

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

“Κινητική Διερεύνηση Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης
Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης
και Πιθανές Επιπτώσεις της στη Διαλυτότητα των Μετάλλων”

Ζωή Π. Φουτούλη

Ηράκλειο, 2017

University of Crete – Department of Chemistry

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics

Master of Science Thesis

**“Kinetic Investigation of Gaseous HCl Heterogeneous Interaction with
Surfaces of Desert Dust and Potential Impact on Metals Solubility”**

Zoe P. Foutouli

Heraklion, 2017

Επιστημονικά Υπεύθυνος

Νικόλαος Μιχαλόπουλος,
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Νικόλαος Μιχαλόπουλος
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Μαρία Κανακίδου
Καθηγήτρια στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Σπύρος Περγαντής
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Πρόσθετο μέλος

1. Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου
Ε.Ε.ΔΙ.Π, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Πέρασαν κιάλας εξίμιση χρόνια από τη στιγμή που έγινα μέλος της μεγάλης οικογένειας του Πανεπιστημίου Κρήτης, και συγκεκριμένα του Τμήματος Χημείας. Οικογένεια, με όλο το βάρος της σημασίας που κουβαλάει αυτή η λέξη, μιας και όλοι εκείνοι που την αποτελούν με αγκάλιασαν από την πρώτη στιγμή της ένταξής μου. Αξιόλογοι καθηγητές, οι οποίοι χαρακτηρίζονται όχι μόνο από τεράστιο γνωστικό υπόβαθρο, αλλά πρωτίστως από αγάπη να διδάξουν στους φοιτητές τους, στα παιδιά τους, γνώση. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν, σε όλους τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας, οι οποίοι με εφοδίασαν με τις απαραίτητες βάσεις για να μπορέσω να συνεχίσω να εξερευνώ τον κόσμο, μέσα από την επιστήμη που δίνει απαντήσεις σε όλα όσα συμβαίνουν γύρω μας, και δεν είναι άλλη από την ΧΗΜΕΙΑ. Επίσης, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, για το γεγονός ότι με δέχθηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια και μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με το ερευνητικό μέρος της επιστήμης, καθώς και στους τρεις αξιόλογους καθηγητές του τμήματος, κ. Μαρία Κανακίδου, κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο και κ. Σπύρο Περγαντή, οι οποίοι δέχθηκαν να συμμετέχουν στην αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στον πιο σημαντικό άνθρωπο που έχω γνωρίσει έως τώρα και ακούει στο όνομα Βασίλης Παπαδημητρίου. Απίστευτος άνθρωπος, με απίστευτη αγάπη για το αντικείμενό του και ταυτόχρονα απίστευτη θέληση και υπομονή να μεταδώσει γνώση. Τον ευχαριστώ για όλα, για την υπομονή και επιμονή του ως καθηγητής, για τη συμπαράστασή του ως φίλος, για όλη την αγάπη που μου χάρισε ανιδιοτελώς όλα αυτά τα χρόνια. Η αλληλεπίδραση μας, όπως θα έλεγε κι εκείνος, συντέλεσε σημαντικά στη διάπλαση της σημερινής μου προσωπικότητας και στο ήθος μου. Απλά ένα τεράστιο ευχαριστώ για όλα...

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, και που με έκαναν να αγαπήσω το εργαστήριο σαν το σπίτι μου. Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω το συνεργάτη και φίλο μου Μανόλη Καραφά, για τις πολύτιμες υποδείξεις του στα πρώτα μου βήματα, κατά την εκπαίδευσή μου στην τεχνική του Αντιδραστήρα πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR) καθώς και για τη σημαντική στήριξή του. Εν συνεχεία, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους Μαρία Αγγελάκη, Τζίνα Αντωνοπούλου και Μάριο Τσίκο, για την αγάπη και τη στήριξη τους, καθώς και για το χαρούμενο κλίμα που δημιουργούν στο εργαστήριο, νιώθοντας καθημερινά όλοι μαζί σαν οικογένεια. Βέβαια, η οικογένεια του LAPKIN (Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics) δεν αφορά μόνο στους ανθρώπους που εργάζονται σε αυτό, αλλά και σε όλους εκείνους που κάθε μέρα μας χαρίζουν χαμόγελα με την παρουσία τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν, στο Βασίλη Τσίκο, στο Βασίλη Βασιλείου και στον Αλέξη Χαριτάκη, για όλη την ενθάρρυνση και την ευχάριστη διάθεση που μου προσέφεραν όλο αυτόν τον καιρό. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα επίσης να

ευχαριστήσω και εκείνους τους φίλους/φίλες μου από την Ρόδο, για όλη την ενδυνάμωση και αισιοδοξία που μου παρείχαν καθημερινά, ο καθένας με το δικό του ξεχωριστό τρόπο.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Παναγιώτη και Φραγκούλα, καθώς και τα αδερφάκια μου, Γιώργο και Σταμάτη, για τη συνεχή συμπαράστασή τους σε κάθε βήμα της ζωής μου. Τέλος, το πιο βαθύτερο και τεράστιο Ευχαριστώ, στον πιο Υπέροχο Άνθρωπο, στον Τάσο μου, στον οποίο οφείλεται και η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, ο οποίος πέρα από την αμέριστη στήριξη και αγάπη του, με έμαθε κάθε μέρα να συνεχίζω και να παλεύω ακούραστα, με υπομονή και επιμονή, για την επίτευξη των στόχων μου.

Με μία σκέψη...

Στον Τάσο

Κεφάλαιο 0		
Εισαγωγή.....		1
Κεφάλαιο 1		
1.1	Ανάπτυξη και Δομή Επιφανειών.....	13
1.1.1	Ρυθμός Ανάπτυξης Επιφανειών.....	14
1.2	Προσρόφηση σε Επιφάνειες.....	14
1.2.1	Φυσική και Χημική Προσρόφηση.....	16
1.3	Εκρόφηση.....	22
1.4	Ισόθερμες Προσρόφησης.....	23
1.4.1	Ισόθερμη Langmuir.....	24
1.4.1.A	Κινητική Μελέτη Συνδεδεμένης Προσρόφησης.....	24
1.4.1.B	Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης.....	25
1.4.2	Ισόθερμη BET.....	27
1.4.3	Άλλες Ισόθερμες.....	29
1.5	Κινητική της Προσρόφησης.....	30
Κεφάλαιο 2		
2.1	Στόχος Διατριβής.....	33
Κεφάλαιο 3		
3.1	Αρχές Λειτουργίας της Τεχνικής VLPR.....	36
3.2	Οργανολογία της Τεχνικής VLPR.....	41
3.2.1	Σύστημα Ροής.....	43
3.2.2	Σύστημα Αντίδρασης.....	46
3.2.3	Σύστημα Εκκένωσης.....	48
3.2.4	Σύστημα Ανίχνευσης.....	49
3.3	Πειραματική Διαδικασία.....	52
3.3.1	Αλληλεπίδραση Αερίου HCl με Δείγματα Σκόνης Προέλευσης από τη Σαουδική Αραβία.....	52
3.3.2	Πειραματικό Μέρος.....	52
3.3.2.A	Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής.....	54
3.3.2.B	Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής.....	61
3.3.2.Γ	Βαθμονόμηση Έντασης – Ροής.....	66
3.3.2.Δ	Προσδιορισμός Κρίσιμων Παραμέτρων Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης HCl – Σκόνης.....	69
Κεφάλαιο 4		
4.1	Χαρακτηρισμός Επιφανειών Σκόνης.....	77
4.2	Δείγμα Σκόνης B-47: Έλεγχος Αλλοίωσης Σκόνης κατόπιν Αλληπάλληλων Προσροφήσεων Αερίου HCl	79
4.2.1	Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, $\gamma_{obs}(T)$, και Πιθανότητας Προσρόφησης, $N_s(T)$	85
4.2.2	4.2.2 Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, γ_{obs} - Προσδιορισμός γ_0 , και Πιθανότητας Προσρόφησης, N_s από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου – Ισόθερμες	89
4.2.3	Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων για τη B-47.....	98
4.3	Δείγμα Σκόνης B-49: Ετερογενής Αλληλεπίδραση με Αέριο HCl.....	99

4.3.1	4.3.1 Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, γ_{obs} - Προσδιορισμός γ_0 , και Πιθανότητας Προσρόφησης, N_s από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου – Ισόθερμες.....	99
4.3.2	Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων για τη Β-49.....	106
4.4	Μηχανιστική Διερεύνηση Προσρόφησης HCl σε Επιφάνειες Σκόνης.....	107
4.5	Σύνοψη – Αποτίμηση Αποτελεσμάτων της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης.....	109
4.5.1	Αλληλεπίδραση Αερίου HCl με επιφάνειες Ερημικής Σκόνης.....	109
4.5.2	Σύγκριση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης, γ_0 , για Διάφορα Πτητικά Ανόργανα Οξέα με Ερημικές Σκόνης.....	114
Κεφάλαιο 5		
Συμπεράσματα.....		117

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, προς απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, μελετήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση αερίου HCl με επιφάνεια σκόνης, που συλλέχθηκε από την περιοχή της Σαουδικής Αραβίας. Η συγκεκριμένη ετερογενής αλληλεπίδραση δύναται να διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και εν γένει σε ποικίλες περιβαλλοντικές διεργασίες, καθώς το HCl αποτελεί έναν από τους πλέον άφθονους αέριους ρύπους και η προσρόφησή του σε στερεά σωματίδια ενδέχεται να λειτουργεί αφενός ως δεξαμενή του, καθοριστικής σημασίας όσον αφορά στα ατμοσφαιρικά του επίπεδα και αφετέρου, μέσω φαινομένων κατακρήμνισης μπορεί να επιτείνει το φαινόμενο του ευτροφισμού. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα συνεχούς μοριακής ροής, εξοπλισμένο με ειδικά κατασκευασμένο Knudsen αντιδραστήρα, σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor), VLPR, συζευγμένο με τετραπολική φασματομετρία μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS), καθιστώντας εφικτή τη συνεχή ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση αντιδρώντων και προϊόντων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 253 – 296 K, θερμοκρασίες που απαντώνται στα εγγύτερα στην επιφάνεια της Γης ατμοσφαιρικά στρώματα. Στις ανωτέρω συνθήκες προσδιορίστηκε η συγγένεια του αερίου με την εν λόγω επιφάνεια, μέσω μέτρησης του συντελεστή αρχικής κατακράτησης (γ_0), καθώς και το μέτρο της πιθανότητας κατακράτησης του HCl στις διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας, μέσω του προσδιορισμού του αριθμού των μορίων που προσροφούνται στην επιφάνεια, N_s (surface coverage, $\vartheta = N_s/N_{max}$) και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες ισόθερμες. Οι συγκεκριμένες παράμετροι είναι μείζονος σημασίας, καθώς παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες, τόσο για το μηχανισμό της προς μελέτη ετερογενούς αλληλεπίδρασης, καθώς επίσης για την επίδραση στη διαλυτότητα των μετάλλων που περιέχονται στη σκόνη και τον επακόλουθο ρόλο τους σε μία από τις σημαντικότερες απειλές του περιβάλλοντος και κυρίως των υδατικών συστημάτων του πλανήτη, το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Abstract

In the present MSc dissertation, the heterogeneous interaction of gaseous HCl with Saudi Arabia dust surfaces, was studied. The title interaction might play a key-role in the atmosphere, as well as in multiple environmental processes, due to that gaseous HCl adsorption on particles might be both an important sink that determines its atmospheric abundance and an indirect factor, via particles precipitation, that enhances eutrophication. Experiments carried out using a continuous flow system equipped with a Knudsen reactor ensuring very low pressure conditions (Very Low Pressure Reactor, VLPR) and a quadrupole mass spectrometer, QMS, used to analyse the modulated effusive molecular beam that exits the reactor. Experiments performed in temperature range 253 – 296 K, simulating Marine Boundary Layer (MBL) and the lower atmosphere's temperatures. Under those conditions, gaseous HCl affinity with dust surface was studied via initial uptake coefficient (γ_0) determination, as well as HCl adsorption probability on the surface available sites via measuring the number of molecules that are attached on the surface, N_s (surface coverage, $\vartheta = N_s/N_{max}$) and the related isotherms. Both γ_0 and N_s are of great importance, since they provide with information about the adsorption mechanism and can be used to investigate the impact on dust constituents' solubility in the ocean. Therefore, they are critically related with one of the most severe threats for the oceanic environment and the sea waters that is eutrophication.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα αποτελεί το Γήινο περίβλημα που διασφαλίζει τόσο την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη, όσο και την ποιότητα διαβίωσης και αρμονικής συνύπαρξης των έμβιων όντων. Αναπόφευκτα, η ανθρωπογενής παρέμβαση έχει επηρεάσει σημαντικά τη φυσική ισορροπία. Πέρα από την άμεση επίδρασή της, μέσω πρωτογενών εκπομπών αέριων ρύπων έχει επιπρόσθετα έμμεση επίδραση, καθώς εκκινεί φυσικοχημικές διεργασίες με τα φυσικά της συστατικά, που δύνανται να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο σύνολο του κύκλου της ζωικής αλυσίδας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, που τα τελευταία χρόνια απασχολεί έντονα την επιστημονική ατμοσφαιρική κοινότητα, αποτελεί η ετερογενής χημεία. Οι διεργασίες που συντελούνται σε σωματίδια πάγου είναι γνωστές αρκετά χρόνια πλέον για τον ρόλο τους στην αραίωση της στοιβάδας του όζοντος^{1,2}, στην Ανταρκτική και την Αρκτική. Επιπλέον, σημαντικές είναι οι διεργασίες μεταξύ ατμοσφαιρικών οξέων και αερολυμάτων αλατιού, για την παραγωγή του δραστικού οξειδωτικού της ατμόσφαιρας, άτομα χλωρίου (Cl), σε παράκτιες περιοχές³. Άλλα σημαντικά συστατικά σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας συνιστούν τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης. Τα τελευταία μεταφέρονται καθημερινά στην ατμόσφαιρα, μέσω των ανέμων που εξαιτίας των μεγάλων ταχυτήτων που αναπτύσσουν δύνανται να απομακρύνουν σωματίδια από την επιφάνεια της Γης, και να τα μεταφέρουν στο εσωτερικό του αέριου περιβλήματός της. Τέτοια σωματίδια μπορούν να προέρχονται από το έδαφος, καθώς και από τις τεράστιες ξηρές επιφάνειες που καλύπτουν οι διάφορες έρημοι στον πλανήτη, με τις τελευταίες να αποτελούν τις κυριότερες πηγές τους. Μεταξύ αυτών, τη μεγαλύτερη συνδρομή στη σκόνη στην ατμόσφαιρα στον κόσμο έχει η περιοχή της Β. Αφρικής (Εικόνα 1)⁴, όπου βρίσκεται η έρημος της Σαχάρας. Άλλες σημαντικές περιοχές με συνεισφορά στο σωματιδιακό απόθεμα σκόνης της ατμόσφαιρας αποτελούν η Μέση Ανατολή, καθώς επίσης η κεντρική και η νότια Ασία. Οι εκπομπές σκόνης στο νότιο ημισφαίριο είναι μικρότερες (περίπου 8 φορές) σχετικά με εκείνες του βόρειου ημισφαιρίου, αλλά πολύ σημαντικές για τις περιοχές της Αυστραλίας και της Νότιας Αφρικής. Εκτιμάται πως οι ετήσιες εκπομπές σκόνης παγκοσμίως κυμαίνονται από 1000 – 3000 Mt yr⁻¹, από τις οποίες, μόνο 8 – 35 Mt παραμένουν στην ατμόσφαιρα⁵.



Εικόνα 14: Οι κυριότερες πηγές εκπομπής σκόνης στην ατμόσφαιρα φαίνονται επισημασμένες με μαύρες κουκκίδες στην υδρόγειο.

Τα σωματίδια που εκπέμπονται, δύνανται να αλληλεπιδράσουν ετερογενώς με διάφορους αέριους ρύπους της ατμόσφαιρας, οι οποίοι εκλύονται τόσο μέσω βιογενών όσο και ανθρωπογενών διεργασιών. Μία σημαντική κατηγορία πέρα από τις πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compound, VOC), αποτελούν ανόργανα οξέα, που υπάρχουν σε σχετικά μεγάλη αφθονία, τόσο σε ρυπασμένες περιοχές, όσο και στην ελεύθερη ατμόσφαιρα. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται το όζον (O_3), οξείδια του αζώτου (NO_2 , N_2O_5 , HNO_3), οξείδια του θείου (SO_2) καθώς και αέριο HCl ⁶, του οποίου η αλληλεπίδραση μελετάται στη συγκεκριμένη διατριβή.

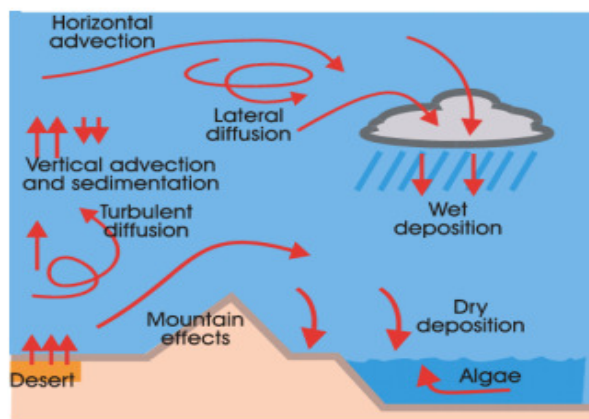
Τη μεγαλύτερη συνδρομή αποθέματος HCl στην Τροπόσφαιρα την επιφέρουν οι αντιδράσεις ατμοσφαιρικών οξέων με αερολύματα θαλάσσιου αλατιού, πάνω από τις επιφάνειες των ωκεανών. Τα πτητικά οξέα, εφόσον προσροφηθούν, διαλύονται στα αερολύματα και εν συνεχεία αντιδρούν με $NaCl$ και παράγουν αέριο HCl . Η ετήσια παραγωγή αερολυμάτων αλατιού από όλους του ωκεανούς του κόσμου εκτιμάται ότι ανέρχεται στους 10000 Mt yr^{-1} , εκ των οποίων 6000 Mt αντιστοιχούν σε παραγωγή ιόντων χλωρίου (Cl^-)⁷. Στην περίπτωση του χαμηλότερου ορίου μετατροπής τους, $\sim 10\%$, σε αέριο HCl , η ελάχιστη παραγωγή HCl φτάνει στους 600 Mt yr^{-1} .

Το HCl , ως πολικό μόριο, εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα στο H_2O . Η εγγενής αυτή ιδιότητά του έχει ως αποτέλεσμα, μετά την παραγωγή του, να αλληλεπιδρά γρήγορα με τα σταγονίδια νερού που κυριαρχούν στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου, ο χρόνος παραμονής του πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, να περιορίζεται περίπου στις 4 ημέρες⁸. Για το λόγο αυτό, η χημεία του HCl είναι σημαντική στη χαμηλότερη τροπόσφαιρα και πιο συγκεκριμένα σε υψόμετρο μόλις μερικών εκατοντάδων μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας ($0-200\text{m}$)⁹. Επί πλέον, η σχετικά μεγάλη μάζα των σωματιδίων σκόνης έχει ως αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη αφθονία στην περιοχή της χαμηλότερης τροπόσφαιρας, με χρόνο παραμονής, ανάλογα με το μέγεθός τους, μερικές εβδομάδες. Συνεπώς, η μεταφορά τους πάνω από την θαλάσσια περιοχή καθιστά δυνατή την αλληλεπίδρασή τους με μόρια αέριου HCl , σε θερμοκρασίες ανάλογες με τις επικρατούσες στα εγγύτερα της Γης ατμοσφαιρικά στρώματα.

Η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η προσρόφηση του HCl στη σκόνη δύναται να μεταβάλλει την οξύτητά των σωματιδίων και κατ' επέκταση να αυξήσει τη διαλυτότητα των συστατικών της σκόνης, λόγω οξειδωσής τους. Έτσι, μέσω φαινομένων κατακρήμνισης των σωματιδίων, θρεπτικά συστατικά καθίστανται διαθέσιμα στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Σημειώνεται ότι ο Fe που περιέχουν τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης, αποτελεί σημαντικό συστατικό για το φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς, όπου άλλες θρεπτικές ουσίες είναι άφθονες¹⁰. Επομένως, αύξηση του διαλυόμενου

σιδήρου σε πολλές θαλάσσιες περιοχές οδηγεί σε αύξηση της παραγωγικότητας, με αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων CO₂ στην ατμόσφαιρα¹¹ και την εμφάνιση του δυσμενούς για τη θαλάσσια πανίδα, φαινομένου του ευτροφισμού. Επομένως, η εκπομπή σκόνης από το έδαφος, η μεταφορά της στην ατμόσφαιρα της Γης και ακολούθως η εναπόθεσή της στους ωκεανούς μπορούν να επηρεάσουν τόσο το κλίμα όσο και το περιβάλλον εν γένει.

Όπως αναφέρθηκε, άνεμοι με υψηλές ταχύτητες, απομακρύνουν σωματίδια σκόνης από την επιφάνεια της Γης και τα μεταφέρουν μέσω της ατμόσφαιρας σε άλλες περιοχές. Τα σωματίδια αυτά είναι σχετικά μικρού μεγέθους (διάμετρος περίπου 20 nm) και κινούνται στη χαμηλότερη τροπόσφαιρα (Εικόνα 2)⁴. Σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm παραμένουν στην τροπόσφαιρα για περίπου 2-3 εβδομάδες, ενώ μεγαλύτερα για περίπου μερικές ώρες⁴. Τα πρώτα απομακρύνονται αρκετά από την πηγή και η επαναφορά τους στο έδαφος ή στους ωκεανούς συμβαίνει μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Αντίθετα, τα δεύτερα, λόγω της μεγαλύτερης μάζας τους, απομακρύνονται από την αέρια φάση μέσω ξηρής εναπόθεσης σε απόσταση πολύ κοντινή από την πηγή εκπομπής.



Εικόνα 2⁴: Πορεία σκόνης στην κατώτερη τροπόσφαιρα.

