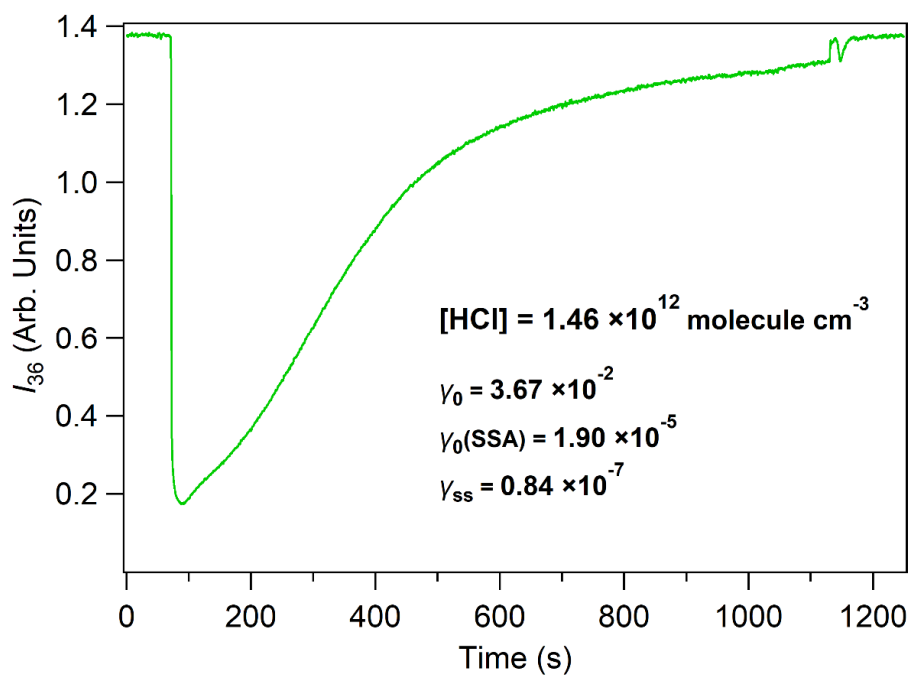


Δ – 5.3 Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, ανηγμένο ως προς το ειδικό εμβαδό επιφάνειας, $\gamma_0(\text{SSA})$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του αερίου HCl, όπως προσδιορίστηκε στα πειράματα προσρόφησης σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, σε $T = 296 \text{ K}$ και $P \sim 10 \text{ mTorr}$.

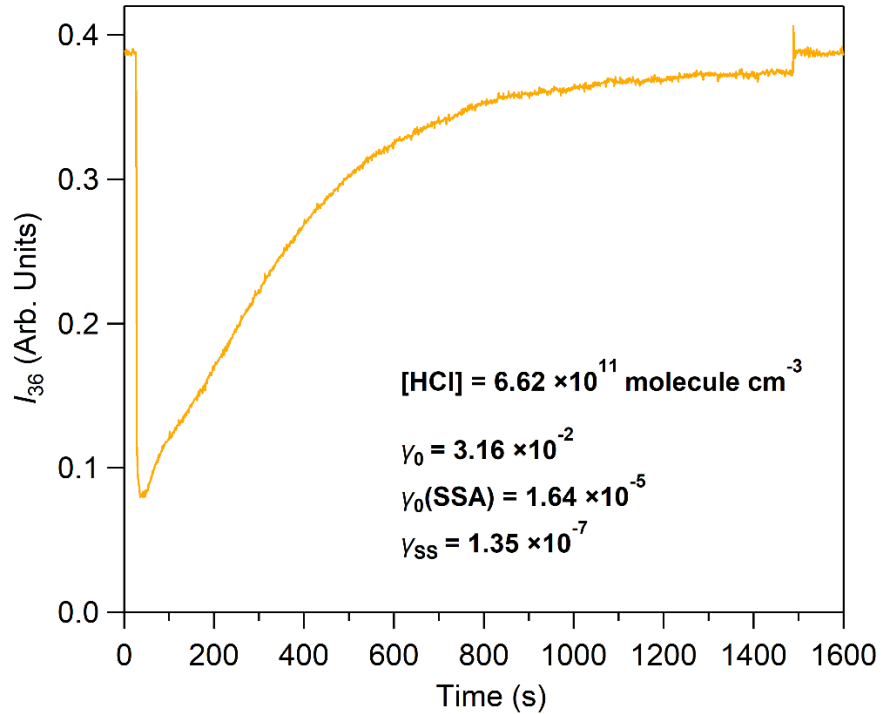
Όπως φαίνεται στα διαγράμματα Δ – 5.2 και 5.3, ο συντελεστής γ_0 είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του [HCl], λαμβάνοντας υπόψιν τις αβεβαιότητες των μετρήσεων και οι τιμές των $\gamma_0(\text{As})$ και $\gamma_0(\text{SSA})$ που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε ευθεία με μηδενική κλίση είναι $\gamma_0(\text{As}) = (3.93 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ και $\gamma_0(\text{SSA}) = (2.04 \pm 0.03) \times 10^{-5}$, αντίστοιχα. Συνεπώς, η τιμή του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, όπως προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία, είναι άμεσα εφαρμόσιμη, ανεξάρτητα της συγκέντρωσης αναφοράς του αερίου HCl, και ως εκ τούτου ανεξάρτητα και από το σε ποιο υψόμετρο της Ατμόσφαιρας αναφέρεται η χρήση του. Αξίζει να σημειωθεί ότι πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή αρχικής κατακράτησης διεξήχθησαν και υπό παρεμφερείς συνθήκες συγκέντρωσης HCl, $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, με αυτές που απαντώνται στη Στρατόσφαιρα (1 ppb), όπου προτείνεται να γίνει ο ψεκασμός των νανοσωματιδίων CaCO_3 . Οι μετρούμενες τιμές του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, γ_0 , στην παρούσα εργασία, αποτελούν ένα κατώτατο όριο, καθώς το

τοπικό ελάχιστο στην καμπύλη προσρόφησης, εμφανίζεται σχετικά καθυστερημένα, γεγονός που δηλώνει ότι η συνδρομή της εκρόφησης ενδέχεται να μην είναι ασήμαντη. Συνεπώς, ο συντελεστής γ_0 , ο οποίος προσδιορίζεται στην παρούσα εργασία, αν και αναπαριστά τη διεργασία σε πραγματικές συνθήκες, ενδέχεται να υποτιμάται μέχρι και $\sim 10 - 20 \%$. Το όριο αβεβαιότητας προκύπτει από τη διασπορά των τιμών του γ_0 συναρτήσει της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου, η οποία μεταβάλλει το συσχετισμό του συνόλου των διαδικασιών οι οποίες συντελούνται.

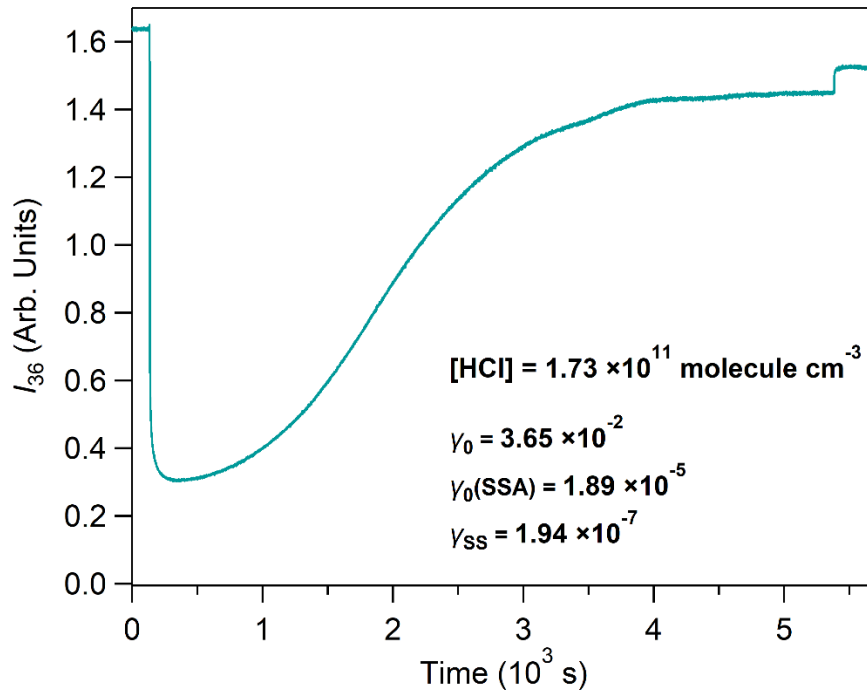
Στα $\Delta - 5.4 - 5.7$ αποτυπώνονται ενδεικτικά καμπύλες προσρόφησης του $\text{HCl}(\text{g})$ στο $\text{CaCO}_3(\text{s})$ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου.



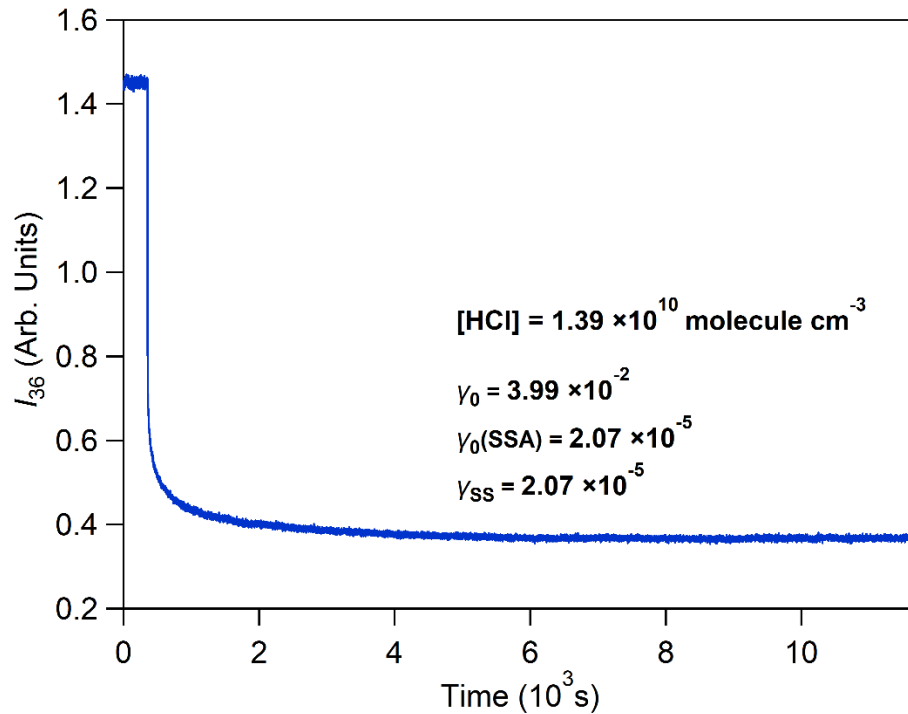
$\Delta - 5.4$ Διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αερίου HCl σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, σε $T = 296 \text{ K}$. Η συγκέντρωση του αερίου υδροχλωρίου ήταν $[\text{HCl}] = 1.46 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$.



Δ - 5.5 Διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl - χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αέριου HCl σε νανοσωματίδια $CaCO_3(s)$, σε $T = 296 \text{ K}$. Η συγκέντρωση του αέριου υδροχλωρίου ήταν $[HCl] = 6.62 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$.

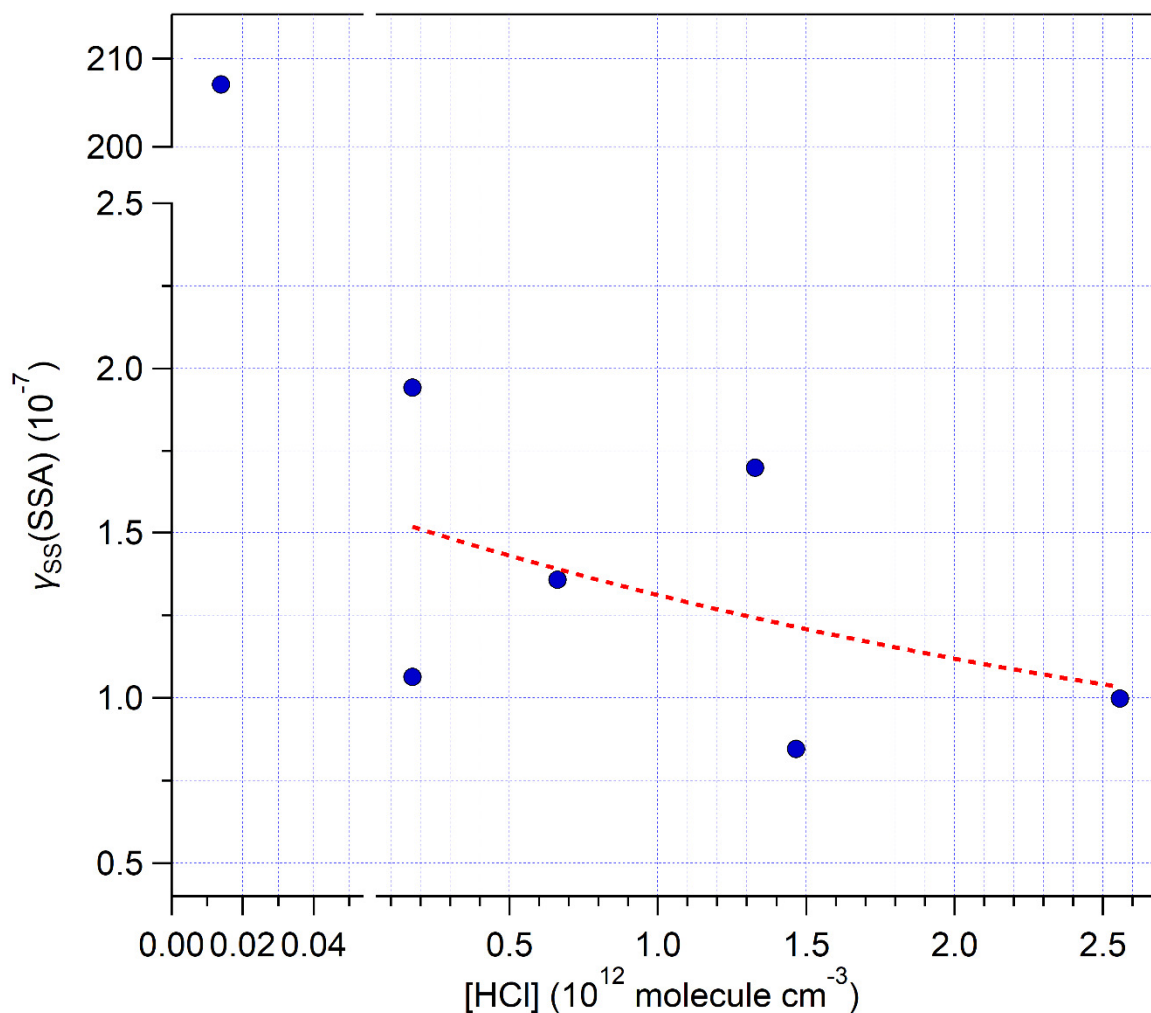


Δ - 5.6 Διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl - χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αέριου HCl, σε νανοσωματίδια $CaCO_3(s)$, σε $T = 296 \text{ K}$. Η συγκέντρωση του αέριου υδροχλωρίου ήταν $[HCl] = 1.73 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$.



Δ – 5.7 Διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης αέριου HCl, σε νανοσωματίδια $CaCO_3(s)$, σε $T = 296 \text{ K}$. Η συγκέντρωση του αέριου υδροχλωρίου ήταν $[HCl] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση προσομοιώνει τη στρατοσφαιρική αφθονία του HCl και όπως παρατηρείται, το σήμα του HCl δεν επανέρχεται (irreversible uptake).

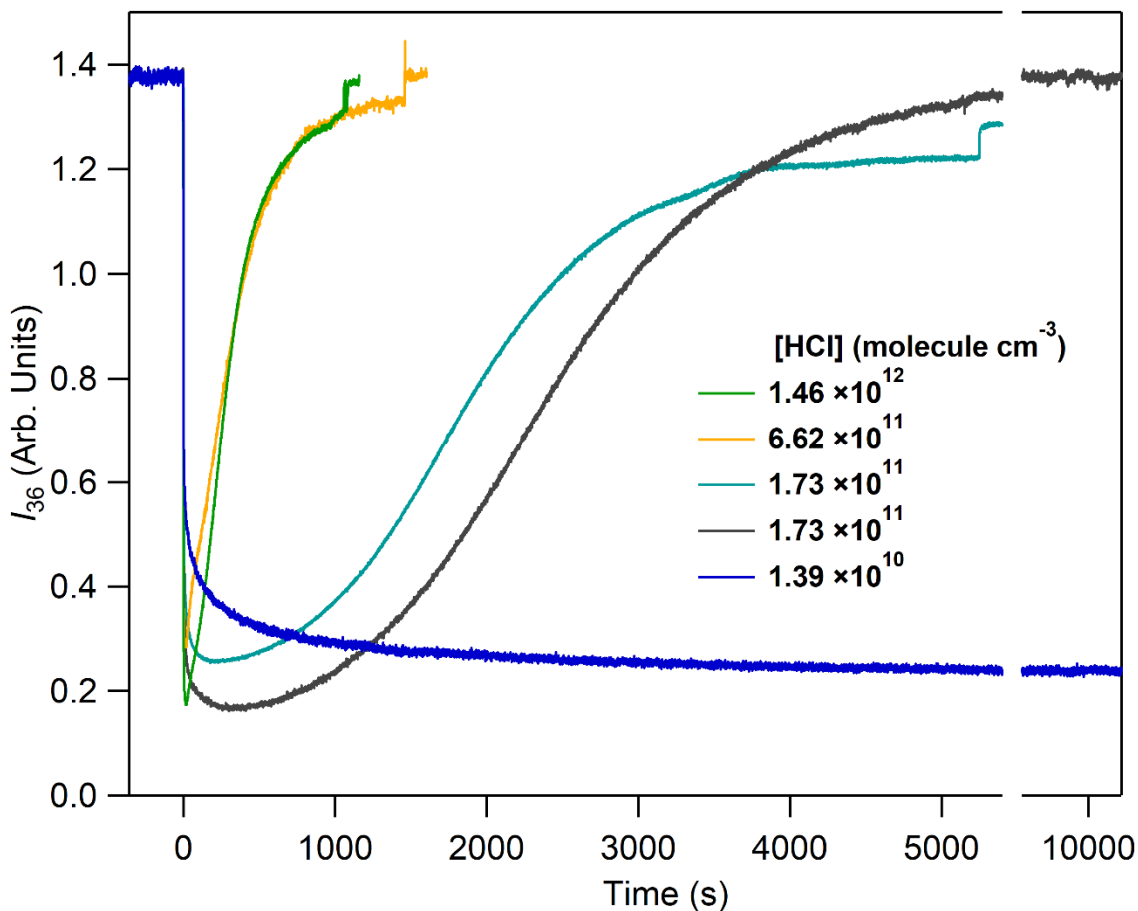
Αντίθετα με τον συντελεστή αρχικής κατακράτησης, γ_0 , ο συντελεστής κατακράτησης στάσιμης κατάστασης, γ_{SS} , όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.8, εμφανίζει μικρή αλλά συστηματική μείωση, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αέριου HCl.



Δ – 5.8 Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή κατακράτησης στάσιμης κατάστασης, ανηγμένου ως προς το ειδικό εμβαδό επιφάνειας, $\gamma_{ss}(\text{SSA})$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του αερίου HCl, όπως προσδιορίστηκε στα πειράματα προσρόφησης, σε νανοσωματίδια CaCO_3 , σε $T = 296$ K.

Το γεγονός αυτό ενδεικνύει ότι ο συναγωνισμός του συνόλου των διαδικασιών που συμβαίνουν κατά την αλληλεπίδραση του αερίου με το στερεό, δηλαδή της προσρόφησης, εκρόφησης, διάχυσης/διευθέτησης και χημειορρόφησης, όπως αυτές αποτυπώνονται στις σχηματομορφές των καμπυλών προσρόφησης, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αερίου, τουλάχιστον ως προς την κινητική τους. Στο διάγραμμα Δ – 5.9 αποτυπώνονται κανονικοποιημένες, ως προς την ένταση σήματος HCl που αντιστοιχεί στη μέγιστη [HCl], οι καμπύλες προσρόφησης για το σύνολο των πειραμάτων. Όπως φαίνεται, οι καμπύλες προσρόφησης εμφανίζουν σημαντική εξάρτηση από τη συγκέντρωση του αερίου HCl, τόσο ως προς τα κρίσιμα σημεία τους, για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων (ελάχιστη ένταση και

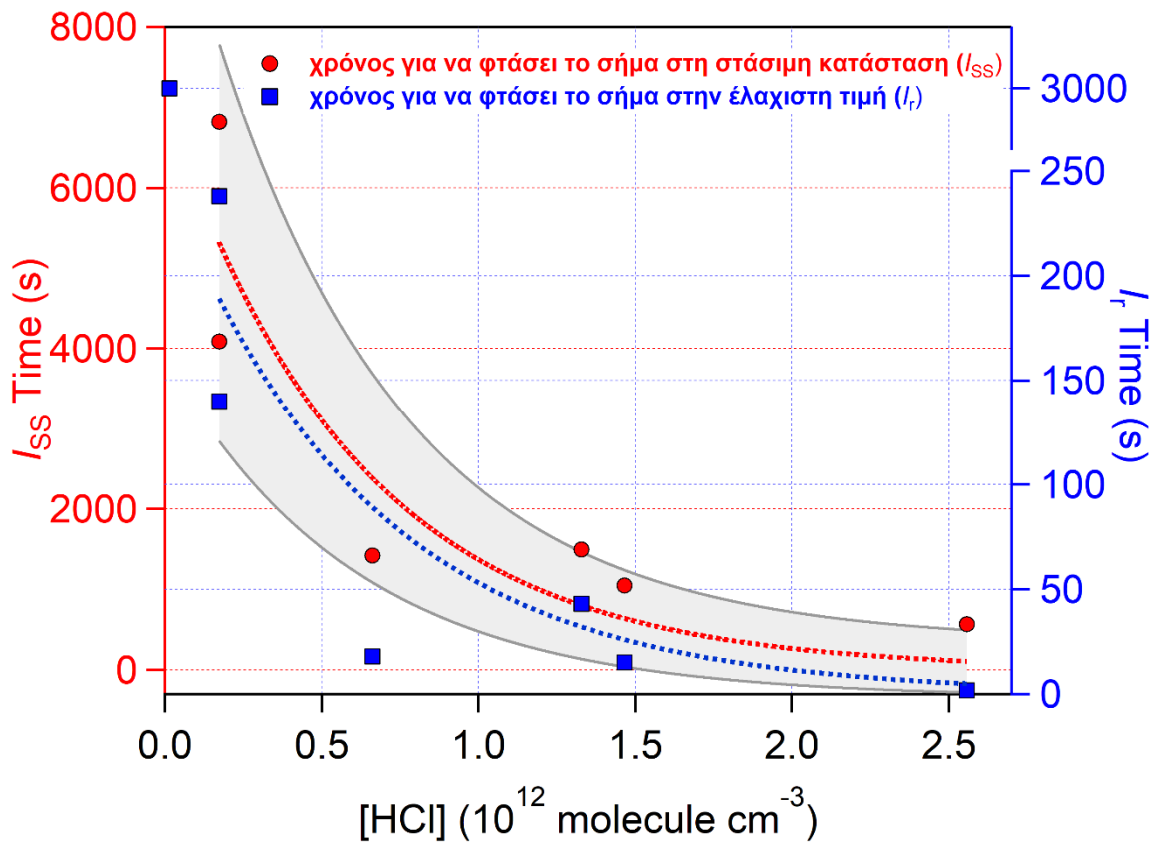
στάσιμη κατάσταση κορεσμού), όσο και ως προς τη σχηματομορφή τους. Ως χρονικό σημείο μηδέν ($t = 0$) έχει οριστεί η στιγμή έκθεσης της σκόνης καλσίτη στο HCl.



Δ – 5.9 Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου καμπυλών προσρόφησης αέριου HCl σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, σε $T = 296 \text{ K}$ και διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου. Όλα τα πειράματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση σήματος HCl που αντιστοιχεί στη μέγιστη [HCl], ενώ έχει τροποποιηθεί ο άξονας του χρόνου, ορίζοντας ως χρονική στιγμή $t = 0$, τη στιγμή έκθεσης της επιφάνειας.

Πιο συγκεκριμένα, όσο μικραίνει η συγκέντρωση του HCl, τόσο καθυστερεί η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης κορεσμού της επιφάνειας, ενώ στην μικρότερη συγκέντρωση HCl, $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και προσομοιώνει τα στρατοσφαιρικά επίπεδα του αερίου, το σήμα δεν εμφάνισε καμία τάση επανόδου στο διάστημα των ~ 4 ωρών, που διήρκησε το πείραμα (Δ – 5.7). Η επαναφορά του σήματος δηλώνει ότι η κινητική της εκρόφησης κυριαρχεί σταδιακά, έναντι των διαδικασιών της προσρόφησης, διάχυσης/διευθέτησης ή/και χημειορρόφησης. Σημειώνεται ότι η εκρόφηση εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων, στην πρώτη στιβάδα του υποστρώματος και συνεπώς, όσο μειώνεται ο αριθμός των προσροφημένων μορίων, η στιγμιαία

ταχύτητά της θα ελαττώνεται. Αντίστοιχη είναι η εξάρτηση και της διάχυσης, η οποία όμως θα επιβραδύνεται, όσο η διαφορά συγκέντρωσης εντός του υλικού (bulk) και της εξώτερης επιφάνειας θα μικραίνει. Η χημειορρόφηση ακολουθεί ένα σημαντικά πιο σύνθετο κινητικό σχήμα, καθώς η κινητική της εξαρτάται από το μηχανισμό της διεργασίας. Ποιοτικά, η παρατηρούμενη τάση θα μπορούσε να ερμηνευθεί από την αργή κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων, κατά την προσρόφηση, για μικρές συγκεντρώσεις HCl, η οποία καθιστά την εκρόφηση και την αργή διάχυση στο bulk συναγωνιστικές, κινητικά, διεργασίες, μεταφέροντας το ελάχιστο της έντασης σε μεγαλύτερους χρόνους. Σταδιακά, όμως, ο αριθμός των μορίων στο bulk θα αυξάνει, η διάχυση θα συντελείται πιο αργά και η επικράτηση της εκρόφησης θα οδηγήσει στην επάνοδο του σήματος. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις αέριου HCl, η ταχεία προσρόφηση θα έχει ως αποτέλεσμα την γρήγορη κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων, μην επιτρέποντας στην εκρόφηση, η οποία απαιτεί μία ενέργεια ενεργοποίησης, να τη συναγωνιστεί κινητικά. Συνεπώς το ελάχιστο του σήματος θα εμφανιστεί γρηγορότερα, ενώ η γρήγορη αύξηση του αριθμού των μορίων στην επιφάνεια θα καταστήσει και την εκρόφηση πιο αποτελεσματική (Αύξηση του πλήθους των μορίων με κατάλληλη ενέργεια – κατανομή Maxwell). Ως εκ τούτου, κατά αντιστοιχία με το ελάχιστο της καμπύλης, θα αναμένεται η στάσιμη κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας, να εμφανίζεται επίσης ταχύτερα, με τη σχετικά αργή διάχυση να έχει μόνο μία μικρή συμβολή, η οποία, καθώς θα εξελίσσεται η διεργασία, θα αμβλύνεται ακόμα περισσότερο ($\Delta - 5.10$).



Δ – 5.10 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της χρονικής εξάρτησης εμφάνισης των κρίσιμων κινητικών σημείων της καμπύλης (ελάχιστη ένταση και στάσιμη κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας), για το σύνολο των πειραμάτων προσρόφησης του αερίου HCl, σε νανοσωματίδια καλσίτη. Στον αριστερό άξονα y (κόκκινο χρώμα) αναπαρίσταται ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η στάσιμη κατάσταση (I_{ss} , κόκκινοι κύκλοι), ενώ ο κατοπτρικός άξονας y αφορά στον χρόνο που απαιτείται για την εμφάνιση της ελάχιστης έντασης σήματος (I_r , μπλε τετράγωνα). Η τάση, όπως πειραματικά αποτυπώνεται, έχει προσαρμοστεί εμπειρικά με εκθετική συνάρτηση, της μορφής $f(x) = e^{-ax}$ (διακεκομμένες γραμμές) και οι προσαρμογές ακολουθούν τη χρωματική κωδικοποίηση των πειραματικών σημείων.

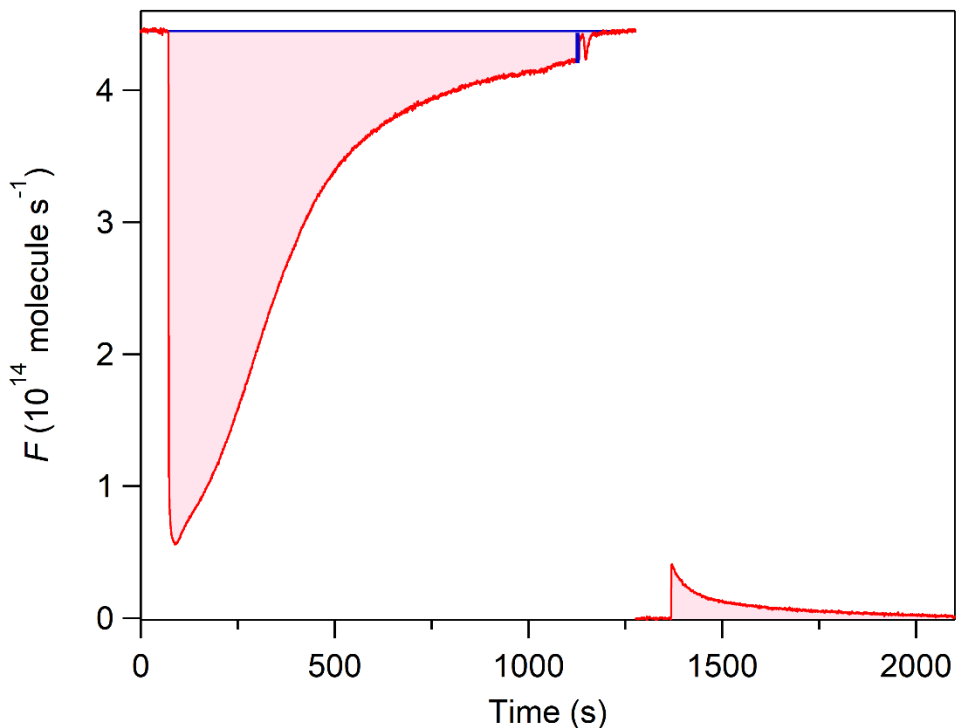
Όσον αφορά στη χημειορρόφηση, η επίδρασή της θα είναι σημαντικότερη όταν συμβαίνει με σύγχρονη χημική μετατροπή της επιφάνειας, η οποία θα οδηγήσει, επίσης, σε επιπλέον ατέλειες στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ως εκ τούτου, η πιθανή χημειορρόφηση θα επιτείνει την προσρόφηση και θα οδηγήσει τη στάσιμη κατάσταση κορεσμού τις επιφάνειας, σε ακόμα μικρότερες τιμές. Από τη σύγκριση της τιμής του γ_{ss} με την αντίστοιχη του γ_0 , μπορούν να προκύψουν επίσης πληροφορίες σχετικές με τον κορεσμό της επιφάνειας. Στην περίπτωση που οι δύο συντελεστές έχουν παραπλήσια τιμή, τότε η επιφάνεια δεν έχει κορεστεί πλήρως, ενώ όσο μεγαλώνει η διαφορά τους ($\gamma_0 \gg \gamma_{ss}$), τόσο η επιφάνεια πλησιάζει στην πλήρη επικάλυψη.² Στην παρούσα εργασία, στην πλειονότητα των πειραμάτων, ο γ_{ss} είναι δύο τάξεις μικρότερος από τον γ_0 (Π – 5.1, Δ – 5.4 – 5.8), ενδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του $\text{CaCO}_3(\text{s})$ έχει επικαλυφθεί σημαντικά από τα μόρια του αερίου, αλλά δεν επέρχεται η πλήρης επικάλυψή της, καθώς

το καταγραφόμενο φασματομετρικό σήμα του HCl, στη στάσιμη κατάσταση, δεν εξισώνεται με την χρονικά ακόλουθη τιμή του, κατά την απομόνωση του καλσίτη από το έμβολο ($I_{ss} < I_1$). Όσον αφορά στο πείραμα, κατά το οποίο προσομοιωθήκαν τα στρατοσφαιρικά επίπεδα HCl, $[HCl] = 1.39 \times 10^{10}$ molecule cm^{-3} , το σήμα παραμένει σταθερό στην ελάχιστη τιμή του (I_r), ακόμα και μετά από σχεδόν 4 ώρες έκθεσης ($\Delta - 5.7$), χωρίς να παρατηρείται καμία τάση επαναφοράς του, στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Σημειώνεται ότι στο συγκεκριμένο πείραμα, εφόσον η τιμή του σήματος παραμένει σταθερή, θεωρείται αυτή ως στάσιμη κατάσταση ($I_r = I_{ss}$) και, εξ ορισμού, η τιμή του $\gamma_0(SSA)$ εξισώνεται με αυτήν του γ_{SS} . Η μικρότερη τιμή του I_{ss} σε σχέση με το I_1 αποτελεί ένδειξη ότι η αργή προσρόφηση του αερίου επιτρέπει στις διεργασίες διευθέτησης/διάχυσης ή/και χημειορρόφησης, να συμβούν πιο εκτεταμένα, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση. Η συγκεκριμένη τάση είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς στην Στρατόσφαιρα, όπου προτείνεται να εισαχθούν τα νανοσωματίδια του $CaCO_3$, τα σχετικά χαμηλά επίπεδα του HCl ενδέχεται να ευνοούν τη ακολουθούμενη της φυσιορρόφησης, χημειορρόφηση του HCl στο $CaCO_3$, με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να μετατραπούν χημικά και να μεταβληθούν οι φυσικοχημικές και οι οπτικές τους ιδιότητες. Για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη μελέτη επεκτάθηκε στην παρακολούθηση πιθανών αέριων προϊόντων, για τη λεπτομερέστερη μηχανιστική διερεύνηση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του $HCl(g)$ με το $CaCO_3(s)$, καθώς επίσης, σχεδιάστηκαν πειράματα, κατά τα οποία διερευνήθηκε, επιπλέον, η χημική μετατροπή του καλσίτη, κατόπιν μακροπερίοδης έκθεσής του σε HCl και SO_2 , όπως αναλύεται στην Ενότητα 5.3.

5.2 Προσδιορισμός Αριθμού Προσροφημένων, N_{ads} , και Εκροφημένων, N_{des} Μορίων HCl

Στο επόμενο στάδιο της μελέτης προσδιορίστηκε ο αριθμός των προσροφημένων, N_{ads} , και εκροφημένων, N_{des} , μορίων στα πειράματα προσρόφησης HCl(g) σε νανοσωματίδια $CaCO_3(s)$. Από τα N_{ads} και N_{des} μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την αντιστρεπτότητα της διαδικασίας της προσρόφησης, καθώς επίσης και ενδείξεις για το είδος της, αν δηλαδή η χημειορρόφηση ακολουθεί την αρχική φυσιορρόφηση, αν και σε τι βαθμό συμβαίνει η διάχυση του HCl εντός του υποστρώματος $CaCO_3$ και από ποιες παραμέτρους εξαρτάται η έκτασή της. Στην πλειονότητα των συγκεκριμένων πειραμάτων, κατόπιν ολοκλήρωσης του πειράματος της αρχικής προσρόφησης, διεξήχθη πείραμα εκρόφησης. Τα διαγράμματα της φασματομετρικής έντασης – χρόνου, όπως μετρήθηκαν, μετατράπηκαν, σε διαγράμματα ροής (F , molecule s^{-1}) – χρόνου, καθώς, όπως αναλύθηκε (Ενότητα 4.1.3.3), η ένταση και η ροή αποτελούν ευθέως ανάλογες ποσότητες. Από τη χρονική ολοκλήρωση των καμπυλών ροής για τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης, προέκυψε ο συνολικός αριθμός των μορίων HCl, τα οποία προσροφούνται και εκροφούνται. Στο $\Delta - 5.11$ αναπαρίσταται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής χρόνου, ενώ, σκιαγραφημένη, φαίνεται η χρονική ολοκλήρωση των καμπυλών των διαδοχικών

πειραμάτων προσρόφησης/εκρόφησης, από την οποία εξάγεται ο αριθμός των προσροφημένων και εκροφημένων μορίων HCl, αντίστοιχα.³

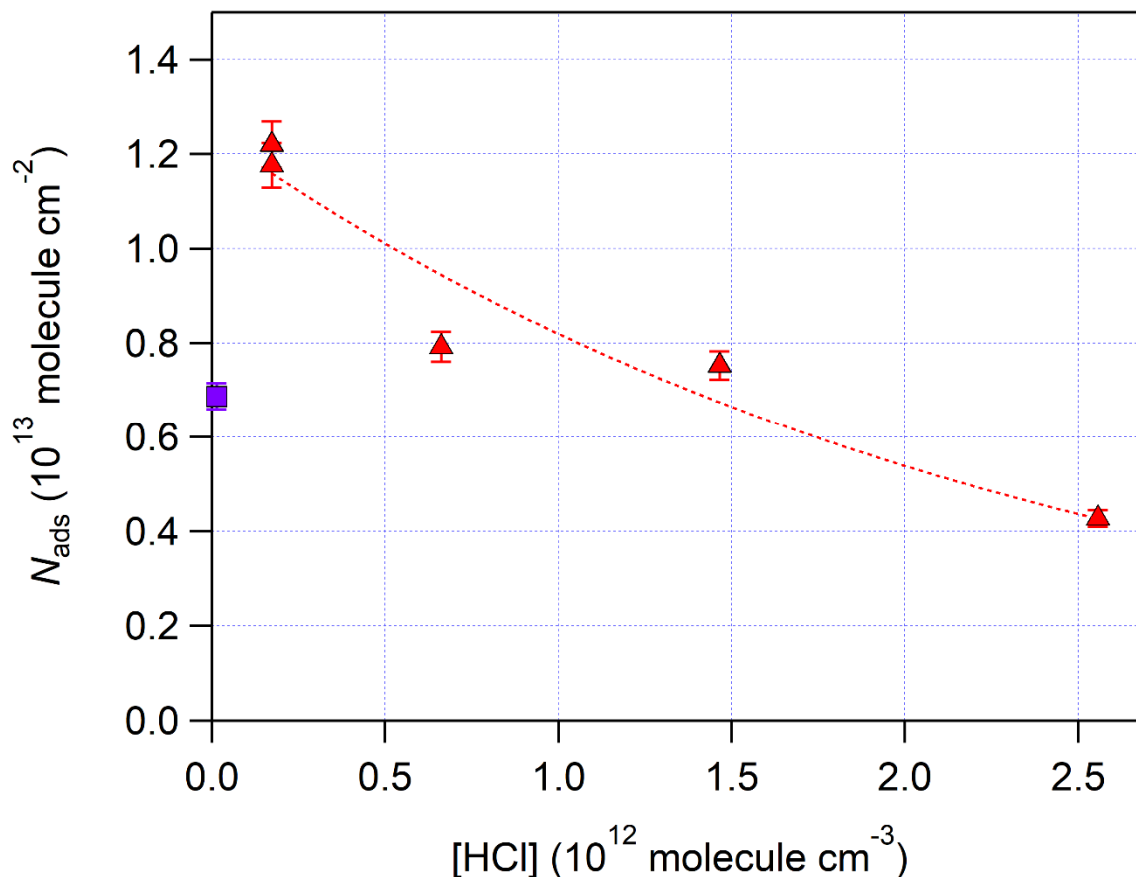


Δ – 5.11 Χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής HCl, συναρτήσει του χρόνου σε πείραμα προσρόφησης (καμπύλη που εμφανίζει τοπικό ελάχιστο) και εκρόφησης (καμπύλη που εμφανίζει τοπικό μέγιστο). Αριστερά: Το ολοκλήρωμα της σκιαγραφημένης περιοχής από τη στιγμή της έκθεσης του CaCO₃, στο HCl, μέχρι το χρονικό σημείο που το σήμα επανέρχεται στη στάσιμη κατάσταση, αντιστοιχεί στον αριθμό των προσροφημένων μορίων, N_{ads} . Δεξιά: Το ολοκλήρωμα της σκιαγραφημένης περιοχής, κατά τη διάρκεια της εκρόφησης μορίων αερίου HCl, από τη σκόνη αντιστοιχεί στον αριθμό εκροφημένων μορίων, N_{des} .

Μέσω του αριθμού N_{ads} προσδιορίστηκε η επικάλυψη της επιφάνειας, θ , και η αντίστοιχη ισόθερμη της προσρόφησης, ενώ συγκρίνοντας τους N_{ads} και N_{des} , προσδιορίστηκε το Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης και λήφθηκαν πληροφορίες για την αντιστρεπτότητα της ετερογενούς αλληλεπίδρασης.

5.2.1 Ισόθερμη Προσρόφησης - Επικάλυψη Επιφάνειας, θ

Η εξάρτηση του αριθμού των προσροφημένων μορίων, N_{ads} , από την συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου HCl ορίζει την ισόθερμη προσρόφησης, η οποία απεικονίζεται στο Δ – 5.12, για $T = 296$ K.



Δ – 5.12 Διάγραμμα εξάρτησης του αριθμού των προσροφημένων μορίων HCl, N_{ads} , από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου, σε πειράματα προσρόφησης αερίου HCl σε $\text{CaCO}_3(\text{s})$, σε $T = 296 \text{ K}$ και $P \sim 10 \text{ mTorr}$. Το πρώτο σημείο του διαγράμματος αφορά σε προσρόφηση με χρήση της ελάχιστης συγκέντρωσης HCl, $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, προσομοιώνοντας τα στρατοσφαιρικά επίπεδα, κατά την οποία το σήμα του HCl δεν επανέρχεται και δεν είναι γνωστό το χρονικό σημείο στο οποίο επέρχεται η στάσιμη κατάσταση κορεσμού. Συνεπώς, στο διάγραμμα ροής – χρόνου, δεν γίνεται η επαρκής ολοκλήρωση που θα εξάγει τον συνολικό αριθμό N_{ads} .

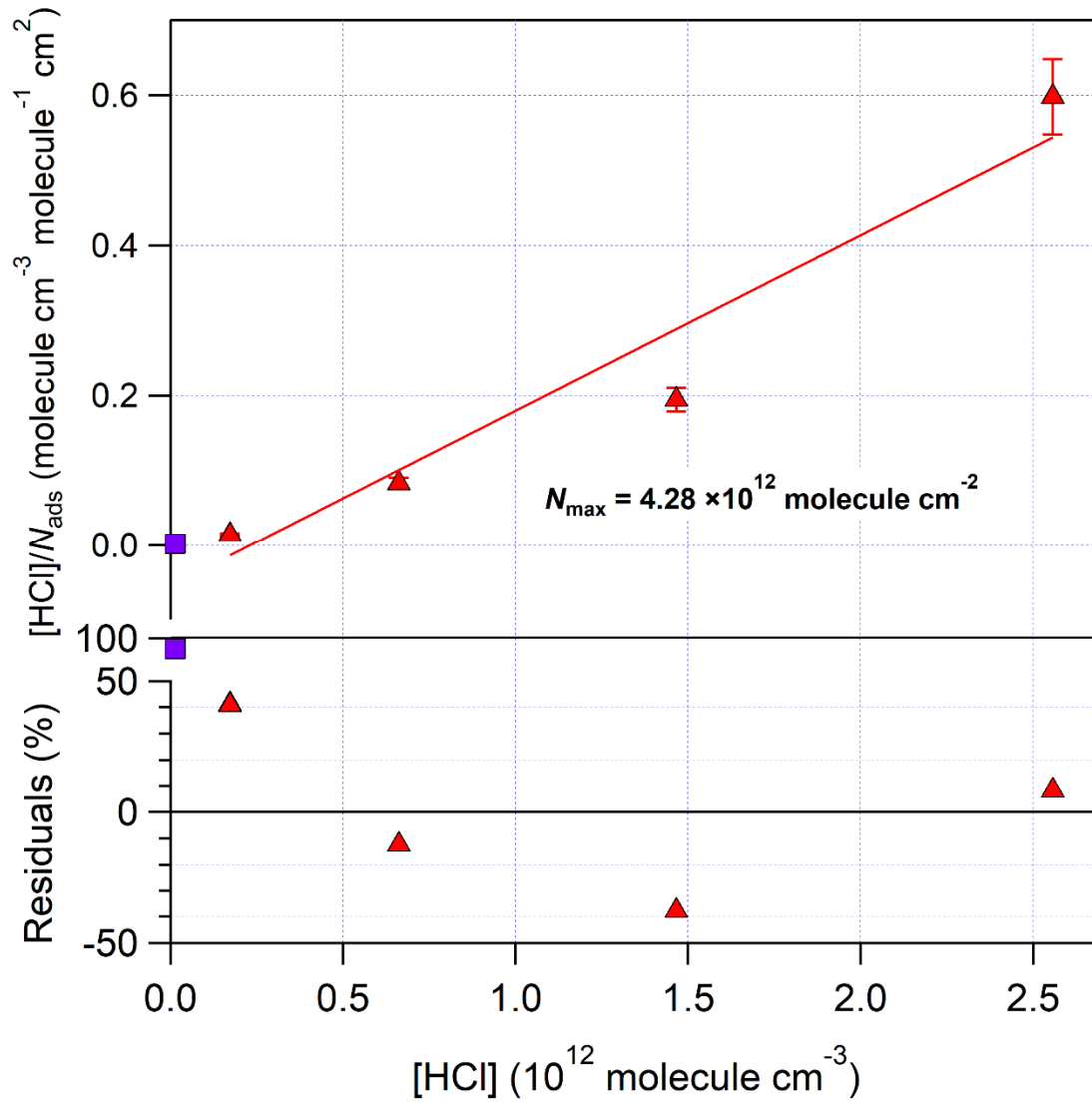
Η τάση που φαίνεται στο Δ – 5.12 να κυριαρχεί είναι ο αριθμός των προσροφημένων μορίων στο υπόστρωμα του $\text{CaCO}_3(\text{s})$ να μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου HCl. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου HCl, οι στιγμιαίες ταχύτητες προσρόφησης και συνεπώς, εκρόφησης, u_{ads} και u_{des} , χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές, με αποτέλεσμα να καθορίζουν τη σχηματομορφή στις καμπύλες προσρόφησης, ενώ οι πιο αργές διάχυση/διευθέτηση και χημειορρόφηση, να μην επιδρούν σημαντικά στη μορφή τους. Αντίθετα, στις μικρότερες συγκεντρώσεις, η σχετικά αργή προσρόφηση, επιτρέπει ικανό χρόνο στις διεργασίες διάχυσης/διευθέτησης και χημειορρόφησης να συναγωνιστούν την εκρόφηση, η οποία γίνεται αποδοτικότερη όσο πληρώνεται η επιφάνεια με μόρια HCl, με αποτέλεσμα να ελευθερώνονται με περισσότερους από έναν τρόπους διαθέσιμες θέσεις στην εξώτατη επιφάνεια του υποστρώματος CaCO_3 ,

να επιτείνεται η προσρόφηση και να διαπλατύνεται η καμπύλη, ενώ συγχρόνως αυξάνει ο N_{ads} . Η ελάχιστη συγκέντρωση αερίου που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του $HCl(g)$ με το $CaCO_3(s)$, στην παρούσα εργασία, $[HCl] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση για τον προσδιορισμό του αριθμού των προσροφημένων μορίων. Στο συγκεκριμένο κινητικό πείραμα, το σήμα του HCl δεν επανήλθε σε διάστημα ~ 4 ωρών, που διήρκησε η έκθεση του καλσίτη σε HCl ($\Delta - 5.7$), με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται τάση επανόδου του σήματος και η προσρόφηση μορίων να εξακολουθεί να συμβαίνει. Συνεπώς, ο συνολικός αριθμός μορίων που προσροφούνται δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί, ώστε να συγκριθεί με τους αντίστοιχους, για τις άλλες συγκεντρώσεις. Οι τιμές του N_{ads} , όπως προσδιορίστηκαν για χρονική ολοκλήρωση ~ 2 και 4 h, ήταν $N_{ads}(2 \text{ h}) = (3.40 \pm 0.14) \times 10^{12}$ και $N_{ads}(4 \text{ h}) = (6.87 \pm 0.27) \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$, αντίστοιχα, και όπως φαίνεται από τον διπλασιασμό του αριθμού των προσροφούμενων μορίων, σε διπλάσιο χρόνο έκθεσης του δείγματος, δεν υπάρχει καμία τάση για επάνοδο του σήματος. Σημειώνεται ότι στο $\Delta - 5.12$ συμπεριλαμβάνεται ενδεικτικά η τιμή του N_{ads} , μετά από έκθεση του δείγματος για 4h, αλλά δεν έχει ληφθεί υπόψη ούτε για την αποτύπωση της τάσης (ενδεικτική εκθετική προσαρμογή), ούτε σε ποσοτικές αναλύσεις, όπου χρειάζεται.

Πληροφορίες σχετικές με τις διαδικασίες που συμμετέχουν στο μηχανιστικό σχήμα παρέχει επίσης η παράμετρος επικάλυψης της επιφάνειας, θ , η οποία, για γνωστό αριθμό προσροφημένων μορίων, N_{ads} , προσδιορίζεται μέσω της έκφρασης:

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} \quad [E - 5.1]$$

όπου N_{max} είναι ο αριθμός των συνολικά διαθέσιμων θέσεων, για μονοστρωματική προσρόφηση, όπως προσδιορίζεται με χρήση του μοντέλου Langmuir (E - 3.12).^{4, 5} Από την γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του διαγράμματος $\Delta - 5.13$ προέκυψε ότι ο συνολικός αριθμός διαθέσιμων των νανοσωματιδίων $CaCO_3(s)$ για μονοστρωματική προσρόφηση $HCl(g)$ στους 296 K, ήταν $N_{max} = 4.28 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-2}$. Η επικάλυψη για τη χαμηλότερη συγκέντρωση δεν έχει ληφθεί υπόψη στην ανάλυση, αλλά συμπεριλαμβάνεται, για λόγους σύγκρισης στο διάγραμμα.



Δ- 5.13 Άνω panel: Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του $\frac{[HCl]}{N_{ads}}$, ως προς τη $[HCl]$ για προσρόφηση του $HCl(g)$ στο $CaCO_3(s)$, σε θερμοκρασία 296 K και για διαφορετικές συγκεντρώσεις αέριου HCl . Η γραμμική προσαρμογή έγινε βάσει της έκφρασης Langmuir $\frac{[HCl]}{N_{ads}} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + [HCl] \frac{1}{N_{max}}$ (E - 3.12). Από την κλίση του διαγράμματος, προσδιορίζεται ο αριθμός $N_{max} = 4.28 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-2}$. Κάτω panel: Υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς, συναρτήσεως της $[HCl]$, στο οποίο αποτυπώνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου, μειώνεται η απόκλιση από το μοντέλο Langmuir, καθώς η προσρόφηση/εκρόφηση κυριαρχούν στο μηχανιστικό σχήμα της διεργασίας.

Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο επί τοις εκατό υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς, η γραμμική προσαρμογή των δεδομένων δεν αναπαριστά ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων, γεγονός που αποδίδεται και επισημαίνει αποκλίσεις από ορισμένες εκ των βασικών παραδοχών του μοντέλου Langmuir. Οι κύριες αιτίες για τις παρατηρούμενες συστηματικές αποκλίσεις είναι η διάχυση των μορίων στο εσωτερικό του υποστρώματος και η χημιορρόφηση, οι οποίες

επιτείνουν την προσρόφηση, σε δεύτερο χρόνο, δημιουργώντας εκ νέου θέσεις στην εξώτατη επιφάνειά του. Η παρουσία των παράλληλων αυτών διεργασιών αποτυπώνεται πιο ευκρινώς συγκρίνοντας την τιμή του αριθμού των συνολικών διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας για μονοστρωματική προσρόφηση, N_{max} , με τις τιμές του αριθμού των προσροφημένων μορίων, N_{ads} . Όπως παρατηρείται, στην πλειονότητα των πειραμάτων προσροφώνται περισσότερα μόρια από αυτά που προβλέπονται από τον N_{max} , με τάση, η απόκλιση να μεγαλώνει για μικρές συγκεντρώσεις αερίου HCl, όπου οι συγκεκριμένες διεργασίες γίνονται κινητικά σημαντικές. Επιπλέον αυτών, ενδέχεται, τα μόρια του HCl, κατόπιν προσρόφησης ή/και διάχυσης, να ανακατανέμονται μεταξύ θέσεων διαφορετικής ισχύος συγκράτησης, το οποίο θα είχε ως αποτέλεσμα τη διευθέτηση τους και καθώς θέσεις ασθενούς πρόσδεσης θα ήταν ξανά διαθέσιμες, την εκ νέου προσρόφηση μορίων. Οι τιμές της επικάλυψης, ϑ , για κάθε συγκέντρωση αναγράφονται στον Π – 5.2.

Π – 5.2 Συσχέτιση της επικάλυψης της επιφάνειας νανοσωματιδίων CaCO₃, ϑ , για μάζα υποστρώματος 0.1 g, με τη συγκέντρωση του αερίου HCl(g), στους 296 K.

[HCl] ^a	$\vartheta \pm 2\sigma^b$
25.6	0.99 ± 0.06
14.6	1.75 ± 0.11
13.3	5.44 ± 0.35 ^c
6.62	1.85 ± 0.12
1.73	2.75 ± 0.18
1.73	2.85 ± 0.18
0.14	1.60 ± 0.10 ^d

^a Μονάδες συγκέντρωσης αερίου HCl σε 10¹¹ molecule cm⁻³.