Καθώς τα σωματίδια μεταφέρονται, δύνανται να αλληλεπιδράσουν με τους αέριους ρύπους της ατμόσφαιρας. Μετά το διοξείδιο του θείου (SO₂) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x), η εκπομπή HCl αποτελεί τη σημαντικότερη συνεισφορά στην οξύτητα της ατμόσφαιρας ανθρωπογενούς προελεύσεως¹². Συγκεκριμένα, μετρήσεις στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξαν ότι το SO₂ συνεισφέρει 71 %, τα NO_x 25 % και το HCl ~4 %. Αντίστοιχες μετρήσεις στη δυτική Ευρώπη προσδιόρισαν τις συγκεκριμένες συνδρομές σε 68, 30 και 2 %, αντίστοιχα¹². Όσον αφορά στις ανθρωπογενείς εκπομπές HCl, διεξήχθησαν μελέτες τόσο στο Ηνωμένο Βασίλειο όσο και σε 12 ακόμα χώρες της Δυτικής Ευρώπης και κατέδειξαν ότι το 93 % του εκπεμπόμενου HCl στο Ηνωμένο Βασίλειο προέρχεται από την καύση κάρβουνου, το 6% από την αποτέφρωση απορριμμάτων, ενώ μόλις το 1 % από άλλες πηγές όπως

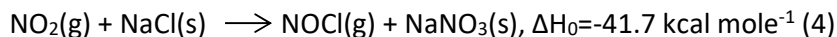
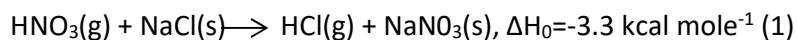
από διαλύτες, καταλύτες αυτοκινήτων, πετρέλαιο (Πίνακας 1)¹². Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τις μετρήσεις στη δυτική Ευρώπη, με το 81.4 % να προέρχεται από την καύση κάρβουνου, το 17.5 % από την αποτέφρωση απορριμμάτων και το 1.1 % από άλλες πηγές. Ποσοτικά, 260 kt ετησίως εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα του Ηνωμένου Βασιλείου μέσω της ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Πίνακας 1¹²: Σύνοψη των εκτιμώμενων εκπομπών HCl στο Ηνωμένο Βασίλειο.

Source	Size (kt a ⁻¹)	% of total HCl
Coal burning	240	93
Waste incineration	16	6
Chlorinated hydrocarbons	1	}
Automobile exhausts	0.4	
Glass making	0.23	
Fuel oil combustion	0.12	
Steel pickling acid regeneration	0.09	
Total	260	100

Ωστόσο, οι εκπομπές που οφείλονται σε βιογενείς διεργασίες υπερτερούν σε ποσότητα εκπομπής. Πιο συγκεκριμένα, οι εκπομπές HCl από ηφαίστεια σε παγκόσμια κλίμακα, εκτιμώνται στους 750 – 7600 kt ετησίως¹². Επίσης, η αντίδραση χλωριούχου μεθύλιου (CH₃Cl), με τις ρίζες υδροξυλίου (OH) στην ατμόσφαιρα, είναι υπεύθυνη για 4000 kt ετησίως¹². Το CH₃Cl παράγεται στην θάλασσα από τα θαλάσσια φυτά ή τους μικροοργανισμούς, αλλά και στην ξηρά από την καύση εκτάσεων βλάστησης. Τέλος, αρκετές πτητικές οργανικές ενώσεις (CFCs, HFCs, CCl₄, CH₃CCl₃) που περιέχουν χλώριο, αντιδρούν με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, απελευθερώνοντας άτομα Cl, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό HCl¹³. Τέλος, όπως ακριβώς στην περίπτωση των ανθρωπογενών εκπομπών, οι εκπομπές SO₂ και NO_x υπερτερούν έναντι του HCl.

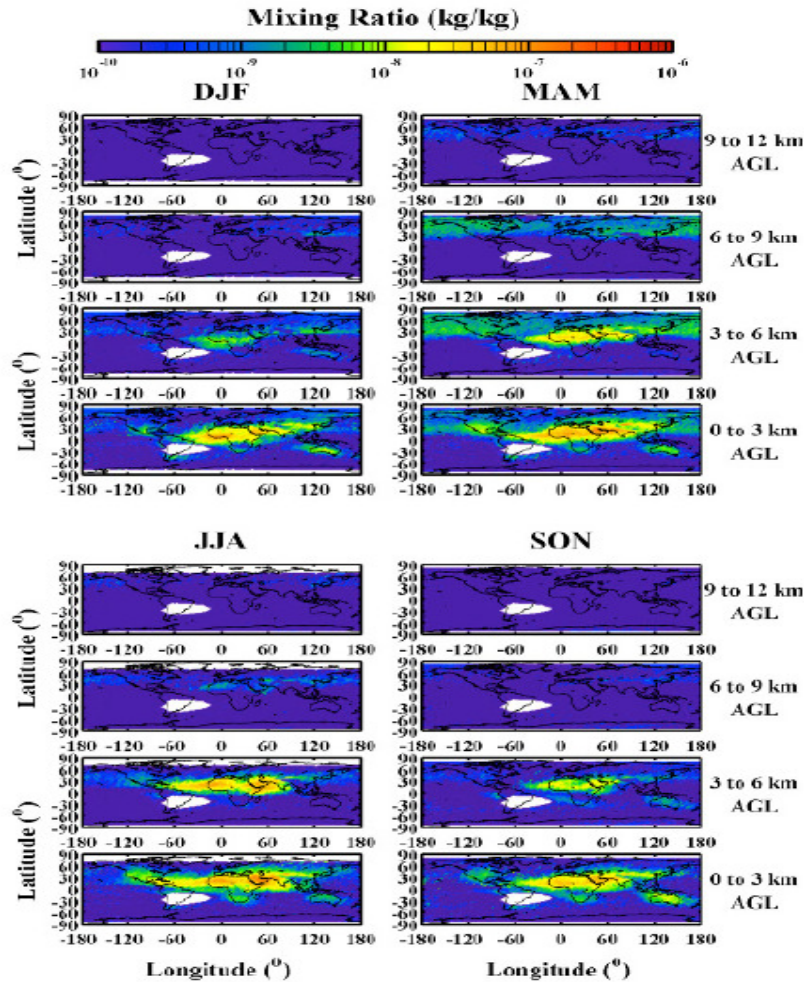
Την μεγαλύτερη συνεισφορά σε εκπομπές αερίου HCl, την έχουν οι ετερογενείς αντιδράσεις μεταξύ των αερολυμάτων θαλάσσιου αλατιού με οξέα της ατμόσφαιρας. Εκτιμάται πως τουλάχιστον 600.000 kt HCl⁷ εκπέμπονται ετησίως μέσω των συγκεκριμένων διεργασιών. Αντιδράσεις ατμοσφαιρικών οξέων με αερολύματα αλατιού παράγουν τεράστιες ποσότητες αερίου HCl πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Ρύποι, οι οποίοι μεταφέρονται με την αέρια κυκλοφορία από αστικές περιοχές με έντονη βιομηχανική και γενικότερα ανθρωπογενή δραστηριότητα στην ατμόσφαιρα πάνω από την θάλασσα, αντιδρούν με τα αερολύματα αλατιού και παράγουν HCl³:



Όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 1 – 4, από την πρώτη αντίδραση, παράγεται άμεσα αέριο HCl. Επίσης, η φωτοδιάσπαση του ClNO₂, του Cl₂ και του NOCl, οδηγεί στην παραγωγή ατόμων Cl (ρίζες), τα οποία αντιδρώντας με μεθάνιο ή άλλες VOC, που περιέχουν υδρογόνα, σχηματίζουν αέριο HCl⁹.

Το HCl όμως, ως ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό μόριο, αλληλεπιδρά άμεσα με τα σταγονίδια του νερού, που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και διαλύεται μέσα σε αυτά. Εκτιμάται πως η συγκέντρωσή του στο επίπεδο της θάλασσας φτάνει μέχρι τα 0.5 ppb, ενώ στα 3 km και τα 10 km, τα επίπεδα του μειώνονται σε 0.1 ppb και 0.04 ppb, αντίστοιχα¹³.

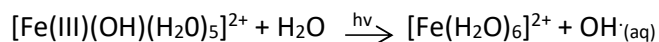
Ωστόσο, εξαιτίας της αέριας κυκλοφορίας, η οποία μεταβάλλεται τοπικά ανάλογα με την εποχή που επικρατεί, η παγκόσμια κατανομή σκόνης μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια του έτους. Στην Εικόνα 3¹⁴ παρουσιάζεται η μέση παγκόσμια κατανομή σκόνης τεσσάρων ετών, ανά εποχή, συναρτήσει του ύψους στην ατμόσφαιρα. Οι λόγοι ανάμιξης που παρουσιάζονται αντιστοιχούν σε ποσότητα σκόνης ανά συνολική ποσότητα αερολυμάτων της ατμόσφαιρας. Η λήψη έγινε με τη βοήθεια δορυφόρων (CALIPSO). Επιπλέον, ανάλογα με την εποχή, παρατηρούνται μεταβολές τόσο στην κάθετη όσο και στην οριζόντια μεταφορά της σκόνης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά τους μήνες Μάρτιο, Απρίλιο, Μάιο (MAM), δηλαδή την άνοιξη του βόρειου ημισφαιρίου¹⁵, παρατηρούνται οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης πάνω από τις περιοχές των ερήμων, που είναι σύμφωνο με την επίδραση έντονων ανέμων τη συγκεκριμένη περίοδο. Υψηλοί λόγοι παρατηρούνται επίσης πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό, τον Ινδικό και το Βόρειο Ειρηνικό, την ίδια περίοδο. Επομένως, οι τεράστιες ποσότητες σκόνης που εκπέμπονται τους συγκεκριμένους μήνες, μπορούν να μεταφερθούν χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά μέσω της αέριας κυκλοφορίας και κατά τη μεταφορά τους αυτή να αλληλεπιδράσουν με αέριο HCl, το οποίο βρίσκεται σε σχετικά μεγάλη αφθονία στην επιφάνεια των ωκεανών και σε ύψος μερικών εκατοντάδων μέτρων από αυτήν.



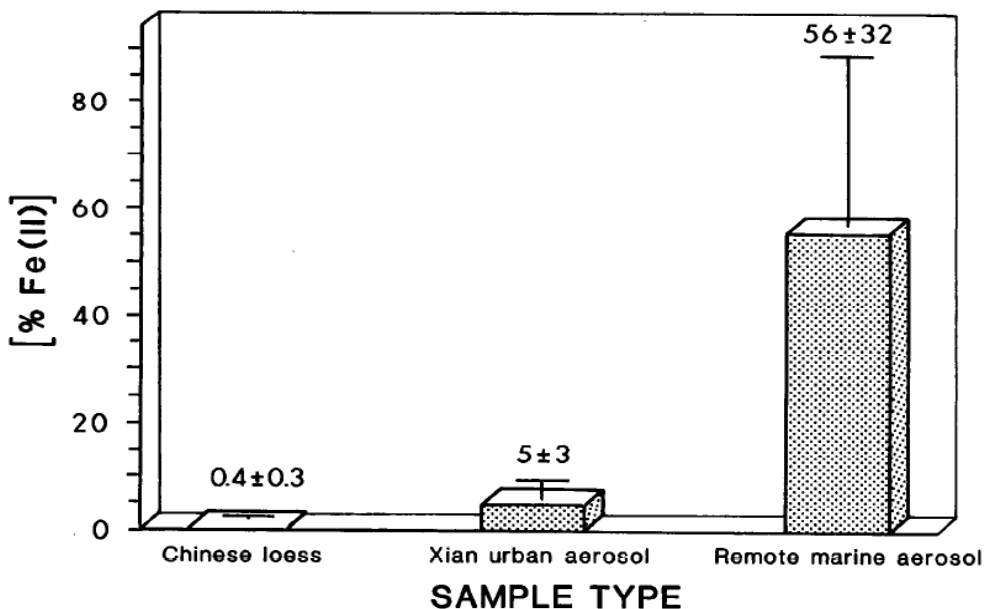
Εικόνα 34: Μέση παγκόσμια κατανομή του λόγου ανάμιξης σκόνης (ποσότητα σκόνης/συνολική ποσότητα αερολυμάτων της ατμόσφαιρας), από παρατηρήσεις τεσσάρων ετών για διαφορετικές εποχές. Παρατηρήσεις σε διαφορετικό ύψος παρουσιάζουν την κάθετη κατανομή της σκόνης στην ατμόσφαιρα.

Ένα εκ των συστατικών των σωματιδίων σκόνης που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα είναι ο σίδηρος (Fe), ο οποίος αποτελεί το κύριο θρεπτικό συστατικό, που περιορίζει την θαλάσσια παραγωγικότητα σε παγκόσμια κλίμακα. Η μεγαλύτερη ποσότητα Fe στη σκόνη βρίσκεται με τη μορφή αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe(III)}$)¹⁶. Ωστόσο, η κρυσταλλική αυτή μορφή Fe είναι διαλυτή μόνο σε όξινα διαλύματα ($\text{pH} < 7$) και αδιάλυτη σε αλκαλικά ($\text{pH} > 7$), όπως αυτά του θαλασσινού νερού ($\text{pH} = 7.3 - 8.2$)¹⁷. Ωστόσο, καθώς η σκόνη μεταφέρεται στην χαμηλότερη τροπόσφαιρα, μακριά από την πηγή εκπομπής της, αναμιγνύεται με αερολύματα υψηλής οξύτητας, τα οποία περιέχουν θαλασσινό αλάτι και H_2SO_4 . Σημειώνεται ότι η υψηλή οξύτητα των αερολυμάτων οφείλεται κυρίως στην παρουσία H_2SO_4 , το οποίο είναι άφθονο και έχει τόσο ανθρωπογενείς όσο και βιογενείς πηγές. Συνεπώς, τα όξινα αερολύματα θα αυξήσουν τη διαλυτότητα του Fe [Fe(III)] σε αυτά και εν συνεχεία ο διαλυόμενος σίδηρος Fe(III) θα φωτοαναχθεί σε Fe(II), από την ηλιακή

ακτινοβολία. Έτσι, σε pH = 2 - 2.5, που αντιστοιχεί στο pH των σύννεφων και του νερού της βροχής, από την ακόλουθη αντίδραση ο σίδηρος ανάγεται στη δισθενή του μορφή Fe(II):



Η όξινη φύση των αερολυμάτων, όπου παράγεται το φωτοπαραγώμενο ιόν Fe(II), το σταθεροποιεί, καθώς ο ρυθμός οξειδωσής του είναι αργός σε μειωμένο pH⁶. Η αντίδραση αυτή, αποτελεί την αντίδραση κλειδί, της αύξησης της διαλυτότητας του σιδήρου που βρίσκεται στα θαλάσσια αερολύματα και στο νερό της βροχής^{10,15,18}, με επακόλουθο την διαθεσιμότητά του στο αλκαλικό pH των ωκεανών μέσω κατακρήμνισης. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από συγκριτικές μετρήσεις του ποσοστού Fe(II) ως προς το συνολικό Fe, οι οποίες διεξήχθησαν σε δείγματα σκόνης που συλλέχθηκαν πάνω από τον Ειρηνικό Ωκεανό, την αστική περιοχή Σιάν της Κίνας καθώς και σε δείγματα από σκόνη της ερήμου της Κίνας (Εικόνα 4)¹⁵. Τα αποτελέσματα έδειξαν ~ 0,4% το ποσοστό του Fe(II) στη σκόνη από την έρημο, ~ 5% στα αστικά δείγματα και τέλος >55% στα θαλάσσια δείγματα του Ειρηνικού Ωκεανού. Συνεπώς, η μεταφορά της σκόνης και η αλληλεπίδρασή της με τα όξινα αερολύματα της ατμόσφαιρας, το νερό της βροχής και τον ήλιο αποτελούν διεργασίες απαραίτητες για την διαθεσιμότητα του σιδήρου στους ωκεανούς της Γης.



Εικόνα 4¹⁵: Το κλάσμα Fe(II) ως προς το συνολικό Fe, σε σκόνη προέλευσης από την έρημο της Κίνας και σε αερολύματα που συλλέχθηκαν πάνω από την αστική περιοχή Σιάν, την Κίνα και τον Ειρηνικό Ωκεανό.

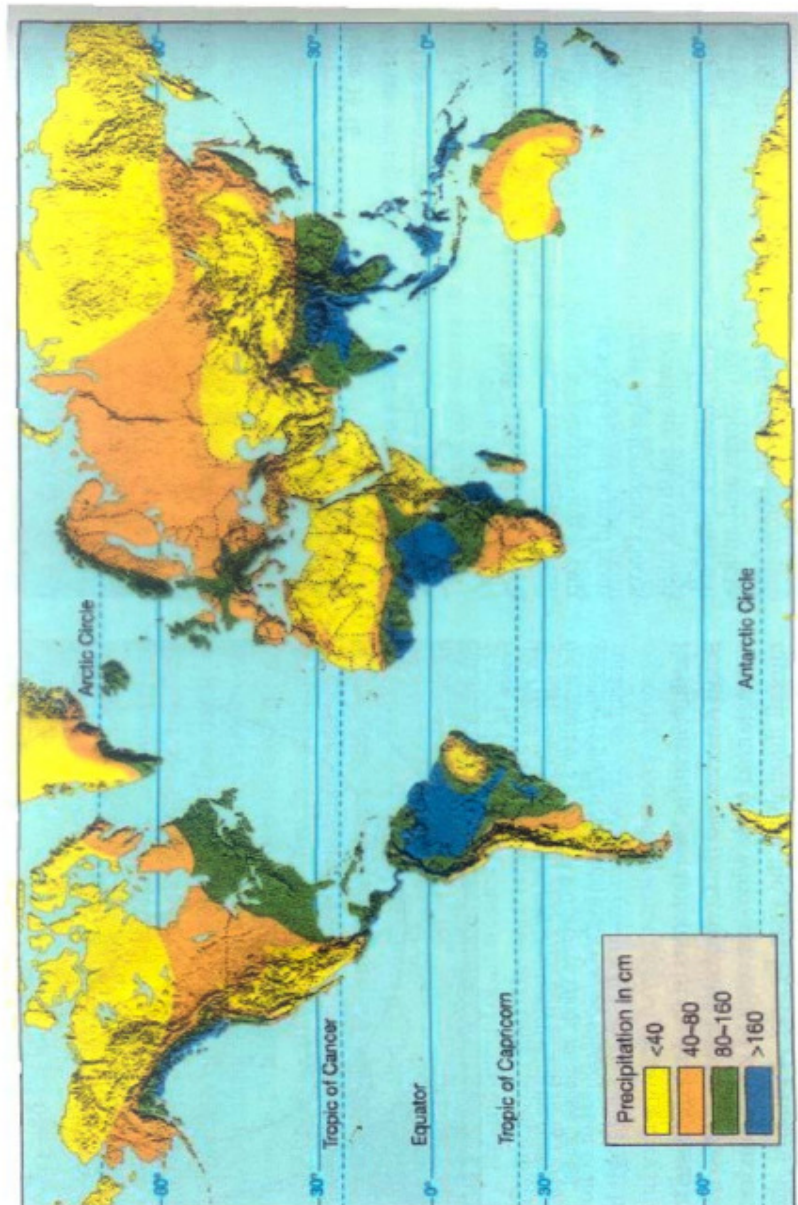
Σημειώνεται, πως η παραπάνω αντίδραση, μεταξύ άλλων, αποτελεί σημαντική πηγή ριζών OH στο νερό της ατμόσφαιρας. Τα OH με τη σειρά τους, μπορούν να οξειδώσουν το S(IV) στα σταγονίδια, οδηγώντας στο σχηματισμό H₂SO₄.

Γενικότερα, η συγκεκριμένη αντίδραση του Fe κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του στην τροπόσφαιρα διαδραματίζει ρόλο κλειδί σε δύο σημαντικές διαδικασίες: το μετασχηματισμό του σε Fe(II), καθιστώντας τον διαθέσιμο ως θρεπτικό συστατικό για το φυτοπλαγκτόν στον ανοιχτό ωκεανό, όταν εισέρχεται στην θάλασσα, καθώς επίσης και παραγωγή του κυριότερου ατμοσφαιρικού οξειδωτικού, τις ρίζες OH. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, πως υπάρχει μία σύνδεση μεταξύ του Fe, του κύκλου του S, και της θαλάσσιας παραγωγικότητας¹⁵. Πιο συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί, η αναγωγή του Fe(III) από τη σκόνη μπορεί να παράγει OH καθώς και Fe(II). Η προσθήκη Fe(II) στην θάλασσα αυξάνει την παραγωγικότητα, με αποτέλεσμα την εκπομπή (CH₃)₂S στην ατμόσφαιρα πάνω από τους ωκεανούς, το οποίο εκπέμπεται από το φυτοπλαγκτόν. Αυτό με τη σειρά του οξειδώνεται από τα διάφορα οξειδωτικά προσαυξάνοντας το SO₂ και συνακόλουθα H₂SO₄, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του Fe(III) που υπάρχει στη σκόνη. Επιπλέον, οι ρίζες OH στα σταγονίδια θα επιφέρουν την αυξημένη οξείδωση S(IV), και θα παράγουν H₂SO₄ που θα οδηγήσει εκ νέου στην προσαύξηση του διαλυμένου Fe(III).

Επιπρόσθετα, πέρα από το H₂SO₄, το οποίο παράγεται από την οξείδωση του SO₂ στα σταγονίδια της βροχής, το HCl συμβάλλει επίσης σημαντικά στην οξύτητα της. Μολονότι οι εκπομπές του SO₂, τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από βιογενείς πηγές υπερτερούν αυτών του HCl κατά μία τάξη μεγέθους, το HCl αποτελεί ισχυρότερο οξύ και λόγω της αυξημένης του υδατοδιαλυτότητας παράγει άμεσα ιόντα υδρογόνου (H⁺) μετά τη διάλυσή του, ενώ η οξείδωση του SO₂ σε H₂SO₄ μπορεί να διαρκέσει από ώρες έως και ημέρες, ανάλογα με την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας¹². Επομένως, δεν αποτελεί έκπληξη ότι το HCl επηρεάζει περισσότερο την οξύτητα της βροχής συγκριτικά με το SO₂. Ωστόσο, εξαιτίας της διαλυτότητας και της δραστηριότητας του, το HCl εναποτίθεται πολύ κοντά στην πηγή εκπομπής του, με αποτέλεσμα η δράση του να είναι σημαντική μόνο τοπικά και η οξύτητα της βροχής σε εκείνη την περιοχή να οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε αυτό. Σε μεγαλύτερες όμως αποστάσεις οι αντίστοιχες οξύτητες διαφέρουν μερικές τάξεις μεγέθους, με κυρίαρχο, το SO₂. Η συνεισφορά επομένως του HCl για τη διαλυτοποίηση του Fe(III) αποτελεί σημαντικής βαρύτητας παράμετρο, ιδιαίτερα κατά την αναφορά σε περιοχές πλησίον της πηγής εκπομπής του¹².

Πέραν όμως από την αλληλεπίδραση αυτή, ο Fe(II) θα μπορέσει να είναι διαθέσιμος στους ωκεανούς εφόσον πρώτα εναποτεθεί σε αυτούς μέσω φαινομένων κατακρήμνισης. Συνεπώς, ο ευτροφισμός θα εντείνεται σε περιοχές στις οποίες, εκτός από αυξημένες συγκεντρώσεις σκόνης (Εικόνα 4), θα επικρατούν και έντονες βροχοπτώσεις. Στην Εικόνα 5¹⁹, παρουσιάζεται η μέση ετήσια πλανητική

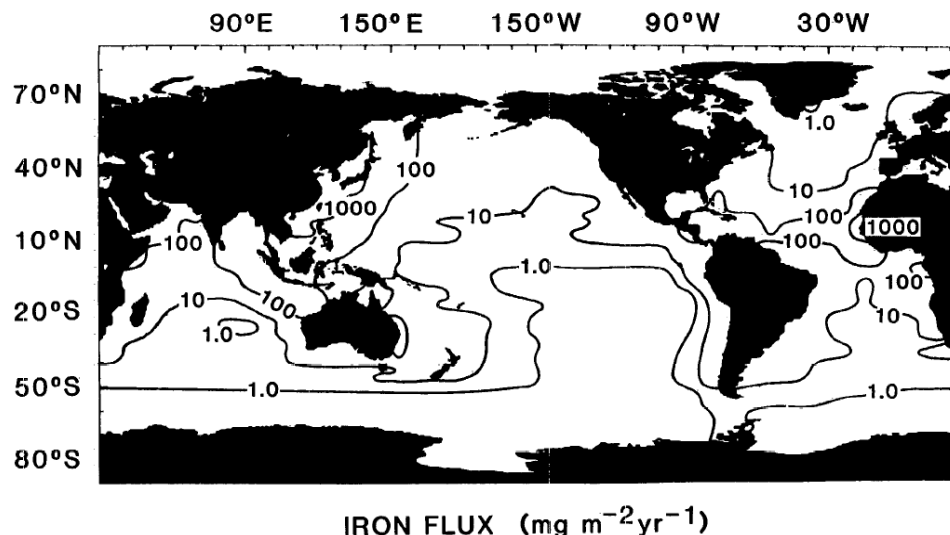
κατανομή των βροχοπτώσεων σε εκατοστά από το έδαφος. Όπως φαίνεται έντονες βροχοπτώσεις σημειώνονται κυρίως στους τροπικούς, εξαιτίας της Ενδοτροπικής Ζώνης Σύγκλισης στην οποία βρίσκονται και βάσει της αέριας κυκλοφορίας, επικρατούν έντονα καιρικά φαινόμενα. Αντίθετα, οι περιοχές εκτός της Τροπικής Ζώνης (περιοχές σε γεωγραφικό πλάτος 30°, ήπιος καιρός με λίγες βροχοπτώσεις)²⁰, τα φαινόμενα κατακρήμνισης είναι σημαντικά πιο ασθενή και η επίδραση του Fe(II) στο θαλάσσιο περιβάλλον αμβλύτερη.



Εικόνα 5¹⁹: Μέση ετήσια πλανητική κατανομή της βροχόπτωσης σε εκατοστά από το έδαφος

Τέλος, στην Εικόνα 6¹⁵, παρουσιάζεται η παγκόσμια κατανομή της ροής εναπόθεσης του διαλυμένου ατμοσφαιρικού Fe στους ωκεανούς, ο οποίος

προέρχεται αποκλειστικά από σωματίδια σκόνης. Υψηλή εναπόθεση Fe παρατηρείται σε υδάτινα συστήματα που ανήκουν κατά κύριο λόγο στην τροπική ζώνη της γήινης σφαίρας, η οποία αφενός χαρακτηρίζεται από μεγάλες ποσότητες σκόνης και αφετέρου από έντονες βροχοπτώσεις.



Εικόνα 6¹⁵: Εκτιμήσεις ροής του συνολικού Fe που εναποτίθεται από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας στους ωκεανούς.

Συμπερασματικά, είναι πρόδηλο ότι η ετερογενής ατμοσφαιρική χημεία διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο για την εμφάνιση του δισθενούς σιδήρου [Fe(II)] στους ωκεανούς και την ανάπτυξη του κρίσιμου φαινομένου για τη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα, του ευτροφισμού, σε παγκόσμιο επίπεδο. Μετά την εισαγωγή σωματιδίων σκόνης στην ατμόσφαιρα, η επόμενη σημαντική διεργασία, που καθιστά τον Fe διαθέσιμο στα υδάτινα συστήματα, είναι η αλληλεπίδραση με αέριους ρύπους και κυρίως με ατμοσφαιρικά οξέα, τα οποία μπορούν να αυξήσουν τη διαλυτότητα του Fe(III). Η ετερογενής αλληλεπίδραση μεταξύ αερίων και σωματιδίων περιλαμβάνει αρχικά την προσρόφηση των πρώτων στα σωματίδια. Όσο περισσότερα μόρια του εν λόγω αερίου προσροφηθούν στα σωματίδια σκόνης, γεγονός που εξαρτάται από τη χημική συγγένεια του ρύπου και των σωματιδίων, καθώς και από τα δομικά τους χαρακτηριστικά, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα Fe(III) θα διαλυθεί και εν συνεχεία αναγόμενος θα μετατραπεί σε Fe(II). Μέτρο για τη συγκεκριμένη διεργασία αποτελεί ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , και πλειάδα μελετών έχει διεξαχθεί για αέριους ρύπους όπως HNO_3 , SO_2 , NO_2 , NO_3 , O_3 και N_2O_5 με σωματίδια σκόνης που προέρχονται από τις ερήμους της Αριζόνας, της Σαχάρας, του Γκόμπι καθώς και της Κίνας²¹. Το γ_0 εκφράζει τη συγγένεια του κάθε αερίου με την αντίστοιχη σκόνη, δηλαδή το πόσο έντονα το κάθε αέριο “αγαπά” τη συγκεκριμένη δομή και σύσταση σκόνης. Συνεπώς, οι τιμές του γ_0 δύνανται να αποτελέσουν το πρώτο μέτρο και κριτήριο για την ποσότητα του Fe(III) που θα

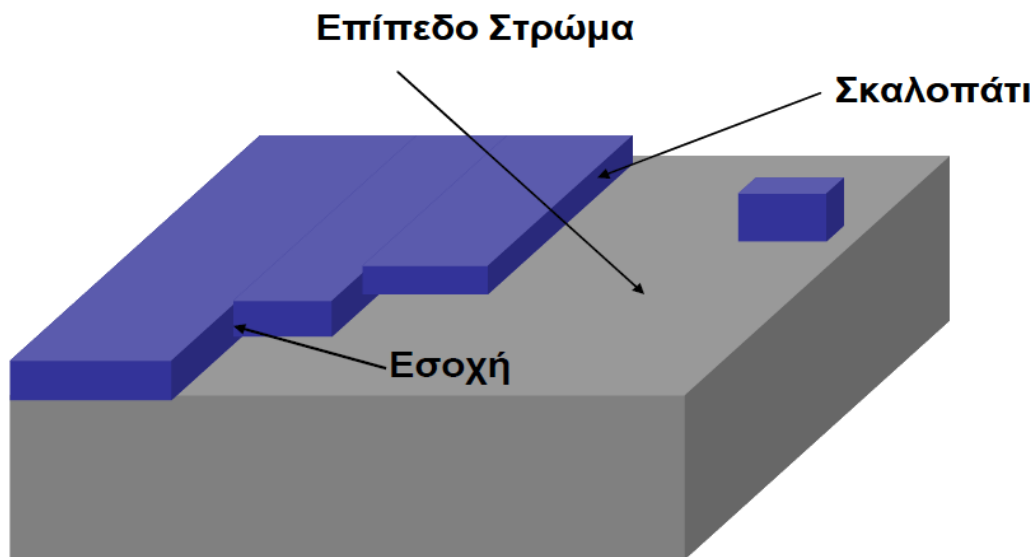
μετατραπεί σε Fe(II). Ακολουθως, ανάλογα με την ένταση των φαινομένων κατακρήμνισης και των σχετικών ποσοστών οξέων και σκόνης που συνυπάρχουν στις διάφορες γεωγραφικές περιοχές, μπορεί να προβλεφθεί η ένταση του φαινομένου του ευτροφισμού. Έτσι, θα μπορέσουν να ληφθούν προληπτικά μέτρα, τουλάχιστον όσον αφορά στην ανθρωπογενούς προέλευση συνδρομή στις εκπομπές των συγκεκριμένων ρύπων που εντείνουν το φαινόμενο.

Βιβλιογραφία

- (1) Παπαδημητρίου, Β. Χ. *Διδακτορική Διατριβή* Ηράκλειο, 2005.
- (2) Henson, B. F.; Wilson, K. R.; Robinson, J. M. *Geophysical Research Letters* **1996**, *23*, 1021.
- (3) Leu, M.; Timonen, R. S.; Keyser, L. F. J. *Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13203.
- (4) <https://www.wmo.int/pages/prog/arep/wwrp/new/source.html>.
- (5) Tegen, I.; Schepanski, K. *Earth and Environmental Science* **2009**, *7*, 1755.
- (6) Cwiertny, D. M.; Young, M. A.; Grassian, V. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 27.
- (7) Duce, R. A. *Journal of Geophysical Research* **1969**, *74*, 4597.
- (8) <https://web.viu.ca/krogh/chem302/residence%20time%20of%20atmos%20gases%20Table%202.1%20Hobbs.pdf>.
- (9) Kim, S.; Huey, L. G.; Stickel, R. E.; Pierce, R. B.; Chen, G.; Avery, M. A.; Dibb, J. E.; Diskin, G. S.; Sachse, G. W.; McNaughton, C. S.; Clarke, A. D.; Anderson, B. E.; Blake, D. R. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2008**, *8*, 3563.
- (10) Zhuang, G.; Yi, Z.; Duce, R. A.; Brown, P. R. *Global Biochemical Cycles* **1992**, *6*, 161.
- (11) Mahowald, N. M.; Baker, A. R.; Bergametti, G.; Brooks, N.; Duce, R. A.; Jickells, T. D.; Kubilay, N.; Prospero, J. M.; Tegen, I. *Global Biochemical Cycles* **2005**, *19*.
- (12) Lightlowers, P. J.; Cape, J. N. *Atmospheric Environment* **1988**, *22*, 7.
- (13) <http://zebu.uoregon.edu/text/ozone>.
- (14) Luo, T.; Wang, Z.; Zhang, D. *EPJ Web of Conferences* **2016**, *119*.
- (15) Duce, R. A.; Tindale, N. W. *Limnol. Oceanogr.* **1991**, *36*, 1715.
- (16) Meskhidze, N.; Chameides, W. L.; Nenes, A.; Chen, G. *Geophysical Research Letters* **2003**, *30*, 2085.
- (17) <http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm>.
- (18) Feng, W.; Nansheng, D. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1137.
- (19) <http://www.geo.auth.gr/courses/gmc/gmc431e/th/Climatology.pdf>.
- (20) ΕΙΔΙΚΑ ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ; Μ. Κανακίδου; Ν. Μιχαλόπουλος; Γ. Κουβαράκης.
- (21) Crowley, J. N.; Ammann, M.; Cox, R. A.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Mellouki, A.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. J. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 9059.

1.1 Ανάπτυξη και δομή επιφανειών

Μια πρώτη απλή περιγραφή της ιδανικής κρυσταλλικής επιφάνειας είναι εκείνη ενός πλακόστρωτου δρόμου. Ένα αέριο που συγκρούεται με την επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μία μπάλα που αναπηδά τυχαία πάνω στις πλάκες. Το αέριο χάνει ενέργεια καθώς αναπηδά, αλλά το πιθανότερο είναι να διαφύγει από την επιφάνεια πριν χάσει αρκετή κινητική ενέργεια και εγκλωβιστεί σε αυτήν. Η εικόνα αυτή αλλάζει όταν η επιφάνεια παρουσιάζει ατέλειες, δηλαδή όταν υπάρχουν κάποια ατελή στρώματα ατόμων. Ένας συνηθισμένος τύπος επιφανειακής ατέλειας είναι το σκαλοπάτι μεταξύ δύο ανισόπεδων επίπεδων στρωμάτων ατόμων, εικόνα 1.1¹, καθώς και οι εσοχές που μπορεί να παρουσιάζει το ίδιο το σκαλοπάτι. Σε αυτήν την περίπτωση, καθώς το αέριο αναπηδά σε ένα από τα επίπεδα στρώματα υπό την επίδραση του διαμοριακού δυναμικού, θα μπορεί να βρεθεί σε ένα σκαλοπάτι ή σε μία γωνία που σχηματίζεται από μία εσοχή. Το αέριο δεν αλληλεπιδρά πλέον με ένα μόνο άτομο αλλά με πολύ περισσότερα, με αποτέλεσμα να παγιδεύεται στην επιφάνεια.



Εικόνα 1.1¹: Είδη ατελειών που εμφανίζονται σε ανισόπεδα στρώματα.

Επομένως, η ύπαρξη ατελειών αποτελεί πανάκεια για την εναπόθεση και ανάπτυξη μίας επιφάνειας. Δεν είναι όμως όλες οι ατέλειες αποτελεσματικές². Καθώς η διαδικασία εναπόθεσης στα σκαλοπάτια και στις γωνίες συνεχίζεται, έρχεται κάποια στιγμή όπου ολόκληρη η κατώτερη επιφάνεια επικαλύπτεται. Στο σημείο αυτό, οι ατέλειες της επιφάνειας έχουν εξαλειφθεί και η ανάπτυξη σταματά. Μία επιπλέον λοιπόν απαίτηση για συνεχή ανάπτυξη, είναι η διάδοση της ατέλειας, η οποία συμβαίνει με παρεμβολή σωματιδίων που διακόπτουν την κανονικότητα στη δομή της επιφάνειας. Η παρεμβολή αυτή μπορεί να προκύψει είτε λόγω ταχείας ανάπτυξης, όπου τα σωματίδια δεν έχουν τον χρόνο να σταθεροποιηθούν

στις καταστάσεις ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, εξαιτίας της εναπόθεσης του επόμενου στρώματος, είτε λόγω της παραμόρφωσης του στρώματος γύρω από ένα άτομο πρόσμειξης.

1.1.1 Ρυθμός ανάπτυξης επιφανειών

Θεωρούμε ένα αέριο σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια. Κάτω από συνθήκες συνθήκες η επιφάνεια βομβαρδίζεται συνεχώς από σωματίδια του αερίου με αποτέλεσμα να επικαλύπτεται ταχύτατα. Ο ρυθμός επικάλυψης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την Κινητική Θεωρία των Αερίων² σύμφωνα με την οποία, για δεδομένη τιμή πίεσης p και θερμοκρασίας T , ο αριθμός των κρούσεων του αερίου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας είναι:

$$Z_w = p / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (\text{E.1.1})$$

Μια πρακτική μορφή αυτής της εξίσωσης είναι:

$$\begin{aligned} Z_w / \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} &= 3.51 \times 10^{22} (p/\text{Torr}) / [(T/\text{K}) M_r]^{1/2} \\ Z_w / \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} &= 2.03 \times 10^{21} (p/\text{Torr}) / (M_r)^{1/2} \text{ στους } 298\text{K} \end{aligned} \quad (\text{E.1.2})$$

όπου, M_r το μοριακό βάρος του αερίου. Για τον αέρα ($M_r = 29$) σε ατμοσφαιρική πίεση ($p = 760 \text{ Torr}$) και θερμοκρασία $T = 298\text{K}$, η συχνότητα κρούσεων ανά μονάδα επιφάνειας είναι $3 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Επειδή 1 cm^2 μεταλλικής επιφάνειας αποτελείται από 10^{15} άτομα (monolayer), κάθε άτομο υφίσταται περίπου 10^8 κρούσεις ανά δευτερόλεπτο. Σε ένα τυπικό σύστημα υψηλού κενού επιτυγχάνονται πιέσεις μέχρι 10^{-6} Torr , όπου η συχνότητα των κρούσεων είναι περίπου $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί σε μία κρούση ανά άτομο της επιφάνειας κάθε $0,1 \text{ s}$. Πολλαπλασιάζοντας το Z_w με το εμβαδόν μίας επιφάνειας, θα προκύψει η συχνότητα των κρούσεων που συμβαίνουν συνολικά σε αυτήν για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Αν και μερικές μόνο από τις κρούσεις αυτές συντελούν στο να προσκολληθεί ένα μόριο αερίου στην επιφάνεια, με τον προσδιορισμό της συχνότητας κρούσεων προσεγγίζουμε αρκετά τον ρυθμό ανάπτυξής της.

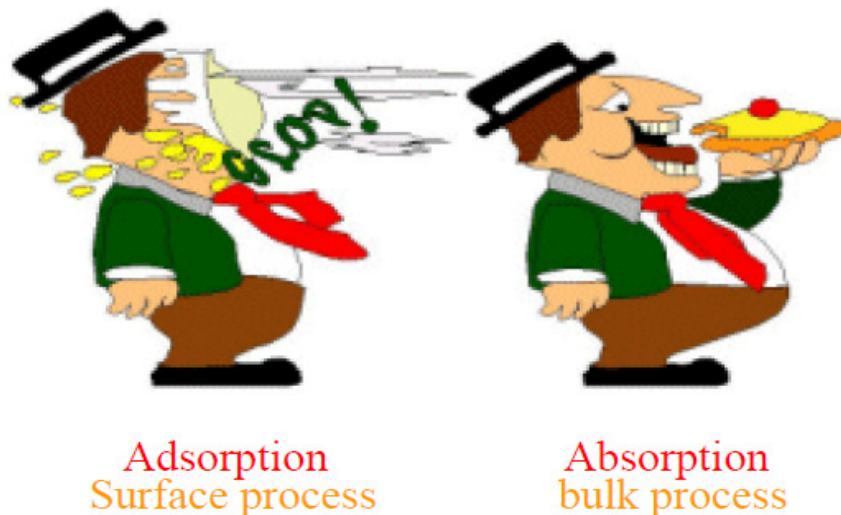
1.2 Προσρόφηση σε επιφάνειες

Η συσσώρευση σωματιδίων πάνω σε μία επιφάνεια καλείται προσρόφηση. Η ουσία που προσροφάται καλείται προσροφημένη ουσία, ενώ το υλικό της επιφάνειας προσροφόν ή υπόστρωμα. Το αντίστροφο της προσρόφησης είναι η εκρόφηση. Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα αποκλειστικά στη διεπιφάνεια μεταξύ αερίου και υποστρώματος. Η αλληλεπίδρασή τους δηλαδή περιορίζεται στη διεπιφάνειά τους και το αέριο δεν εισχωρεί στον όγκο του

υποστρώματος (διάχυση ή απορρόφηση), εικόνα 1.2³. Μέτρο της προσρόφησης μίας επιφάνειας αποτελεί το *ποσοστό επικάλυψης* (θ), που ορίζεται ως εξής:

$$\theta = \frac{\text{αριθμός κατειλημμένων θέσεων προσρόφησης}}{\text{αριθμός διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης}} \quad (\text{E.1.3})$$

Η *ταχύτητα προσρόφησης* είναι ο ρυθμός μεταβολής του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας ($d\theta/dt$), και μπορεί να προσδιοριστεί παρατηρώντας τη μεταβολή με τον χρόνο.



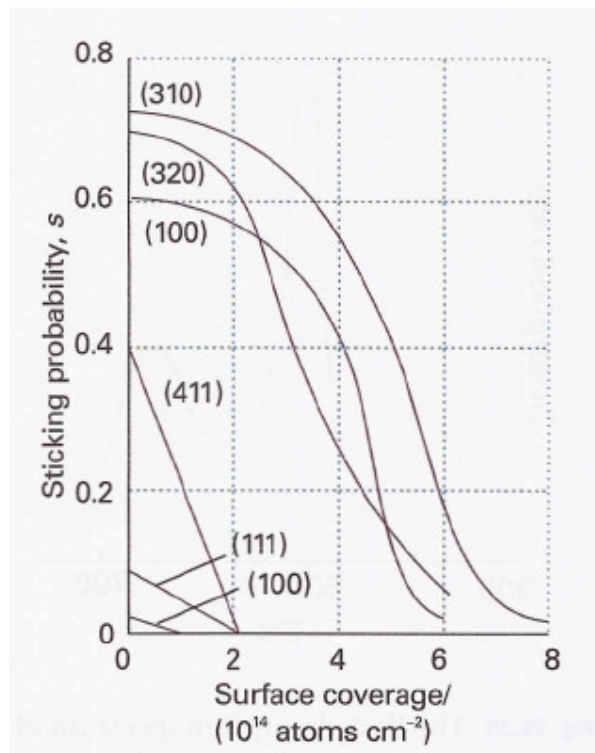
Εικόνα 1.2³: Η διεργασία της προσρόφησης και της απορρόφησης.

Μία από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του θ , η οποία χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία, είναι η τεχνική ροής. Πιο συγκεκριμένα, το ίδιο το δείγμα (επιφάνεια) δρα ως μία αντλία, επειδή η προσρόφηση απομακρύνει σωματίδια από το αέριο. Με την παρακολούθηση των ταχυτήτων ροής του αερίου προς και από το σύστημα, υπολογίζεται από τη διαφορά τους η ταχύτητα πρόσληψης αερίου από το δείγμα. Η ολοκλήρωση αυτής της ταχύτητας για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, δίνει το ποσοστό επικάλυψης. Άλλες τεχνικές αποτελούν η απότομη εκρόφηση, η μέτρηση βάρους του δείγματος καθώς και η έκθεση ενός δείγματος σε αέριο που έχει σημανθεί με ραδιοϊσότοπο (ραδιενεργοί ιχνηθέτες).

Ωστόσο, η ταχύτητα προσρόφησης, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο μία επιφάνεια επικαλύπτεται από μία προσροφημένη ουσία, εξαρτάται από την ικανότητα του υποστρώματος να διαχέει την ενέργεια του επερχόμενου σωματιδίου σε θερμική κίνηση 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 στο υπερκείμενο αέριο, ή έως ότου φτάσει σε μία ακμή. Το ποσοστό κρούσεων με την επιφάνεια που οδηγούν επιτυχώς σε προσρόφηση καλείται *πιθανότητα προσκόλλησης* s

$$s = \frac{\text{ρυθμός προσρόφησης μορίων από την επιφάνεια}}{\text{ρυθμός κρούσεων μορίων με την επιφάνεια}} \quad (\text{E.1.4})$$

Ο παρονομαστής μπορεί να υπολογιστεί με βάση την κινητική θεωρία, και ο αριθμητής με παρατήρηση του ρυθμού μεταβολής της πίεσης. Η πιθανότητα προσκόλλησης ελαττώνεται όσο αυξάνεται η επικάλυψη της επιφάνειας, εικόνα 1.3⁴. Μπορούμε να υποθέσουμε ένα απλό μοντέλο, υποθέτοντας ότι η s είναι ανάλογη του $(1-\theta)$, δηλαδή του μη κατειλημμένου τμήματος, και είναι σύνηθες να γράφουμε $s = s_0(1-\theta)$, όπου s_0 είναι η πιθανότητα προσκόλλησης σε μία τελείως καθαρή επιφάνεια.