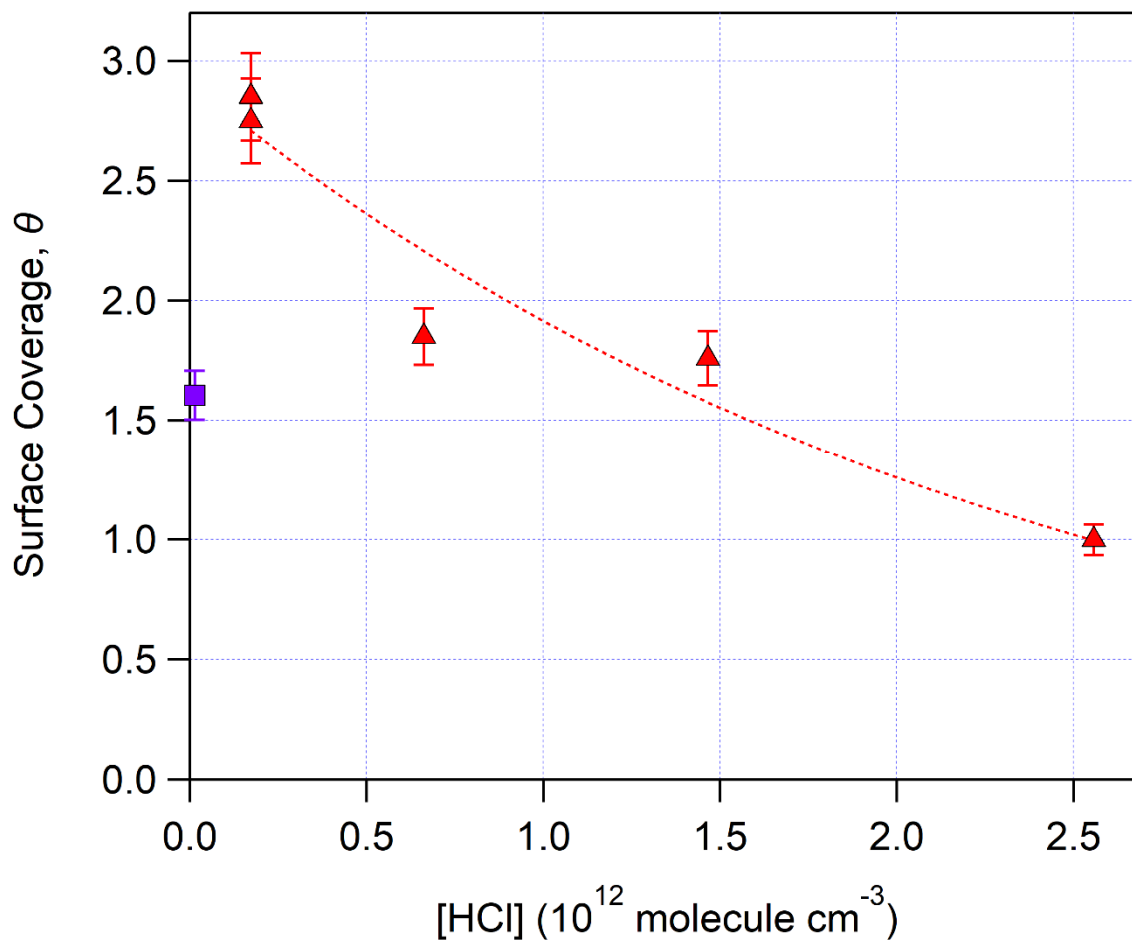
^b Η αβεβαιότητα εκφράζεται με όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^c Η μάζα του υποστρώματος στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν 0.16 g και συνεπώς η επικάλυψη που προσδιορίστηκε δεν είναι άμεσα συγκρίσιμη με τις υπόλοιπες. Ως εκ τούτου δεν έχει συμπεριληφθεί σε ποσοτικές αναλύσεις.

^d Στο συγκεκριμένο πείραμα, όπου προσομοιώθηκε η Στρατοσφαιρική αφθονία HCl, η ένταση του σήματος δεν εμφάνισε καμία τάση επανόδου και ο αριθμός αφορά στη χρονική ολοκλήρωση της καμπύλης ροής για 4 h.

Στο Δ – 5.14 απεικονίζεται η εξάρτηση της επικάλυψης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων CaCO₃, ϑ , από μόρια HCl(g), για μάζα υποστρώματος 0.1 g, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου, σε σταθερή θερμοκρασία, T = 296 K (ισόθερμη προσρόφησης). Η εξάρτηση της επικάλυψης της επιφάνειας του καλσίτη από τη [HCl] ακολουθεί ίδια τάση με την αντίστοιχη του αριθμού N_{ads} , καθώς η επικάλυψη, ϑ , είναι ευθέως ανάλογη του αριθμού των προσροφημένων μορίων (E – 5.1). Στις μικρές συγκεντρώσεις, που τα φαινόμενα της προσρόφησης, διάχυσης, διευθέτησης και χημειορρόφησης επικρατούν της εκρόφησης, ελευθερώνονται ή δημιουργούνται, μέσω αυτών, νέες θέσεις πρόσδεσης με

αποτέλεσμα την παγίδευση στην επιφάνεια μεγαλύτερου αριθμού μορίων HCl από τη μέγιστη επιτρεπτή για μονοστρωματική προσρόφηση, $\vartheta > 1$. Επισημαίνεται ότι και στην περίπτωση, όπου η συγκέντρωση αερίου HCl προσομοίωσε τη στρατοσφαιρική αφθονία η επικάλυψη ήταν μεγαλύτερη της μονάδας, χωρίς καμία ένδειξη για διαφορετική τάση μετά από τέσσερις ώρες πειράματος. Σημειώνεται ότι σε όλες τις άλλες περιπτώσεις η στάσιμη κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας είχε επιτευχθεί σε λιγότερο από 2 ώρες. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, τα φαινόμενα που εντείνουν την προσρόφηση γίνονται λιγότερο σημαντικά – πιο αργά σε σχέση με τις προσρόφηση/εκρόφηση (Ενότητα 5.1) – με αποτέλεσμα το μοντέλο Langmuir να περιγράφει καλύτερα τη διαδικασία. Για τον λόγο αυτόν, το ποσοστό επικάλυψης μειώνεται, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου, προσομοιώνοντας αποδοτικότερα το μοντέλο Langmuir (Ενότητα 3.4.1), με χαρακτηριστικότερο το πείραμα της μέγιστης συγκέντρωσης, όπου προβλέπεται πλήρης επικάλυψη της επιφάνειας ($\vartheta = 1$). Αυτό όμως δεν δηλώνει ότι η διάχυση δεν θα συμβεί σε δεύτερο χρόνο και θα ελευθερωθούν εκ νέου διαθέσιμες για προσρόφηση θέσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από ορισμένες ημέρες συνεχούς προσρόφησης, ο αριθμός των μορίων HCl που θα αναμενόταν να προσροφηθούν, στην επιφάνεια θα έτεινε στην ίδια τιμή, για όλες τις συγκεντρώσεις HCl για τις οποίες διεξήχθησαν πειράματα. Συνεπώς, σε καμία περίπτωση οι τιμές των N_{ads} που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία δεν εκφράζουν τη μέγιστη χωρητικότητα της επιφάνειας. Ωστόσο ένα τέτοιο πείραμα για τη δεδομένη μάζα $CaCO_3$, που χρησιμοποιήθηκε θα ήταν ανέφικτο να πραγματοποιηθεί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που επιβεβαιώνει τη συγκεκριμένη τοποθέτηση, αποτελεί το πείραμα που διεξήχθη για μάζα υποστρώματος 0.16 g (στο σύνολο των υπόλοιπων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μάζα νανοσωματιδίων $CaCO_3$ 0.1 g), όπου η επικάλυψη ήταν περίπου πενταπλάσια, $\vartheta = 5.44 \pm 0.35$, σε σχέση με το N_{max} . Το συγκεκριμένο πείραμα παρέχει ποιοτικές πληροφορίες για την κατανόηση της διεργασίας, αλλά λόγω των διαφορετικών συνθηκών, ο αριθμός προσροφούμενων μορίων και η επικάλυψη, όπως προσδιορίστηκαν, δεν δύναται να συγκριθούν με τα υπόλοιπα πειράματα και δεν έχει συμπεριληφθεί στις σχετικές ποσοτικές αναλύσεις.



Δ – 5.14 Ισόθερμη προσρόφησης της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του αέριου HCl με τα νανοσωματίδια CaCO₃(s) σε T = 296 K.

5.2.2 Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των N_{ads} και N_{des} προσδιορίστηκε το Κλάσμα Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης (Reversible – Irreversible Fraction), μέσω διαδοχικών πειραμάτων προσρόφησης – εκρόφησης, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίου και μάζα υποστρώματος 0.1 g. Το συγκεκριμένο Κλάσμα προσδιορίζεται από την έκφραση:

$$Reversible - Irreversible Fraction = \frac{N_{des}}{N_{ads} - N_{des}} \times 100\% \quad [E - 5.2]$$

και εκφράζει το επί τοις εκατό ποσοστό των μορίων που έχουν προσροφηθεί αντιστρεπτά, προς αυτά που έχουν παγιδευτεί στο υπόστρωμα, N_{trap} , $N_{trap} = N_{ads} - N_{des}$.⁶ Στον πίνακα Π – 5.3 παρατίθενται οι τιμές του αριθμού προσροφημένων, εκροφημένων και παγιδευμένων μορίων, N_{ads} , N_{des} και N_{trap} , καθώς επίσης

οι τιμές του Κλάσματος Αντιστρεπτής – Μη Αντιστρεπτής Προσρόφησης, για το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Π – 5.3 Συγκεντρωτική αποτύπωση των τιμών του αριθμού προσροφημένων και εκροφημένων μορίων, N_{ads} και N_{des} , του αριθμού των παγιδευμένων μορίων, N_{trap} , καθώς και του κλάσματος αντιστρεπτής – μη αντιστρεπτής προσρόφησης, για τις διάφορες συγκεντρώσεις αέριου HCl, στα πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης του σε 0.1 g νανοσωματιδίων CaCO₃.

[HCl] ^a	$N_{ads}^b \pm 2\sigma^c$	$N_{des}^b \pm 2\sigma^c$	$N_{trap}^b \pm 2\sigma^c$	Reversible – Irreversible Fraction (%)
25.6	4.28 ± 0.17	0.91 ± 0.03	3.37 ± 0.16	26.9
14.6	7.52 ± 0.30	0.45 ± 0.02	7.08 ± 0.30	6.28
13.3 ^d	23.2 ± 0.93	0.59 ± 0.02	22.6 ± 0.87	2.60
6.62	7.91 ± 0.32	0.32 ± 0.01	7.60 ± 0.31	4.25
1.73	11.8 ± 0.47	0.28 ± 0.01	11.5 ± 0.47	2.49

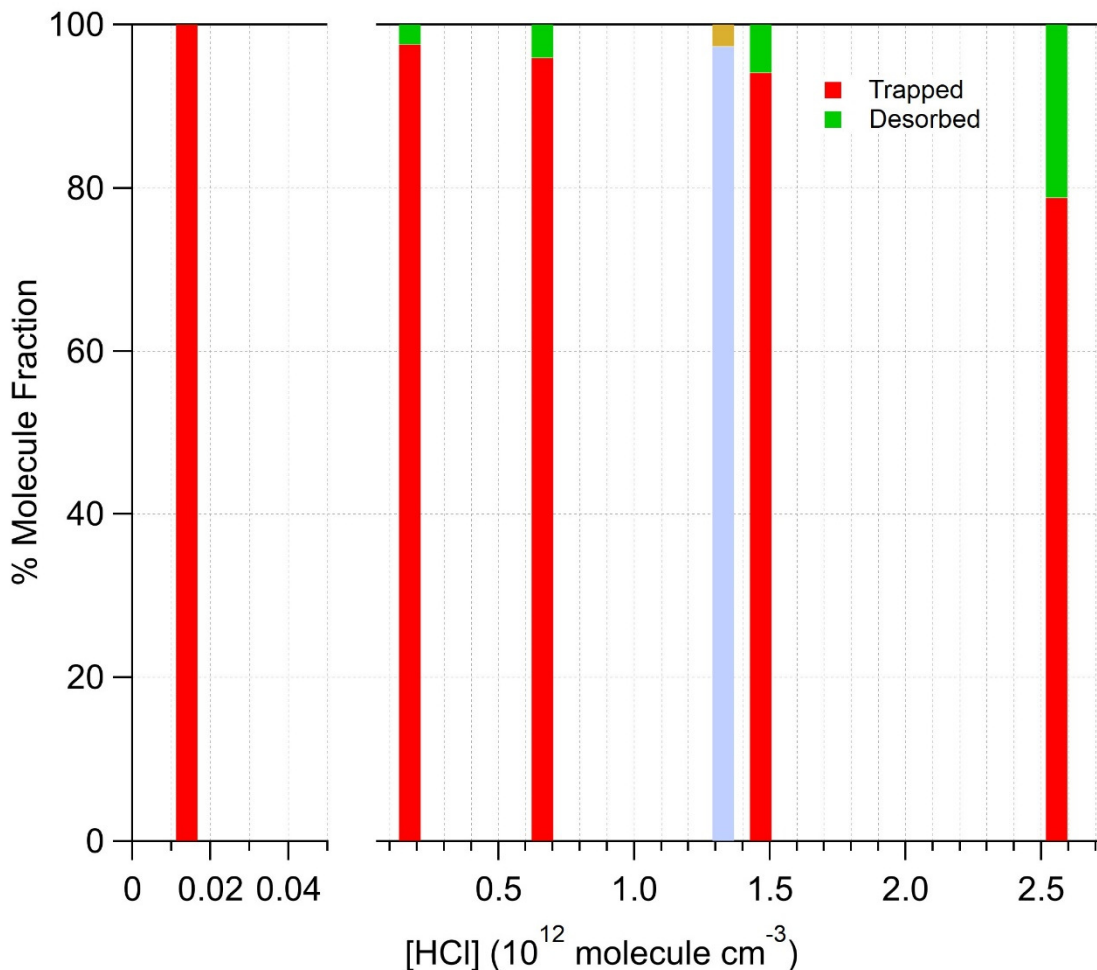
^a Μονάδες συγκέντρωσης αερίου HCl σε 10¹¹ molecule cm⁻³

^b Αριθμός Προσροφημένων, Εκροφημένων και Παγιδευμένων Μορίων, N_{ads} , N_{des} και N_{trap} σε 10¹² molecule cm⁻².

^c Η αβεβαιότητα εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^d Η μάζα του υποστρώματος στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν 0.16 g και συνεπώς η επικάλυψη που προσδιορίστηκε δεν είναι άμεσα συγκρίσιμη με τις υπόλοιπες. Ως εκ τούτου δεν έχει συμπεριληφθεί σε ποσοτικές αναλύσεις.

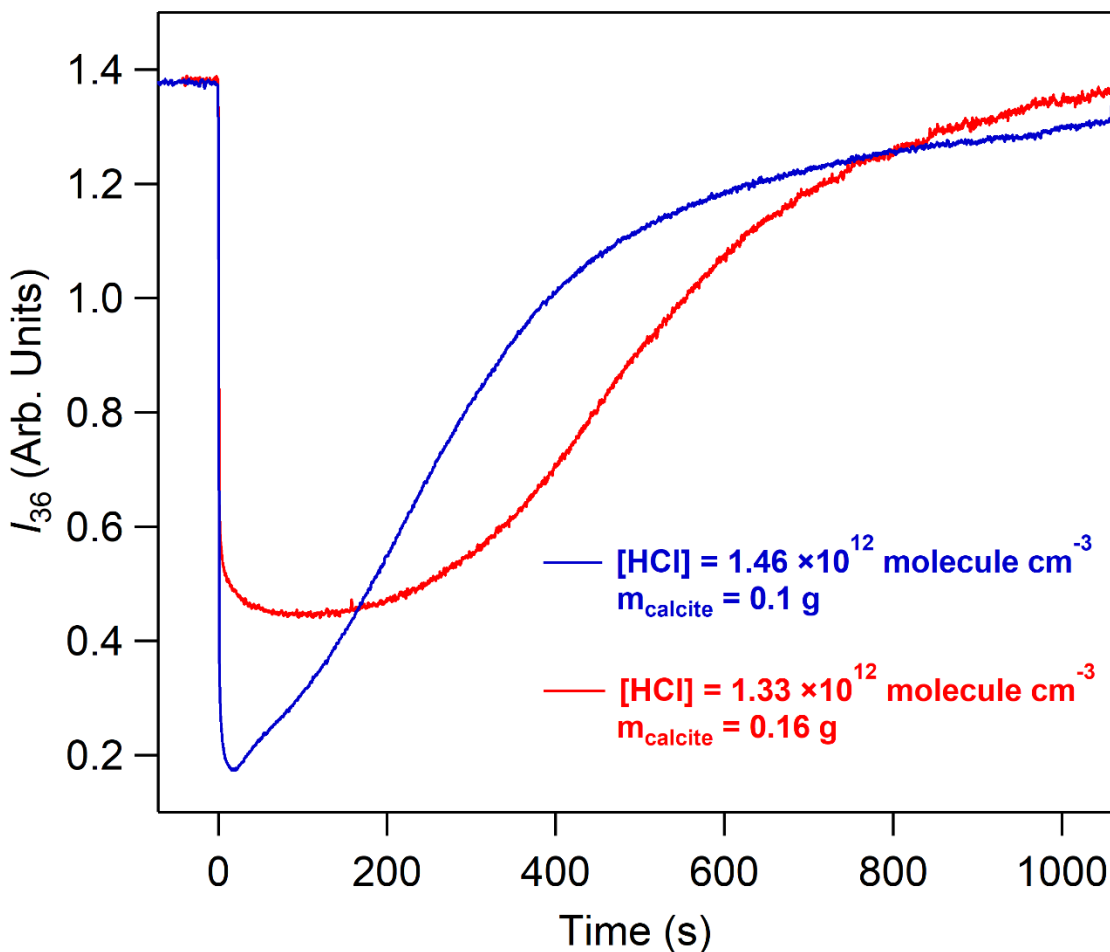
Στο Δ – 5.15, με τη μορφή ραβδογράμματος, αποτυπώνεται η επί τοις εκατό εξάρτηση του κλάσματος των μορίων που εκροφούνται (N_{des} , πράσινο χρώμα) και αυτών που παγιδεύονται (N_{trap} , κόκκινο χρώμα), ως προς αυτά που προσροφούνται, από τη συγκέντρωση του αέριου HCl. Για λόγους σύγκρισης, έχει συμπεριληφθεί στην απεικόνιση και το πείραμα προσρόφησης που διεξήχθη σε υπόστρωμα νανοσωματιδίων CaCO₃, μάζας 0.16 g (N_{des} : κυανό, N_{trap} : καφέ).



Δ – 5.15 Επί τοις εκατό εξάρτηση του Κλάσματος των μορίων που εκροφούνται και αυτών που παγιδεύονται, ως προς του συνόλου των μορίων που προσροφούνται, συναρτήσει της συγκέντρωσης του HCl(g).

Από το συγκεκριμένο πείραμα, γίνεται άμεσα αντιληπτή η επίδραση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας και ο ρόλος του κλάσματος πλήρωσής τους, στην κινητική των διεργασιών, εκρόφηση, διάχυση/διευθέτηση και ενδεχόμενα χημειορρόφηση. Η πιο αργή κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων, αν και δεν επηρεάζει το συντελεστή αρχικής κατακράτησης, επιδρά σημαντικά στη σχηματομορφή της καμπύλης και τα απόλυτα μεγέθη που προσδιορίζονται βάσει αυτών, όπως ο αριθμός των προσροφημένων μορίων και η επικάλυψη της επιφάνειας. Οι διακριτές διαφορετικές τάσεις, κατά την επάνοδο του σήματος είναι πιο έντονες, καθώς η διάχυση θα συναγωνίζεται για μεγαλύτερο διάστημα την εκρόφηση και επιτείνοντας την προσρόφηση, μέχρι η συγκέντρωση των μορίων στο εσωτερικό του υποστρώματος να τείνει προς την τιμή των μορίων που έχουν κατακρατηθεί στην εξώτατη επιφάνειά του. Ως εκ τούτου, για ακόμα μικρότερες μάζες υποστρώματος θα αναμενόταν η συγκεκριμένη ισορροπία να επερχόταν πολύ πιο γρήγορα και αντίστοιχα το σήμα να επανέλθει στην

αρχική του στάσιμη κατάσταση στη δεύτερη στάσιμη κατάσταση, ως αποτέλεσμα της απενεργοποίησης όλων των δευτερογενών παράλληλων διεργασιών και του αποκλειστικού συναγωνισμού προσρόφησης/εκρόφησης. Στο Δ – 5.16 αποτυπώνεται η επίδραση της ποσότητας μάζας των νανοσωματιδίων CaCO_3 , κατά την προσρόφηση αερίου HCl , παραπλήσιας συγκέντρωσης, για τιμές μάζας καλσίτη 0.1 και 0.16 g.



Δ – 5.16 Συγκριτικό διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου προσροφήσεων αερίου HCl παραπλήσιας συγκέντρωσης σε διαφορετική μάζα υποστρώματος $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

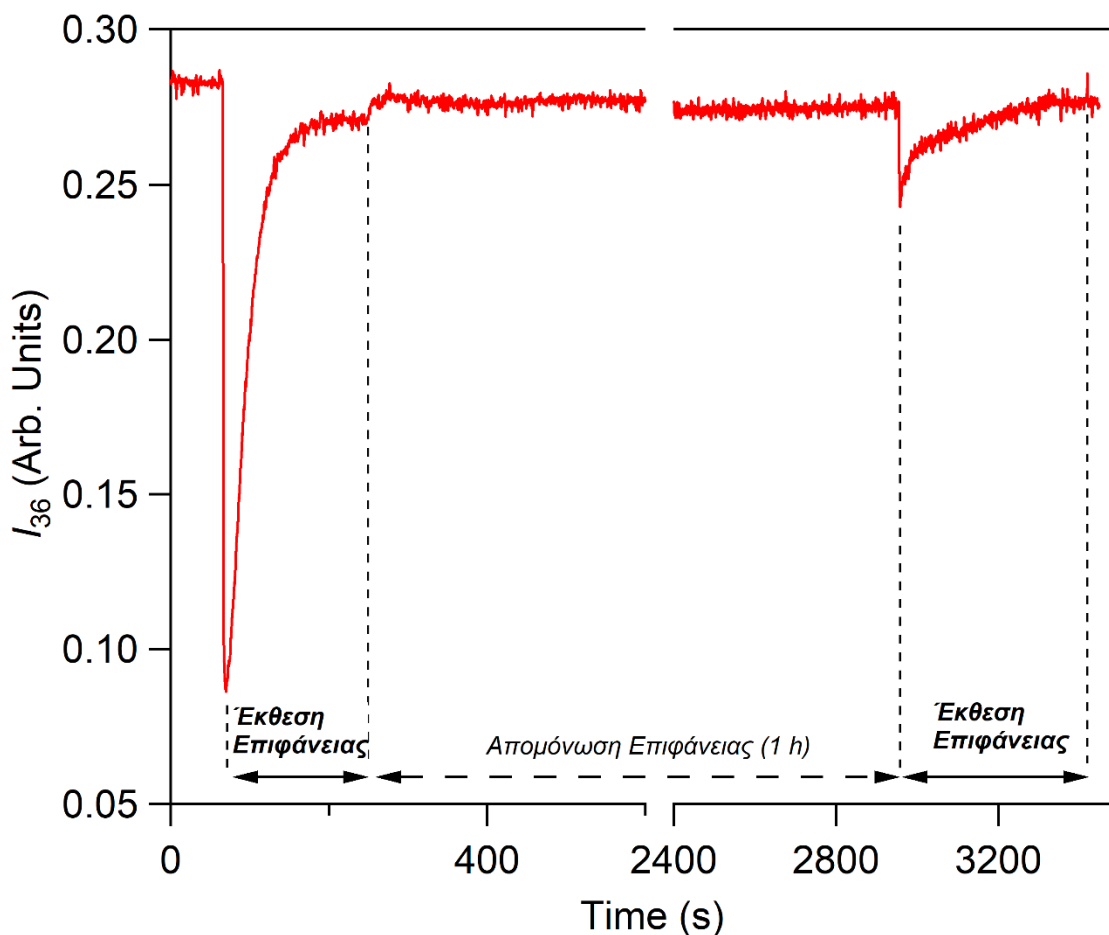
Κατά αντιστοιχία, για τα πειράματα που διεξήχθησαν με μάζα υποστρώματος 0.1 g, όπως παρατηρείται στο Δ – 5.9, σε αυξημένες συγκεντρώσεις, η προσρόφηση και η εκρόφηση μορίων HCl από τον καλσίτη κυριαρχούν έναντι των πιο αργών διεργασιών της διάχυσης και της χημειορρόφησης, με το σήμα να επανέρχεται σημαντικά γρηγορότερα και πριν προλάβουν οι διεργασίες διάχυσης/διευθέτησης και χημειορρόφησης να γίνουν σημαντικές. Αυτό αποτυπώνεται στο κλάσμα των μορίων που έχουν παγιδευτεί στο υπόστρωμα, που, όπως φαίνεται, μειώνεται συστηματικά με την αύξηση της

συγκέντρωσης του αέριου HCl, για υπόστρωμα ίδιας μάζας, 0.1 g. Η παρατήρηση αυτή είναι συνεπής με την αποτελεσματικότερη εκρόφηση, για επιφάνειες με μεγάλη επικάλυψη - αυξημένες συγκεντρώσεις αερίου - καθώς, ως συναγωνιστική διαδικασία με αυτές της διάχυσης και της χημειορρόφησης, ευνοείται η κινητική της. Αντιθέτως, στις μικρότερες συγκεντρώσεις αερίου και μικρότερα ποσοστά επικάλυψης της επιφάνειας, τα ανωτέρω φαινόμενα, τα οποία αυξάνουν επίσης τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης, γίνονται σημαντικά και συνεπώς, μέχρι την εμφάνιση της δεύτερης στάσιμης κατάστασης, παγιδεύονται περισσότερα μόρια HCl.

5.2.3 Μηχανιστική Διερεύνηση: Έλεγχος Διάχυσης

Για τη διερεύνηση του μηχανισμού κατακράτησης των μορίων HCl σε νανοσωματίδια CaCO₃, και πιο συγκεκριμένα, προκειμένου να ελεγχθεί η συμμετοχή της διάχυσης μορίων HCl στο εσωτερικό του υποστρώματος, στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα της διεργασίας, διεξήχθησαν πειράματα διαδοχικών προσροφήσεων (χωρίς να μεσολαβήσουν πειράματα εκρόφησης). Κατόπιν αποκατάστασης της στάσιμης κατάστασης, δηλαδή σε συνθήκες κορεσμού του υποστρώματος, το υπόστρωμα απομονώνεται, χωρίς όμως να διακοπεί η ροή αέριου HCl προς τον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, και κατόπιν παρόδου ~ 1 h, το έμβολο ανυψώνεται και εκκινείται η δεύτερη στη σειρά προσρόφηση του αερίου στο ίδιο δείγμα CaCO₃. Η εκ νέου προσρόφηση HCl στην επιφάνεια, κατά τις διαδοχικές προσροφήσεις δηλώνει ότι συντελείται διάχυση, καθώς προκύπτουν νέες ελεύθερες θέσεις δέσμησης στην εξώτατη επιφάνεια του CaCO₃. Στο Δ – 5.17 απεικονίζεται ένα πείραμα διαδοχικών προσροφήσεων HCl σε δείγμα καλισίτη. Όπως φαίνεται, πράγματι, συντελείται εκ νέου προσρόφηση HCl στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, με την ένταση, ωστόσο, του φαινομένου να είναι σημαντικά μικρότερη. Η συγκεκριμένη παρατήρηση μπορεί να ερμηνευτεί από την αργή διάχυση του αρχικά προσροφημένου HCl, κατά την πρώτη έκθεση, στο χρονικό διάστημα που παρέμεινε απομονωμένο το δείγμα, ~1 h, στον εσωτερικό όγκο της σκόνης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση θέσεων ασθενούς συγκράτησης, στην εξώτατη επιφάνεια του υποστρώματος. Η σχετικά μικρή ένταση του φαινομένου στη δεύτερη προσρόφηση είναι συνεπής με την υπόθεση ότι πρόκειται για αργή, κινητικά, διαδικασία και συνεπώς, όταν η προσρόφηση και η εκρόφηση συμβαίνουν γρήγορα, δηλαδή για μεγάλες συγκεντρώσεις αέριου HCl, δεν μπορεί να τις συναγωνιστεί. Μία επιπλέον παρατήρηση αποτελεί η πλήρης επαναφορά του σήματος HCl, κατά τη δεύτερη σε σειρά προσρόφηση (reversible process), η οποία επιβεβαιώνεται από τη μη μεταβολή της έντασης κατά τη δεύτερη απομόνωση της επιφάνειας και εφόσον φτάσει το σήμα στη στάσιμη κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι κατά τη δεύτερη προσρόφηση, τα

μόρια HCl δεσμεύονται ασθενώς στην επιφάνεια και καθώς τα μόρια μέσα στην επιφάνεια πληθαίνουν η συνεισφορά της διάχυσης μειώνεται.