Εικόνα 1.3⁴: Η πιθανότητα προσκόλλησης του N_2 σε διάφορες έδρες ενός κρυστάλλου βολφραμίου και η εξάρτησή της από την επικάλυψη της επιφάνειας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα όμως, όπως φαίνονται στην εικόνα 1.3 δε συμφωνούν με αυτήν την έκφραση, αφού δείχνουν ότι η s παραμένει ίση με s_0 μέχρις ότου η επικάλυψη να ανέλθει στα 6×10^{13} άτομα/cm², ανάλογα με το υπόστρωμα, και μετά μειώνεται απότομα. Μία πιθανή εξήγηση, είναι ότι το συγκρουόμενο μόριο αζώτου δεν εισέρχεται αμέσως στην κατάσταση χημιορρόφησης, αλλά κινείται πάνω από την επιφάνεια μέχρι να συναντήσει μία κενή θέση.

1.2.1 Φυσική και Χημική Προσρόφηση

Όταν ένα αέριο εκτίθεται σε μία επιφάνεια, αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων συμβαίνουν μεταξύ των μορίων του αερίου και του υποστρώματος. Η φύση της αλληλεπίδρασης αυτής θα καθορίσει το είδος της προσρόφησης. Επομένως η προσρόφηση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την φυσική προσρόφηση ή φυσιορρόφηση και την χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση.

Στην *φυσική προσρόφηση ή φυσιορρόφηση*, αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των ηλεκτρονίων της προσροφημένης ουσίας και του υποστρώματος, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο προσροφόν μόριο. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals έχουν μεγάλη εμβέλεια αλλά είναι ασθενείς, με αποτέλεσμα η διαδικασία της φυσιορρόφησης να αποτελεί μία αντιστρεπτή διαδικασία, όπου το προσροφόν στρώμα θα βρίσκεται σε ισορροπία με τα μόρια της αέρια φάσης. Επειδή η ανάμιξη των ηλεκτρονίων κατά την αλληλεπίδραση αυτή είναι αμελητέα, η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο προσροφάται, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενθαλπία συμπύκνωσης. Πιο συγκεκριμένα, η ενθαλπία φυσιορρόφησης 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. Έτσι, υπάρχει μία πρόσθετη αλληλεπίδραση ϵ , η οποία γίνεται πιο σημαντική για μόρια με αυξημένη πολωσιμότητα (α), σύμφωνα με τη σχέση

$$\epsilon = -1/2 \alpha E^2 \quad (\text{E.1.5})$$

όπου α η πολωσιμότητα του αερίου και E η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου, η οποία είναι ανάλογη του ΔV . Η μικρή αυτή ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από τις δονήσεις του πλέγματος και να διασκορπιστεί ως θερμική κίνηση. Ουσιαστικά, καθώς ένα σωματίδιο αναπηδά πάνω σε μία επιφάνεια, χάνει σταδιακά την ενέργειά του και τελικά προσκολλάται σε αυτήν (διευθέτηση). Η ενθαλπία της φυσιορρόφησης μπορεί να μετρηθεί παρατηρώντας την αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος με γνωστή θερμοχωρητικότητα, και τυπικές τιμές κυμαίνονται στην περιοχή των 20 kJ mol^{-1} , πίνακας 1.1². Η μικρή αυτή μεταβολή δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση δεσμών, και έτσι ένα φυσιορροφημένο μόριο διατηρεί την χημική του ταυτότητα, αν και μπορεί να παραμορφωθεί ελαφρώς λόγω της παρουσίας της επιφάνειας.

Μέγιστες παρατηρούμενες ενθαλπίες φυσιορρόφησης, $\Delta H_{ad}^\theta \text{ kJ mol}^{-1}$	
H₂	- 84
N₂	-21
H₂O	-57
CH₄	-21

Πίνακας 1.1: Πρότυπες ενθαλπίες φυσιορρόφησης.

Ένα φυσιορροφημένο σωματίδιο δονείται μέσα σε ένα ρηχό πηγάδι δυναμικού, από το οποίο είναι δυνατόν να διαφύγει σε μικρό χρονικό διάστημα. Η διαφυγή του (εκκρόφηση) αποτελεί μία διαδικασία πρώτης τάξης, κι έτσι η εξάρτηση της ταχύτητας διαφυγής του από την θερμοκρασία αναμένεται να είναι της μορφής Arrhenius, $k_{\text{εκκρόφησης}} = Ae^{-E_a/RT}$ με ενέργεια ενεργοποίησης E_a περίπου ίση με την ενθαλπία προσρόφησης $\Delta H_{\text{φυσ}}$. Επομένως, η εξάρτηση του χρόνου παραμονής στην επιφάνεια από την θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k_{\text{εκκρόφησης}} = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad (\text{E.1.6})$$

όπου $\tau_0 = 0,693/A$. Λαμβάνοντας το $1/\tau_0$ ίσο με τη συχνότητα δόνησης του ασθενούς δεσμού σωματιδίου – επιφάνειας (περίπου 10^{12} Hz) και $E_a \sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$, τότε ο μέσος χρόνος παραμονής είναι γύρω στα 10^{-8} s σε θερμοκρασία δωματίου. Χρόνος παραμονής της τάξεως του 1 s επιτυγχάνεται μόνο με μείωση της θερμοκρασίας γύρω στους 100 K.

Στην *χημειορρόφηση* ή *χημική προσρόφηση*, τα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας έναν χημικό δεσμό, είτε ομοιοπολικό, είτε ιοντικό. Επομένως, στην χημειορρόφηση συμβαίνει ανάμιξη των ηλεκτρονίων των μορίων αερίου και υποστρώματος με αποτέλεσμα η ενθαλπία να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της φυσιορρόφησης και τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 200 kJ mol^{-1} , πίνακας 1.2². Η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας και του μορίου που προσροφάται είναι τυπικά μικρότερη στην περίπτωση της χημειορρόφησης (angstrom, 10^{-10} m), σχετικά με την περίπτωση της φυσιορρόφησης ($\sim 0,3 \text{ nm}$)³. Επίσης, η χημειορρόφηση συνήθως δεν υπερβαίνει την μονοστρωματική κάλυψη, κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση της φυσιορρόφησης.

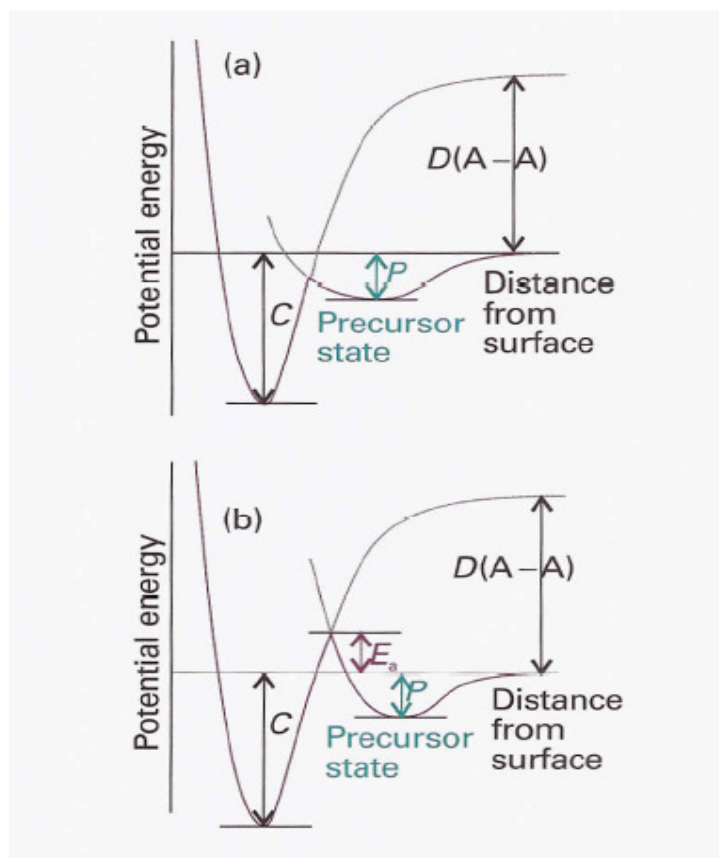
Ενθαλπίες χημειορρόφησης, $\Delta H_{\text{ad}}^\ominus \text{ kJ mol}^{-1}$, σε επιφάνεια χρωμίου (Cr)	
H_2	-188
CO	-192
NH_3	-188
C_2H_4	-427

Πίνακας 1.2: Πρότυπες ενθαλπίες χημειορρόφησης σε επιφάνεια χρωμίου.

Κατά την φυσιορρόφηση και χημειορρόφηση, τα μόρια του αερίου προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια χωρίς να υποστούν κάποια διάσπαση. Ωστόσο, ένα χημειορροφημένο μόριο δύναται να διασπαστεί λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τροχιακά σθένους των ατόμων της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μοριακών θραυσμάτων. Επομένως, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις όπου γίνεται διάσπαση, η φυσιορρόφηση και η χημειορρόφηση αποτελούν πάντα εξώθερμες διαδικασίες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Η

προσρόφηση αποτελεί μία αυθόρμητη διεργασία. Για μία αυθόρμητη διεργασία λοιπόν, η τιμή της ΔG είναι αρνητική. Επίσης, η προσρόφηση περιορίζει την ελευθερία μεταφορικής κίνησης της προσροφημένης ουσίας, κι έτσι η μεταβολή ΔS είναι αρνητική. Επομένως, η $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ είναι αρνητική, μόνο αν η ΔH είναι επίσης αρνητική, δηλαδή αν η διαδικασία είναι εξώθερμη. Στην περίπτωση όμως που η προσροφημένη ουσία διασπάται, όπως συμβαίνει για παράδειγμα κατά την προσρόφηση υδρογόνου στο γυαλί, τα άτομα που προκύπτουν από τη διάσπαση του μορίου, κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την αύξηση της μεταφορικής εντροπίας. Έτσι, σε περίπτωση που η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι πολύ θετική, θα μπορέσει να υπερνικήσει μία μικρή θετική μεταβολή της ενθαλπίας όταν η διεργασία είναι ενδόθερμη.

Στην περίπτωση λοιπόν χημειορρόφησης με διάσπαση της προσροφημένης ουσίας, η διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ενδόθερμη ή εξώθερμη ανάλογα με την ενέργεια που απαιτείται ώστε να υπερνικηθούν οι απωστικές αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων, με επακόλουθο τη διάσπαση και το σχηματισμό δεσμών με την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου σε σχέση με την απόστασή του από την επιφάνεια του υποστρώματος, παριστάνεται στην εικόνα 1.4⁴. Καθώς το μόριο πλησιάζει την επιφάνεια, η δυναμική του ενέργεια ελαττώνεται καθώς υφίσταται φυσιορρόφηση. Η φυσιορρόφηση προηγείται πάντα της χημειορρόφησης και αποτελεί μία *πρόδρομη κατάσταση* αυτής. Καθώς το μόριο κινείται προς την κατά-

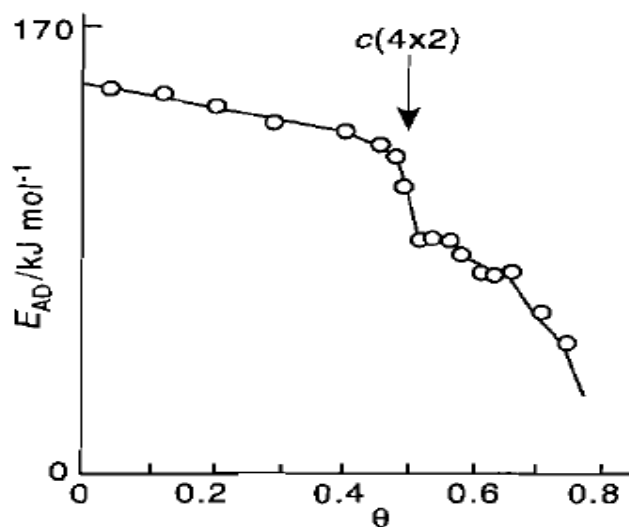


Εικόνα 1.4⁴: Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας για τη χημειορρόφηση με διάσπαση ενός μορίου A-A. Σε κάθε περίπτωση, P η ενθαλπία φυσιορρόφησης και C η ενθαλπία χημειορρόφησης (σε T=0). Η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης είναι $E_{εκρ.}^a = -C + E_a$. Η σχετική θέση των καμπυλών καθορίζει αν η χημειορρόφηση είναι (a) μη ενεργοποιημένη ή (b) ενεργοποιημένη.

σταση της χημειορρόφησης με διάσπαση, η ενέργειά του αυξάνεται αρχικά λόγω έκτασης των δεσμών, στη συνέχεια όμως ελαττώνεται απότομα καθώς οι δεσμοί μεταξύ υποστρώματος και προσροφημένης ουσίας αποκτούν μέγιστη ισχύ. Ακόμα και στην περίπτωση χημειορρόφησης όπου το μόριο δε διασπάται, είναι πιθανόν να επέρχεται μία αρχική αύξηση της δυναμικής ενέργειας, διότι οι δεσμοί των ατόμων του υποστρώματος αναπροσαρμόζονται λόγω του επερχόμενου μορίου. Άρα, στις περισσότερες περιπτώσεις αναμένεται η ύπαρξη ενός ενεργειακού φράγματος μεταξύ των καταστάσεων φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης. Σημειώνεται ότι η φυσιορρόφηση δεν απαιτεί καμία ενεργοποίηση. Το φράγμα αυτό δεν είναι αναγκαστικά μεγάλο και μπορεί να μην υπερβαίνει την ενέργεια ενός απομακρυσμένου, στάσιμου σωματιδίου, όπως στην εικόνα 1.4.α. Ένα τέτοιο φράγμα μπορεί να αντιστοιχεί σε περίπτωση χημειορρόφησης όπου δε συμβαίνει διάσπαση, ή σε περίπτωση όπου η διάσπαση και η δημιουργία δεσμών απαιτεί μικρότερη ενέργεια σε σχέση με την ενέργεια του απομακρυσμένου σωματιδίου. Σε αυτήν την περίπτωση η χημειορρόφηση είναι μία διαδικασία που δεν απαιτεί

ενεργοποίηση και αναμένεται να είναι ταχεία. Σε αντίθετες περιπτώσεις, όπου το φράγμα υψώνεται πάνω από τον άξονα του μηδενός, εικόνα 1.4.b, η απαίτηση της ενέργειας για διάσπαση και δημιουργία δεσμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να έχουμε χημιορροφήσεις που απαιτούν ενεργοποίηση και είναι πιο βραδείες από αυτές που δεν απαιτούν. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, ότι η ενέργεια που αντιστοιχεί στο φράγμα είναι πάντοτε μικρότερη από την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση ενός μορίου στα άτομά του, κι αυτό μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση με την επιφάνεια που συμβαίνει στην πρώτη περίπτωση.

Η ενθαλπία προσρόφησης, εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, κυρίως επειδή τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι λεγόμενες αυτές πλευρικές αλληλεπιδράσεις αναφέρονται σε άμεσες αλληλεπιδράσεις Coulomb, σε ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και σε αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Αυτό έχει ως επακόλουθο, το βάθος του κάθε πηγαδιού δυναμικού όπως επίσης και η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης να εξαρτώνται από το ποσοστό επικάλυψης θ της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, εάν τα σωματίδια απωθούν το ένα το άλλο, όπως τα μόρια το CO στο παλλάδιο, εικόνα 1.5⁵, η ενθαλπία προσρόφησης μειώνεται όσο αυξάνεται η επικάλυψη. Όπως παρατηρείται, ενώ το θ αυξάνεται υπάρχει μία πολύ μικρή πτώση στην τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης έως ότου $\theta=0.5$, και μετά η τιμή της ενθαλπίας μειώνεται απότομα.



Εικόνα 1.5: Μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης του CO στο παλλάδιο (Pd).

Αυτό συμβαίνει γιατί μέχρι να καταληφθούν οι μισές διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, τα μόρια καταλαμβάνουν θέσεις στην επιφάνεια σε κατάλληλες αποστάσεις, όπου η αλληλεπίδραση με τα άλλα προσροφούμενα μόρια θα είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα να δημιουργήσουν ένα πλέγμα απόλυτης τάξης. Όσο

προχωράει όμως η επικάλυψη, αίρεται αυτή η τάξη και τα μόρια πλέον βρίσκονται σε πιο μικρές αποστάσεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν και στη συγκεκριμένη περίπτωση του CO να απωθούνται. Επομένως, η προσρόφηση γίνεται λιγότερο εξώθερμη (η ενθαλπία προσρόφησης γίνεται λιγότερο αρνητική) όσο αυξάνεται η επικάλυψη.

Το κύριο κριτήριο για τη διάκριση της χημειορρόφησης από την φυσιορρόφηση, ήταν παλαιότερα η τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης. Τιμές λιγότερο αρνητικές από -25 kJ mol^{-1} θεωρούνταν ότι αντιστοιχούσαν σε φυσιορρόφηση, ενώ τιμές περισσότερο αρνητικές από περίπου -40 kJ mol^{-1} , θεωρούνταν ότι αντιστοιχούσαν σε χημειορρόφηση. Όμως το κριτήριο αυτό δεν ήταν σίγουρα αλάνθαστο. Επίσης, ούτε η ταχύτητα αποτελεί αξιόπιστο κριτήριο για τη διάκριση. Η χημειορρόφηση μπορεί να είναι ταχεία όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρή ή μηδέν, μπορεί όμως να είναι βραδεία όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη. Η φυσιορρόφηση είναι συνήθως ταχεία, αλλά μπορεί να φαίνεται βραδεία όταν η προσρόφηση συμβαίνει στην επιφάνεια ενός πορώδους υλικού. Σήμερα, για τη διάκριση του είδους της προσρόφησης χρησιμοποιούνται ειδικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Στον πίνακα 1.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης.

Ιδιότητες	Χημειορρόφηση	Φυσιορρόφηση
Ενθαλπία προσρόφησης	40 – 800 kJ/mol	5 – 40 kJ/mol
Φύση της αλληλεπίδρασης προσρόφησης	Συνήθως διάσπαση μορίου και στις περισσότερες περιπτώσεις μη αντιστρεπτή διεργασία	Όχι διάσπαση και αντιστρεπτή διεργασία
Επικάλυψη	Συνήθως μονοστρωματική	πολυστρωματική
Κινητική προσρόφησης	Ενεργειακή απαίτηση	Χωρίς ενεργειακή απαίτηση

Πίνακας 1.3: Διαφορές φυσιορρόφησης – χημειορρόφησης.

1.3 Εκρόφηση

Η εκρόφηση μιας προσροφημένης ουσίας απαιτεί πάντα ενεργοποίηση, αφού τα σωματίδια πρέπει να διαφύγουν από τον πυθμένα ενός πηγαδιού δυναμικού. Με βάση την Ε.1.6, για ένα φυσιορροφημένο μόριο και θεωρώντας την ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης $E_a^{\text{εκρ.}} \sim 25 \text{ kJ/mol}$, ο χρόνος

παραμονής ($t_{1/2}$) είναι γύρω στα 10 ns σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ χρόνος παραμονής της τάξεως του 1 s επιτυγχάνεται μόνο με μείωση της θερμοκρασίας στους 100 K. Για ένα χημειορροφημένο μόριο, θεωρώντας $E_a^{εκρ.} \sim 100\text{kJ/mol}$ και υποθέτοντας ότι $\tau_0 = 10^{-14}$ s (επειδή ο δεσμός προσροφημένης ουσίας – υποστρώματος είναι αρκετά άκαμπτος), ο αναμενόμενος χρόνος παραμονής ($t_{1/2}$) είναι περίπου 3×10^3 s (σχεδόν μία ώρα) σε θερμοκρασία δωματίου, ο οποίος ελαττώνεται σε 1 s γύρω στους 370 K.

Η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης μπορεί να μετρηθεί με διάφορους τρόπους. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι να καθορίσουμε το φάσμα της στιγμιαίας εκρόφησης του δείγματος. Σε αυτήν την τεχνική παρατηρείται η απότομη αύξηση της πίεσης (σε ένα δοχείο υπό κενό) όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στην τιμή όπου η ενέργεια ενεργοποίησης υπερκεράζεται και τότε η εκρόφηση γίνεται απότομα. Όταν πλέον γίνει εκρόφηση, δεν έχει απομείνει ουσία για να διαφύγει από την επιφάνεια, και έτσι η πίεση πέφτει ξανά καθώς η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται. Το φάσμα της στιγμιαίας εκρόφησης, δηλαδή η γραφική παράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας εκρόφησης από την θερμοκρασία, αποτελείται από μία κορυφή της οποίας η θέση εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης.

Σε πολλές περιπτώσεις, παρατηρείται μόνο μία ενέργεια ενεργοποίησης (μία κορυφή στο φάσμα εκρόφησης). Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου παρατηρούνται περισσότερες από μία κορυφές, οι οποίες δικαιολογούνται με διάφορους τρόπους. Στην περίπτωση πολυστρωματικής προσρόφησης για παράδειγμα, η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης των ισχυρών δεσμευμένων σωματιδίων που εφάπτονται απευθείας στο υπόστρωμα, διαφέρει από αυτήν των λιγότερο δεσμευμένων σωματιδίων τα οποία βρίσκονται σε ένα στρώμα (ή σε στρώματα) πάνω από το πρωτογενές επίστρωμα. Επιπλέον, στην περίπτωση της χημειορρόφησης μπορούν να υπάρξουν περισσότερες από μία κορυφές, λόγω της ύπαρξης δύο διαφορετικών τρόπων σύνδεσης μεταξύ σωματιδίου και υποστρώματος. Ο πρώτος αντιστοιχεί σε ένα απλό δεσμό μεταξύ τους, ενώ ο δεύτερος σε διάσπαση του σωματιδίου και δημιουργία δεσμού των θραυσμάτων με το υπόστρωμα. Ακόμα και να υπάρχει ένας τρόπος σύνδεσης όμως, υπάρχει περίπτωση να εμφανίζονται αρκετές ενέργειες ενεργοποίησης κι αυτό γιατί συμβαίνουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων της προσροφημένης ουσίας. Για χαμηλές επιφανειακές επικαλύψεις, η ενθαλπία προσρόφησης είναι σημαντικά διαφορετική από ότι σε υψηλές επικαλύψεις. Αυτός είναι και ένας λόγος, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, κι έτσι μπορεί να μεταβάλλεται όσο εξελίσσεται η εκρόφηση. Επομένως, η χρήση εννοιών όπως *τάξη αντίδρασης* και *σταθερά ταχύτητας* είναι παρακινδυνευμένη, και υπάρχουν λίγα παραδείγματα που η κινητική της εκρόφησης είναι αυστηρά πρώτης ή δεύτερης τάξης.

1.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

Το ποσοστό επικάλυψης θ μίας επιφάνειας εξαρτάται από την πίεση του υπερκείμενου αερίου σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας. Η εξάρτηση του θ από την πίεση σε σταθερή θερμοκρασία καλείται *ισόθερμη προσρόφησης*.