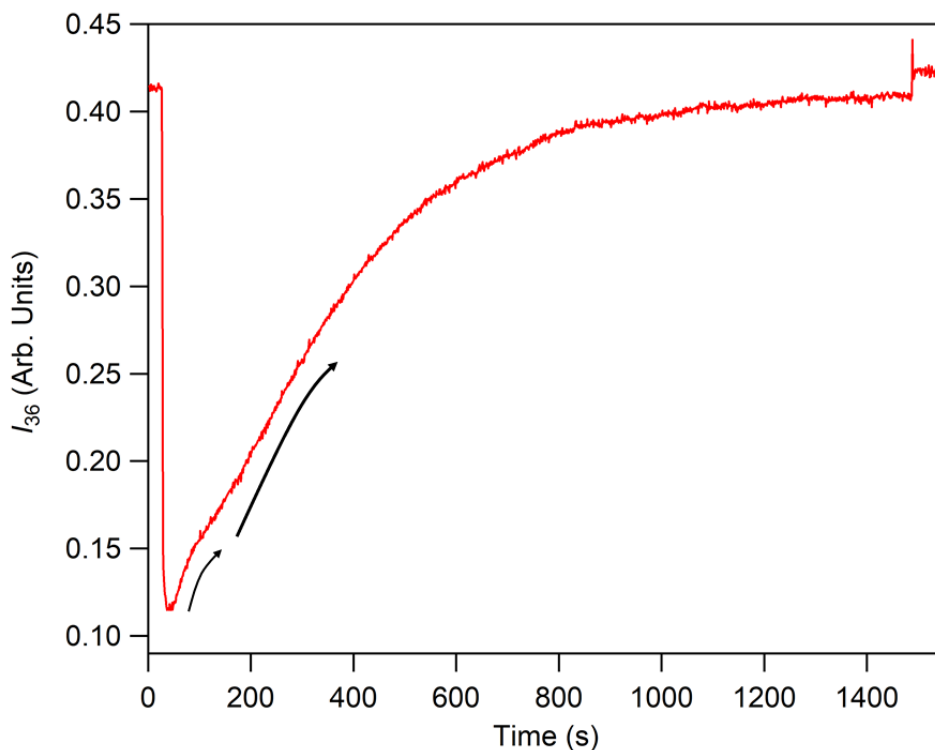


Δ – 5.17 Τυπικό πείραμα ελέγχου της διάχυσης αέριου HCl σε υπόστρωμα νανοσωματιδίων CaCO₃. Η αρχικά κορεσμένη επιφάνεια, είναι ικανή να προσροφήσει εκ νέου μόρια αερίου, κατόπιν απομόνωσής της για ~ 1 h, λόγω της διάχυσης των αρχικά προσροφημένων στον όγκο της σκόνης.

5.2.4 Μηχανιστική Διερεύνηση: Έλεγχος Διευθέτησης

Η προσεχτική παρατήρηση της χρονικής σχηματομορφής της καμπύλης, στα πειράματα 1^{ης} προσρόφησης του HCl, σε καθαρό δείγμα νανοσωματιδίων CaCO₃, καταδεικνύει, ότι κατά την επάνοδο του σήματος, κατόπιν του χρονικού σημείου στο οποίο παρατηρείται η ελάχιστη ένταση, εμφανίζονται δύο διακριτές τάσεις (Δ – 5.18), με διαφορετική κινητική συμπεριφορά. Οι δύο αυτές τάσεις δηλώνουν σύνθετο μηχανισμό, κατά τον οποίο η εκρόφηση, ενώ αρχίζει να συναγωνίζεται την προσρόφηση, σε ορισμένο χρονικό σημείο, παρεμποδίζεται και ευνοείται ξανά η προσρόφηση. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με την παρουσία δύο θέσεων συγκράτησης των μορίων HCl στην επιφάνεια του καλιίτη, οι

οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετική ισχύ δέσμησης. Ως αποτέλεσμα αυτού, είτε στην εξώτατη επιφάνεια, είτε στο εσωτερικό της σκόνης, κατόπιν της σχετικά αργής διάχυσης, η ενεργειακά ευνοϊκή διευθέτηση των μορίων HCl θα περιορίσει την εκρόφιση και μέχρι πλήρωσης των θέσεων ισχυρής δέσμησης του υποστρώματος, και η διάρκεια της συνολικής διεργασίας της προσρόφησης θα αυξάνει. Δηλαδή η δεύτερη στάσιμη κατάσταση θα εμφανίζεται αργότερα, για την ίδια, πάντα, μάζα επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό αναμένεται να αποτυπώνεται εντονότερα σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις HCl, όπως πράγματι παρατηρείται. Τέλος, οι ατέλειες στην επιφάνεια και η δημιουργία νέων θέσεων πρόσδεσης, κατά τη χημειορρόφιση θα οδηγούσαν σε ακόμα πιο μακροπερίοδη προσρόφιση.



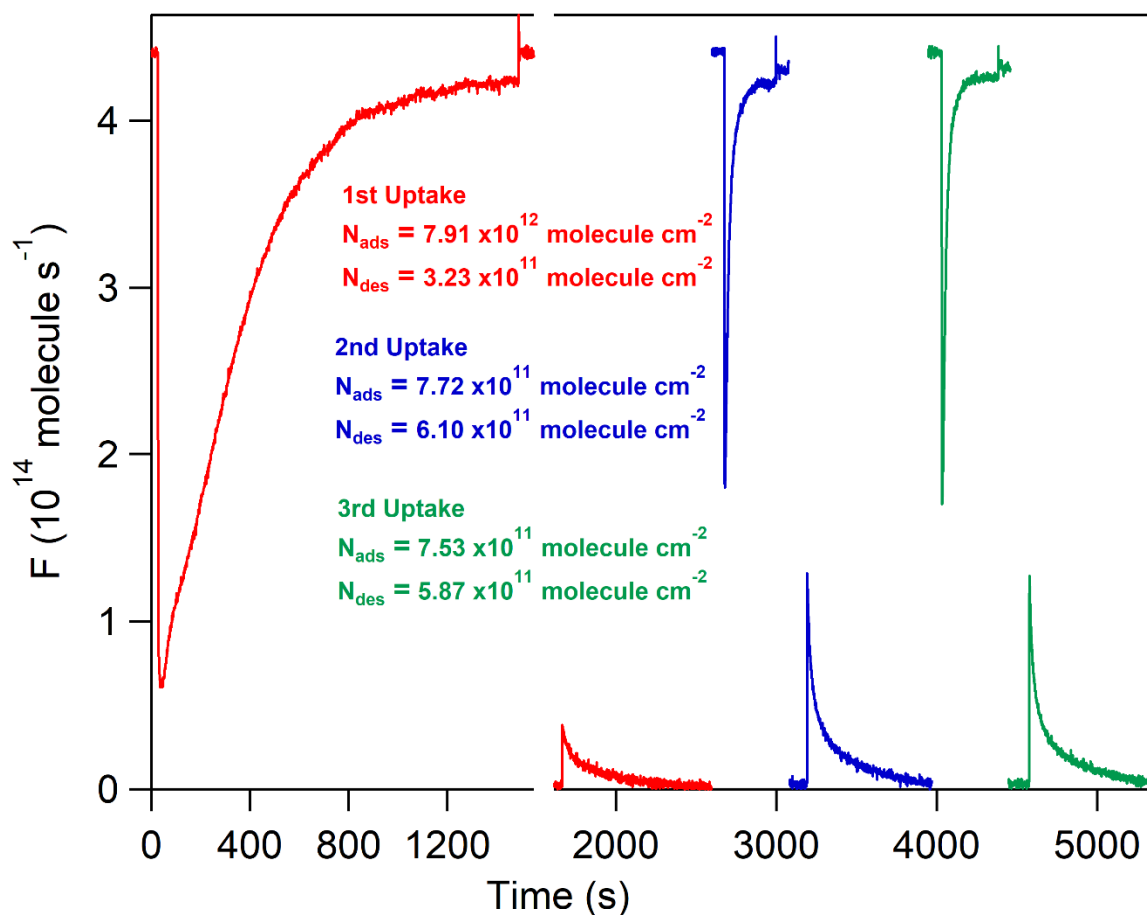
Δ – 5.18 Διάγραμμα έντασης – χρόνου κατά την 1^η προσρόφιση αέριου HCl σε νανοσωματίδια CaCO₃, T = 296 K και [HCl] = 6.62 × 10¹¹ molecule cm⁻³. Στην σχηματομορφή της καμπύλης αποτυπώνονται οι διακριτές κινητικές τάσεις επανόδου του σήματος, ως αποτέλεσμα της παρουσίας διαφορετικής ισχύος θέσεων πρόσδεσης HCl (τουλάχιστον δύο), στην επιφάνεια του CaCO₃.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της μηχανιστικής διεργασίας, διεξήχθησαν διαδοχικά πειράματα προσρόφησης, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται πειράματα εκρόφισης, με στόχο τη διερεύνηση ύπαρξης θέσεων δέσμησης διαφορετικής ισχύος.

5.2.5 Μηχανιστική Διερεύνηση Διάχυσης/Διευθέτησης και Γήρανση (Aging) Υποστρώματος

Προκειμένου να ελεγχθεί η συμμετοχή άλλων διεργασιών, πέρα από την προσρόφιση – εκρόφιση του αέριου HCl στα νανοσωματίδια CaCO₃, στο μηχανιστικό σχήμα της διεργασίας, διεξήχθησαν πειράματα,

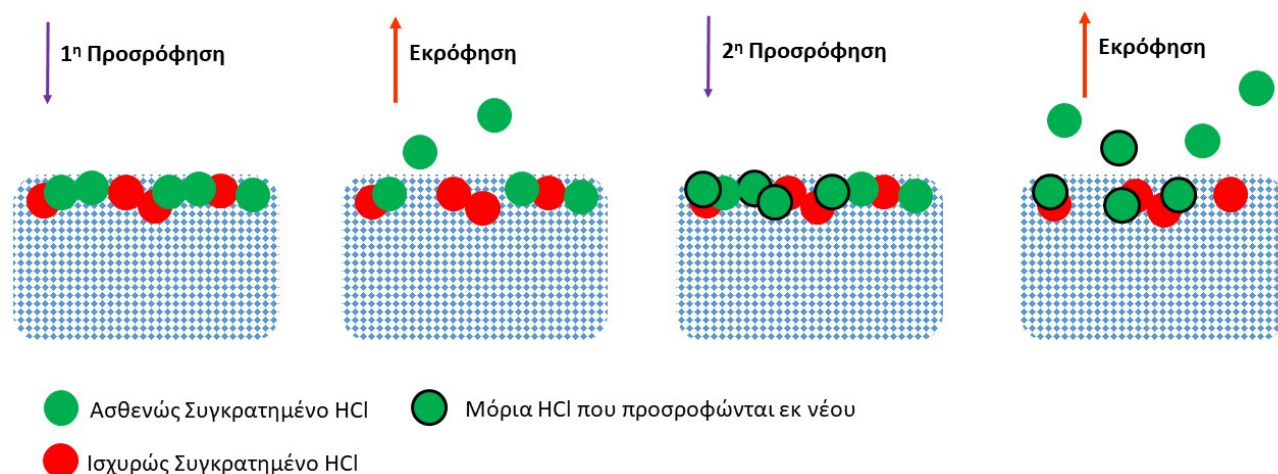
κατά τα οποία, το κάθε πείραμα προσρόφησης, το διαδεχόταν πείραμα εκρόφησης. Συγκεκριμένα, εφόσον το αρχικά καθαρό δείγμα καλσίτη είχε εκτεθεί σε αέριο HCl και κατόπιν αποκατάστασης της στάσιμης κατάστασης, το δείγμα απομονωνόταν, διακοπτόταν η ροή HCl, ο αντιδραστήρας εκκενωνόταν και μετά την ανύψωση του εμβόλου καταγραφόταν η εκρόφηση των μορίων HCl. Εφόσον το σήμα της φασματομετρικής έντασης είχε μειωθεί στο επίπεδο του υποβάθρου ($\Delta - 4.8$), ο καλσίτης απομονωνόταν ξανά και η συνολική διαδικασία επαναλαμβανόταν δύο ακόμα φορές ($\Delta - 5.19$).



$\Delta - 5.19$ Συγκεντρωτικό διάγραμμα ροής - χρόνου διαδοχικών προσροφήσεων – εκροφήσεων του αέριου HCl σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, για $[\text{HCl}] = 6.62 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ και $T = 296 \text{ K}$.

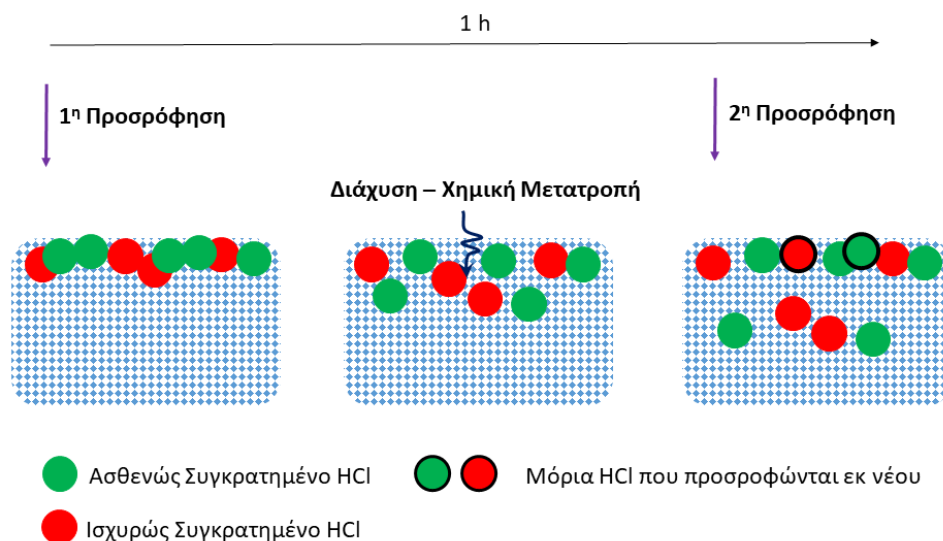
Όπως φαίνεται στο $\Delta - 5.19$, τα πειράματα 2^{ης} και 3^{ης} προσρόφησης εμφανίζουν μειωμένη ικανότητα προσρόφησης, ενώ με μία πιο προσεχτική ματιά είναι ευδιάκριτο ότι το σχήμα της καμπύλης προσρόφησης είναι διαφορετικό, σε σχέση με αυτό της 1^{ης}, σε καθαρό δείγμα. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2.4, κατά την 1^η προσρόφηση και εφόσον φτάσει η φασματομετρική ένταση του HCl στην ελάχιστη τιμή της, το σήμα επανέρχεται αργά, με ευδιάκριτες τις δύο διαφορετικές κινητικές τάσεις.

Αντίθετα, στις επόμενες δύο προσροφήσεις στο εκτεθειμένο πλέον CaCO_3 , το σήμα επανέρχεται απότομα και μονοσήμαντα. Οι δύο διακριτές τάσεις στην πρώτη προσρόφηση δηλώνουν την παρουσία περισσότερων από μία διεργασίες, τάση συνεπής με την παρουσία διαφορετικών θέσεων πρόσδεσης στην επιφάνεια ή το εσωτερικό του καλσίτη και τη διευθέτηση των μορίων HCl σε ευνοϊκότερες ενεργειακά θέσεις προσρόφησης, μέχρι πληρώσεώς τους. Η συγκεκριμένη τάση δεν μπορεί να αποδοθεί στη διάχυση ή την χημειορρόφηση, καθώς αν συμβαίνουν, συντελούνται παράλληλα και αναμένεται να οδηγούν σε διαπλάτυνση της καμπύλης, καθ' όλη τη διάρκεια που εξελίσσεται η προσρόφηση, με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο με την πάροδο του χρόνου. Οι διαφορετικής ισχύος θέσεις δέσμευσης όμως, κατόπιν διάχυσης/διευθέτησης, καταλαμβάνονται, σε μεγάλο βαθμό, κατά την 1^η προσρόφηση και μόνο τα ασθενέστερα συγκρατημένα μόρια, εκλύονται, κατά το πείραμα εκρόφησης. Συνεπώς, οι θέσεις ασθενούς προσρόφησης είναι εκ νέου διαθέσιμες για την κατακράτηση αέριου HCl , αλλά πλέον, στη δεύτερη και την τρίτη προσρόφηση, οι ισχυρές θέσεις δέσμευσης είναι σχεδόν πληρωμένες, ενώ και η διάχυση, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης μορίων HCl στο εσωτερικό του υποστρώματος, θα συμβαίνει πιο αργά. Ως εκ τούτου, η σχηματομορφή της καμπύλης, κατά την επάνοδο του σήματος, στις διαδοχικές εκροφήσεις περιγράφει κυρίως το συναγωνισμό προσρόφησης - εκρόφησης των μορίων HCl . Εν τούτοις, η επίδραση ασθενούς διάχυσης είναι εμφανής και στις δύο διαδοχικές προσροφήσεις, καθώς, αν και μειώνεται η ένταση του φαινομένου, εξακολουθεί να συντελείται (πείραμα διάχυσης, Ενότητα 5.2.3), σε πλήρη συνέπεια με το γεγονός ότι όσο μειώνεται η διαφορά συγκέντρωσης της επιφάνειας του υποστρώματος και του εσωτερικού του, η διάχυση επιβραδύνεται (η διαφορά συγκέντρωσης είναι η κινητήριος δύναμη της διάχυσης). Συνεπώς, η σχηματομορφή της καμπύλης με τις δύο διακριτές κινητικές τάσεις, κατά την επάνοδο του σήματος, αποδίδεται στην ύπαρξη τουλάχιστον δύο θέσεων πρόσδεσης διαφορετικής ισχύος. Η συγκεκριμένη τοποθέτηση ενισχύεται αν ληφθούν υπόψη οι αριθμοί των προσροφημένων και εκροφημένων μορίων, N_{ads} και N_{des} , στα διαδοχικά πειράματα. Συγκεκριμένα, για την 1^η προσρόφηση σε καθαρό δείγμα, ο N_{ads} είναι σημαντικά μεγαλύτερος του N_{des} (μία τάξη μεγέθους διαφορά), που σημαίνει ότι εκροφούνται μόνο τα ασθενώς συγκρατημένα μόρια HCl , ενώ ορισμένα από αυτά διαχέονται ή/και διευθετούνται. Αντίθετα, στην 2^η και 3^η προσρόφηση, ο N_{ads} είναι παρεμφερής με τον N_{des} , δηλαδή όσα μόρια προσροφούνται, ακολούθως εκροφούνται (Reversible Adsorbed Fraction), καθώς πρόκειται σχεδόν αποκλειστικά, για ασθενώς συγκρατημένα μόρια στην επιφάνεια του καλσίτη (φυσιορρόφηση), η οποία επικαλύπτεται πλέον γρήγορα. Στο σχήμα Σ – 5.1 απεικονίζεται η προσρόφηση των ασθενώς και ισχυρά συγκρατημένων μορίων HCl , καθώς και η εκρόφηση των ασθενών συγκρατημένων, για δύο διαδοχικές προσροφήσεις με ενδιάμεσες εκροφήσεις.



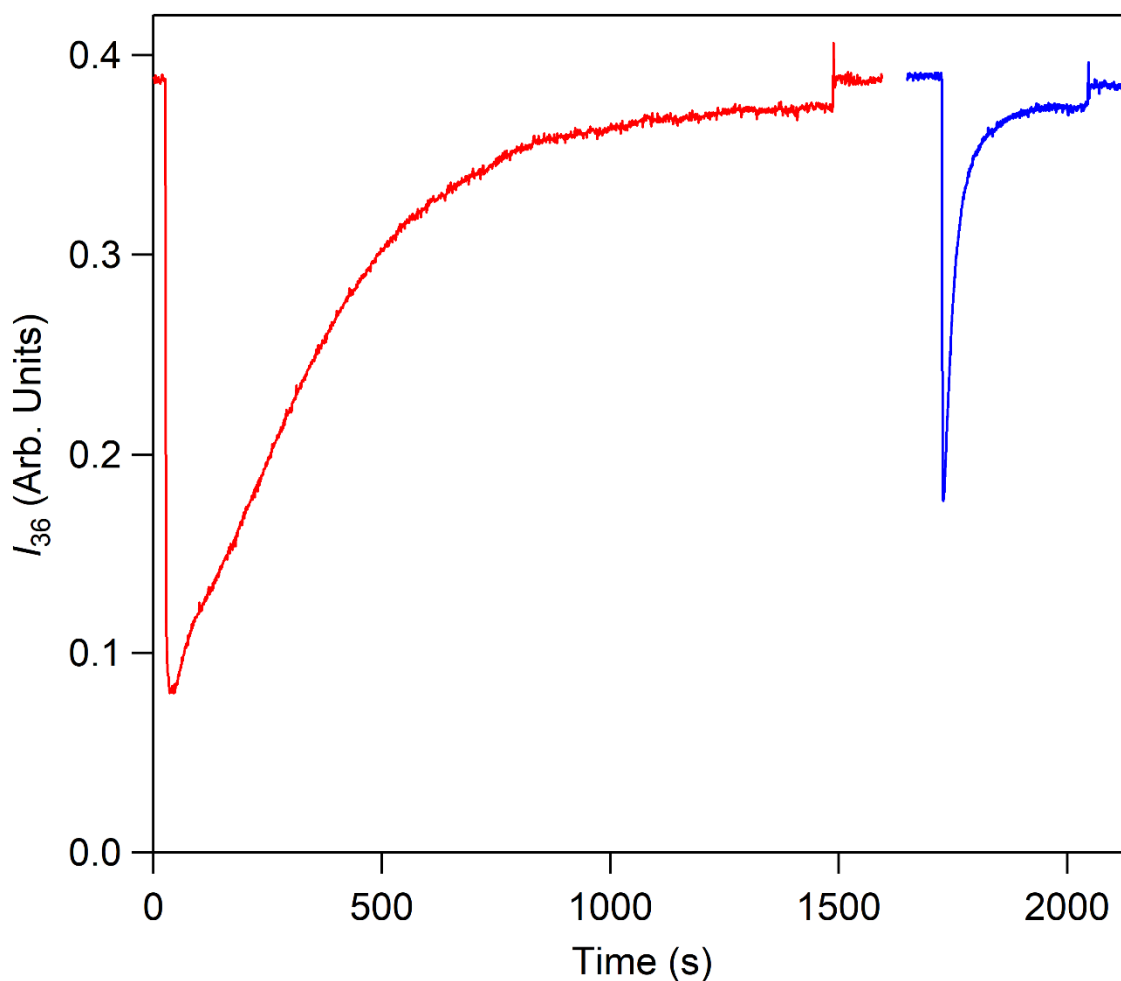
Σ – 5.1 Απλοποιημένη απεικόνιση δύο διαδοχικών προσροφήσεων αέριου ΗCl σε νανοσωματίδια CaCO_3 (η 1^η σε καθαρό δείγμα), με τις αντίστοιχες εκροφήσεις να παρεμβάλλονται.

Συγκρίνοντας τις σχηματομορφές των καμπυλών στα Δ – 5.17 (πείραμα διάχυσης) και Δ – 5.19 (πείραμα διαδοχικών προσροφήσεων – εκροφήσεων), παρατηρείται ότι το σχήμα της καμπύλης της 2^{ης} προσρόφησης αλλάζει, ανάλογα με το αν προηγείται εκρόφηση ή όχι. Όταν προηγείται εκρόφηση (Δ – 5.19), η διαδικασία διαρκεί λιγότερο και η επάνοδος είναι πιο απότομη, σε συμφωνία με όσα αναλύθηκαν προηγουμένως. Απουσία εκρόφησης, η μορφή της καμπύλης 2^{ης} προσρόφησης θυμίζει την αντίστοιχη της 1^{ης} προσρόφησης, σε καθαρό δείγμα CaCO_3 , με την επαναφορά του σήματος να είναι πιο αργή, χωρίς όμως να διακρίνονται οι διαφορετικές κινητικές τάσεις. Η διαφορά αυτή στην περίπτωση που δεν προηγείται εκρόφηση αποδίδεται στο ότι λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων θέσεων στην επιφάνεια, η διάχυση και η χημιορρόφηση συναγωνίζονται κινητικά τη διαδικασία και όπως αναφέρθηκε, αθροιστικά, οδηγούν σε διαπλάτυνση της καμπύλης (Σ – 5.2).



Σ – 5.2 Απλοποιημένη απεικόνιση διαδοχικών προσροφήσεων χωρίς να προηγείται εκρόφιση (πείραμα διάχυσης). Τα μόρια του HCl διαχέονται ή αντιδρούν χημικά με την επιφάνεια CaCO_3 ελευθερώνοντας εκ νέου θέσεις, διαθέσιμες για προσρόφιση.

Επιπλέον, στα συγκεκριμένα πειράματα ελέγχθηκε η γήρανση του υποστρώματος (aging), διεξάγοντας πειράματα διαδοχικής προσρόφησης, σε δείγμα το οποίο είχε υποστεί διαδοχικές εκθέσεις σε HCl, πειράματα προσρόφησης – εκρόφισης, αλλά μετά την πάροδο μίας ημέρας. Στο διάγραμμα Δ – 5.20, ενδεικτικά, φαίνονται δύο διαδοχικά πειράματα προσρόφησης της πρώτης ημέρας.



Δ – 5.20 Διάγραμμα φασματομετρικής έντασης HCl – χρόνου πειράματος διαδοχικών προσροφήσεων αέριου HCl σε $\text{CaCO}_3(\text{s})$, για συγκέντρωση $[\text{HCl}] = 6.62 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$. Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης γ_0 για την 1^η προσρόφηση προσδιορίστηκε $\gamma_0 = 3.24 \times 10^{-2}$, ενώ για τη 2^η, $\gamma_0 = 1.02 \times 10^{-2}$.

Όπως αναφέρθηκε, η μειωμένη ένταση του φαινομένου είναι αποτέλεσμα του μερικού κορεσμού της επιφάνειας από την πρώτη προσρόφηση και της διάχυσης/διευθέτησης των μορίων, σε θέσεις ισχυρής δέσμευσης, μέχρι πλήρωσής τους. Ως εκ τούτου, οι τιμές των παραμέτρων προσρόφησης γ_0 και N_{ads} , για τη δεύτερη διαδοχική προσρόφηση είναι μειωμένες. Οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν από πειράματα διαδοχικών προσροφήσεων, για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις αέριου HCl συνοψίζονται στον Π – 5.4.

Π – 5.4 Συγκεντρωτικός πίνακας κινητικών παραμέτρων πειραμάτων διαδοχικής προσρόφησης HCl(g) σε CaCO₃(s), στους 296 K, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου.