Μία επιφάνεια θεωρείται ότι αποτελείται από ένα συγκεκριμένο αριθμό θέσεων (N_{\max})¹. Ένα μέρος αυτών είναι κατειλημμένες (N_s), ενώ οι υπόλοιπες είναι ελεύθερες $N_f = N_{\max} - N_s$. Ο λόγος των κατειλημμένων θέσεων προς τις ολικές θέσεις δείχνει το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και συμβολίζεται με θ :

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} \quad (\text{E.1.7})$$

Οι τιμές του θ κυμαίνονται από 0 έως 1 στη μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ $\theta > 1$ δηλώνουν πολυστρωματική προσρόφηση. Για $\theta = 1$ θεωρείται ότι έχει λάβει χώρα πλήρης επικάλυψη ενός στρώματος εφαιπτόμενο στο υπόστρωμα. Ο ακριβής προσδιορισμός των διαθέσιμων θέσεων μίας επιφάνειας είναι αρκετά δύσκολο εγχείρημα, για αυτό συχνά θεωρείται ότι το N_{\max} ισούται με τον αριθμό των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια.

1.4.1 Ισόθερμη Langmuir

Ο απλούστερος προσδιορισμός μιας ισόθερμης βασίζεται στην παραδοχή ότι η προσρόφηση σταματάει μόλις σχηματιστεί το πρώτο στρώμα πάνω από το υπόστρωμα, ότι όλες οι θέσεις είναι ισοδύναμες και ότι η ικανότητα δέσμευσης ενός μορίου σε κάποια θέση είναι ανεξάρτητη από το εάν οι παρακείμενες θέσεις είναι κατειλημμένες ή όχι. Το μοντέλο αυτό, το οποίο είναι το πρώτο που περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ποσότητας του αερίου που προσροφάται και της πίεσης, σε σταθερή πάντα θερμοκρασία, εισήχθη από τον Langmuir. Οι παραδοχές του μοντέλου αυτού αναλυτικά είναι⁵:

- Η προσρόφηση περιορίζεται στο πάνω στρώμα της επιφάνειας.
- Η επιφάνεια αποτελείται από ισοδύναμες θέσεις με την κάθε μία εξ αυτών να μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο μόριο προσροφημένης ουσίας.
- Τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση συγκρούονται συνεχώς με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μία άδεια θέση τότε σχηματίζουν δεσμό με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μία ήδη κατειλημμένη θέση τότε ανακλώνται πίσω στην αέρια φάση.

- Η ενθαλπία προσρόφησης δεν εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας.
- Μόλις τα μόρια προσροφηθούν σε μία θέση παραμένουν σε αυτήν, χωρίς να μετακινηθούν σε μία άλλη, διότι το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεράσουν για να γίνει αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο από το $k_B T$.

1.4.1.A Κινητική Μελέτη Συνδετικής Προσρόφησης

Η δυναμική ισορροπία μεταξύ ελεύθερου ($A_{(g)}$) και προσροφημένου αερίου ($A-M_{(s)}$) είναι $A_{(g)} + M(\text{επιφάνεια}) \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} A-M_{(s)}$, με σταθερές ταχύτητας k_a για την προσρόφηση, και k_d για την εκρόφηση. Σε περίπτωση όπου η προσρόφηση δε συνοδεύεται από διάσπαση του μορίου, έχουμε για την προσρόφηση:

$$\text{Ρυθμός προσρόφησης: } d\theta/dt = k_a \times P \times (N_{\max} - N_s) \quad (\text{E.1.8})$$

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης: } d\theta/dt = k_d \times N_s \quad (\text{E.1.9})$$

Στην ισορροπία ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης. Επομένως:

$$k_a \times P \times (N_{\max} - N_s) = k_d \times N_s \quad (\text{E.1.10})$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (E.1.7) και (E.1.10) προκύπτει:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{K_{\text{Lang}} P}{1 + K_{\text{Lang}} P} \quad (\text{E.1.11})$$

$$\text{όπου } K_{\text{Lang}} = \frac{k_a}{k_d} \quad (\text{E.1.12})$$

Σε πολύ χαμηλές πιέσεις του αερίου $P \rightarrow 0$, $K_{\text{Lang}} P \ll 1$, επομένως:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{K_{\text{Lang}} P}{1 + \text{μικρός αριθμός}} = K_{\text{Lang}} P$$

Λύνοντας την εξίσωση (E.1.11) καταλήγουμε στην μορφή:

$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K_{\text{Lang}}} + P \frac{1}{N_{\max}} \quad (\text{E.1.13})$$

η οποία είναι μία εξίσωση της μορφής $y = ax + b$. Από την κλίση υπολογίζουμε το $\frac{1}{N_{\max}}$ και από την τεταγμένη επί την αρχή το $\frac{1}{N_{\max} K_{\text{Lang}}}$.

1.4.1.B Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης

Ανάλογη εξίσωση με την προηγούμενη μπορεί να προκύψει και στην περίπτωση της διασπαστικής προσρόφησης, όπου το μόριο διασπάται κατά την προσρόφηση. Θεωρώντας πως και για τα δύο άτομα υπάρχει διαθέσιμη θέση έχουμε:

$$\text{Ρυθμός προσρόφησης: } d\theta/dt = k_a \times P \times (N_{\max} - N_s)^2 \quad (\text{E.1.14})$$

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης: } d\theta/dt = k_d \times N_s^2 \quad (\text{E.1.15})$$

Στην ισορροπία ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης. Επομένως:

$$k_a \times P \times (N_{\max} - N_s)^2 = k_d \times N_s^2 \quad (\text{E.1.16})$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (E.1.7) και (E.1.16) προκύπτει:

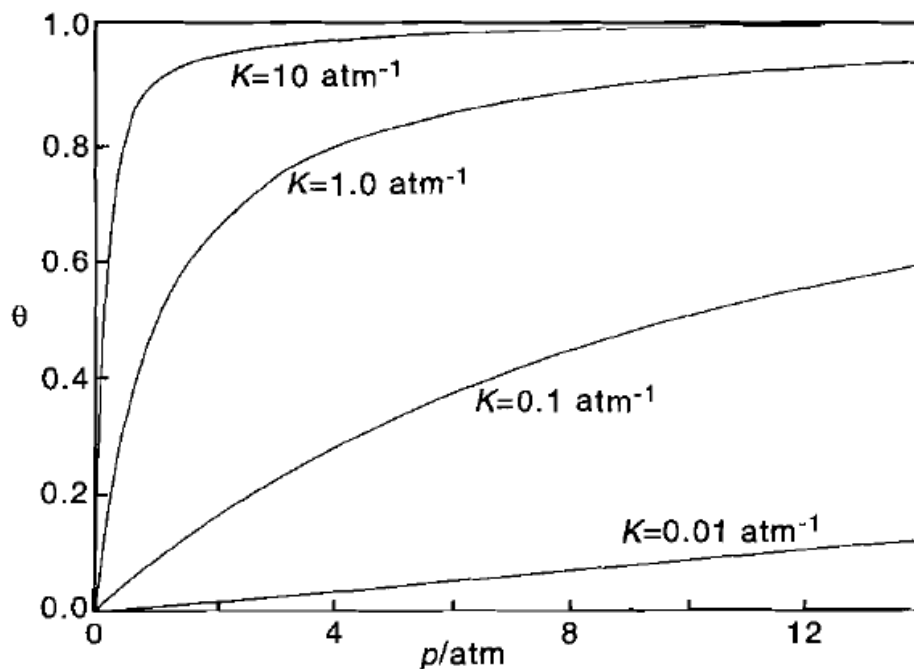
$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{\sqrt{K_{\text{Lang}} P}}{1 + \sqrt{K_{\text{Lang}} P}} \quad (\text{E.1.17})$$

$$\text{όπου } K_{\text{Lang}} = \frac{k_a}{k_d} .$$

Η επικάλυψη της επιφάνειας στην περίπτωση της διασπαστικής προσρόφησης εξαρτάται λιγότερο από την πίεση.

Τόσο στη συνδετική 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 σταθεράς K_{Lang} , τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση του μορίου με την επιφάνεια. Σε διαφορετικές θερμοκρασίες, λαμβάνονται διαφορετικές καμπύλες και ως εκ τούτου διαφορετικές τιμές της K_{Lang} (εικόνα 1.6). Το ποσοστό επικάλυψης αυξάνεται όσο αυξάνεται η πίεση και πλησιάζει τη μονάδα για πολύ υψηλές πιέσεις, όταν δηλαδή το αέριο έχει ουσιαστικά συμπιεστεί πάνω στην επιφάνεια. Από τις καμπύλες είναι επίσης φανερό η γραμμική εξάρτηση μεταξύ του θ και του P σε πολύ χαμηλές πιέσεις. Τέλος, η εξάρτηση του K_{Lang} από την θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της ισοστερικής ενθαλπίας προσρόφησης ($\Delta H_{\text{ad}}^\theta$, ενθαλπία προσρόφησης για συγκεκριμένη επικάλυψη). Για να γίνει αυτό χρησιμοποιούμε την εξίσωση Vant' Hoff και γράφουμε:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\text{Lang}}}{\partial T}\right)_\theta = \Delta H_{\text{ad}}^\theta / RT^2 \quad (\text{E.1.18})$$



Εικόνα 1.6⁵: Καμπύλες ισόθερμης Langmuir σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

1.4.2 Ισόθερμη BET

Η ισόθερμη Langmuir δεν λαμβάνει υπ' όψιν την πιθανότητα το αρχικό στρώμα να χρησιμεύει ως υπόστρωμα για περαιτέρω (π.χ φυσική) προσρόφηση. Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίστοιχη ισόθερμη, αντί να καταλήγει σε μία τιμή κορεσμού στις υψηλές πιέσεις, αναμένεται να αυξάνεται απεριόριστα. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σχετικά με την προσρόφηση πολλών στρωμάτων, οφείλεται στους Stephen Brunauer, Paul Emmet και Edward Teller, και λέγεται ισόθερμη BET από τα αρχικά τους.

Κατά την πολυστρωματική προσρόφηση, η ενθαλπία προσρόφησης (ΔH_{AD}) ενός μορίου που προσροφάται σε καθαρό υπόστρωμα διαφέρει σημαντικά από την ενθαλπία προσρόφησης ενός μορίου που προσροφάται πάνω σε στρώμα μορίων που είναι προσροφημένα. 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.

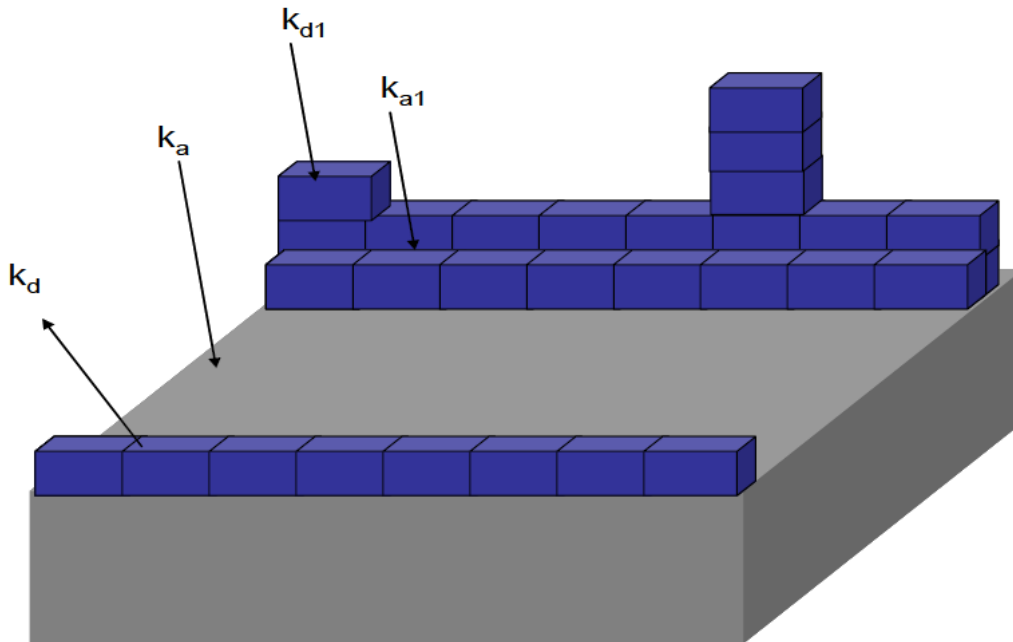
Όπως συμβαίνει σε όλες τις θεωρίες, η εισαγωγή συγκεκριμένων παραδοχών είναι απαραίτητη για την εφαρμογή της θεωρίας της ισόθερμης BET:

- Κατά τον σχηματισμό του πρώτου στρώματος μορίων πραγματοποιείται προσρόφηση σε ισοδύναμες διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας (μοντέλο Langmuir).
- Ο σχηματισμός του δεύτερου στρώματος μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην κορυφή του πρώτου στρώματος μορίων, το τρίτο στην κορυφή του δεύτερου, το τέταρτο στην κορυφή του τρίτου και ούτω καθεξής. Όταν η πίεση (P) του αερίου που προσροφάται είναι ίση με την τάση ατμών του (P₀), τότε έχουμε το σχηματισμό άπειρου αριθμού στρωμάτων μορίων.
- Σε συνθήκες ισορροπίας, οι ρυθμοί συμπύκνωσης και εξάτμισης των μορίων είναι ίδιοι για κάθε στρώμα που έχει σχηματιστεί.
- 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 ($\Delta H_{AD} = -\Delta H_{VAP}$). Για το πρώτο στρώμα, η σταθερά K καθώς και η ενθαλπία προσρόφησης προσδιορίζεται από την θεωρία της ισόθερμης Langmuir.
- Δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων στρωμάτων.

Για την εξαγωγή της ισόθερμης BET χρησιμοποιούνται διαφορετικές σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης, ανάλογα με το αν η θέση είναι κατειλημμένη ή όχι. Οι σταθερές ταχύτητας για την προσρόφηση και εκρόφηση του αρχικού στρώματος είναι k_a και k_d , και όλων των ανώτερων στρωμάτων k_{a1} και k_{d1} , εικόνα 1.7. Ο συνολικός όγκος της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογος του αριθμού των προσροφημένων μορίων, ο οποίος προκύπτει με άθροιση των υψών κάθε στήλης. Η τελική μορφή της BET εξίσωσης είναι¹:

$$\frac{P}{N_S (P_0 - P)} = \frac{1}{N_{\max} C} + \frac{(C-1)}{N_{\max} C} \times \frac{P}{P_0} \quad (E.1.19)$$

Όπου η σταθερά C αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση ισορροπίας για την πολυστρωματική προσρόφηση σε αναλογία με τη σταθερά K_{Lang} όπου είναι η συνάρτηση ισορροπίας για τη μονοστρωματική προσρόφηση.



Εικόνα 1.7¹: Τμήμα του υποστρώματος το οποίο έχει καταληφθεί από προσροφημένα μόρια. Η ισόθερμη BET απαιτεί την εφαρμογή διαφορετικών σταθερών ταχύτητας για κάθε στρώμα που αναπτύσσεται.

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

$$\log P_0 = a - b/(T+c) \quad (E.1.20)$$

όπου η P_0 είναι η τάση ατμών σε bar και T η θερμοκρασία σε K. Η σταθερά C ισούται με

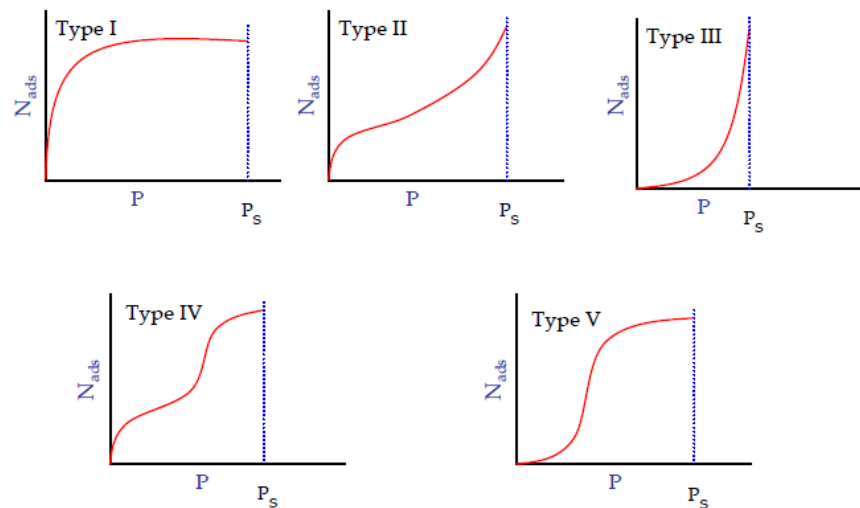
$$C = e^{(\Delta H_D - \Delta H_{VAP})/RT} \quad (E.1.21)$$

όπου ΔH_D = ενθαλπία εκρόφησης = $-\Delta H_{AD}$.

Παρατηρούμε πως η εξίσωση (E.1.19) είναι της μορφής $y = a + bx$. Από τη γραμμική προσαρμογή του όρου $\frac{P}{N_s(P_0-P)}$ στον άξονα των y και του όρου $\frac{P}{P_0}$ στον άξονα των x , μπορούμε να προσδιορίσουμε την τιμή της σταθεράς C καθώς και του N_{max} . Η ισόθερμη BET εφαρμόζεται για επιφάνειες μη-πορώδων, μεσοπορώδων και μακροπορώδων υλικών και εφαρμόζεται για εύρος πιέσεων P/P_0 από 0.05 – 0.3⁶.

Οι διαφορετικές μορφές των ισόθερμων BET παρατίθενται στα παρακάτω σχήματα, διακρινόμενες σε πέντε κατηγορίες (εικόνα 1.8). Η τύπου I ισόθερμη αναπαριστά την Langmuir μονοστρωματική προσρόφηση. Οι ισόθερμες II και III σχετίζονται με τη μονο και πολυστρωματική προσρόφηση προσεγγίζοντας την πίεση

κορεσμού ασυμπτωτικά. Πειραματικά τέτοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε προσρόφηση αερίου σε μη πορώδεις ή μακροπορώδεις σκόνες. Όπως παρατηρείται και στις δύο αυτές περιπτώσεις η προσρόφηση αυξάνεται απεριόριστα όπως και προβλέπεται, εφόσον δεν υπάρχει όριο στην ποσότητα του αερίου που πρόκειται να συμπυκνωθεί. Τέλος οι ισόθερμες IV και V αναφέρονται στην προσρόφηση πάνω σε πορώδεις επιφάνειες.



Εικόνα 1.8¹: Διάκριση των ισόθερμων BET σε πέντε κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της προσρόφησης που περιγράφουν.

1.4.3 Άλλες ισόθερμες

Η ανεξαρτησία και ισοδυναμία των θέσεων προσρόφησης, μια εκ των κυρίων παραδοχών που υπεισέρχονται στα θεωρητικά μοντέλα Langmuir και BET, είναι ο κύριος λόγος απόκλισης των πειραματικών αποτελεσμάτων από τα θεωρητικά μοντέλα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ενθαλπία προσρόφησης συχνά γίνεται λιγότερο αρνητική όσο αυξάνεται η επικάλυψη της επιφάνειας, υποδηλώνοντας ότι καταλαμβάνονται πρώτες οι ενεργειακά προτιμότερες θέσεις. Για το λόγο αυτό έχουν γίνει προσπάθειες για την ενσωμάτωση αυτών των μεταβολών σε διάφορα θεωρητικά μοντέλα. Η ισόθερμη Temkin, εξίσωση (E.1.22), αντιστοιχεί στην παραδοχή ότι η ενθαλπία προσρόφησης μεταβάλλεται γραμμικά με την πίεση του αερίου, ενώ η ισόθερμη Freundlich εξίσωση (E.1.23), αντιστοιχεί σε μια λογαριθμική μεταβολή.

$$\theta = C_1 \ln(C_2 P) \quad (\text{E.1.22})$$

$$\theta = C_1 P^{C_2} \quad (\text{E.1.23})$$

Όπου C_1 και C_2 είναι σταθερές.

Καμία από τις ισόθερμες που αναφέρθηκαν δεν μπορεί να περιγράψει την ισορροπία της προσρόφησης σε όλο το εύρος των θ και των P . Ωστόσο, η γνώση των παραμέτρων μιας αξιόπιστης ισόθερμης παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για το βαθμό επικάλυψης μιας επιφάνειας κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Αυτού του είδους η γνώση είναι απαραίτητη για την μελέτη διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φάση.

1.5 Κινητική της προσρόφησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 1.2, η πιθανότητα προσκόλλησης s δεν εξαρτάται γραμμικά από το ποσοστό επικάλυψης θ (Εικόνα 1.3), και μία πιθανή εξήγηση είναι ότι το συγκρουόμενο μόριο δεν εισέρχεται αμέσως στην κατάσταση χημειορρόφησης, αλλά κινείται πάνω από την επιφάνεια έως ότου συναντήσει μία κενή θέση. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση δημιουργείται με το σχηματισμό μιας *ενδιάμεσης* κατάστασης. Αν το μόριο συγκρουστεί με την επιφάνεια σε μία κατειλημμένη θέση, δεν ανακλάται απαραίτητα στην αέρια φάση, όπως θεωρεί το μοντέλο Langmuir. Αντιθέτως, σχηματίζει ασθενείς δεσμούς Van der Waals με την επιφάνεια και διαχέεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, χάνοντας μέρος της ενέργειάς του, έως ότου συναντήσει μία κενή θέση και χημειορροφηθεί. Η ισχύς αυτής της ασθενούς αλληλεπίδρασης θα εξαρτηθεί από το αν το μόριο βρίσκεται φυσιορροφημένο σε μία άδεια θέση ή σε μία γεμάτη θέση. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται εσωτερικό ενδιάμεσο, ενώ στη δεύτερη εσωτερικό. Για να συμβεί προσρόφηση, το μόριο πρέπει να διοχετεύσει όλη του την ενέργεια στον όγκο του υποστρώματος. Αν η ενέργεια που περιέχει το "ζεστό" μόριο δεν διατεθεί κατά τη σύγκρουσή του με το υπόστρωμα, τότε είναι πιθανόν η περίσσεια ενέργειας να έχει ως αποτέλεσμα την εκρόφηση του μορίου στην αέρια φάση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο χρόνος αλληλεπίδρασης του μορίου (*residence time*) αυξάνεται, σταθεροποιώντας το ενδιάμεσο. Επομένως, ο χρόνος παραμονής των μορίων στο υπόστρωμα είναι μία άλλη πιθανή εξήγηση του φαινομένου ότι το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας είναι υψηλότερο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Βιβλιογραφία

- (1) Ρωμανιάς, Μ. *Διδακτορική Διατριβή* Ηράκλειο, 2009.
- (2) Atkins, P. W. *Φυσικοχημεία, Τόμος III*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης: Ηράκλειο, 2009.
- (3) Yeung, K. L. *Adsorption And Catalysis, Lectures* Department of Chemical Engineering: Hong Kong, 2003.
- (4) Peter Atkins, J. d. P. *Atkins' Physical Chemistry, 8th Edition* Oxford, 2006.
- (5) Garry Attard, C. B. *Surfaces* Oxford, 1998.
- (6) <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9434>.

2.1 ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η ετερογενής χημεία αποτελεί μία κρίσιμη ατμοσφαιρική διεργασία στην Ατμόσφαιρα και είναι πλέον γνωστό ότι σχετίζεται με σημανούσης βαρύτητας φαινόμενα που επιδρούν στην ποιότητα διαβίωσης των έμβιων όντων, αλλά και στη βιωσιμότητα του πλανήτη μας. Συγκεκριμένα, σχετίζεται με την αραιώση της Στρατοσφαιρικής στοιβάδας του Όζοντος στις περιοχές των Πόλων, καθώς επίσης με τα επίπεδα των ατόμων χλωρίου στις παράκτιες περιοχές – κρίσιμο ατμοσφαιρικό οξειδωτικό της Τροπόσφαιρας – αλλά και το ισοζύγιο ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας (σκέδαση ακτινοβολίας). Σχετικά πρόσφατα, προτάθηκε ότι δύναται να επηρεάζει πολλαπλές εκφάνσεις του οικοσυστήματος, όπως το φαινόμενο του ευτροφισμού σε διάφορες θαλάσσιες περιοχές, μέσω μεταφοράς χημικών στοιχείων και ενώσεων, κατά την κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Διάφορα θρεπτικά συστατικά διαλύονται στο νερό, με επακόλουθο να τρέφουν βακτήρια και μικροοργανισμούς, επιδρώντας τόσο στο ποσό και το βάθος που εισέρχεται η ηλιακή ακτινοβολία στους ωκεανούς, όσο και, άμεσα, στη χλωρίδα και την πανίδα, στο θαλάσσιο περιβάλλον αλλά και στο ισοζύγιο του CO₂. Συνεπώς, η κατακρήμνιση των σωματιδίων στον ωκεανό, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και την οξειδωτική κατάσταση κυρίως των μετάλλων (όπως Fe και Cu), που καθορίζεται από την ετερογενή αλληλεπίδραση με διάφορα πτητικά οργανικά και ανόργανα οξέα που προσροφούνται στην επιφάνειά τους και επιδρούν στη διαλυτότητά τους, ενδέχεται να ενισχύουν ή να παρεμποδίζουν το φαινόμενο του ευτροφισμού. Το αέριο υδροχλώριο αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά οξέα στην ατμόσφαιρα, το οποίο αν και δε βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία, μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην οξύτητα των αερολυμάτων σκόνης, κατόπιν της ετερογενούς τους αλληλεπίδρασης. Ο πολικός χαρακτήρας του HCl επιφέρει την ταχεία διάλυσή του στο νερό και συνεπώς χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό χρόνο ζωής. Αυτό έχει ως επακόλουθο, η χημεία του να είναι σημαντική αποκλειστικά κοντά στις πηγές εκπομπής του, καθώς ταχύτατα απομακρύνεται από την αέρια φάση, μόλις έρθει σε επαφή με υγρά ή στερεά σωματίδια που περιέχουν H₂O και υπάρχουν σε μεγάλη αφθονία στην ατμόσφαιρα. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί απέδειξαν τη σημαντικότητα που έχει η οξύτητα στη διάλυση του σιδήρου¹⁻⁴, με αποτέλεσμα αρκετές ερευνητικές ομάδες να ασχοληθούν με την ετερογενή αλληλεπίδραση ορισμένων ατμοσφαιρικών οξέων με σωματίδια σκόνης⁵. Ωστόσο, όσον αφορά στην αλληλεπίδραση αερίου υδροχλωρίου με σωματίδια σκόνης, δεν γνωρίζουμε να υπάρχει καμία μελέτη στη βιβλιογραφία.

Στόχο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της έντασης της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του αερίου υδροχλωρίου με σωματίδια σκόνης που συλλέχθηκαν από την περιοχή της Σαουδικής Αραβίας, προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί το πρώτο και κρίσιμο στάδιο της προσρόφησης του HCl(g) που στη συνέχεια θα επηρεάσει τη διαλυτότητα των συστατικών της σκόνης στους ωκεανούς

και κατ' επέκταση το φαινόμενο του ευτροφισμού. Η Σαουδική Αραβία αποτελεί μία περιοχή με μεγάλες ερημικές εκτάσεις, έντονα ανεπτυγμένη βιομηχανική δραστηριότητα (εκπομπές αέριων ρύπων) και συγχρόνως πλησίον σε θαλάσσιες περιοχές, συνιστώντας ιδανικό, γεωτοπολογικά, τεχνολογικά και κοινωνικά, σημείο αναφοράς του σύγχρονου ανεπτυγμένου κόσμου, για τη διεξαγωγή της εν λόγω μελέτης. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, μελετήθηκε η συγγένεια του αέριου HCl προς τη σκόνη, μέσω προσδιορισμού του συντελεστή αρχικής κατακράτησης, γ_0 , καθώς και η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών που συναντιούνται στην θαλάσσια συνοριακή στρώση της Ατμόσφαιρας (Margin Boundary Layer, MBL), 253 – 296 K. Ακολούθως, ποσοτικοποιήθηκε η πιθανότητα προσρόφησης του HCl(g), N_s , σε ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η εξάρτηση των γ_0 και N_s από τη συγκέντρωση και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες ισόθερμες. Τέλος, από τη σύγκριση των παρατηρούμενων τάσεων και της εξάρτησης της θερμοκρασίας μελετήθηκε ο μηχανισμός της διαδικασίας και προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα για την ποσοτική συμπερίληψη του εν λόγω φαινομένου σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Ατμόσφαιρας.

Βιβλιογραφία

- (1) Zhuang.G *Global Biochemical Cycles* **1992**, 6, 161.
- (2) Duce.R *Limnol. Oceanogr.* **1991**, 36, 1715.
- (3) Cwiertny.D *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 59, 27.
- (4) Meskhidze.N *Geophysical Research Letters* **2003**, 30, 2085.
- (5) Crowley.J *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 9059.

3.1 Αρχές Λειτουργίας της Τεχνικής VLPR

Η μέτρηση των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων στην αέρια φάση αποτελεί γενικά ένα δύσκολο εγχείρημα, εξαιτίας της ανάγκης ακριβούς μέτρησης των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων. Για αυτό ακριβώς είναι απαραίτητες ιδιαίτερα ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) ή υπερύθρου (IR) ή η φασματομετρία μάζας (MS), των οποίων το κόστος είναι σχετικά υψηλό. Η μεγαλύτερη όμως δυσκολία, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, είναι η ενδεχόμενη εμφάνιση δευτερογενών διαδικασιών, ειδικά όταν η ταχύτητά τους συναγωνίζεται αυτήν της κύριας αντίδρασης. Ως δευτερογενής διαδικασία ορίζεται η αντίδραση που έπεται της κύριας αντίδρασης, και έχει σαν αποτέλεσμα τα προϊόντα της πρωτογενούς να ενισχύουν την κατανάλωση ενός εκ των αντιδρώντων της, οδηγώντας σε ασυνεπή αποτελέσματα.

Στη δεκαετία του 1960 ο S. W. Benson και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν την “ονειρώδη” διάταξη (The “Dream” System), η οποία έγινε γνωστή ως “Τεχνική Πυρόλυσης σε πολύ χαμηλή πίεση” (Very Low Pressure Pyrolysis, VLPP) και φαινόταν να μην υποφέρει από περιπλοκές δευτερογενών αντιδράσεων. Η τεχνική VLPP χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη μέτρηση κινητικών παραμέτρων σε αντιδράσεις θερμικής διάσπασης πολυατομικών μορίων, αλλά και για τον προσδιορισμό του μηχανισμού των αντιδράσεων αυτών. Η τεχνική αυτή εξελίχθηκε περαιτέρω, και το 1978 εφαρμόστηκε στη μέτρηση συντελεστών ταχύτητας και σταθερών ισορροπίας διμοριακών αντιδράσεων και ονομάστηκε “Αντιδραστήρας πολύ χαμηλής πίεσης” (Very Low Pressure Reactor, VLPR).

Η πρώτη σκέψη για την αποφυγή των δευτερογενών αντιδράσεων στην τεχνική VLPR είναι να μειωθεί ο χρόνος παραμονής των προϊόντων στον αντιδραστήρα, ώστε αυτά να μην προλαβαίνουν να εμπλέκονται σε καμία άλλη αντίδραση, πέραν της κύριας. Αυτό προϋποθέτει τη σύνθεση ενός χρονικού παραθύρου, το οποίο επαρκεί μόνο για την πραγματοποίηση της πρωτογενούς αντίδρασης και στη συνέχεια, η ταχεία απομάκρυνση των αντιδρώντων και των προϊόντων να περιορίσει σημαντικά ή και να αποτρέψει τη δευτερογένεια. Ο έλεγχος όμως αυτών των χρονικών παραθύρων είναι εξαιρετικά δύσκολος, καθώς οι κρούσεις μεταξύ των μορίων του αντιδρώντος μίγματος στην αέρια φάση είναι πολλές, κι συνεπώς ο χρονικός διαχωρισμός των πρωτογενών και των δευτερογενών διεργασιών πρακτικά αδύνατος. Σε κατάλληλα χαμηλές πιέσεις όμως, όπου οι κρούσεις των μορίων στην αέρια φάση είναι σημαντικά λιγότερες από τις αντίστοιχες με τα τοιχώματα, τα προϊόντα καθυστερούν να επανασυγκρουστούν με τα αρχικά αντιδρώντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, υπό συνθήκες ταχείας άντλησης, να είναι εφικτή η εξαφάνιση δευτερογενών διαδικασιών. Ωστόσο, οι αυξημένες κρούσεις με τα τοιχώματα μπορούν να οδηγήσουν σε ενδεχόμενες ετερογενείς αντιδράσεις, με αποτέλεσμα όλες οι αντιδράσεις που θα παρατηρούνται με τη συγκεκριμένη τεχνική να ανήκουν σε αυτές. Αυτό όμως δε συμβαίνει, γιατί οι

ετερογενείς διεργασίες είναι συνήθως αργές. Πιο συγκεκριμένα, για να προκύψουν προϊόντα από μία τέτοια αντίδραση θα πρέπει πρώτα το μόριο να εναποθεθεί στην επιφάνεια και σε δεύτερο χρόνο να υποστεί την απαιτούμενη χημική επαναδιευθέτηση των ατόμων που το απαρτίζουν, ώστε να αντιδράσει. Η επανεξάτμιση του όμως, αποτελεί μία πιο γρήγορη διαδικασία και με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα τα προσροφημένα μόρια να επανέρχονται στην αέρια φάση πριν αυτά αντιδράσουν ετερογενώς. Επιπρόσθετα, η επίδραση των ετερογενών διεργασιών μειώνεται, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία του αντιδραστήρα.

Η διάταξη απαρτίζεται από τέσσερα βασικά τμήματα: 1. Το σύστημα ροής, 2. τον αντιδραστήρα, 3. τον αναλυτή και 4. το σύστημα εκκένωσης. Η αρχή λειτουργίας της VLPR βασίζεται στην ανεξάρτητη και υπό σταθερή ροή εισαγωγή αντιδρώντων, μέσω διαφορετικών εισόδων, στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα Knudsen, ώστε να δημιουργούνται συνθήκες στάσιμης κατάστασης, και στην ταχύτατη ανάμιξή τους (χρόνος παραμονής \gg χρόνος ανάμιξης). Ακολούθως, αντιδρώντα και προϊόντα εκρέουν του αντιδραστήρα από μία κυκλική οπή διαφυγής ($d = 1 - 5 \text{ mm}$) προς τον θάλαμο υψηλού κενού ($\sim 10^{-7} \text{ Torr}$), όπου και ανιχνεύονται με τετραπολικό φασματογράφο μάζας. Με κατάλληλη επεξεργασία των εντάσεων χαρακτηριστικών κορυφών είναι εφικτός ο προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας για διάφορες αντιδράσεις.

Ο ρυθμός παροχής των αντιδρώντων ρυθμίζεται, ώστε η συνολική πίεση στον αντιδραστήρα να διατηρείται χαμηλή ($< 2 \text{ mTorr}$), με αποτέλεσμα η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων να υπερβαίνει τη χαρακτηριστική διάσταση του αντιδραστήρα (οπή διαφυγής), περίπου 10 φορές, δηλαδή η συχνότητα των κρούσεων με τα τοιχώματα να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τη συχνότητα των διμοριακών κρούσεων. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζονται οι λεγόμενες “μοριακές συνθήκες” στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οι οποίες αφενός εξασφαλίζουν την ταχεία ανάμιξη του αντιδρώντος μίγματος και την θερμική ομογενοποίησή του, και αφετέρου, κατά τη διαφυγή του αντιδρώντος μίγματος, αυτό να διαμορφώνεται σε ευρεία μοριακή δέσμη, η οποία θα διατηρεί τη χημική της σύσταση και τις σχετικές συγκεντρώσεις των μορίων που περιέχει, μέχρι την ανίχνευσή της. Η εξασφάλιση των μοριακών συνθηκών ελέγχεται από τον αριθμό Knudsen, L , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων λ (cm), προς τη διατομή της οπής διαφυγής του αντιδραστήρα, d (cm) και καθορίζει το είδος των συνθηκών ροής:

$$L = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{E.3.1})$$

Συγκεκριμένα, για μικρές τιμές του αριθμού Knudsen, $L < 0.01$, όπως συμβαίνει στην περίπτωση υψηλών πιέσεων, οι διαμοριακές κρούσεις κυριαρχούν των αντίστοιχων μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα η ροή να εμφανίζει υδροδυναμικά

φαινόμενα και να χαρακτηρίζεται ιξώδης. Για μεγάλες τιμές του L , $L > 1$, το κάθε μόριο κινείται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα, καθώς κυριαρχούν οι κρούσεις του με τα τοιχώματα του δοχείου και η ροή χαρακτηρίζεται μοριακή. Τέλος, στην περίπτωση όπου οι τιμές του L κυμαίνονται μεταξύ $0.01 < L < 1$, τα χαρακτηριστικά της ροής διαμορφώνονται, τόσο από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όσο και από τις κρούσεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως μεταβατική ροή και να μην είναι εύκολο να περιγραφεί αναλυτικά.

Ένας πιο εύχρηστος διαχωρισμός του είδους της ροής μπορεί να γίνει βάσει της πίεσης (P : mTorr), γνωρίζοντας τη σχέση που τη συνδέει με τη μέση ελεύθερη διαδρομή:

$$\lambda = \frac{5.09}{P} \quad (\text{E.3.2})$$

Ο αριθμός Knudsen μπορεί να παρέχεται, επομένως, μέσω της έκφρασης:

$$L = \frac{5.09}{d \cdot P} \quad (\text{E.3.3})$$

Συνεπώς:

όταν $d \cdot P > 509$, η ροή χαρακτηρίζεται ως ιξώδης,

όταν $5.09 < d \cdot P < 509$, η ροή χαρακτηρίζεται ως μεταβατική και

όταν $d \cdot P < 5.09$, η ροή χαρακτηρίζεται ως μοριακή.

Με βάση τον συγκεκριμένο ορισμό, οι συνθήκες μοριακής ροής επιτυγχάνονται για ολική πίεση στον αντιδραστήρα της τάξης μερικών mTorr (~ 10 mTorr).

Κάθε Knudsen αντιδραστήρας χαρακτηρίζεται από έναν, μοναδικό για αυτόν, αριθμό Z_w , που δηλώνει το μέσο αριθμό κρούσεων που κάνει ένα μόριο με τα τοιχώματά του, κατά το χρονικό διάστημα t_r , που παραμένει στο εσωτερικό του:

$$Z_w = \frac{A_v}{A_H} \quad (\text{E.3.4})$$

όπου A_v : η επιφάνεια των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, A_H : η επιφάνεια της οπής διαφυγής, ενώ ο χρόνος παραμονής t_r , εξαιτίας της πρώτης τάξης διαδικασίας διαφυγής του, παρέχεται από την έκφραση της ΚΘΑ, μέσω της έκφρασης:

$$t_r = \frac{4V}{\hat{c} A_H} \quad (\text{E.3.5})$$

όπου V : ο όγκος του αντιδραστήρα (cm^3) και \hat{c} : η μέση μοριακή ταχύτητα (cm s^{-1}):

$$\hat{c} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.3.6})$$

Από τις σχέσεις (E.3.4) και (E.3.5) προσδιορίζεται η συχνότητα των κρούσεων ενός μορίου με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα (s^{-1}), η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και είναι ανεξάρτητη των διαστάσεων της οπής διαφυγής:

$$\omega = \frac{Z_w}{t_r} = \frac{iAv}{4V} \quad (E.3.7)$$

Συνήθως, σε τυπικούς αντιδραστήρες VLPR, ο αριθμός κρούσεων είναι $100 < Z_w < 2000$ (μερικές κρούσεις αρκούν ώστε να αποκτήσει το αέριο την θερμοκρασία των τοιχωμάτων), η συχνότητα των κρούσεων ω : $2.5 - 25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος παραμονής $30 < t_r < 8000 \text{ ms}$.

Κατόπιν παρόδου του χρονικού διαστήματος t_r , τα μόρια εξέρχονται του αντιδραστήρα και διαμορφώνονται σε ευρεία μοριακή δέσμη. Ακολούθως, εισέρχονται στον θάλαμο υψηλού κενού ($P \sim 10^{-7} \text{ Torr}$), όπου συναντούν το φασματόμετρο μαζών, διατηρώντας αμιγή την χημική τους σύσταση, και καταγράφεται το φάσμα μάζας του αντιδρώντος μίγματος. Η συνθήκη σταθερής παροχής και διαφυγής των μορίων (Φυσικές διαδικασίες), απουσία χημικής αντίδρασης, δρουν ανταγωνιστικά, δημιουργώντας σταθερές συγκεντρώσεις αντιδρώντων μορίων (M) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και εφοδιάζουν, συγχρόνως την τεχνική, με το πολυτιμότερο όπλο της, για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων, τη δυνατότητα εφαρμογής της "Προσέγγισης Στάσιμης Κατάστασης", η οποία μαθηματικά περιγράφεται από την έκφραση:

$$\frac{d[M]}{dt} \simeq 0 \quad (E.3.8)$$

Η συγκεκριμένη συνθήκη καθιστά ικανή την τεχνική VLPR να μετατρέψει τις εντάσεις των επιλεγμένων κορυφών σε κινητικά δεδομένα και δηλώνει ότι ο ρυθμός παραγωγής των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ισούται με τον ρυθμό κατανάλωσής τους. Στην προκειμένη περίπτωση, ο πρώτος περιγράφεται από την ταχύτητα παροχής (P_{oH} , F_{in}), ενώ ο δεύτερος από την πρώτης τάξης διαδικασία διαφυγής τους:

$$\frac{dN_{\text{παράγονται}}^M}{dt} = \frac{dN_{\text{καταναλώνονται}}^M}{dt}$$

ή

$$\frac{F_{in}^M}{V} = \frac{F_{out}^M}{V} \quad (E.3.9)$$

όπου
$$\frac{F_{out}^M}{V} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{esc}^M [M] \quad (E.3.10)$$

Συνδυάζοντας τις τελευταίες σχέσεις, η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των μορίων, παρέχεται από την έκφραση:

$$[M]_{ss} = \frac{F_{in}^M}{V k_{esc}^M} \quad (E.3.11)$$

Σε περίπτωση όπου συντελείται επιπλέον, χημική αντίδραση, τότε το μόνο που αλλάζει είναι η απομάκρυνση (κατανάλωση) των πρωτογενών αντιδρώντων από τον αντιδραστήρα, η οποία πλέον συνίσταται από τη 1) φυσική διαδικασία διαφυγής και την 2) χημική τους αντίδραση. Από την εφαρμογή λοιπόν της Προσέγγισης Στάσιμης Κατάστασης (ΠΣΚ) προκύπτει:

$$u_{\text{παροχή}} = u_{\text{διαφυγή}} + u_{\text{αντίδραση}} \quad (E.3.12)$$

Συνεπώς, θεωρώντας την περίπτωση μίας διμοριακής αντίδρασης και βάσει του προβλεπόμενου νόμου ταχύτητας για αντιδράσεις δεύτερης τάξης:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_r [M] [R] \quad (E.3.13)$$

Η κατανάλωση περιγράφεται από την έκφραση:

$$\frac{F_{out}^M}{V} = -k_{esc}^M [M] - k_r [M] [R] \quad (E.3.14)$$

και συνδυάζοντας την (E.3.9) και την (E.3.14), η στάσιμη συγκέντρωση του αντιδρώντος M προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$[M]_{ss} = \frac{F_{in}^M}{V(k_{esc}^M + k_r [R])} \quad (E.3.15)$$

Σε περίπτωση όμως, όχι αντιδράσεων αέριας φάσης, αλλά ετερογενών αλληλεπιδράσεων αερίου – στερεού, το στερεό λειτουργεί σαν αντλία για το αέριο, κι έτσι η απομάκρυνση (κατανάλωση) του αντιδρώντος μορίου συντελείται 1) από την φυσική διαφυγή και 2) από τη απώλεια της πτητικής ένωσης μέσω της ετερογενούς της κατανάλωσης. Από την εφαρμογή λοιπόν της ΠΣΚ προκύπτει:

$$u_{\text{παροχή}} = u_{\text{διαφυγή}} + u_{\text{ετερογενής αλληλεπίδραση}} \quad (\text{E.3.16})$$

Η ετερογενής κατανάλωση αποτελεί διαδικασία πρώτης τάξης, όπως συμβαίνει και με την φυσική διαφυγή. Επομένως, προκύπτει:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{\text{het}}^M [M] \quad (\text{E.3.17})$$

Η κατανάλωση περιγράφεται από την έκφραση:

$$\frac{F_{\text{out}}^M}{V} = -k_{\text{esc}}^M [M] - k_{\text{het}}^M [M] \quad (\text{E.3.18})$$

και συνδυάζοντας την (E.3.9) και την (E.3.18), η στάσιμη συγκέντρωση του αντιδρώντος M προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$[M]_{\text{ss}} = \frac{F_{\text{in}}^M}{V(k_{\text{esc}}^M + k_{\text{het}}^M)} \quad (\text{E.3.19})$$

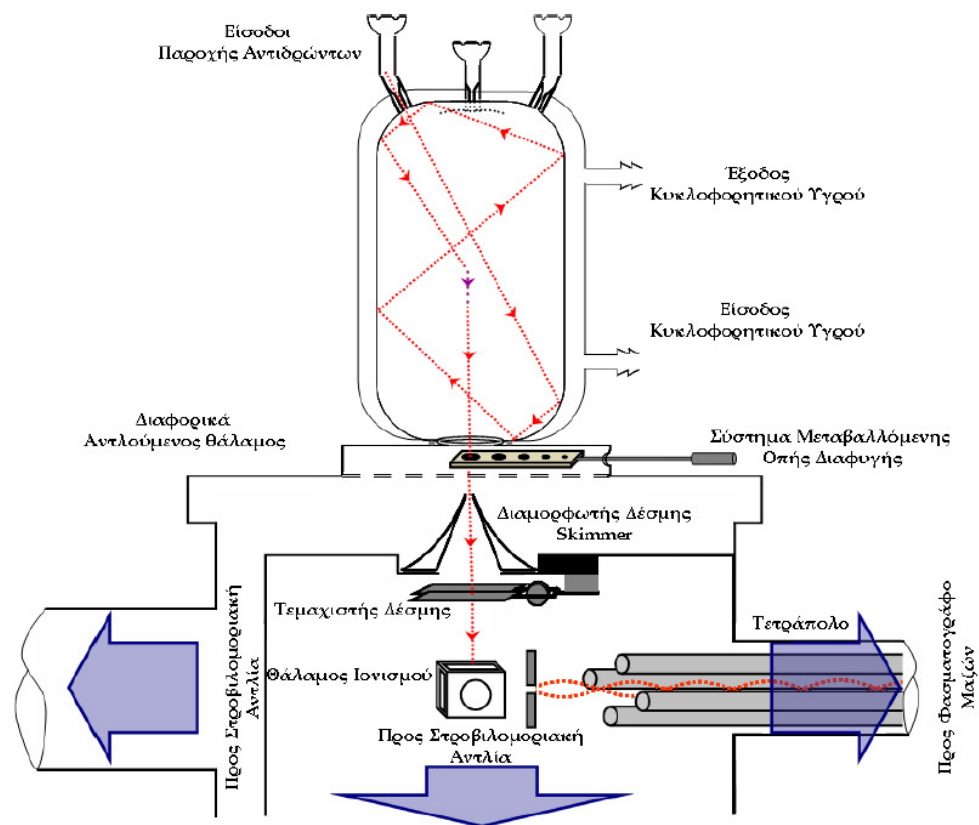
Όπως αναλύεται ακολούθως, με την εφαρμογή της τεχνικής VLPR, η ροή (F_{in}^M) και η σταθερά διαφυγής (k_{esc}^M) προσδιορίζονται πειραματικά.