[HCl] ^a	Προσρόφηση	$\gamma_0(A_s)^b \pm 2\sigma^c$	$\gamma_0(SSA)^b \pm 2\sigma^c$	$N_{ads}^d \pm 2\sigma^c$
6.62	1 ⁿ	3.24 ± 0.28	1.64 ± 0.14	7.91 ± 0.32
	2 ⁿ	1.02 ± 0.35	0.44 ± 0.18	0.72 ± 0.03
1.73	1 ⁿ	3.65 ± 0.10	1.89 ± 0.05	11.8 ± 0.47
	2 ⁿ	2.13 ± 0.09	0.95 ± 0.04	1.40 ± 0.06

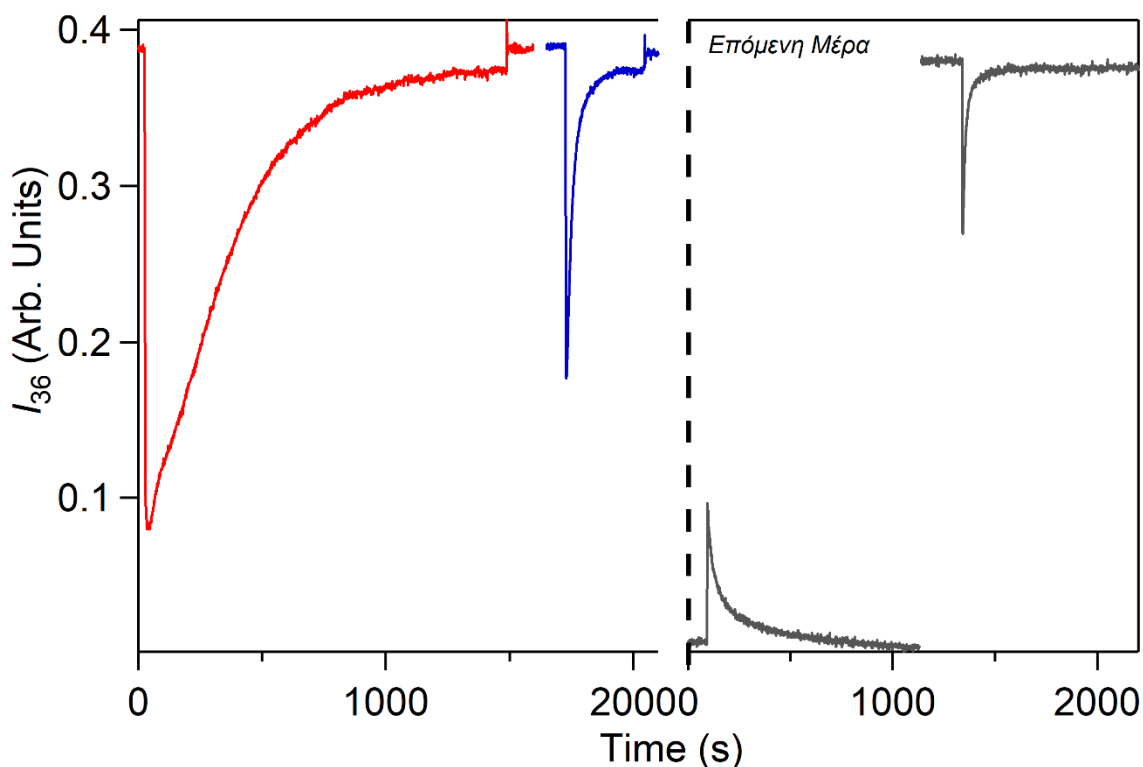
^aΜονάδες Συγκέντρωσης αερίου HCl σε 10¹¹ molecule cm⁻³

^bΜονάδες $\gamma_0(A_s)$: ×10⁻², Μονάδες $\gamma_0(SSA)$: ×10⁻⁵

^cΗ αβεβαιότητα εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^dΜονάδες Αριθμού Προσροφημένων Μορίων, N_{ads} , σε 10¹² molecule cm⁻²

Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω το φαινόμενο του aging, δείγμα καλσίτη, το οποίο είχε ήδη εκτεθεί δύο διαδοχικές φορές σε αέριο HCl και κατόπιν πειραμάτων εκρόφησης, παρέμεινε απομονωμένο για μία μέρα και επανεκτέθηκε, ακολούθως, σε αέριο HCl. Στο Δ – 5.21 απεικονίζονται οι καμπύλες των δύο πρώτων διαδοχικών προσροφήσεων (κόκκινη και μπλε καμπύλη), μαζί με την καμπύλη εκρόφησης και προσρόφησης HCl στο ίδιο δείγμα, σε πείραμα που διεξήχθη μία μέρα μετά (γκρι καμπύλες). Η εκρόφηση του δείγματος την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε, κατόπιν αρχικής προσρόφησης, για να απομακρυνθεί το προσροφημένο, σε θέσεις ασθενούς ισχύος πρόσδεσης, HCl, και να αποτιμηθεί αποκλειστικά το φαινόμενο του aging του υποστρώματος. Τα πειράματα των διαφορετικών ημερών διεξήχθησαν υπό τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης αερίου HCl, για λόγους αμεσότητας σύγκρισης των αποτελεσμάτων.



Δ – 5.21 Συγκριτικό διάγραμμα έντασης – χρόνου των πειραμάτων διαδοχικών προσροφήσεων αερίου HCl σε φρέσκο δείγμα $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (κόκκινη και μπλε καμπύλη) και εκρόφησης και προσρόφησης στο ίδιο δείγμα, μία μέρα μετά την πρώτη έκθεση (γκρι καμπύλες). Η διακεκομμένη κάθετη γραμμή διαχωρίζει χρονικά τα πειράματα διαφορετικών ημερών. Η συγκέντρωση του αερίου σε όλες τις προσροφήσεις είναι $[\text{HCl}] = 6.62 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ και η θερμοκρασία 296 K.

Όπως φαίνεται στο Δ – 5.21, η προσροφητική ικανότητα του $\text{CaCO}_3(\text{s})$ μειώνεται σημαντικά, κατά την τρίτη διαδοχική προσρόφηση, 1 ημέρα μετά, όπως αποτυπώνεται επίσης στις τιμές των N_{ads} και γ_0 . Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι το δείγμα καλσίτη, με την πάροδο του χρόνου «γερνάει», με αποτέλεσμα την μη αποτελεσματική δέσμευση HCl, πιθανόν ως αποτέλεσμα της αυτοργάνωσής του, κατόπιν της διάχυσης μορίων HCl στο εσωτερικό του, της διευθέτησης και της χημικής του μετατροπής. Επιπλέον, κατά τις δύο πρώτες, διαδοχικές προσροφήσεις, το σήμα της έντασης HCl στάσιμης κατάστασης, I_{ss} , είναι μικρότερο από αυτό του I_1 , δηλώνοντας ότι, πέρα από τις διεργασίες προσρόφησης – εκρόφησης, η διάχυση/διευθέτηση ή/και η χημιορρόφηση παραμένουν ενεργές. Αντιθέτως, στο πείραμα προσρόφησης την επόμενη ημέρα, η ένταση του σήματος I_{ss} εξισώνεται με αυτή του I_1 , γεγονός που δηλώνει ότι οι δευτερογενείς διεργασίες (διάχυση/διευθέτηση ή/και χημιορρόφηση) έχουν ολοκληρωθεί και συνεπώς, απενεργοποιηθεί, με αποτέλεσμα πλέον να παρατηρείται αποκλειστικά ο συναγωνισμός των διεργασιών φυσιορρόφησης και εκρόφησης. Στον Π – 5.5 παρατίθενται οι τιμές των

παραμέτρων προσρόφησης, γ_0 και N_{ads} , για τα τρία διαδοχικά πειράματα προσρόφησης του HCl σε νανοσωματίδια $CaCO_3$, μάζας 0.1 g, σε θερμοκρασία 296 K και για $[HCl] = 6.62 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$.

Π – 5.5 Συγκεντρτικός πίνακας παραμέτρων προσρόφησης, για διαδοχικά πειράματα προσρόφησης αέριου HCl, σε νανοσωματίδια $CaCO_3$, σε $T = 296 \text{ K}$, στο ίδιο δείγμα, την πρώτη και την επόμενη ημέρα.

$[HCl]^a$	Προσρόφηση	$\gamma_0(A_s)^b \pm 2\sigma^c$	$\gamma_0(SSA)^b \pm 2\sigma^c$	$N_{ads}^d \pm 2\sigma^c$
6.62	1 ^η	3.24 ± 0.28	1.64 ± 0.14	7.91 ± 0.32
	2 ^η	1.02 ± 0.35	0.44 ± 0.18	0.72 ± 0.03
	1 ^η (επόμενη μέρα)	0.34 ± 0.01	0.15 ± 0.007	0.41 ± 0.02

^aΜονάδες συγκέντρωσης αέριου HCl σε $10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$

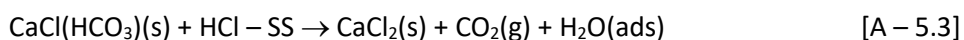
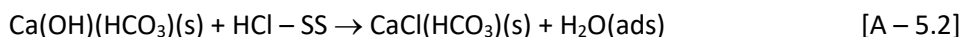
^bΜονάδες $\gamma_0(A_s)$: $\times 10^{-2}$, Μονάδες $\gamma_0(SSA)$: $\times 10^{-5}$

^cΗ αβεβαιότητα εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

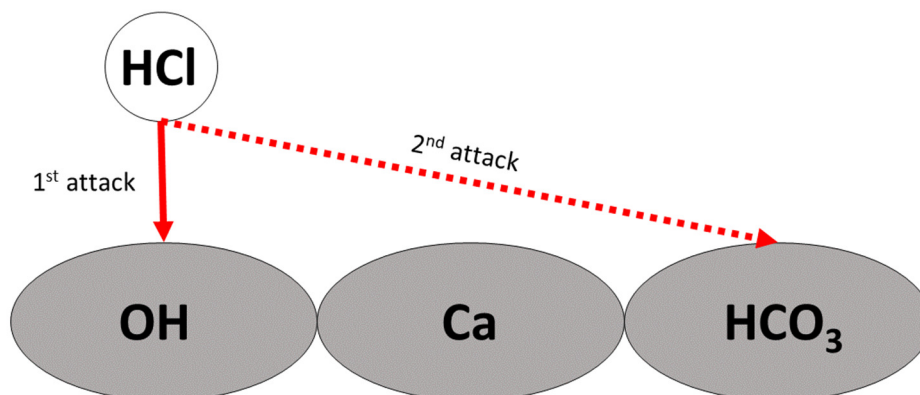
^dΜονάδες Αριθμού Προσροφημένων Μορίων, N_{ads} , σε $10^{12} \text{ molecule cm}^{-2}$

5.2.6 Μηχανιστική Διερεύνηση: Χημειορρόφηση

Στην περίπτωση που η φυσιορρόφηση αέριου HCl σε νανοσωματίδια καλσίτη ακολουθείται από χημειορρόφηση, εκτός από την πιθανή χημική μετατροπή του $CaCO_3$, ενδέχεται να παράγονται αέρια προϊόντα, κατά το σχήμα:



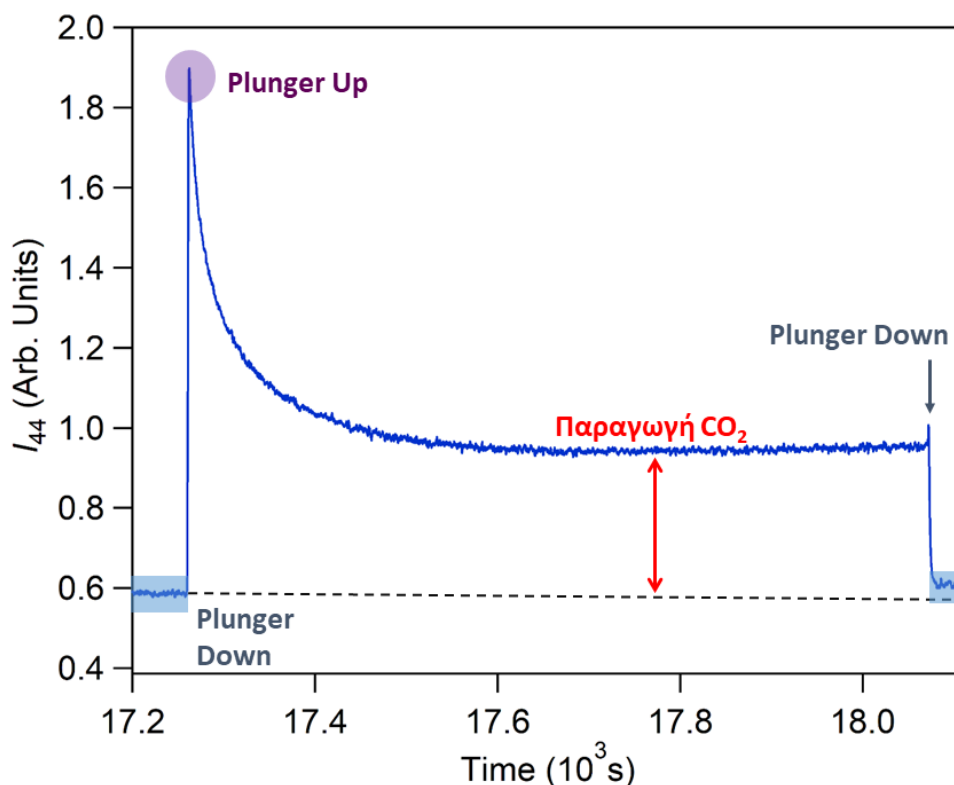
Το συγκεκριμένο μηχανιστικό σχήμα, το οποίο προτείνεται από τους Rossi *et al.*,⁷ θεωρεί την ύπαρξη θέσεων προσρόφησης (SS), στις οποίες προσδένεται το HCl, σχηματίζοντας ένα πρόδρομο ενδιάμεσο, στο αρχικό στάδιο της φυσιορρόφησης. Η κατάσταση αυτή συμβολίζεται HCl-SS. Το $Ca(OH)(HCO_3)(s)$ αναπαριστά την χημική μετατροπή της επιφάνειας του $CaCO_3(s)$, ως αποτέλεσμα της χημειορρόφησης των υδρατμών της ατμόσφαιρας. Κατόπιν φυσιορρόφησης, το HCl αντιδρά αρχικά με το υδροξείδιο, OH^- , του υποστρώματος και εν συνεχεία με το ανθρακικό ανιόν, HCO_3^- , απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 . Στο Σ – 5.3 απεικονίζεται σχηματικά ο μηχανισμός της προσρόφησης.



Σ – 5.3 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης αερίου HCl σε νανοσωματίδια CaCO₃, κατόπιν χημικής μετατροπής του σε Ca(OH)(HCO₃), από τους χημειορροφημένους υδρατμούς της ατμόσφαιρας. Το HCl, αφού σχηματίσει το ασθενώς συγκρατημένο ενδιάμεσο HCl – SS, αντιδρά σε αρχικό στάδιο με το ανιόν υδροξειδίου, OH⁻, και στη συνέχεια με το ανθρακικό ανιόν, HCO₃⁻.⁷

Η τεχνική του αντιδραστήρα Knudsen, συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών, παρέχει τη δυνατότητα της *in-situ* ανίχνευσης των πτητικών προϊόντων, σε πραγματικό χρόνο. Όπως φαίνεται στην αντίδραση A – 5.3, το CO₂ αποτελεί πιθανό προϊόν χημειορρόφησης, του οποίου η ανίχνευση επιβεβαιώνει τη συμμετοχή της διεργασίας, στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα προσρόφησης. Για το λόγο αυτό, κατά τη διεξαγωγή πειράματος προσρόφησης αερίου HCl σε νανοσωματίδια καλσίτη, καταγράφηκε επίσης η φασματομετρική ένταση του σήματος CO₂ ($\frac{m}{z} = 44$) (Δ – 5.22). Στο συγκεκριμένο πείραμα, εφόσον αρχικά το υπόστρωμα καλσίτη εκτίθεται σε αέριο HCl, το δείγμα απομονώνεται και καταγράφεται το σήμα υποβάθρου του CO₂. Χωρίς να διακοπεί η ροή αερίου HCl στον αντιδραστήρα, το έμβολο ανυψώνεται (Plunger Up) και όπως φαίνεται στο Δ – 5.22, παρατηρείται απότομη αύξηση στην ένταση του CO₂. Η αρχική εκτίναξη του σήματος οφείλεται στο συσσωρευμένο παραγόμενο αέριο μεταξύ της επιφάνειας της σκόνης και του εμβόλου. Η ένταση του CO₂, στη συνέχεια, σταθεροποιείται, γεγονός που δηλώνει ότι εξακολουθεί η παραγωγή CO₂, όσο το CaCO₃ εκτίθεται στο αέριο HCl. Απομονώνοντας πάλι την επιφάνεια (Plunger Down), η ένταση του CO₂ επανέρχεται στο σήμα υποβάθρου επιβεβαιώνοντας ότι το CO₂ προέρχεται από την επιφάνεια του καλσίτη, κατά τη χημειορρόφηση. Συνεπώς, η ανίχνευση CO₂ αποδεικνύει τη συμμετοχή της χημειορρόφησης στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα της προσρόφησης αερίου HCl σε νανοσωματίδια CaCO₃. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι σε πλήρη συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Rossi *et al.*,⁷ οι οποίοι σε πειράματα προσρόφησης HCl(g) σε διαφορετικό δείγμα – όχι νανοσωματίδια – σκόνης CaCO₃(s) (calcite polymorph, d = 2μm), επίσης ανίχνευσαν CO₂, ως πτητικό προϊόν. Το Δ – 5.22 αφορά σε πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε μάζα

νανοσωματιδίων CaCO_3 , 0.1 g και συγκέντρωση $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, η οποία προσομοιώνει τη στρατοσφαιρική αφθονία HCl .



Δ – 5.22 Ανίχνευση CO_2 ($\frac{m}{z} = 44$), σε πείραμα προσρόφησης αέριου HCl σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$ και $T = 296 \text{ K}$.

Σημειώνεται, ότι στο συγκεκριμένο πείραμα δεν παρατηρήθηκε καμία τάση μείωσης της παραγωγής CO_2 , κατά την εξέλιξη της προσρόφησης, γεγονός που αποδίδεται στην πολύ μεγαλύτερη δραστική επιφάνεια του δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 , που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Η πειραματική απόδειξη της χημειορρόφησης έδωσε το έναυσμα για τον έλεγχο της χημικής μετατροπής του καλσίτη, κατόπιν προσρόφησης HCl και την σχεδίαση κατάλληλων πειραμάτων, τα οποία διεξήχθησαν με την τεχνική του στατικού θερμοστατούμενου αντιδραστήρα (STR, Ενότητα 5.3).

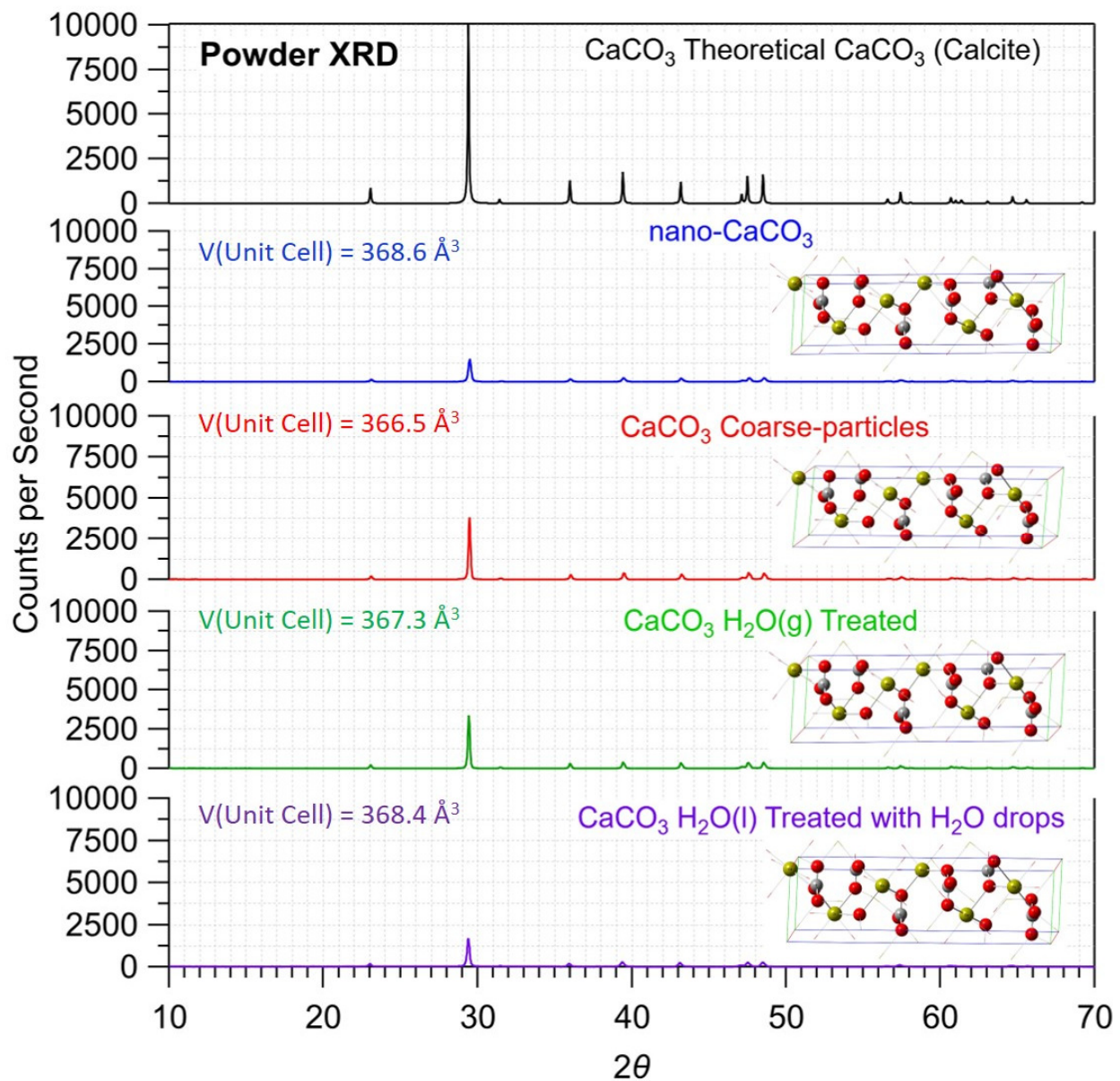
5.3 Χημειορρόφηση $\text{HCl}(\text{g})$ και $\text{SO}_2(\text{g})$ σε CaCO_3 και Χημική Μετατροπή των Νανοσωματιδίων

Η χημειορρόφηση αέριων HCl και SO_2 , σε νανοσωματίδια $\text{CaCO}_3(\text{s})$, εκτός από την παραγωγή αέριων προϊόντων, ενδέχεται, επιπλέον, να τροποποιήσει χημικά την επιφάνεια του καλσίτη, σε σημαντικό βαθμό, μεταβάλλοντας τις φυσικοχημικές και τις οπτικές του ιδιότητες. Για το λόγο αυτό δείγμα CaCO_3 , κατόπιν μεγάλης διάρκειας έκθεσής του σε $\text{HCl}(\text{g})$ και $\text{SO}_2(\text{g})$, χαρακτηρίστηκε, ως προς τη σύστασή του και την έκταση της χημικής του μετατροπής με *ex-situ* αναλυτικές τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτίνων X

(X-ray Diffraction), η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

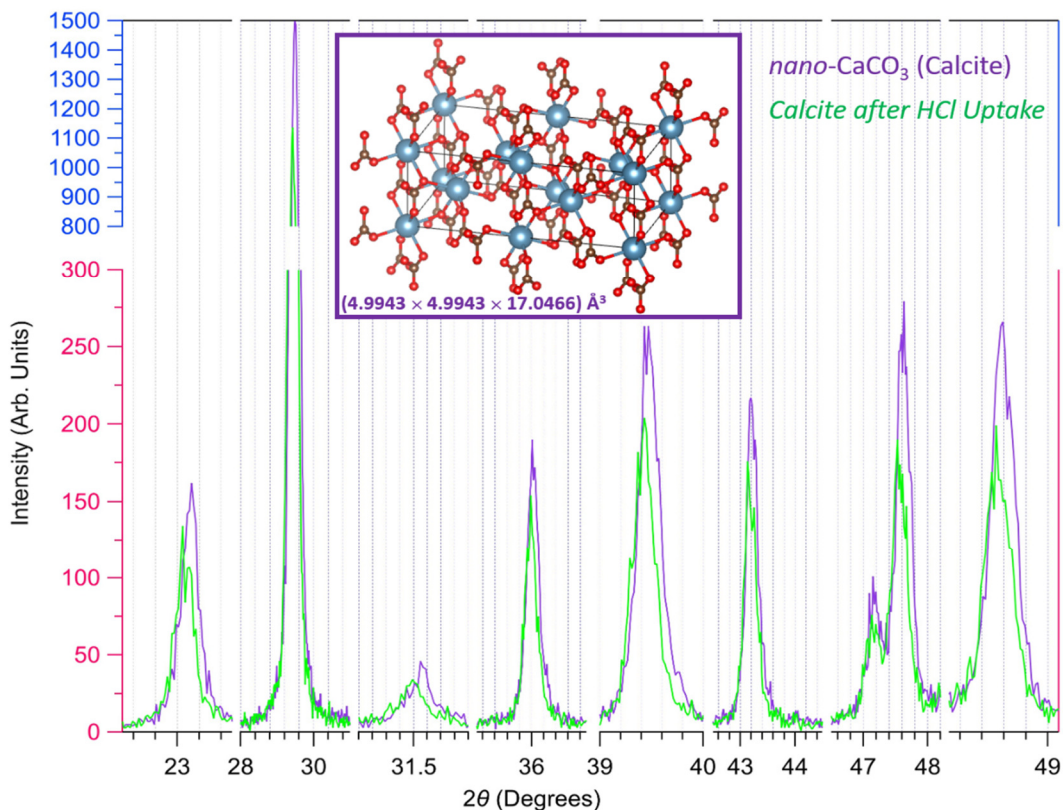
5.3.1 Χημική Μετατροπή του CaCO_3 κατόπιν Έκθεσης στο $\text{HCl}(\text{g})$ στον Αντιδραστήρα Knudsen

Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 5.2.5, το $\text{CO}_2(\text{g})$ που ανιχνεύθηκε, κατά την αλληλεπίδραση αέριου HCl με νανοσωματίδια CaCO_3 , αποδεικνύει την χημική αντίδραση του HCl με το CaCO_3 , κατόπιν φυσιορρόφησής του (χημειορρόφηση). Όπως φαίνεται στην αντίδραση A – 5.3, εκτός από την παραγωγή $\text{CO}_2(\text{g})$, κατά την ενδεχόμενη χημική μετατροπή της επιφάνειας σε CaCl_2 , αναμένεται επίσης η παραγωγή $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, ως αέριο προϊόν. Εν τούτοις, παρά το γεγονός ότι αποπειράθηκε η στοχευμένη του ανίχνευση με φασματομετρία μαζών αέριο H_2O , δεν παρατηρήθηκε. Ως το πλέον πιθανόν ενδεχόμενο το γεγονός αυτό αποδίδεται στην εκ νέου προσρόφηση του νερού στην επιφάνεια του καλσίτη, είτε σε κάποιο παραγόμενο στερεό, κατά τον μηχανισμό που προτείνεται στις αντιδράσεις (A – 5.1 – 5.3). Σε πειράματα που διεξήχθησαν με παρατεταμένη ροή αέριου H_2O , σε καθαρό υπόστρωμα καλσίτη (coarse particles), το οποίο χαρακτηρίστηκε ακολούθως με περίθλαση ακτίνων X (p-XRD), διαπιστώθηκε ότι πράγματι το νερό προσροφάται στην επιφάνεια και αλλοιώνει την κρυσταλλικότητα του CaCO_3 , μεταβάλλοντας επίσης τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας τους (Δ – 5.23). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν σχετικά μικρές μετατοπίσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του κρυσταλλικού CaCO_3 και διαπλάτυνση τους, χαρακτηριστικά της αλλοίωσης της κρυσταλλικότητας του δείγματος. Το φαινόμενο ήταν πιο έντονο όταν χρησιμοποιήθηκαν σταγονίδια νερού (paste form) επιβεβαιώνοντας την επίδραση που έχει το νερό στην κρυσταλλική δομή του καλσίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μη παρατήρηση νέων κορυφών ενδεικνύει ότι αν ο καλσίτης μετατρέπεται χημικά, το παραγόμενο προϊόν φαίνεται να είναι άμορφο.



Δ – 5.23 Σύγκριση γραφημάτων από περίθλαση ακτίνων Χ nano- και coarse-σωματιδίων CaCO_3 , με αντίστοιχο διαθέσιμο από τη βάση δεδομένων του οργάνου, που ελήφθησαν τα p-XRD. Στα δύο κάτω panel φαίνεται η επίδραση ατμών και σταγόνων νερού στο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Η διαπλάτυνση των κορυφών και η μικρή μετατόπισή τους συνιστούν ενδείξεις αλλοίωσης της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων, κατά την προσρόφηση H_2O και ενδεχόμενα της χημικής του μετατροπής προς σχηματισμό μη-κρυσταλλικών παραγώγων.

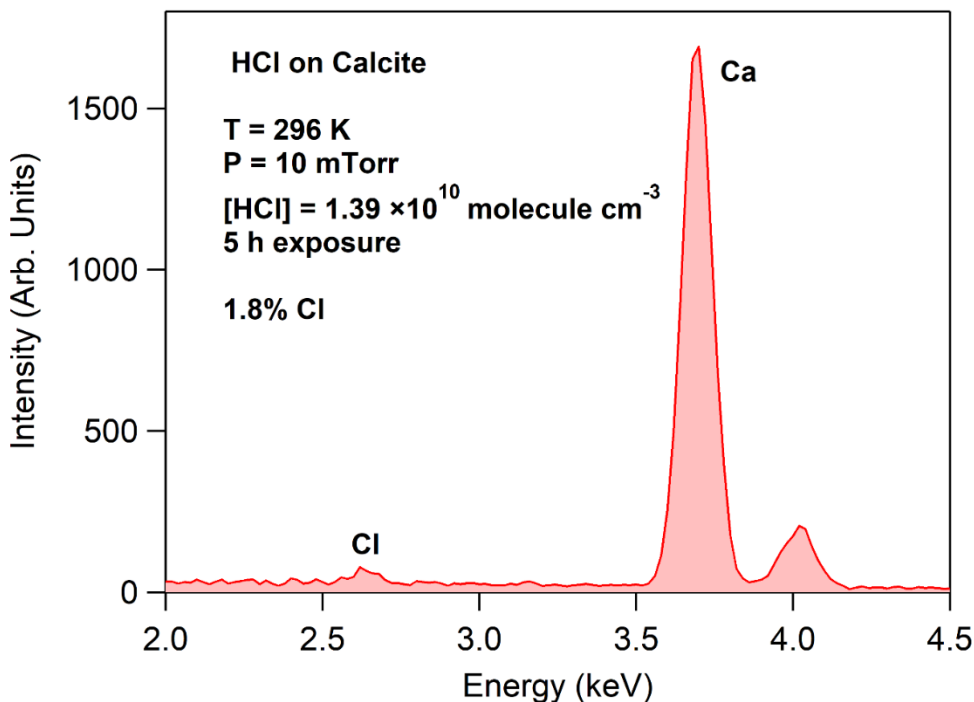
Επιπρόσθετα, p-XRD λήφθηκε επίσης στο δείγμα νανοσωματιδίων CaCO_3 , κατόπιν του πειράματος προσρόφησης αερίου HCl , $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, με συνολική διάρκεια έκθεσης σε HCl 5 ώρες έκθεσης. Στο διάγραμμα Δ – 5.24 φαίνεται η σύγκριση των p – XRD που λήφθηκαν για καθαρή και κατόπιν έκθεσης σε HCl σκόνης CaCO_3 .



Δ – 5.24 Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σκόνης νανοσωματιδίων CaCO_3 , που έχει εκτεθεί για 5 ώρες στο αέριο HCl , συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.39 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, (πράσινες κορυφές) και καθαρής σκόνης νανοσωματιδίων CaCO_3 (μωβ κορυφές). Ένθετα απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα του καλσίτη (hexagonal).

Σε αντιστοιχία με τις παρατηρήσεις του πειράματος προσρόφησης H_2O , παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μικρή μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών του επεξεργασμένου δείγματος καλσίτη, σε μικρότερες γωνίες περίθλασης. Επιπλέον, ούτε σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν νέες κορυφές, οι οποίες να δηλώνουν το σχηματισμό κάποιου κρυσταλλικού προϊόντος. Η επιβεβαίωση όμως της χημειορρόφησης του HCl στην επιφάνεια του CaCO_3 , με την ανίχνευση CO_2 , ενδεικνύουν τη χημική μετατροπή του υποστρώματος και ως εκ τούτου διερευνήθηκε το ενδεχόμενο σχηματισμού κάποιων άμορφης (μη-κρυσταλλικής) ένωσης. Στο πλαίσιο αυτό, επιλέχθηκε ως επιπρόσθετη τεχνική ανάλυσης του δείγματος η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), η οποία παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση στερεών δειγμάτων. Στο διάγραμμα Δ – 5.25 φαίνεται ένα ενδεικτικό φάσμα EDS, το οποίο λήφθηκε για το δείγμα νανοσωματιδίων CaCO_3 που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης στρατοσφαιρικών επιπέδων HCl , στον KnR. Επισημαίνεται, ότι για την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση των δεδομένων, λαμβάνονται πολλαπλά φάσματα EDS και η στοιχειακή ανάλυση προκύπτει από τη μέση τιμή της

υπέρθεσης των φασμάτων. Όπως προέκυψε, η κορυφή που αντιστοιχεί σε χλώριο δηλώνει περιεκτικότητα ~ 1.8 %, το οποίο, πιθανόν, έχει δεσμευθεί χημικά στο υπόστρωμα.



Δ – 5.25 Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS) δείγματος CaCO₃, το οποίο εκτέθηκε σε αέριο HCl συγκέντρωσης [HCl] = 1.39 × 10¹⁰ molecule cm⁻³, για 5 ώρες, σε T = 296 K. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και Cl, που υπάρχουν στον όγκο του στερεού, ως αποτέλεσμα της χημιορρόφησης του HCl στο δείγμα νανοσωματιδίων CaCO₃.

5.3.2 Στατικός Θερμοστατούμενος Αντιδραστήρας (STR): Μακροπερίοδη Έκθεση νανοσωματιδίων CaCO₃ σε HCl και SO₂ και Διερεύνηση Χημικής Μετατροπής του Υποστρώματος

Η ανίχνευση χλωρίου, κατά τη στοιχειακή ανάλυση δείγματος CaCO₃, που έχει αλληλεπιδράσει με αέριο HCl (πειράματα προσρόφησης στον KnR), με EDS, επιβεβαίωσε τη χημική μετατροπή που υπόκειται το υπόστρωμα κατόπιν χημιορρόφησης. Με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση της χημικής μετατροπής του καλσίτη, κατόπιν έκθεσής του σε αέρια της Στρατόσφαιρας, όπως HCl και SO₂, διεξήχθησαν πειράματα μακροπερίοδης έκθεσης των νανοσωματιδίων (1 – 4 ημέρες) στα ανωτέρω αέρια, σε θερμοκρασιακό εύρος 240 – 296 K και πιέσεις μεταξύ 100 και 760 Torr, παρουσία και απουσία ελεγχόμενης συγκέντρωσης υδρατμών, προσομοιώνοντας τις στρατοσφαιρικές συνθήκες. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του Στατικού Θερμοστατούμενου Αντιδραστήρα (STR, Ενότητα 4.2.2). Κατόπιν έκθεσής του, το δείγμα καλσίτη χαρακτηρίστηκε ποιοτικά και ποσοτικά με την τεχνική EDS, ενώ για το χαρακτηρισμό του είδους της ένωσης, στην οποία βρίσκεται το χλώριο, χρησιμοποιήθηκε επίσης φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS). Σε δείγματα νανοσωματιδίων που

χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μετρήθηκαν επίσης p-XRD. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα από τα πειράματα χημικής μετατροπή αναλύονται στις δύο επόμενες ενότητες, ξεχωριστά για το HCl(g) και το SO₂(g).

5.3.2A STR – Μελέτη Χημικής Μετατροπής: Προσρόφηση HCl(g) σε CaCO₃(s)

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μακροπερίοδος έκθεσης δείγματος νανοσωματιδίων CaCO₃, σε αέριο HCl, ~ 100 mg CaCO₃, αφού θερμανθούν για τουλάχιστον 3 ώρες (~ 100 °C), προς απομάκρυνση της υγρασίας, τοποθετούνται σε ειδικά κατασκευασμένο γυάλινο υποδοχέα (Glass Boat), εισάγονται στον αντιδραστήρα STR και εν συνεχεία ο αντιδραστήρας εκκενώνεται. Ακολούθως, εισάγεται η επιθυμητή πίεση μίγματος HCl/He (3.25 ή 5 %) και ρυθμίζεται η συνολική πίεση του αντιδραστήρα, σε 100 ή 760 Torr ατμοσφαιρικού αέρα ή μίγματος He/H₂O. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του πειράματος συντελείται με την κυκλοφόρηση μεθανόλης, στο εξωτερικό διπλότοιχο θάλαμο του αντιδραστήρα από λουτρό ψυκτικής μονάδας με δυναμικό εύρος -90 – 200 °C. Στον πίνακα Π – 5.5 παρατίθενται οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων μακροπερίοδος έκθεσης του καλσίτη σε αέριο HCl, καθώς επίσης η ποσοστιαία σύσταση του δείγματος σε χλώριο, όπως προέκυψε από τη στοιχειακή ανάλυση με EDS.

Π – 5.5 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και αποτελεσμάτων για την μακροπερίοδη έκθεση νανοσωματιδίων CaCO₃(s) σε αέριο HCl(g). Η μάζα του δείγματος ήταν 0.1 g, σε όλα τα πειράματα.

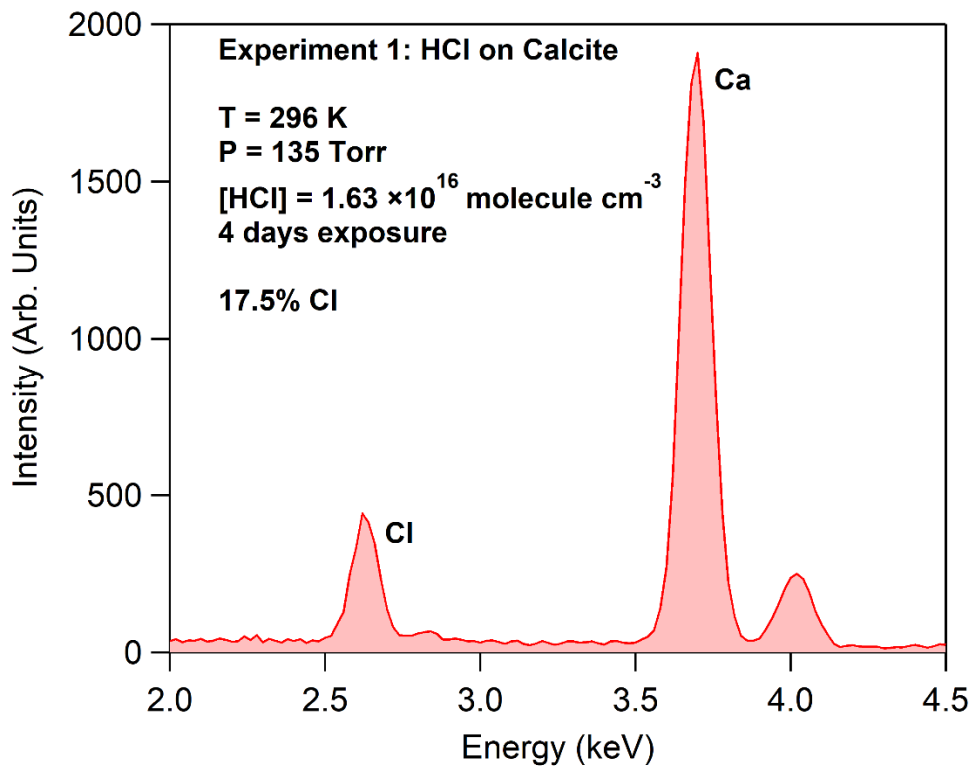
Πείραμα	Διάρκεια Έκθεσης	T (K)	P _{total} ^a	[HCl] ^b	[H ₂ O] ^b	% Ποσοστό Cl (EDS)
1	4 d	296	135	1.63	-	17.5
						17.0 ^c
2	1 d	263	96	0.31	8.40	16.1
3	1 d	240	760	1.81	32.8	1.06

^aΜονάδες πίεσης σε Torr.

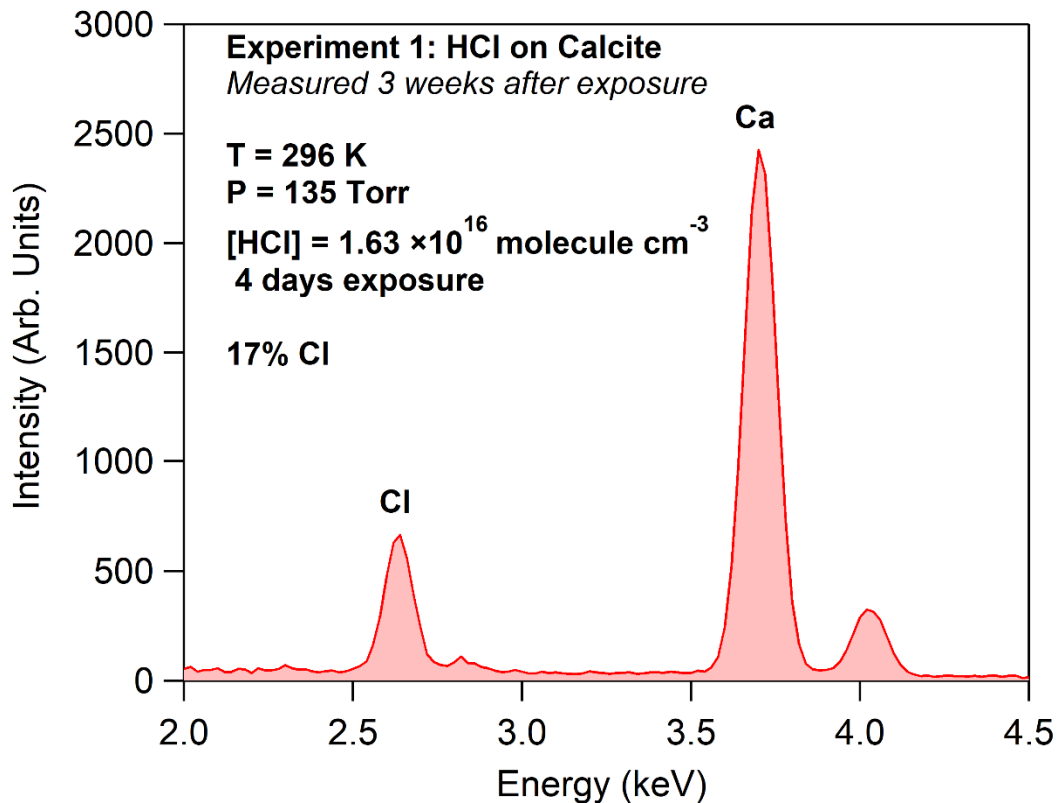
^bΜονάδες συγκέντρωσης αερίων HCl και H₂O σε 10¹⁶ molecule cm⁻³.

^cΕπαναληπτική μέτρηση του ίδιου δείγματος μετά την πάροδο 21 ημερών.

Το δείγμα CaCO₃ στο πείραμα 1, κατόπιν έκθεσής του σε αέριο HCl, [HCl] = 1.63 × 10¹⁶ molecule cm⁻³, για 4 ημέρες, σε θερμοκρασία δωματίου, 296 K, χαρακτηρίστηκε με EDS (Διάγραμμα Δ – 5.26). Η ποσοστιαία αναλογία σε χλώριο όπως προσδιορίστηκε ήταν 17.5 %. Το ίδιο δείγμα, παρέμεινε αποθηκευμένο σε φιαλίδιο και μετρήθηκε ξανά μετά από 21 ημέρες (Δ – 5.27) και όπως φαίνεται στον πίνακα Π – 5.5 η περιεκτικότητά του, σε χλώριο, παρέμεινε αμετάβλητη. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η χημική μετατροπή του καλσίτη, κατά την αλληλεπίδρασή του με αέριο HCl, είναι μόνιμη, μη αντιστρεπτή και δεν επηρεάζεται από την έκθεσή του δείγματος στην ατμόσφαιρα.



Δ – 5.26 Πείραμα 1: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS) δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 , το οποίο εκτέθηκε σε αέριο HCl συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.63 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$, για 4 ημέρες, σε $T = 296 \text{ K}$. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και Cl , που υπάρχουν στον όγκο του στερεού, ως αποτέλεσμα της χημειορρόφησης του HCl στο υπόστρωμα.

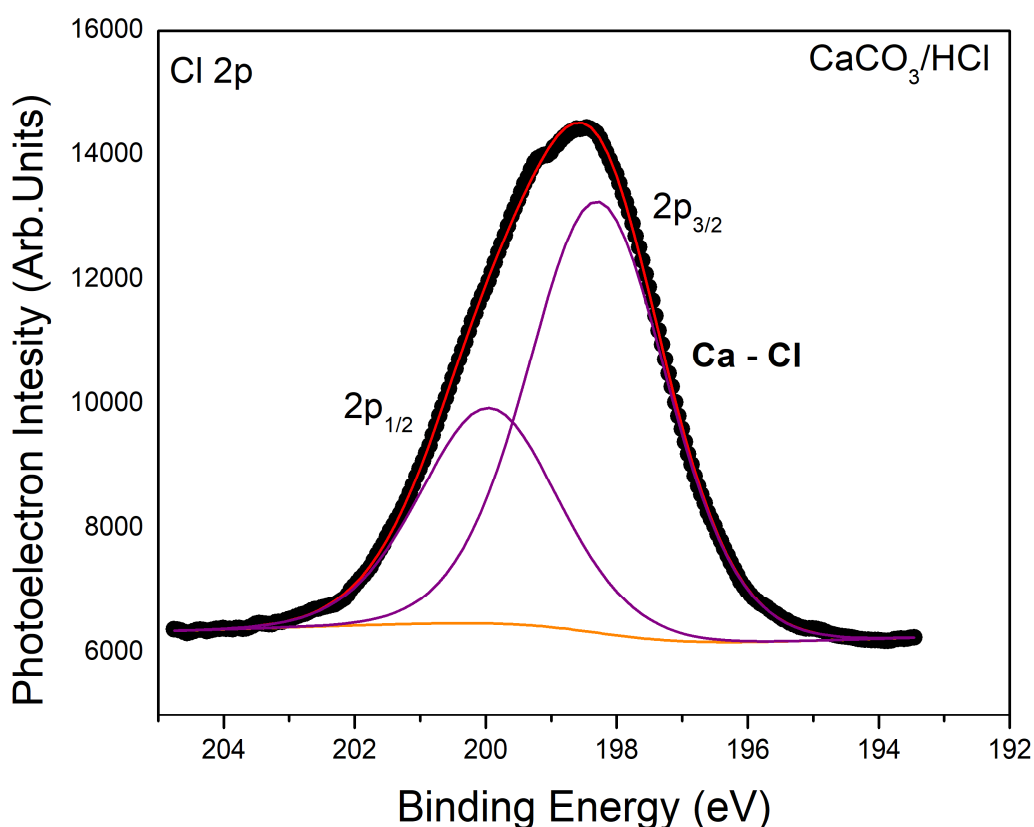


Δ – 5.27 Πείραμα 1: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών Χ δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 , το οποίο εκτέθηκε σε αέριο HCl συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.63 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$, για 4 ημέρες, σε $T = 296 \text{ K}$. Το φάσμα καταγράφηκε 3 εβδομάδες μετά το πέρας της έκθεσης, ενώ το δείγμα βρισκόταν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα ποσοστά της στοιχειακής σύστασης δεν μεταβλήθηκαν, δηλώνοντας ότι ο καλσίτης έχει μετατραπεί μη αντιστρεπτά.

Όπως αναφέρθηκε, με τη χρήση της τεχνικής EDS λαμβάνονται πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση του συνολικού υποστρώματος, και δεν προκύπτουν πληροφορίες, ούτε για την κατανομή των συστατικών συναρτήσει του βάθους του δείγματος, ούτε για την χημική ταυτότητα των ενώσεων, που περιέχουν τα στοιχεία, τα οποία ανιχνεύονται. Προκειμένου να ταυτοποιηθεί το χλωριωμένο προϊόν χρησιμοποιήθηκε, επιπλέον και *ex-situ*, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών Χ (XPS). Επισημαίνεται ότι σημαντικές πληροφορίες για την έκταση της μετατροπής μπορούν να εξαχθούν προσδιορίζοντας την κατανομή των προϊόντων συναρτήσει του βάθους του δείγματος, αλλά το συγκεκριμένο εγχείρημα απαιτεί τεχνικές που κατά το παρόν δεν ήταν διαθέσιμες, όπως *operando* XPS.

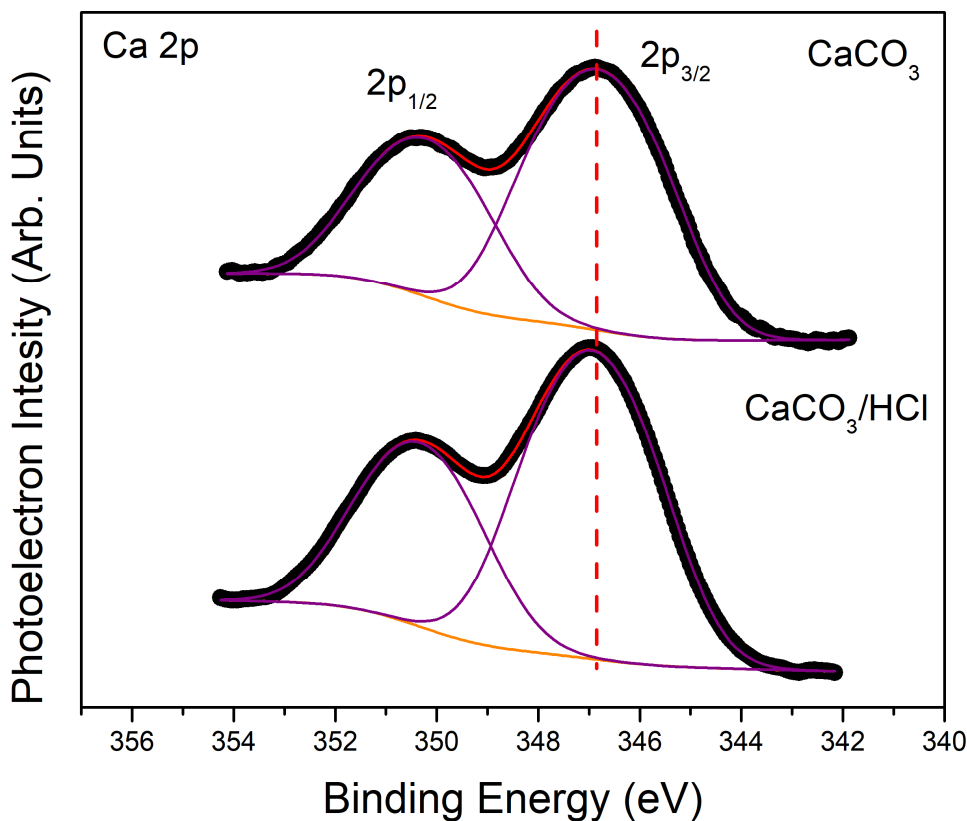
Στο διάγραμμα Δ – 5.28 απεικονίζεται το φάσμα XPS που λήφθηκε για το συγκεκριμένο δείγμα και συγκεκριμένα για 2p ηλεκτρόνια του Cl. Οι δύο κορυφές (doublet), όπως προέκυψαν από την gaussian προσαρμογή των δεδομένων (deconvolution) είναι αποτέλεσμα των διακριτών ενεργειών δέσμευσης των ηλεκτρονίων, ανάλογα με τη σύζευξη τροχιακής στροφορμής, l , και στροφορμής λόγω

ιδιοπεριστροφής τους, s των ηλεκτρονίων (spin-orbit splitting ή jj -coupling). Στη φασματοσκοπία XPS οι όροι αυτοί εκφράζονται ως nj , όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός και j , το άθροισμα $l+s$, με τιμές για το s , $\pm 1/2$. Κατά την αναφορά στη ανίχνευση του χλωρίου (Cl), στην επιφάνεια CaCO_3 και συγκεκριμένα κατά την εξαγωγή ηλεκτρονίων από το 2p τροχιακό του, οι όροι διάσχισης (splitting) είναι $2p_{1/2}$ (200 eV) και $2p_{3/2}$ (198.3 eV) ($\Delta - 5.28$). Ο σχετικός λόγος των δύο κορυφών είναι χαρακτηριστικός για τα τροχιακά αναφοράς και εκφράζει την πιθανότητα κατανομής των ηλεκτρονίων στη doublet κατάσταση, όπως προκύπτει από τον εκφυλισμό της, $2j + 1$. Συνεπώς, για τα 2p τροχιακά, ο λόγος είναι 2:1, με πιθανότερη την εξαγωγή ηλεκτρονίου από την κατάσταση $2p_{3/2}$, το οποίο δεσμεύεται ασθενέστερα. Συγκρίνοντας τις τιμές των χαρακτηριστικών ενεργειών δέσμευσης των ηλεκτρονίων του χλωρίου στα 2p τροχιακά για την ένωση CaCl_2 ($2p_{1/2}$: 200.5 και $2p_{3/2}$: 198.8 eV), με τις αντίστοιχες για το εκτεθειμένο CaCO_3 , αποδεικνύεται η παρουσία χλωριούχου ασβεστίου, CaCl_2 , εντός του υποστρώματος, ως προϊόν χημειορρόφησης του αερίου HCl στο CaCO_3 .⁸



$\Delta - 5.28$ Φάσμα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X εκτεθειμένου δείγματος καλσίτη σε αέριο HCl, συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.63 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ για 4 ημέρες σε $T = 296 \text{ K}$. Ταυτοποιείται η κορυφή του Cl(2p), που αποδίδεται στον χημικό δεσμό Ca - Cl.

Αντίστοιχα, από τη σύγκριση των φασμάτων XPS για καθαρό και εκτεθειμένο CaCO_3 , εστιάζοντας στα 2p τροχιακά του ασβεστίου, παρατηρήθηκε επίσης μετατόπιση στην κορυφή του, Ca (2p τροχιακό), προς μεγαλύτερες ενέργειες δέσμευσης, σε αυτήν την περίπτωση (Διάγραμμα Δ – 5.29) κατά ~ 0.1 eV, που είναι συνεπές με το σχηματισμό δεσμού με κάποιο πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και συγκεκριμένα Cl, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό CaCl_2 .