3.2 Οργανολογία της Τεχνικής VLPR

Για την εκπόνηση του συνόλου των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική VLPR, συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS)¹⁻⁷. Η πειραματική διάταξη της τεχνικής αποτελείται από τέσσερα άρρηκτα συνδεδεμένα μεταξύ τους δομικά τμήματα: i) Το σύστημα ροής, το οποίο περιλαμβάνει τους αποθηκευτικούς χώρους των αερίων καθώς και τις γραμμές τροφοδοσίας τους, ii) Το σύστημα αντίδρασης (Αντιδραστήρας Knudsen), όπου διεξάγεται η ετερογενής αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων στερεής και αέριας φάσης, iii) Το σύστημα ανίχνευσης (QMS), το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων της εν λόγω αλληλεπίδρασης και τέλος iv) Το σύστημα εκκένωσης, που συμπεριλαμβάνει το διαφορικό θάλαμο άντλησης και την απαιτούμενη οργανολογία τεχνολογίας κενού (Στροβιλομοριακές Αντλίες, Περιστροφικές Αντλίες, Μετρητές Πίεσης και Κενού). Οι συνθήκες στάσιμης κατάστασης και μοριακής ροής αποτελούν επίσης, την αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης τεχνικής.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων με χρήση της τεχνικής VLPR είναι η εξής: Αρχικά παρέχονται μόρια στην

αέρια φάση από το σύστημα ροής στον χώρο αντίδρασης, με συγκεκριμένη ροή. Η θερμοκρασία των μορίων πριν εισέλθουν στον αντιδραστήρα Knudsen, διαμέσου συστήματος τριχοειδών σωλήνων (Σχήμα 3.1)⁵ ταυτίζεται με αυτή των γυάλινων τροφοδοτικών γραμμών και συνεπώς με την θερμοκρασία δωματίου. Εφόσον, το κάθε μόριο κάνει αρχικά μερικές κρούσεις με τα τοιχώματα της εισόδου, ακολούθως, θα υπάρξει μία αλληλουχία κρούσεων του με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Πιθανότατα, θα φτάσει τη μεταφορική και περιστροφική θερμοκρασία των τοιχωμάτων, κατά τη διάρκεια των πρώτων 3 – 5 κρούσεων, ενώ κατά τη διάρκεια των επόμενων 10 – 20 θα αποκτήσει και τη δονητική θερμοκρασία τους. Ο ακριβής αριθμός των κρούσεων που απαιτείται ώστε να φτάσουν τα μόρια στην θερμοκρασία των τοιχωμάτων του θερμοστατούμενου αντιδραστήρα,



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της διαδρομής ενός μορίου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα.

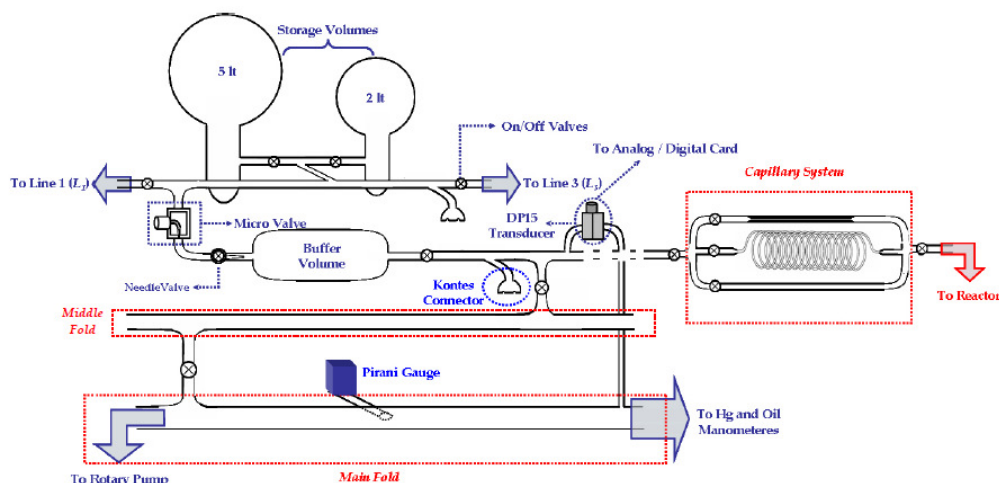
εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας αυτού και του δωματίου. Ακολούθως, εφόσον το χρονικό παράθυρο της ετερογενούς αλληλεπίδρασης είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της διαφυγής, τα μόρια θα αλληλεπιδράσουν ή σε αντίθετη περίπτωση θα διαφύγουν του αντιδραστήρα, οδεύοντας προς το σύστημα ανίχνευσης (Φασματογράφο Μαζών) με τη μορφή μοριακής δέσμης, ώστε τα “μάτια” του ανιχνευτή να μπορούν να μεταφέρονται μέσα στον αντιδραστήρα μετρώντας την ακριβή συγκέντρωση των αντιδρώντων μορίων, κάθε χρονική στιγμή.

3.2.1 Σύστημα Ροής

Η ικανότητα της τεχνικής VLPR να μετατρέπει σήματα κορυφών σε κινητικά δεδομένα, όπως προαναφέρθηκε, βασίζεται στη διασφάλιση της στάσιμης κατάστασης στον χώρο αντίδρασης. Η συγκεκριμένη συνθήκη αποτελεί προϊόν ανταγωνισμού των διαδικασιών παραγωγής (ροή μορίων) και κατανάλωσης (αντίδραση/ετερογενή αλληλεπίδραση και διαφυγή) των αντιδρώντων μορίων και προϋποθέτει ότι ο ρυθμός παροχής τους διατηρείται σταθερός, καθ' όλη τη διάρκεια που παρακολουθείται η ετερογενής αλληλεπίδραση, εφόσον η ταχύτητα διαφυγής και αυτή της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, είναι εξ ορισμού σταθερές. Η πειραματική αυτή συνθήκη έχει ως επακόλουθο, την εξαγωγή απόλυτων συντελεστών ταχύτητας, απαλείφοντας την παράμετρο του χρόνου.

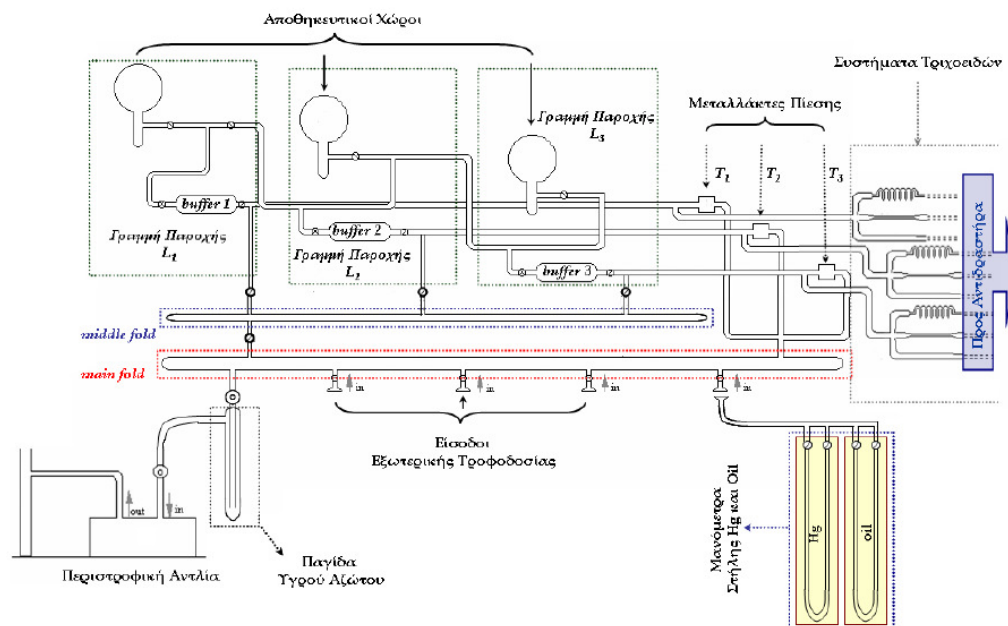
Το σύστημα ροής ή τμήμα υψηλής πίεσης είναι κατασκευασμένο στην ολότητά του από γυαλί υψηλής αντοχής. Το μεγαλύτερο μέρος του αποτελείται από ένα σύνολο υάλινων σωλήνων με διαφορετική διάμετρο, οι οποίοι επιτρέπουν τη συνεχή ροή των αερίων αντιδρώντων προς τον αντιδραστήρα. Οι υάλινοι σωλήνες με μεγάλη διάμετρο ($d = 10 - 20 \text{ mm}$), οι οποίοι φιλοξενούν υψηλές πιέσεις αερίων ($P = 1 - 20 \text{ Torr}$) καλούνται γραμμές των αερίων, ενώ με μικρότερη σχετικά διάμετρο ($d = 0.6 - 1.0 \text{ mm}$) τριχοειδή.

Στο σύστημα ροής υπάρχουν τρεις πανομοιότυπες γραμμές αερίων (Σχήμα 3.2)⁵, η καθεμία από τις οποίες καταλήγει σε ένα παράλληλο σύστημα τριών τριχοειδών σωλήνων διαφορετικής διαμέτρου. Το τελευταίο, ρυθμίζει την παροχή των αντιδρώντων, προκειμένου να είναι μικρή ($10^{16} - 10^{17} \text{ molecule s}^{-1}$)⁷, ώστε να πληρούνται οι μοριακές συνθήκες στον Knudsen αντιδραστήρα. Η επιλογή του τριχοειδούς που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το ιξώδες και γενικότερα από την φύση του ρέοντος αερίου. Στην αρχή της κάθε γραμμής βρίσκονται μία ή δύο φιάλες αποθήκευσης αερίων για την τροφοδοσία του συστήματος αντίδρασης, καθώς επίσης και ειδικοί προσαρμογείς, για την άμεση και εύκολη διασύνδεση της εκάστοτε γραμμής, με φιάλες υψηλής πίεσης, που λειτουργούν σαν εξωτερικές πηγές αερίων. Μεταξύ αυτών των τροφοδοτικών πηγών και των τριχοειδών σωλήνων, παρεμβάλλονται ρυθμιστικά-ενδιάμεσα δοχεία παροχής μεγάλου όγκου (buffer volumes), τα οποία εξασφαλίζουν τη σταθερή παροχή του αερίου στον αντιδραστήρα, για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να μην απαιτείται διαρκής προσθήκη και ρύθμιση της πίεσης.



Σχήμα 3.2: Λεπτομερής σχηματική αναπαράσταση της μίας από τις τρεις πανομοιότυπες γραμμές παροχής αερίων του συστήματος ροής.

Οι τρεις γραμμές των αερίων επικοινωνούν μεταξύ τους πριν τα ενδιάμεσα δοχεία παροχής, καθώς και μετά, με τη βοήθεια βαλβίδων (βαλβίδες ασφαλείας, On/Off Valves), οι οποίες χρησιμοποιούνται και για την απομόνωση των αερίων στις φιάλες αποθήκευσής τους. Ωστόσο, ρυθμιστικές βαλβίδες (Needle Valves) χρησιμοποιούνται κατά την εκτόνωση των αερίων στους μεγάλους ρυθμιστικούς όγκους, κατά την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα. Όλες οι γραμμές (Σχήμα 3.3)⁵ καταλήγουν σε μία κοινή γραμμή μεγαλύτερης διαμέτρου (βαθμίδωση), μέσω της οποίας εκκενώνονται από μία σταθερά συνδεδεμένη περιστροφική αντλία, σε συνδυασμό με μία παγίδα υγρού αζώτου, για την απομόνωση των διαβρωτικών αερίων. Η γραμμή αυτή συνδέεται με μία άλλη γραμμή ακόμα μεγαλύτερης διαμέτρου (βαθμίδωση), η οποία εκκενώνεται παράλληλα με την πρώτη και φιλοξενεί μανόμετρα στήλης υδραργύρου και στήλης λαδιού. Τα τελευταία, χρησιμοποιούνται συνδυαστικά για τη μέτρηση της πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, στο μανόμετρο στήλης Hg ισχύει $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr}$, ενώ στο περισσότερο ευαίσθητο μανόμετρο στήλης λαδιού ($d_{\text{Oil}} < d_{\text{Hg}}$), ισχύει $1 \text{ mmOil} = 0.067 \text{ Torr}$, και χρησιμεύει στη μέτρηση χαμηλότερων πιέσεων ($1 - 20 \text{ Torr}$). Η βαθμονόμηση του μανομέτρου στήλης λαδιού έγινε με δύο τρόπους: α) Συγκρίνοντας τις ενδείξεις του με τις αντίστοιχες του μανομέτρου στήλης Hg, υποβαλλόμενα και τα δύο σε ίδιες πιέσεις αερίου και β) Συγκρίνοντας τις πυκνότητες των δύο ρευστών. Οι δύο τεχνικές οδήγησαν σε σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα, με μία διαφορά περίπου 1 %.



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση της συνολικής διάταξης του συστήματος παροχής αερίων στον αντιδραστήρα.

Ωστόσο, η μέτρηση της πίεσης στις γραμμές, δεν πραγματοποιείται άμεσα από τις ενδείξεις των δύο μανομέτρων Hg και λαδιού, αλλά με τη βοήθεια πολυμέτρων. Πιο συγκεκριμένα, σε καθμία από τις τρεις γραμμές των αερίων, αυτή πραγματοποιείται με την χρήση “μεταλλακτών πίεσεων με ελαστικού τύπου στοιχείο”, όπου ουσιαστικά προσδιορίζουν τη διαφορά της πίεσης που εφαρμόζεται στις δύο πλευρές του ελαστικού στοιχείου. Πιο συγκεκριμένα, στο σημείο πριν τα τριχοειδή, η γραμμή συνδέεται με τη μία πλευρά του ελαστικού στοιχείου, με αποτέλεσμα αυτό να δέχεται την πίεση που χρησιμοποιείται κάθε φορά για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Η άλλη πλευρά του ελαστικού στοιχείου είναι συνδεδεμένη με την κεντρική μονάδα της γραμμής τροφοδοσίας, η οποία αντλείται συνεχώς από την περιστροφική αντλία (περίπου 6×10^{-3} Torr), δημιουργώντας της πίεση αναφοράς (Μηδέν, \emptyset) του μεταλλάκτη. Ο μεταλλάκτης, αποτελεί ουσιαστικά μία συσκευή, η οποία διεγείρεται από το φυσικό μέγεθος που μετριέται και το μετατρέπει σε ένα άλλο μέγεθος που είναι πιο εύκολο να μετρηθεί. Οι μεταλλάκτες που χρησιμοποιήθηκαν, εμπεριέχουν ως ελαστικό στοιχείο μία μεμβράνη (διαφραγματική μεμβράνη), η οποία μετατοπίζεται λόγω των διαφορετικών πιέσεων που ασκούνται στις δύο πλευρές της. Η διαφορά πίεσης λοιπόν αυτή, η οποία διεγείρει το συγκεκριμένο μεταλλάκτη, προκαλεί μία μετατόπιση, η οποία μετράται από έναν άλλο μεταλλάκτη μετατοπίσεως και ο τελευταίος τη μετατρέπει σε αναλογικό ηλεκτρικό σήμα (τάση). Το αναλογικό σήμα του δεύτερου μεταλλάκτη μετατρέπεται σε πίεση και καταγράφεται μέσω ενός πολύμετρου που συνδέεται στην έξοδό του. Για τη σωστή ένδειξη πίεσης στο πολύμετρο πραγματοποιείται βαθμονόμηση αυτών με τη βοήθεια μανομέτρου στήλης υδραργύρου και μανομέτρου στήλης λαδιού (μεγαλύτερη ευαισθησία), τα

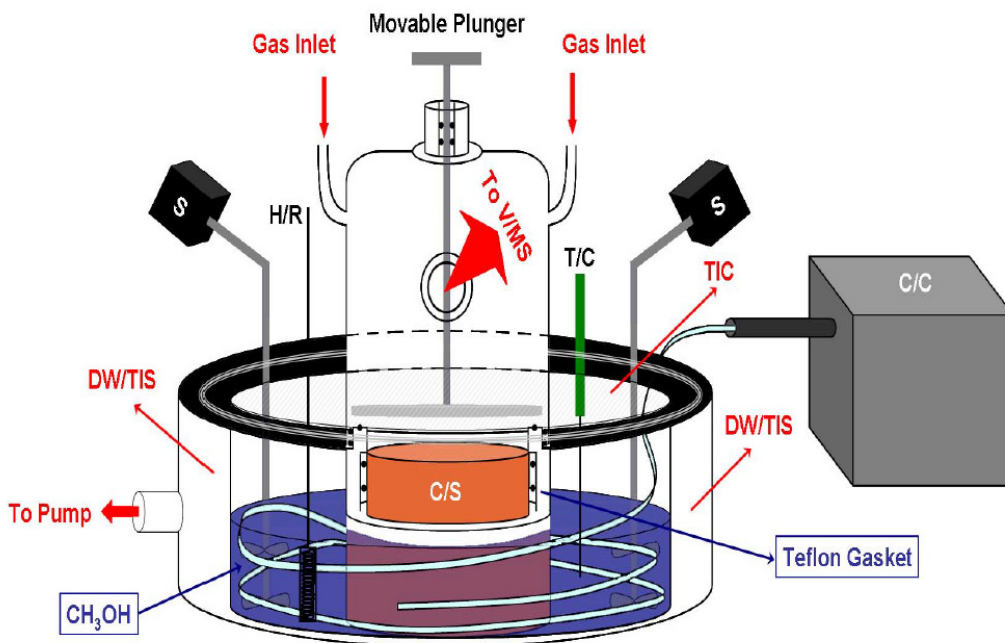
οποία βρίσκονται παράλληλα συνδεδεμένα στην κεντρική μονάδα της γραμμής τροφοδοσίας. Τέλος, για τη συλλογή των μετρήσεων, οι έξοδοι αναλογικού σήματος του μεταλλάκτη μετατοπίσεως και για τις τρεις γραμμές συνδέονται με μία κάρτα πρόσκτησης, όπου το αναλογικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό κι έτσι επιτυγχάνεται η συλλογή και η αποθήκευση των δεδομένων σε έναν Η/Υ.

3.2.2 Σύστημα Αντίδρασης

Ο αντιδραστήρας σε μία VLPR συσκευή, αποτελεί το κεντρικό τμήμα της πειραματικής διάταξης, καθώς στο εσωτερικό του επιτυγχάνεται η ανάμιξη αντιδρώντων σε περίπτωση αντίδρασης στην αέρια φάση ή η αλληλεπίδραση της στερεής επιφάνειας με το αντιδρών αέριο, σε περίπτωση ετερογένειας.

Για τη μελέτη των ετερογενών διεργασιών, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας (Σχήμα 3.4)⁶ κατασκευασμένος από γυαλί. Η σχεδίαση και η κατασκευή ενός Knudsen αντιδραστήρα απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς οι γεωμετρικές διαστάσεις του και το σχήμα του είναι καθοριστικές για τον χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στο εσωτερικό του. Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα θα καθοριστεί, πέρα από τον όγκο του και από την επιλογή της οπής διαφυγής ($d = 1 - 5\text{mm}$), στο σημείο σύνδεσης του αντιδραστήρα με το σύστημα εκκένωσης. Ο αντιδραστήρας στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη εκκενώνεται πλευρικά και η επιλογή της οπής επιτυγχάνεται με την ολίσθηση ενός στυπιοθλίπτη, που βρίσκεται μεταξύ του συστήματος εκκένωσης και αντίδρασης. Στο ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα υπάρχουν τρεις είσοδοι, ανάλογα με τις ανάγκες των πειραμάτων, οι οποίοι τον συνδέουν με τις ανεξάρτητες γραμμές παροχής των αντιδρώντων. Τα ακροφύσια των εισόδων είναι τριχοειδή, ώστε να περιορίζονται τα φαινόμενα αντίστροφης διάχυσης των μορίων από τον αντιδραστήρα στο σύστημα παροχής. Εσωτερικά, ο αντιδραστήρας επικαλύπτεται με ένα εξαιρετικά λεπτό, ομογενές υμένιο αδρανούς πολυ-φθοριωμένου πολυμερούς (Teflon, πολυτετραφθοροαιθυλένιο), ώστε να επιτευχθεί η χημική αδράνεια των υάλινων τοιχωμάτων και να αποφευχθεί η ετερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων στην επιφάνεια τους. Στο κατώτερο μέρος του, με την χρήση ενός ελαστομερούς δακτυλίου, επιτυγχάνεται η αεροστεγής προσάρτηση ενός ειδικά κατασκευασμένου κυλίνδρου Teflon. Με τον κύλινδρο αυτόν συνδέεται μέσω ελαστικών δακτυλίων, μία επιφάνεια χαλκού, η οποία φιλοξενεί την υπό μελέτη επιφάνεια. Ο κατασκευασμένος από Teflon κύλινδρος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση της θερμοκρασίας των αντιδρώντων και της επιφάνειας. Εξαιτίας του χάλκινου τμήματός του (καλός αγωγός της θερμότητας), ρυθμίζει την επιθυμητή θερμοκρασία της επιφάνειας, αφού η τελευταία έρχεται σε άμεση επαφή με αυτήν. Από την άλλη η κατασκευή του από Teflon (κακός αγωγός της θερμότητας) δεν επιτρέπει την αλλαγή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα τα αντιδρώντα μόρια να βρίσκονται συνεχώς σε θερμοκρασία

δωματίου. Τέλος, με την χρήση ενός χειροκίνητου εμβόλου που βρίσκεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και έχει εισαχθεί από το ανώτερο μέρος του, επιτυγχάνεται η έκθεση και η απομόνωση της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο.