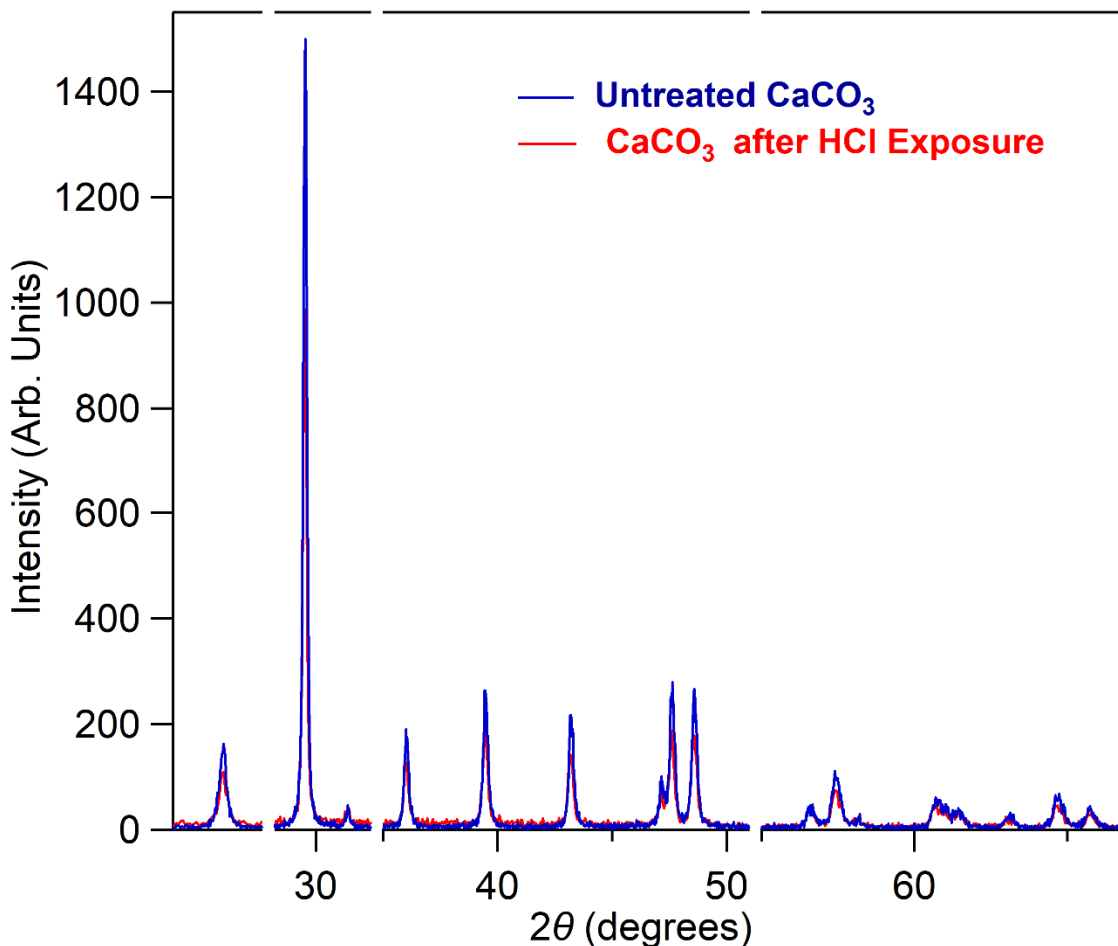
Δ – 5.29 Συγκριτικό φάσμα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ καθαρού και εκτεθειμένου σε HCl δείγματος καλσίτη ($[\text{HCl}] = 1.63 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$, 4d έκθεση, $T = 296 \text{ K}$). Η κορυφή του CaCO_3/HCl στο δείγμα εμφανίζει μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες δέσμευσης, σε σχέση με το καθαρό, γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό $\text{CaCl}_2(\text{s})$. Η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, έχει τοποθετηθεί στο μέγιστο της κορυφής του καθαρού δείγματος, για να είναι ευδιάκριτη η διαφορά στην ενέργεια δέσμευσης για το δείγμα CaCO_3/HCl .

Στον Π – 5.6 περιλαμβάνονται οι τιμές ενέργειας δέσμευσης του Ca και του Cl, σύμφωνα με τα φάσματα XPS που λήφθηκαν για το δείγμα καλσίτη του πειράματος 1. Συγκρίνονται με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές και η απόκλιση τους είναι της τάξης του 0.2 %.^{8,9}

Π – 5.6 Σύγκριση βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών ενέργειας δέσμευσης των ατόμων Ca και Cl, όπως προέκυψαν από χαρακτηρισμό καθαρού δείγματος CaCO₃ και CaCO₃/HCl, με XPS, για τα 2p τροχιακά τους.

Ένωση	Binding Energy (eV)	
	Ca (2p _{3/2})	Cl (2p _{3/2})
CaCl ₂	347.6	198.8
CaCO ₃ /HCl	347.0	198.3

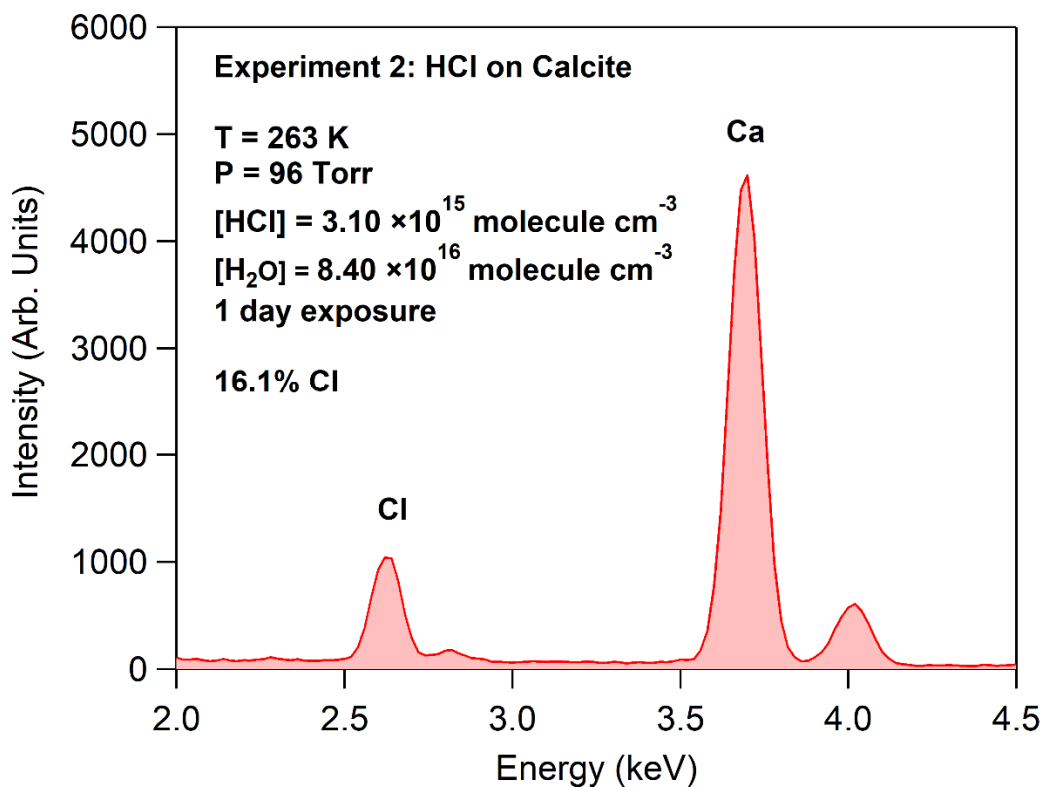
Όσον αφορά στην ποσοτικοποίηση του Cl στο δείγμα με τη χρήση της τεχνικής XPS, το ποσοστό μετατροπής του καλσίου στην επιφάνεια του δείγματος προσδιορίστηκε 23.1 %. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της ανάλυσης του ίδιου δείγματος με EDS, παρατηρείται ότι υπερεκτιμάται η αφθονία του χλωρίου ~ 5 %. Παρά το γεγονός ότι η διαφορά, αν και διακριτή δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική επισημαίνεται ότι για την ποσοτικοποίηση προτιμάται η τεχνική EDS, αφενός γιατί είναι αποτέλεσμα μέσης τιμής υπέρθεσης πολλαπλών φασμάτων, ενώ αντίθετα η ανάλυση μέσω XPS αφορά σε ένα μόνο φάσμα και αφετέρου γιατί κατά την EDS αναλύεται όλος ο όγκος του δείγματος και φαινόμενα ανομοιογένειας δεν μπορούν να επηρεάσουν τη μέτρηση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της ανάλυσης με XPS, η οποία δεν υπερβαίνει σε βάθος τα 4 – 5 nm δείγματος. Τέλος, η συγκριτική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, διάγραμμα Δ – 5.30, του ίδιου δείγματος CaCO₃/HCl και καθαρού CaCO₃, δεν έδειξε χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικού CaCl₂, γεγονός που υποδεικνύει ότι το CaCl₂, που σχηματίζεται είναι άμορφο. Επισημαίνεται ότι οι παρατηρήσεις με τη μετατόπιση και τη διαπλάτυση των κορυφών στην περίπτωση του δείγματος CaCO₃/HCl είναι συνεπείς με αλλοίωση της κρυσταλλικής δομής του CaCO₃, όπως παρατηρήθηκε και σε άλλες περιπτώσεις.



Δ – 5.30 Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ νανοσωματιδίων CaCO_3 , που έχει εκτεθεί σε αέριο HCl , συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.63 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$, για 4 ημέρες (κόκκινες κορυφές) και καθαρού δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 (μπλε κορυφές).

Εν συνεχεία, διεξήχθησαν αντίστοιχα πειράματα σε θερμοκρασίες 263 και 240 K. Στο διάγραμμα Δ – 5.31 απεικονίζεται το φάσμα EDS του δείγματος καλσίτη, από το πείραμα 2, 263 K, το οποίο διήρκεσε μία ημέρα, παρουσία υγρασίας και με την αρχική συγκέντρωση HCl να είναι δέκα φορές μικρότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη στο πείραμα 1. Το ποσοστό του Cl που ανιχνεύθηκε ήταν 16.1 %, και πρακτικά δεν άλλαξε σε σχέση με αυτό που προσδιορίστηκε σε θερμοκρασία 296 K. Η μείωση της διάρκειας του πειράματος σε μία ημέρα, από τέσσερις, σε συνδυασμό με τη μείωση της συγκέντρωσης του αέριου HCl , αλλά και την παρουσία υδρατμών στο δεύτερο πείραμα ενδεικνύουν ότι ο καλσίτης έχει φτάσει στο μέγιστο ποσοστό μετατροπής του και ότι η υγρασία δεν φαίνεται να διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο στη διαδικασία της χημειορρόφησης. Η συγκεκριμένη παρατήρηση ωστόσο, δεν είναι σε αντίθεση με τον προτεινόμενο μηχανισμό από τους Rossi *et al.*,⁷ καθώς μικρές ποσότητες υδρατμών ενδέχεται να

επαρκούν για τη χημική μετατροπή της επιφάνειας και η περαιτέρω αύξηση της υγρασίας να μην επιτείνει τη διαδικασία. Σε κάθε περίπτωση, το $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$, είτε παράγεται σε πολύ μικρό ποσοστό, είτε δεν είναι κρυσταλλικό, καθώς δεν ανιχνεύθηκε με p-XRD. Πιο εξειδικευμένες αναλύσεις του υποστρώματος στοχεύοντας στην ανίχνευση του προϊόντος της χημειορρόφησης των υδρατμών στο δείγμα CaCO_3 , θα μπορούσε να διευκρινίσει αν και σε τι ποσοστό μετατρέπεται ο καλσίτης σε $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$. Αντιθέτως, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του πειράματος προσρόφησης στο STR, για $T = 296 \text{ K}$, με τα αντίστοιχα για το δείγμα που είχε εκτεθεί σε στρατοσφαιρικά επίπεδα συγκεντρώσεων HCl (KnR), δηλαδή σε 10^6 φορές χαμηλότερη συγκέντρωση και για το 1/5 του χρόνου, η χημική μετατροπή ήταν 10 φορές μικρότερη. Σε κάθε περίπτωση αυτό ενδεικνύει ότι το φαινόμενο της χημικής μετατροπής δεν είναι γραμμικό, ούτε ως προς το χρόνο του πειράματος, ούτε ως προς τη συγκέντρωση αέριου HCl που χρησιμοποιείται.



Δ-5.31 Πείραμα 2: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών Χ δείγματος νανοσωματιδίων CaCO_3 , το οποίο εκτέθηκε σε αέριο HCl συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 3.10 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$, παρουσία υγρασίας, για 1 ημέρα στους 263 K. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και Cl, που υπάρχουν στον όγκο του στερεού, ως αποτέλεσμα της χημειορρόφησης του HCl στο υπόστρωμα.

Στον Π – 5.7 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες και το ποσοστό χλωρίου, όπως προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία EDS, στα δείγματα καλσίτη των πειραμάτων που διεξήχθησαν σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$, με τις δύο διαφορετικές τεχνικές, KnR και STR.

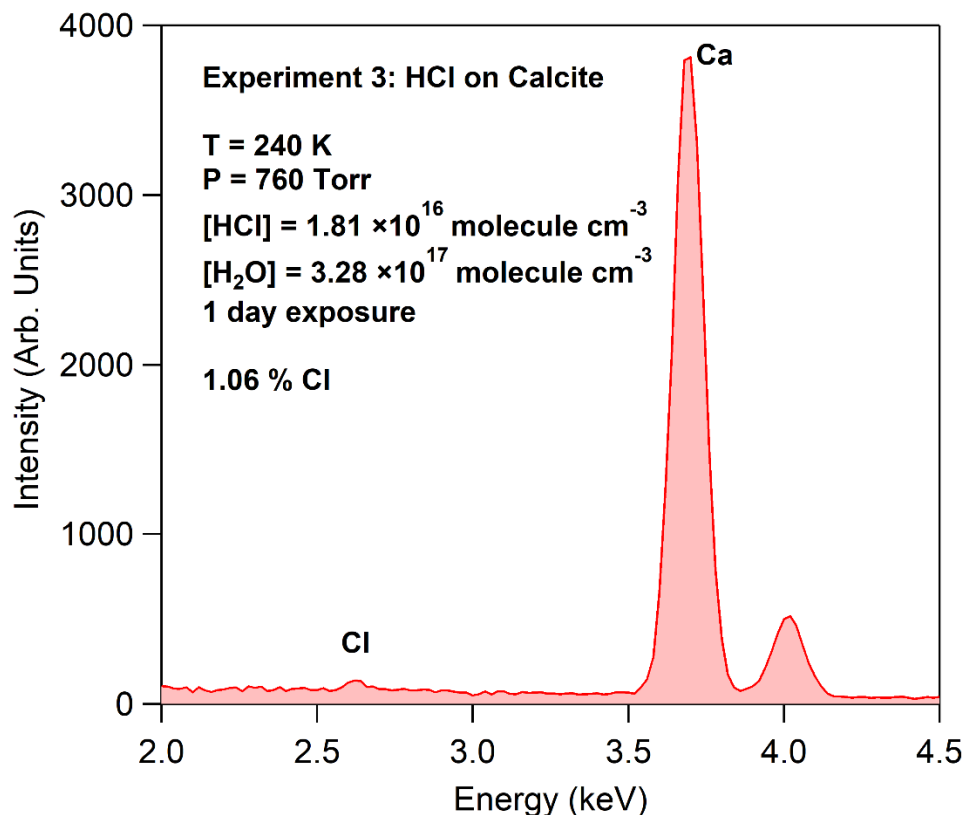
Π – 5.7 Πειραματικές συνθήκες και ποσοστά χλωρίου, όπως προέκυψαν από την ανάλυση δειγμάτων CaCO_3/HCl , με EDS, για τα πειράματα που διεξήχθησαν στους 296 K , στους αντιδραστήρες KnR και STR. Η μάζα του υποστρώματος CaCO_3 ήταν 0.1 g και στα δύο πειράματα.

Αντιδραστήρας	Διάρκεια Έκθεσης	T (K)	$P_{\text{total}}^{\text{a}}$	$[\text{HCl}]^{\text{b}}$	% Ποσοστό Cl
KnR	5 h	296	0.01	1.39×10^{-6}	1.8
STR	4 d	296	135	1.63	17.5

^aΜονάδες πίεσης σε Torr

^bΜονάδες συγκέντρωσης αερίων HCl σε $10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$

Τέλος, στο διάγραμμα Δ – 5.32 απεικονίζεται το φάσμα EDS του δείγματος CaCO_3/HCl , για το αντίστοιχο πείραμα που διεξήχθη στους 240 K . Το συγκεκριμένο πείραμα διήρκεσε μία ημέρα, έχοντας ρυθμίσει τη συνολική πίεση στα 760 Torr , παρουσία υγρασίας. Το ποσοστό χλωρίου που προσδιορίστηκε για το συγκεκριμένο δείγμα ήταν σημαντικά μειωμένο $\sim 1 \%$ σε σχέση με τα πειράματα 1 και 2, χωρίς αυτό να επιβεβαιώνει ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η διαδικασία της χημικής μετατροπής είναι λιγότερο αποτελεσματική. Ιδιαιτερότητες και τεχνικές δυσκολίες του πειράματος, όπως συμπύκνωση και αλλαγή φάσης υγρασίας, καθώς και μικρές διαρροές του αντιδραστήρα σε αυτή τη θερμοκρασία, ενδεχόμενα να είναι υπεύθυνες για το μικρό ποσοστό μετατροπής που παρατηρήθηκε. Σε κάθε περίπτωση όμως, όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία η κινητικότητα των μορίων μειώνεται και ενισχυτικά αυτού η διάχυση περιορίζεται. Συνεπώς μία μείωση στις στρατοσφαιρικές συνθήκες αναμένεται, αλλά για την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση της χημικής μετατροπής, σε αυτές τις συνθήκες απαιτούνται επιπλέον, ειδικά σχεδιασμένα πειράματα, π.χ., στον αντιδραστήρα Knudsen, όπου οι συνθήκες είναι περισσότερο ελεγχόμενες.



Δ – 5.32 Πείραμα 3: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών Χ δείγματος CaCO_3 , το οποίο εκτέθηκε σε αέριο HCl συγκέντρωσης $[\text{HCl}] = 1.81 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$, παρουσία υγρασίας, για 1 ημέρα, στους 240 K. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και Cl, όπως ανιχνεύθηκαν με τη φασματοσκοπία EDS σε ένα από τα φάσματα που λήφθηκαν για την ποσοτικοποίηση του ποσοστού Cl.

Εν γένει, το ανώτατο όριο ποσοστιαίας αναλογίας του Cl, σε δείγματα νανοσωματιδίων που έχουν αλληλεπιδράσει ετερογενώς με αέριο HCl , όπως προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία, είναι ~ 20 % και το προϊόν είναι άμορφο CaCl_2 . Ανάγοντας τα ποσοτικά αποτελέσματα σε όρους χημικής μετατροπής, η μέγιστη τροποποίηση του CaCO_3 είναι ~ 10 %, καθώς τα δύο Cl αντιστοιχούν σε ένα ασβέστιο. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για σχετικά μικρό ποσοστό χημικής μετατροπής, δεν είναι αμελητέο και η επίδραση της στις φυσικοχημικές και οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων χρήζει περαιτέρω μελέτης.

5.3.2B STR – Μελέτη Χημικής Μετατροπής: Προσρόφηση $\text{SO}_2(\text{g})$ σε $\text{CaCO}_3(\text{s})$

Στον Π – 5.8 παρατίθενται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων μακροπερίοδης έκθεσης νανοσωματιδίων καλσίτη, σε αέριο $\text{SO}_2(\text{g})$, καθώς επίσης η ποσοστιαία αναλογία του δείγματος CaCO_3 σε θείο, όπως προέκυψε από τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με EDS.

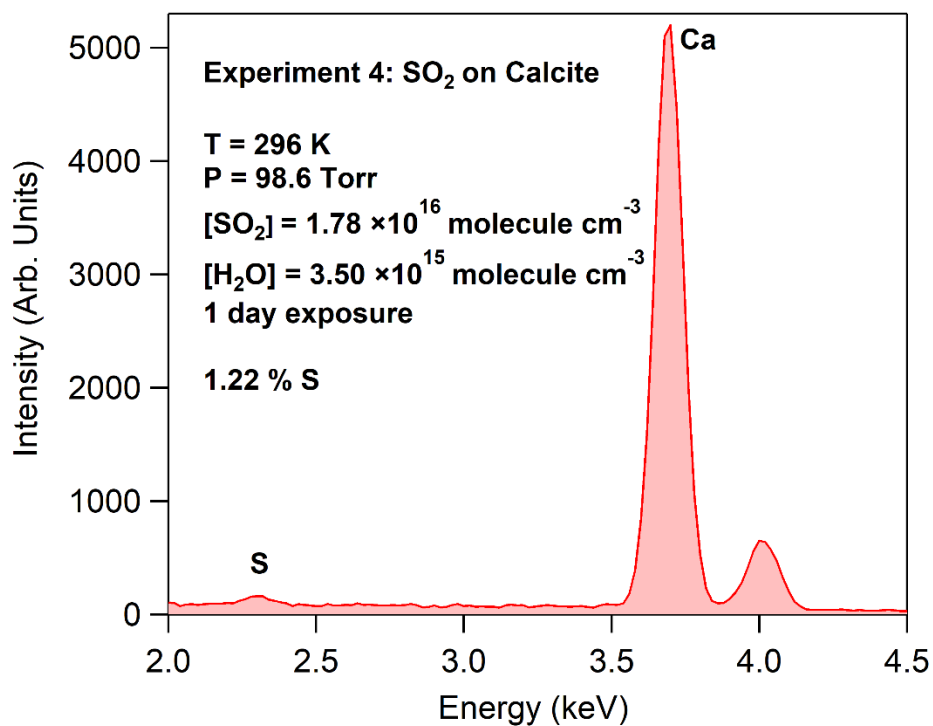
Π – 5.8 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και ποσοστιαίας αναλογίας S, για τα πειράματα μακροπερίοδης έκθεσης νανοσωματιδίων CaCO₃, σε αέριο SO₂, τα οποία διεξήχθησαν με την τεχνική STR. Η μάζα του δείγματος σε όλα τα πειράματα ήταν 0.1 g.

Πείραμα	Διάρκεια Έκθεσης (d)	T (K)	P _{total} ^a	[SO ₂] ^b	[H ₂ O] ^b	% Ποσοστό S
4	1	296	98.6	1.78	0.35	1.22
5	2	263	145	2.04	3.98	1.15
6	1	240	760	1.94	34.0	0.42

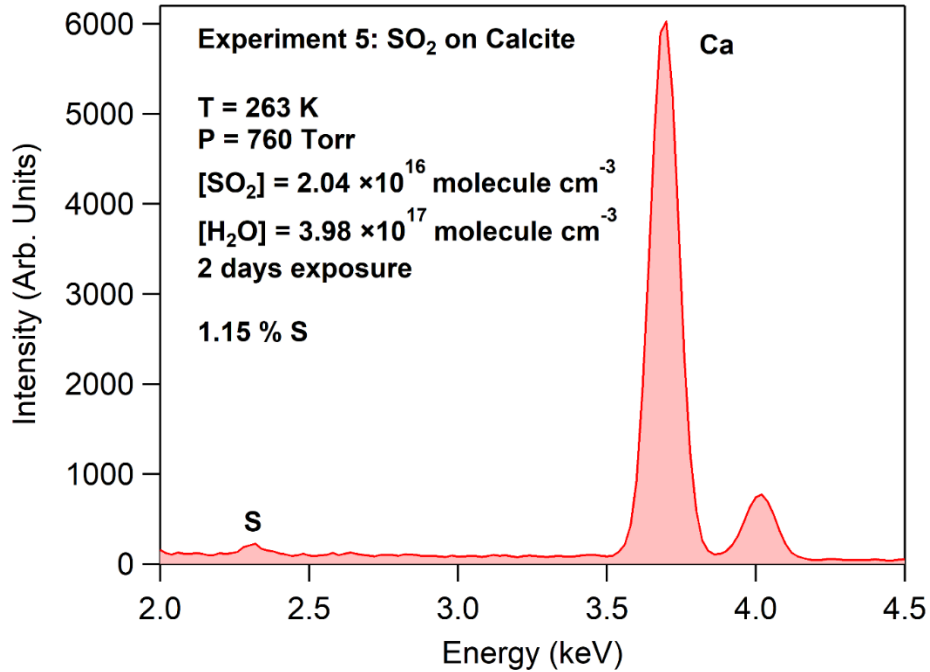
^a Μονάδες πίεσης σε Torr

^b Μονάδες συγκέντρωσης αερίων SO₂ και H₂O, σε 10¹⁶ molecule cm⁻³

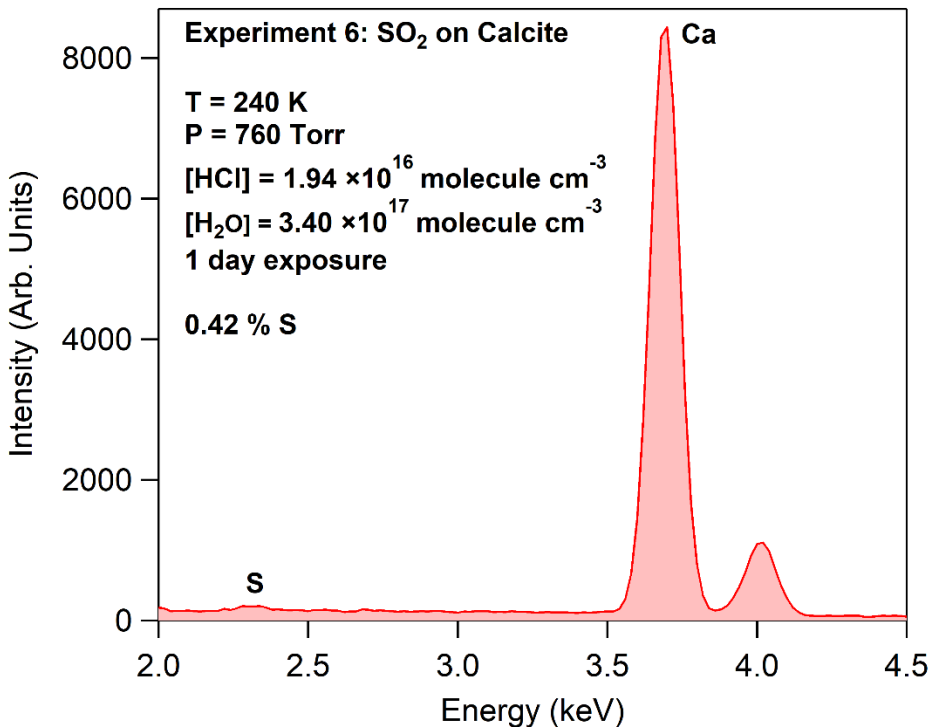
Στην περίπτωση των πειραμάτων μακροπερίοδης προσρόφησης αέριου SO₂ σε νανοσωματίδια CaCO₃, και για όλες τις μεταβλητές συνθήκες, θερμοκρασία, διάρκεια έκθεσης, ποσοστό υγρασίας και συγκέντρωση SO₂, το ποσοστό του θείου που ανιχνεύθηκε ήταν ~1 %. Στα Δ – 5.33 – 5.35 παρατίθενται τα φάσματα EDS που λήφθηκαν για τα δείγματα CaCO₃/SO₂, των πειραμάτων 4 – 6.



Δ – 5.33 Πείραμα 4, T = 296 K: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών X δείγματος CaCO₃/SO₂, [SO₂] = 1.78 × 10¹⁶ molecule cm⁻³, παρουσία υδρατμών, σε πείραμα προσρόφησης, διάρκειας 1 ημέρας. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και S, σε ένα από τη σειρά των φασμάτων που λήφθηκαν για την ποσοτικοποίηση του συγκεκριμένου δείγματος.

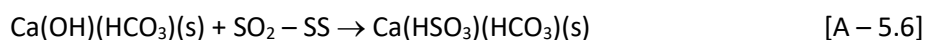


Δ – 5.34 Πείραμα 5, T = 263 K: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών X δείγματος CaCO₃/SO₂, [SO₂] = 2.04×10^{16} molecule cm⁻³, παρουσία υδρατμών, σε πείραμα προσρόφησης, διάρκειας 2 ημερών. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και S, σε ένα από τη σειρά των φασμάτων που λήφθηκαν για την ποσοτικοποίηση του συγκεκριμένου δείγματος.

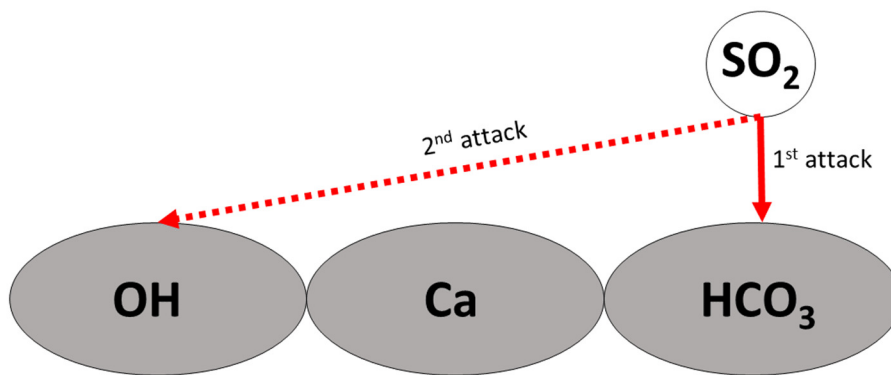


Δ – 5.35 Πείραμα 6, 240 K: Φάσμα διασποράς ενέργειας ακτινών X δείγματος CaCO₃/SO₂, [SO₂] = 1.94×10^{16} molecule cm⁻³, παρουσία υδρατμών, σε πείραμα προσρόφησης, διάρκειας 1 ημέρας. Επισημαίνονται οι κορυφές Ca και S, σε ένα από τη σειρά των φασμάτων που λήφθηκαν για την ποσοτικοποίηση του συγκεκριμένου δείγματος.

Όπως παρατηρήθηκε από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων $\text{CaCO}_3/\text{SO}_2$ σε αντιστοιχία με ότι παρατηρήθηκε για το HCl , η προσρόφηση του αέριου SO_2 στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων CaCO_3 , καταλήγει, έστω και σε μικρότερο ποσοστό, σε χημειορρόφηση και εν τέλει μετατρέπει χημικά το υπόστρωμα. Λόγω της πολύ μικρής μετατροπής δεν κατέστη, κατά το παρόν, δυνατός ο χαρακτηρισμός της ένωσης που σχηματίζεται με φασματοσκοπία XPS, καθώς απαιτούνται περισσότερες σαρώσεις για να βελτιωθεί η ευαισθησία της μέτρησης. Το μικρό ποσοστό χημικής μετατροπής της επιφάνειας που ανιχνεύθηκε ενδεικνύει ότι το SO_2 δεν διεισδύει στο εσωτερικό του υποστρώματος, γεγονός που είναι συνεπές με τις παρατηρήσεις των Rossi *et al.*,⁷ οι οποίοι λόγω της πλήρους επανόδου του σήματος στην αρχική κατάσταση (reversible uptake, $\Delta - 5.36$), στα πειράματα προσρόφησης που διεξήγαγαν, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διάχυση, αν συμβαίνει, δεν αποτελεί σημαντική κινητικά διαδικασία. Επιπλέον ανίχνευσαν και σε αυτή την περίπτωση CO_2 , επιβεβαιώνοντας τη χημειορρόφηση ως παράλληλη διεργασία και βάσει αυτού προτάθηκε το μηχανιστικό σχήμα χημικής μετατροπής του CaCO_3 , το οποίο συνοψίζεται στις αντιδράσεις A 5.4 – 7:⁷

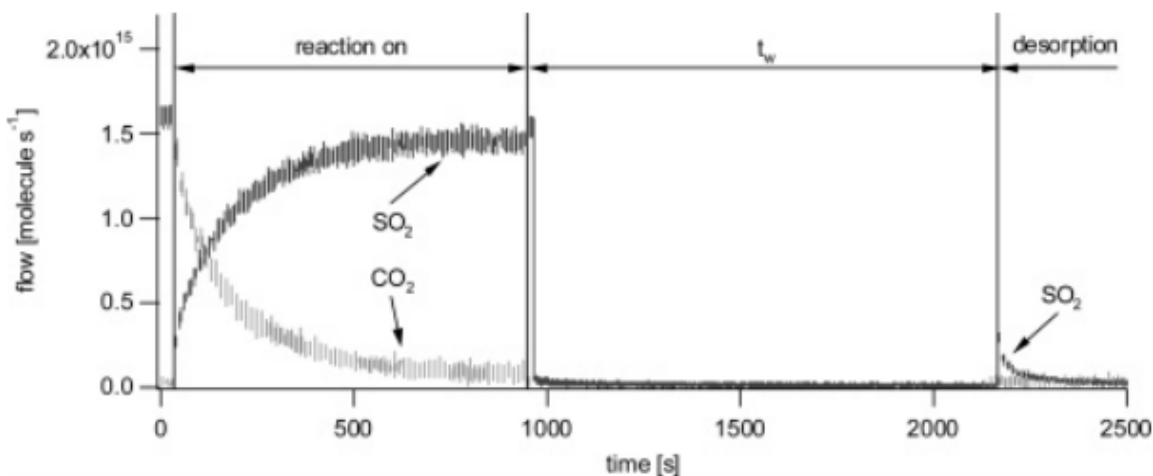


Το $\text{SO}_2 - \text{SS}$ συμβολίζει την πρόδρομη ενδιάμεση κατάσταση κατά τη φυσιορρόφηση του SO_2 , στο υπόστρωμα, ενώ το $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)(\text{s})$ το προϊόν χημικής μετατροπής κατά την προσρόφηση αέριου H_2O . Το φυσιορροφημένο SO_2 αντιδρά αρχικά με το ανθρακικό ανιόν, HCO_3^- , παράγοντας ως αέριο προϊόν CO_2 (A – 5.5) και στη συνέχεια με το ανιόν υδροξειδίου, OH^- (A – 5.6). Από τη στιγμή παραγωγής του $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HSO}_3)$, οι αντιδράσεις A – 5.6 και 5.7 συναγωνίζονται μεταξύ τους για την χημειορρόφηση του $\text{SO}_2 - \text{SS}$ στον καλσίτη ($\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$) ή στο παραγόμενο προϊόν, $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HSO}_3)$. Η σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φαίνεται στο $\Sigma - 5.4$.



Σ – 5.4 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης αερίου SO_2 σε νανοσωματίδια CaCO_3 , όπου έχει αρχικά χημειορροφηθεί H_2O , $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$. Το SO_2 , αφού σχηματίσει το ασθενές ενδιάμεσο $\text{SO}_2 - \text{SS}$, αντιδρά σε αρχικό στάδιο με το ανθρακικό ανιόν, HCO_3^- και στη συνέχεια με το υδροξείδιο, OH^- .

Σημειώνεται ότι οι *Rossi et al.*,⁷ για τα πειράματα προσρόφησης αερίου SO_2 σε σκόνη $\text{CaCO}_3(\text{s})$ χρησιμοποίησαν καλσίτη με μέση διάσταση σωματιδίων 2 μm και έγιναν οι εξής παρατηρήσεις: i. Κατόπιν προσρόφησης του SO_2 το σήμα στάσιμης κατάστασης επανέρχεται πλήρως, ii. η προσρόφηση SO_2 , όπως και στην περίπτωση αυτής του HCl , επίσης συνοδεύεται από παραγωγή $\text{CO}_2(\text{g})$, η οποία σταματά μετά το πέρασ 15 λεπτών έκθεσης και iii. η διαδοχική έκθεση του δείγματος καλσίτη – δεύτερη έκθεση – σε αέριο SO_2 , δεν επέφερε την εκ νέου παραγωγή CO_2 . Συνδυάζοντας τις συγκεκριμένες πληροφορίες και σε συνδυασμό με όσα συζητήθηκαν στην ανάλυση των αποτελεσμάτων για τη διάχυση (Ενότητα 5.2.3), όπως προέκυψαν από την παρούσα εργασία, συμπεραίνεται ότι η διάχυση SO_2 φαίνεται να είναι αμελητέα και ότι το SO_2 χημειορροφάται αποκλειστικά στην επιφάνεια του καλσίτη με συνέπεια η χημική μετατροπή να συμβαίνει αποκλειστικά στην εξώτατη επιφάνεια της σκόνης.



Δ – 5.36 Πείραμα προσρόφησης SO_2 σε σωματίδια CaCO_3 , διάστασης 2 μm , σε θερμοκρασία 300 K και $[\text{SO}_2] = 2.2 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του αντιδραστήρα Knudsen, συζευγμένου με QMS. Παρατηρείται η παραγωγή αερίου CO_2 , γεγονός που επιβεβαιώνει τη χημειορρόφηση του SO_2 στον καλσίτη.⁷

Παρά το γεγονός ότι για την εκτενέστερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του αέριου SO_2 με τα νανοσωματίδια καλσίτη απαιτείται η περεταίρω κινητική και μηχανιστική μελέτη της διεργασίας, αξίζει να επισημανθεί ότι ακόμα και η εξωτερική χημική μετατροπή των σωματιδίων, μπορεί να οδηγήσει πρακτικά σε επιφάνειες σωματιδίων με τελείως διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, η οποίες εκ νέου μπορεί να ευνοήσουν, με διαφορετικό τρόπο την προσρόφηση στρατοσφαιρικών αερίων και με τις χημικές διεργασίες που εκκινούν να επιδράσουν σημαντικά στα επίπεδα του στρατοσφαιρικού όζοντος, ενισχύοντας την αραιώσή του. Πειράματα με μίγματα SO_2/HCl και $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για ενδεχόμενη μεταβολή της δραστηριότητας των αρχικά εισαγόμενων νανοσωματιδίων CaCO_3 και αποτελούν αντικείμενο επικείμενης μελέτης.

Βιβλιογραφία

- (1) J. N. Crowley; M. Ammann; R. A. Cox; R. G. Hynes; M. E. Jenkin; A. Mellouki; M. J. Rossi; Troe, J.; Wallington, T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 9059–9223.
- (2) A. Tapia; M. S. Salgado; M. P. Martín; J. Sánchez-Valdepeñas; M. J. Rossi; Cabañas, B. The use of heterogeneous chemistry for the characterization of functional groups at the gas/particle interface of soot from a diesel engine at a particular running condition. *Environ Sci Pollut Res* **2015**, *22*, 4863–4872.
- (3) Φουτούλη, Ζ. Π. Κινητική Διερεύνηση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης και Πιθανές Επιπτώσεις της στη Διαλυτότητα των Μετάλλων. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.
- (4) Manolis N. Romanias, A. G. Z., Vassileios C. Papadimitriou, and Panos Papagiannakopoulos. Uptake Measurements of Acetic Acid on Ice and Nitric Acid-Doped Thin Ice Films over Upper Troposphere/Lower Stratosphere Temperatures. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2198-2208.
- (5) Manolis N. Romanias; Antonia G. Zogka; Vassileios G. Stefanopoulos; Vassileios C. Papadimitriou; Papagiannakopoulos, P. Uptake of Formic Acid on Thin Ice Films and on Ice Doped with Nitric Acid between 195 and 211 K. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 4042-4052.
- (6) Mohamad N. Zeineddine; Manolis N. Romanias; Vincent Gaudion; Veronique Riffault; Thevenet, F. r. Heterogeneous Interaction of Isoprene with Natural Gobi Dust. *ACS Earth Space Chem.* **2017**, *1*, 236 - 243.
- (7) M. J. Rossi; Santschi, C. Uptake of CO₂, SO₂, HNO₃ and HCl on Calcite (CaCO₃) at 300 K: Mechanism and the Role of Adsorbed Water. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6789 - 6802.
- (8) Anthony G. Wren; Roger W. Phillips; Tolentino, L. U. Surface Reactions of Chlorine Molecules and Atoms with Water and Sulfuric Acid at Low Temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *70*, 544 - 557.
- (9) B. Demri; Muster, D. XPS study of some calcium compounds *Journal of Materials Processing Technology* **1994**, *55*, 311 - 314.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική και ο μηχανισμός της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αέριων HCl και SO₂, με νανοσωματίδια CaCO₃ (100 – 150 nm, calcite polymorph), στο πλαίσιο της πρόσφατης πρότασης των τελευταίων, ως αερόλυμα που θα εισαχθεί στη Στρατόσφαιρα προκειμένου να αντισταθμιστεί η Υπερθέρμανση του Πλανήτη και να περιοριστεί η Κλιματική Αλλαγή. Όσον αφορά στην κινητική μελέτη της προσρόφησης HCl(g) σε CaCO₃(s), από τα πειράματα που διεξήχθησαν με την τεχνική συνεχούς ροής του αντιδραστήρα Knudsen, σε θερμοκρασία 296 K, και τη μέτρηση του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, γ_0 , διαπιστώθηκε η σχετικά μεγάλη συγγένεια του αερίου με το υπόστρωμα, η οποία δηλώνει την έντονη προσρόφηση του. Συγκεκριμένα, σε εύρος συγκεντρώσεων $[HCl] = (0.14 - 25.6) \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$, η τιμή του γ_0 δεν εμφάνισε σημαντική εξάρτηση και για τα νανοσωματίδια, με τις συγκεκριμένες διαστάσεις, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τις συνολικές διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης (Site Specific Area, SSA = 16 m² g⁻¹), μετρήθηκε $\gamma_0(SSA) = (2.04 \pm 0.03) \times 10^{-5}$. Επισημαίνεται ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, η κρίσιμη, ελάχιστη τιμή της φασματομετρικής έντασης, η οποία εκφράζει το όριο για την προσρόφηση των αερίων σε καθαρές επιφάνειες – απουσία παρεμποδισμών από άλλα προσροφημένα μόρια και με αμελητέα συνεισφορά άλλων διεργασιών που ενισχύουν ή παρεμποδίζουν την κατακράτηση και δεν εκφράζουν τη συγγένεια του αερίου με το υπόστρωμα – παρουσίασε χρονική μεταβλητότητα εμφάνισης και επ' ουδενί δεν ολοκληρώθηκε στο χρονικό παράθυρο του 1 s, που ορίζεται ως όριο παρατήρησης προσρόφησης αερίου σε καθαρή επιφάνεια. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι εξαιρετικά σημαντικό, καθώς δηλώνει ότι η τιμή του συντελεστή αρχικής κατακράτησης που μετρήθηκε στην παρούσα εργασία αντιπροσωπεύει ένα ελάχιστο όριο και υπό στρατοσφαιρικές συνθήκες η πιθανότητα προσρόφησης του HCl ενδέχεται να είναι μεγαλύτερη. Η χρονική παρακολούθηση και αποτύπωση της διεργασίας προσρόφησης, με τετραπολική φασματομετρία μαζών, κατέδειξε ότι για την πλειονότητα των συγκεντρώσεων HCl, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, και για μάζα CaCO₃, 0.1 g, η αποκατάσταση της στάσιμης κατάστασης (*steady-state*), ως προϊόν του ανταγωνισμού της φυσιορρόφησης, διάχυσης, χημιορρόφησης και της εκρόφησης, επέρχεται κατόπιν παρόδου 40 – 80 λεπτών, με το χρόνο που απαιτείται να αυξάνει, όσο μειώνεται η αριθμητική πυκνότητα του HCl. Εντούτοις, σε καμία εκ των περιπτώσεων, η *steady-state* δεν επανήλθε στην αρχική της τιμή (πριν εκκινηθεί η προσρόφηση) και οι τιμές του συντελεστή κατακράτησης στάσιμης κατάστασης, γ_{ss} , ήταν πάντα μη μηδενικές. Σε αντίθεση με τον γ_0 , ο γ_{ss} εμφάνισε εξάρτηση από την συγκέντρωση του αερίου, με την τιμή του να αυξάνεται, όσο μειώνεται η συγκέντρωση HCl. Ειδικά για τα πειράματα που διεξήχθησαν στη χαμηλότερη συγκέντρωση HCl, η οποία προσομοιώνει τη στρατοσφαιρική του αφθονία, η καμπύλη της προσρόφησης, όπως

καταγράφηκε, για περισσότερο από 4 h, δεν εμφάνισε καμία τάση επανόδου και η στάσιμη κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας που μετρήθηκε ήταν σταθερά στο όριο ελάχιστης έντασης του σήματος HCl. Το σύνολο των παρατηρήσεων που αφορούν στην αποκατάσταση της *steady-state* και τον προσδιορισμό του συντελεστή κατακράτησης στάσιμης κατάστασης υποδεικνύουν τη μη-αντιστρεπτή προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια και την παρουσία επιπλέον διεργασιών, πέρα από τις φυσιορρόφηση/εκρόφηση, όπως διάχυση, διευθέτηση, χημειορρόφηση. Η σχετικά υψηλή χρονική διακριτική ικανότητα των μετρήσεων (0.01 – 100 ms) και η ταχεία ψηφιοποιημένη συλλογή των δεδομένων, σε πραγματικό χρόνο, επέτρεψαν την πιο λεπτομερή μελέτη της διεργασίας και του μηχανισμού της, μέσω αποτύπωσης του συνόλου των τάσεων στην καμπύλη προσρόφησης. Συγκεκριμένα, στα πειράματα όπου υπήρξε μερική αντιστρεπτότητα της διεργασίας, στο χρονικό διάστημα επανόδου του σήματος, εμφανίστηκαν δύο καθαρές τάσεις, με διαφορετικά κινητικά χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη περισσότερων των δύο διεργασιών στο μηχανισμό της αντίδρασης, οι οποίες δρουν ανταγωνιστικά και εξαρτώνται, τόσο από τη συγκέντρωση του αερίου, όσο και από τον αριθμό των μορίων που έχουν κατακρατηθεί ή παγιδευτεί στην επιφάνεια. Ειδικά σχεδιασμένα πειράματα που διεξήχθησαν, κατέδειξαν την συμμετοχή, τόσο της διαδικασίας της διάχυσης, όσο και αυτών της διευθέτησης και της χημειορρόφησης, στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα. Σχετικά με τη διευθέτηση, η συγκεκριμένη παρατήρηση δηλώνει την παρουσία θέσεων διαφορετικής ισχύος κατακράτησης, εντός του υποστρώματος των νανοσωματιδίων, είτε λόγω εγγενών χαρακτηριστικών της κρυσταλλικής δομής, είτε λόγω παρουσίας άλλων ειδών *polymorphs*, π. χ. *aragonite*, ή επιπρόσθετα, λόγω της παρουσίας άμορφου CaCO_3 . Καταδεικτικά για την παρουσία των επιπρόσθετων διεργασιών που συντελούνται ήταν και τα πειράματα εκρόφησης που διεξήχθησαν, διαδοχικά της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, πειράματα εκρόφησης που διαδέχθηκαν την αρχική προσρόφηση σε καθαρή επιφάνεια έδειξαν ότι μεγάλο ποσοστό των μορίων HCl παραμένουν στην επιφάνεια – δεν εκροφούνται – ενώ σε ακόλουθες διαδοχικές προσροφήσεις - εκροφήσεις, όταν πλέον η επιφάνεια έχει κορεστεί, ο αριθμός των προσροφούμενων και εκροφούμενων μορίων είναι περίπου ο ίδιος. Το γεγονός αυτό είναι συνεπές με την αρχική διάχυση των μορίων HCl, στο εσωτερικό της επιφάνειας, κατόπιν προσρόφησης και διευθέτησής τους, που ευνοεί την συγκράτησή τους στην επιφάνεια, ενώ η χημειορρόφηση μπορεί να αποτελεί ενισχυτική διαδικασία, η οποία εντείνει το φαινόμενο. Όσον αφορά στη χημειορρόφηση, η οποία ενδέχεται να επιφέρει και χημική μετατροπή της επιφάνειας, σε πειράματα που διεξήχθησαν για την ανίχνευση συγκεκριμένων πτητικών προϊόντων με την τετραπολική φασματομετρία μαζών, όπως CO_2 και H_2O , το πρώτο ανιχνεύθηκε, ως αποτέλεσμα της προσρόφησης, αποδεικνύοντας τη συνεισφορά της χημειορρόφησης στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα,

ενώ, παρά τις προσπάθειες που έγιναν, δεν προέκυψαν στοιχεία για την παραγωγή H_2O . Αυτό, ενδεχομένως οφείλεται στην επαναπροσρόφηση του νερού στην επιφάνεια $CaCO_3$ ή ακόμα και στον έτερου άλατος, το οποίο σχηματίζεται, κατά τη χημειορρόφηση και τη χημική μετατροπή της επιφάνειας του υποστρώματος, το ιδιαίτερα υγροσκοπικό $CaCl_2$. Προκειμένου να διαπιστωθεί η χημική μετατροπή της επιφάνειας σχεδιάστηκαν στοχευμένα πειράματα μακροπερίοδος έκθεσης $CaCO_3$, σε HCl και SO_2 , σε ειδικά σχεδιασμένο θερμοστατούμενο αντιδραστήρα (Static Thermostated Reactor, STR), ώστε, αφενός να ελεγχθεί η χημική μετατροπή της επιφάνειας και αφετέρου να προσομοιωθούν οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν στη Στρατόσφαιρα. Οι παράμετροι, οι οποίες μεταβλήθηκαν στα συγκεκριμένα πειράματα, ήταν η συγκέντρωση των αερίων, η θερμοκρασία (296, 263 και 240 K) και ο χρόνος έκθεσης (1 – 4 ημέρες). Τα δείγματα των υποστρωμάτων, εν συνεχεία αναλύθηκαν με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (p-XRD), φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS) και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Από τα συγκεκριμένα πειράματα, όσον αφορά στην προσρόφηση HCl , προσδιορίστηκε η παρουσία χλωρίου στην επιφάνεια (EDS) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία XPS, ως προϊόν χημικής μετατροπής της, το $CaCl_2$. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα του p-XRD προέκυψε ότι το $CaCl_2$ που παράγεται είναι άμορφο, ενώ τα αποτελέσματα των τεχνικών EDS και XPS των δειγμάτων που εξετάστηκαν για διαφορετικούς χρόνους (1 - 4 ημέρες) σε HCl , κατέδειξαν ότι η μέγιστη χημική μετατροπή του $CaCO_3$ σε $CaCl_2$ είναι περίπου ~ 10 % (EDS, XPS – στοιχειακή σύσταση ~ 20 % Cl), τόσο για τη θερμοκρασία δωματίου, όσο και για τους 263 K, με την περαιτέρω έκθεση του δείγματος να μην προάγει την επιπλέον μετατροπή του. Το γεγονός αυτό είναι συνεπές με την αντίστοιχη χρονική εξέλιξη της διάχυσης, που όταν αυξηθεί σημαντικά η συγκέντρωση του HCl εντός της επιφάνειας, το φαινόμενο περιορίζεται μέχρι έκλειψής του. Επιπλέον, στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν στη θερμοκρασία, η οποία προσομοιώνει βέλτιστα τη στρατόσφαιρα, 240 K, η απόδοση της χημικής μετατροπής ήταν σημαντικά μειωμένη, 1 – 2 %, γεγονός που ενδεχομένως να οφείλεται στον περιορισμό της διάχυσης του HCl , εντός του υποστρώματος, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και της μειωμένης κινητικότητας και της κατανομής των μορίων HCl σε μικρότερες ενέργειες, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η αποδοτική χημική μετατροπή. Ενδεχομένως, η διαδικασία σε αυτές τις θερμοκρασίες να είναι πολύ πιο αργή και να απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος έκθεσης του δείγματος. Αξίζει να επισημανθεί, ότι από δείγματα στα οποία λήφθηκαν επαναληπτικά φάσματα EDS, κατόπιν παρόδου μεγάλου χρονικού διαστήματος (~ 1 μήνα), ενώ παρέμεναν εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα, προέκυψε ότι η χημική μετατροπή της επιφάνειας είναι μόνιμη και μη αντιστρεπτή. Όσον αφορά στα πειράματα προσρόφησης του SO_2 , η χημική μετατροπή της επιφάνειας του $CaCO_3$ ήταν σημαντικά μικρότερη, με το μέγιστο ποσοστό, σε θερμοκρασία δωματίου να είναι ~ 1 –

1.5 %. Τα επίπεδα θείου που ανιχνεύθηκαν στη στοιχειακή ανάλυση δεν επέτρεψαν το χαρακτηρισμό του δείγματος με XPS – απαιτείται η λήψη σημαντικού αριθμού υπερθέσεων φασμάτων – αλλά ως πιθανότερο προϊόν είναι το CaSO_4 . Τα σχετικά μικρά επίπεδα χημικής μετατροπής της επιφάνειας CaCO_3 , κατά την έκθεσή της σε SO_2 είναι σε συνέπεια με πειράματα μέτρησης των συντελεστών κατακράτησης από τους Rossi *et al.* (J. Phys. Chem. A, **2006**, *110*, 6789 - 6802), στα οποία δεν παρατηρήθηκε η διάχυση του σχετικά ογκώδους SO_2 στο εσωτερικό της επιφάνειας, καταλήγοντας στο ότι η προσρόφηση του SO_2 συντελείται αποκλειστικά στο εξώτατο στρώμα της επιφάνειας και είναι πλήρως αντιστρεπτή. Η μείωση της απόδοσης της χημικής μετατροπής της επιφάνειας, η οποία παρατηρήθηκε με σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας, αν και σε αυτά τα επίπεδα συγκέντρωσης θείου εμπίπτει στα όρια των σφαλμάτων των μετρήσεων, ήταν συστηματική και αποδίδεται στο μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο (κατανομή ενέργειας) των μορίων και στα ενεργειακά κινητικά φράγματα των χημικών διεργασιών. Δεδομένου ότι τα νανοσωματίδια καλσίτη προτείνεται να εισαχθούν σε υψόμετρο ~25 km από την επιφάνεια της Γης, οι στρατοσφαιρικές θερμοκρασίες που αναμένεται να συναντήσουν, λαμβανομένης υπόψη και της μεταφοράς τους λόγω διάχυσης και κίνησης των αέριων μαζών, κυμαίνονται μεταξύ 240 – 270 K. Συνεπώς, στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες, τόσο για το HCl, όσο και για το SO_2 , εκτιμάται ότι η μειωμένη διάχυση, όπως πειραματικά παρατηρήθηκε, θα περιορίσει τη χημική μετατροπή του καλσίτη, κατά κύριο λόγο, στην επιφάνεια, αλλά όσον αφορά στο πιο μικρό και διεισδυτικό HCl, και ειδικά αναφερόμενοι σε λίγο πιο υψηλές θερμοκρασίες, θα επεκταθεί και στο εσωτερικό του υποστρώματος, μεταβάλλοντας σημαντικά τη σύσταση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων CaCO_3 . Σημαντικό ρόλο στο ποσοστό της χημικής μετατροπής θα διαδραματίσει επίσης, η γήρανση (aging) των σωματιδίων, που όπως αποδείχθηκε στην παρούσα εργασία δεν είναι αμελητέα. Επισημαίνεται, εν τούτοις, ότι ακόμα και αν η χημική μετατροπή των νανοσωματιδίων περιοριστεί αποκλειστικά στην επιφάνειά τους, είναι ικανή να μεταβάλλει τις οπτικές τους ιδιότητες και συνεπώς να επιδράσουν στο ισοζύγιο ακτινοβολίας, και συνακόλουθα στη Χημεία της περιοχής. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη, επιπλέον, η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των πιθανών παραγόμενων ασβεστιούχων προϊόντων, κατόπιν χημειορρόφησης των αερίων και η αποτίμηση της επίδρασής τους στην ικανότητα ακτινοβόλησης στην περιοχή εισαγωγής τους. Το τελευταίο αποτελεί τρέχον αντικείμενο μελέτης του project Climate Intervention και υλοποιείται στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής (LAPKIN). Σημαντικότερες πληροφορίες θα προκύψουν επίσης από την αξιοποίηση των κινητικών και μηχανιστικών αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα των οπτικών τους ιδιοτήτων, σε κατάλληλα σχεδιασμένα φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Στρατόσφαιρας. Η συγκεκριμένη

δράση θα συνδράμει σε μία πιο πραγματικιστική αποτίμηση της επίδρασης της εισαγωγής των ναοσωματιδίων CaCO_3 , στην περιοχή και θα παρέχει όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες για την λήψη αποφάσεων σχετικές με τη χρήση τους.