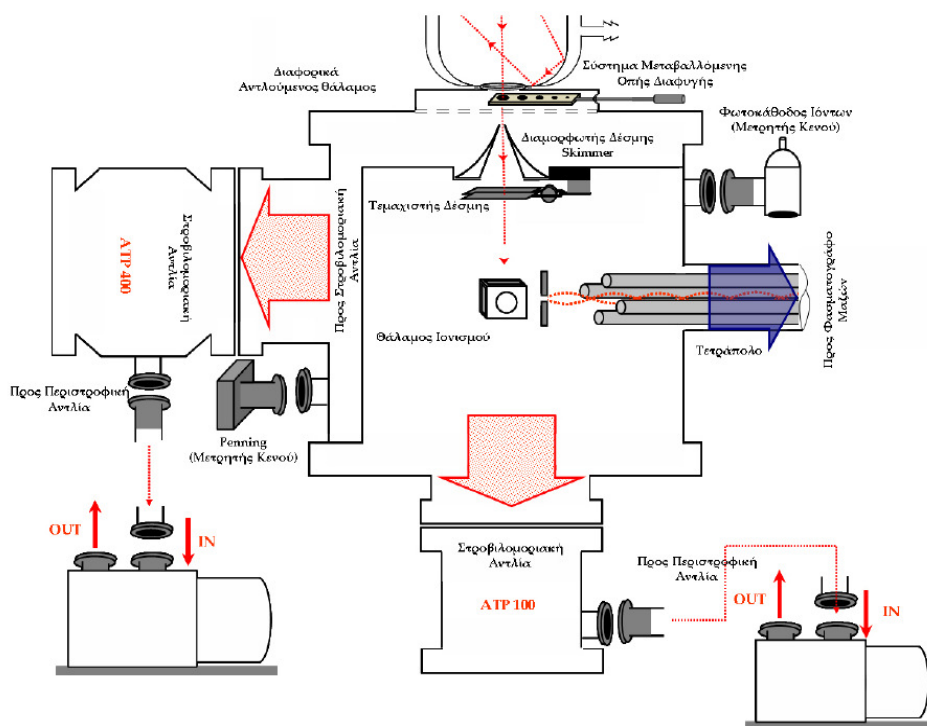
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα Knudsen όπως χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των ετερογενών αλληλεπιδράσεων. Η επιφάνεια σκόνης βρίσκεται τοποθετημένη πάνω σε χάλκινη μεταλλική επιφάνεια, (C/S). Ως ψυκτικό υγρό χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη, CH₃OH. Η ψύξη της μεθανόλης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψυκτικής μονάδας (C/C), με βέλτιστη ικανότητα ψύξης τους -90 °C. Η θερμική μόνωση επιτεύχθηκε με διπλότοιχο δοχείο (DW/TIS) το οποίο αντλούνταν συνεχώς από περιστροφική αντλία κενού. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε έπειτα από το συνδυασμό θερμοζεύγους (T/C) και αντίστασης περιοδικής θέρμανσης της μεθανόλης (H/R). Για την ομογενοποίηση της θερμοκρασίας σε όλο το όγκο της μεθανόλης χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρικοί αναδευτήρες (S).

Οι συνθήκες, στις οποίες διεξάγονται τα πειράματα της συγκεκριμένης μελέτης αφορούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($T = 253 - 296$ K). Για την ψύξη της υπό μελέτης επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε ένας συμπαγής κύλινδρος από χαλκό, ο οποίος έρχεται σε άμεση επαφή με το χάλκινο τμήμα του αντιδραστήρα που φιλοξενεί την επιφάνεια, και ο ίδιος εμβαπτίζεται σε ένα δοχείο (όγκου 3 lt), το οποίο περιέχει ως ψυκτικό μέσο τη μεθανόλη (σημείο τήξης CH₃OH = -97,6 °C). Για την θερμική μόνωση του δοχείου, στο οποίο φιλοξενείται ο αντιδραστήρας πραγματοποιείται επικάλυψη των εξωτερικών τοιχωμάτων του με θερμομονωτική αυτοκόλλητη ταινία. Ωστόσο, για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ρυθμιστής θερμοκρασίας, ο οποίος μέσω ενός θερμοζεύγους που εμβαπτίζεται στη μεθανόλη, ελέγχει την θερμοκρασία της και με μία αντίσταση που βρίσκεται εμβαπτισμένη σε αυτήν, την θερμαίνει παροδικά σε περίπτωση

μεταβολής της θερμοκρασίας από τα επιθυμητά επίπεδα. Με τον τρόπο αυτό η διακύμανση της θερμοκρασίας περιορίζεται στους $\pm 1^\circ\text{C}$. Τέλος, η θερμοκρασιακή ομοιογένεια σε όλη την επιφάνεια της μεθανόλης, επιτυγχάνεται με την χρήση δύο ηλεκτρικών αναδευτήρων.

3.2.3 Σύστημα Εκκένωσης

Εφόσον τα αέρια μόρια εξέλθουν του αντιδραστήρα, εισέρχονται στο σύστημα εκκένωσης διαμέσου οπής, η διάμετρος της οποίας επιλέγεται, όπως αναφέρθηκε, με τη βοήθεια ενός στυπιοθλίπτη. Τα μόρια εισέρχονται σε έναν θάλαμο υψηλού κενού (Σχήμα 3.5)⁵, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και χωρίζεται σε δύο υποθάλαμους, ώστε να είναι εφικτή η διαφορική του άντληση, επιτυγχάνοντας έτσι συνθήκες υψηλού κενού. Πιο συγκεκριμένα, κάθε υποθάλαμος εκκενώνεται από διαφορετικά συστήματα εκκένωσης και μεταξύ τους επικοινωνούν με έναν διαμορφωτή μοριακής δέσμης (μεταλλικός κόλινος κώνος, skimmer, με οπή εισόδου $d \sim 3\text{mm}$ και εξόδου $d \sim 20\text{mm}$). Ως μοριακή, χαρακτηρίζεται η δέσμη, όπου τα μόρια κινούνται με παράλληλες ταχύτητες, χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, εξασφαλίζοντας την αμιγή σύστασή τους από τον αντιδραστήρα στον θάλαμο υψηλού κενού. Όταν τα μόρια εισέλθουν από τον αντιδραστήρα, στο θάλαμο κενού, το μεγαλύτερο μέρος αυτών αντλείται εγκάρσια από τον πρώτο υποθάλαμο (πλευρικός υποθάλαμος) από μία Στροβιλομοριακή Αντλία (Alcatel ATP 400, ταχύτητα άντλησης ως προς N_2 , 400 lt s^{-1}), ενώ τα υπόλοιπα αντλούνται κατακόρυφα μεταβαίνοντας στον δεύτερο υποθάλαμο μέσω, επίσης, μίας Στροβιλομοριακής Αντλίας, μικρότερης ταχύτητας άντλησης (Alcatel ATP 100, ταχύτητα άντλησης N_2 , 100 lt s^{-1}). Οι αντλίες αυτές χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση ενός ήδη υπάρχοντος κενού ($\sim 10^{-3}\text{ Torr}$), το οποίο εξασφαλίζεται από τις περιστροφικές αντλίες, που είναι συνδεδεμένες στις εξόδους των στοβιλομοριακών αντλιών. Η ύπαρξη αντλιών προ-δημιουργίας κενού είναι απαραίτητη, ώστε να αποφευχθεί η καταπόνηση αντλιών υψηλού κενού (στροβιλομοριακές αντλίες) και να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία και απόδοσή τους. Οι πιέσεις σε κάθε υποθάλαμο μετρώνται με την χρήση θερμοζεύγους (πυράνι), ενώ το κενό στο δεύτερο υποθάλαμο με μία λυχνία ιόντων βολφραμίου. Υπό συνθήκες πειράματος, το κενό στον πλευρικό υποθάλαμο είναι περίπου $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$, ενώ στο δεύτερο υποθάλαμο φτάνει $\sim 5 \times 10^{-7}\text{ Torr}$. Οι τιμές αυτές οδηγούν σε μέσες ελεύθερες διαδρομές των μορίων $\lambda \sim 500\text{ cm}$ στον πρώτο υποθάλαμο, και $\lambda \sim 10^4\text{ cm}$ στο δεύτερο υποθάλαμο, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων και η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα να φτάνει αμιγής στο φασματογράφο μαζών.



Σχήμα 3.5: Απεικόνιση του συστήματος εκκένωσης της διάταξης VLPR.

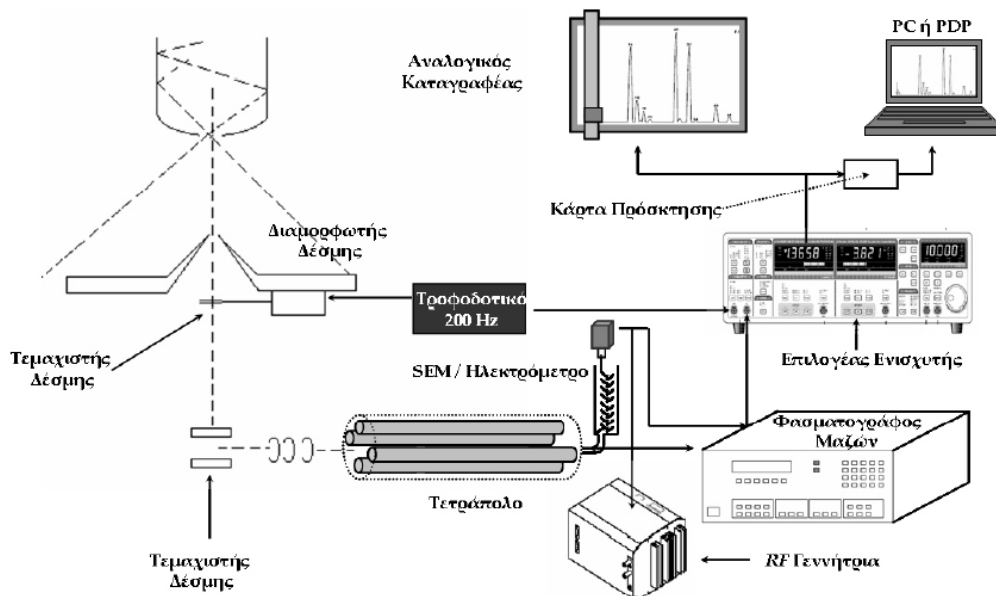
3.2.4 Σύστημα Ανίχνευσης

Το σύστημα ανίχνευσης αποτελεί τα μάτια του ερευνητή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η τεχνική ανίχνευσης που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη είναι τετραπολική φασματομετρία μάζας (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS). Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής συμπεριλαμβάνει ένα σύνολο μηχανικών και ηλεκτρικών συσκευών, τα οποία λειτουργούν σε συνθήκες υψηλού κενού, αφενός για την αποφυγή καταπόνησής τους και αφετέρου για τη βελτίωση του σήματος που λαμβάνεται από το εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Τα μόρια, καθώς εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, εισέρχονται αρχικά μέσω οπής στον πρώτο υποθάλαμο του συστήματος εκκένωσης, όπου η πλειονότητα αυτών αντλείται εγκάρσια (Σχήμα 3.6)⁵. Μόνο το 0,1 % περίπου του συνόλου των μορίων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα εισέρχονται στον δεύτερο υποθάλαμο ($10^{-6} - 10^{-7}$ Torr), μέσω του διαμορφωτή ευρείας μοριακής δέσμης (skimmer). Στη συνέχεια, η μοριακή δέσμη που προκύπτει από το διαμορφωτή εισέρχεται σε έναν μηχανικό τεμαχιστή δέσμης (Tuning Fork Chopper), του οποίου οι λεπίδες πάλλονται συνεχώς με συχνότητα 200 Hz και δημιουργεί με τον τρόπο αυτόν πακέτα μορίων, που κατευθύνονται στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου μαζών, ανά 5 ms. Στο σημείο αυτό εκκινείται η διαδικασία ανίχνευσης του αντιδρώντος συστήματος, βάσει της μάζας τους. Η οπή

διαφυγής, η είσοδος του skimmer, ο chopper και ο θάλαμος ιονισμού είναι απόλυτα ευθυγραμμισμένα μεταξύ τους.

Στον θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου, βρίσκονται δύο νήματα Re, τα οποία καθώς διαρρέονται από ρεύμα, πυρακτώνονται ($T \sim 2000 \text{ K}$) και απελευθερώνουν σταδιακά ηλεκτρόνια με μεγάλη κινητική ενέργεια ($E_e \sim 70 \text{ eV}$). Τα ηλεκτρόνια αυτά, με την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών διασταυρώνονται με τη μοριακή δέσμη που εισέρχεται ανάμεσα στα νήματα, με αποτέλεσμα να προσκρούουν σε αυτήν και να παράγουν θετικά φορτισμένα ιόντα.



Σχήμα 3.6: Απεικόνιση του συνολικού συστήματος ανάλυσης.

Τα προκύπτοντα θετικά ιονισμένα μόρια εξερχόμενα από το θάλαμο ιονισμού, με την εφαρμογή πάλι κατάλληλων δυναμικών κατευθύνονται προς τον αναλυτή, δηλαδή το τετραπολικό φίλτρο μαζών. Το τετράπολο που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, δομείται από τέσσερις ράβδους μολυβδαινίου (Mo), μήκους 200 mm και ακτίνας 8 mm, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι συμμετρικά ως προς τη δέσμη των ιόντων που τους διαπερνά. Μεταξύ των ράβδων εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο περιέχει μία συνεχή και μία εναλλασσόμενη συνιστώσα. Η συνεχής συνιστώσα εξασφαλίζει στα ιόντα κίνηση με σταθερή ταχύτητα κατά μήκος του τετραπόλου, ενώ η εναλλασσόμενη συνιστώσα προκαλεί ταλάντωση αυτών υπό την επίδραση μιας περιοδικά μεταβαλλόμενης κίνησης. Αν το πλάτος της ταλάντωσης αυξάνεται με τον χρόνο, αυτά θα προσκρούσουν στις ράβδους του τετραπολικού αναλυτή και θα αποφορτιστούν. Ωστόσο, όταν το πλάτος της ταλάντωσης διατηρείται σταθερό, σε συνδυασμό με τη συνεχή συνιστώσα επιτυγχάνεται η διέλευση των μορίων κατά μήκος του τετραπόλου. Για δεδομένες τιμές της συνεχούς, της εναλλασσόμενης συνιστώσας, της συχνότητας του πλάτους ταλάντωσης, καθώς και της ακτίνας του

πεδίου που αναπτύσσονται οι τέσσερις ράβδοι, το μήκος του τετραπόλου θα το διανύσουν μόνο ιόντα με ορισμένο εύρος λόγων m/z (εσωτερικά του τριγώνου ευστάθειας), των οποίων το πλάτος διατηρείται σταθερό και μικρότερο από την ακτίνα του πεδίου. Τα υπόλοιπα ιόντα, όπως προαναφέρθηκε, εφόσον θα αποφορτιστούν, δεν θα ανιχνευθούν.

Τα ιόντα με το επιθυμητό m/z που θα διέλθουν άθικτα όλο το μήκος του τετραπόλου θα επάγουν μικρά ρεύματα. Για τον λόγο αυτό ως ανιχνευτής της διάταξης έχει επιλεγεί ένας δευτερογενής ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής (Secondary Electron Multiplier, SEM), ο οποίος είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα του τετραπόλου (Σχήμα 3.6). Τα ιόντα που πρόκειται να ανιχνευθούν, επιταχύνονται με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού και προσκρούουν στην πρώτη από μία σειρά 17 αλληλάλληλων δυνόδων χαλκού-βηρυλλίου, πλάτους 20 mm. Κατά την πρόσκρουση στην πρώτη δύνοδο απελευθερώνεται ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων. Η αρχιτεκτονική των δυνόδων υποχρεώνει τα ηλεκτρόνια αυτά να προσκρούσουν στη δεύτερη δύνοδο απελευθερώνοντας ένα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων, συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια που προέκυψαν κατά την πρόσκρουση τους στην πρώτη δύνοδο. Η διαδικασία πολλαπλασιασμού των ηλεκτρονίων συνεχίζεται και για τις επόμενες 15 δυνόδους. Ο αριθμός ηλεκτρονίων που προκύπτει από τη διαδικασία αυτή πολλαπλασιασμού καταλήγει στο ηλεκτρόμετρο, το οποίο καταγράφει ένταση του ρεύματος $10^4 - 10^8$ φορές ενισχυμένη. 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 εφαρμόζονται μικρές συγκεντρώσεις αντιδρώντων. Αυτός ακριβώς είναι ο λόγος των χαμηλών ορίων ανίχνευσης ($10^7 - 10^8$ molecule cm^{-3}) της τεχνικής και της μεγάλης της ευαισθησίας.

Το ηλεκτρικό σήμα του ηλεκτρόμετρου, που περιέχει τόσο το διαμορφωμένο σήμα της μοριακής δέσμης (200 Hz), όσο και αυτό του αδιαμόρφωτου θορύβου, φτάνει στην κεντρική κονσόλα του φασματογράφου, που βρίσκεται εκτός συστήματος κενού. Από εκεί μεταφέρεται καλωδικά στην είσοδο του επιλογέα – ενισχυτή (Lock – In Amplifier), ο οποίος λαμβάνει το σήμα με τη συχνότητα του τεμαχιστή δέσμης (200 Hz) (Σχήμα 3.6). Ο ρόλος της συσκευής επιλεκτικής ενίσχυσης είναι να απομονώσει από το συνολικό ηλεκτρικό σήμα εξόδου του φασματογράφου μάζας (μοριακής δέσμης και θόρυβος), μόνο το κομμάτι του σήματος που έχει ληφθεί με συχνότητα 200 Hz και αντιστοιχεί στο σήμα της διαμορφωμένης μοριακής δέσμης. Έπειτα, αφού μειώσει τον θόρυβο, το περιοδικό σήμα ενισχύεται από 10 μέχρι 1000 φορές. Τέλος, η έξοδος του επιλογέα ενισχυτή συνδέεται καλωδικά με μία analog to digital κάρτα πρόσκτησης δεδομένων, μέσω της οποίας το αναλογικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό, ώστε τα δεδομένα να συλλέγονται και να αποθηκεύονται για περαιτέρω επεξεργασία σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Αλληλεπίδραση Αέριου HCl με Δείγματα Σκόνης Προέλευσης από τη Σαουδική Αραβία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση αερίου HCl με δείγματα σκόνης που συλλέχθηκαν σε συγκεκριμένο, σταθερό σημείο, στην περιοχή της Σαουδικής Αραβίας δύο διαφορετικές ημέρες. Σημειώνεται, ότι ο ρυθμός συλλογής των δειγμάτων ήταν ένα δείγμα ανά ημέρα για έναν ολόκληρο χρόνο, και η επιλογή εκείνων που μελετήθηκαν έγινε τυχαία. Τα δείγματα στο εξής θα αναφέρονται με την κωδική τους ονομασία, B-47 και B-49, με το B να αναφέρεται στο γεωγραφικό σημείο συλλογής και τον αριθμό να δηλώνει την ημέρα συλλογής του δείγματος από την αρχική εγκατάσταση του συλλέκτη, στο συγκεκριμένο σημείο. Τα συγκεκριμένα δείγματα προμηθεύτηκαν από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου *Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ)* του Πανεπιστημίου Κρήτης, με υπεύθυνο καθηγητή τον Δρ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, απ' όπου προήλθε και η στοιχειακή ανάλυση της σκόνης. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συλλέκτης εφοδιασμένος με περιστροφική αντλία δεδομένης ταχύτητας άντλησης, ενώ η συγκράτηση της σκόνης από το αντλούμενο σταθερό ποσοστό αέρα συντελείτο πάνω σε πορώδες φίλτρο χαλαζία (διάμετρος σωματιδίων $d < 10 \mu\text{m}$).

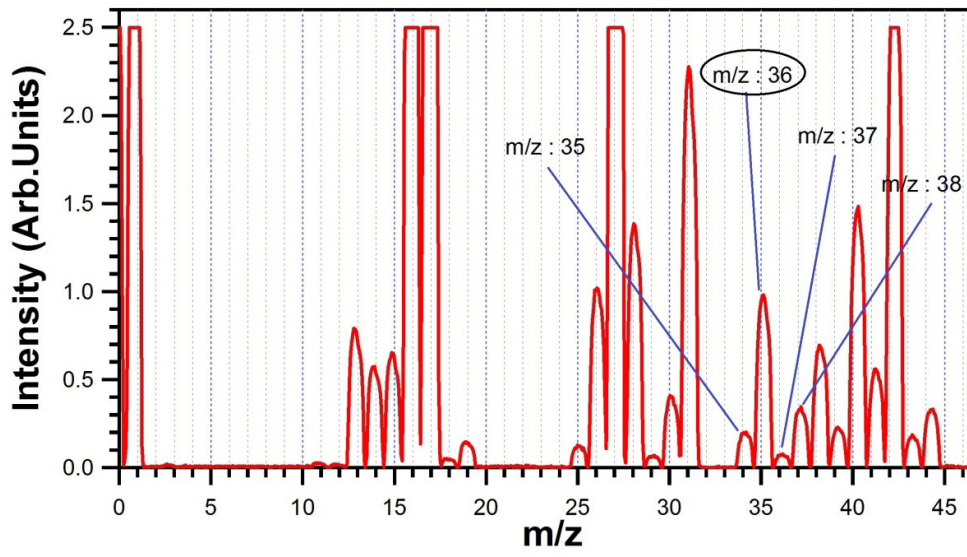
3.3.2 Πειραματικό Μέρος

Όπως προαναφέρθηκε, η ικανότητα της τεχνικής VLPR να μετατρέπει εντάσεις κορυφών σε κινητικά δεδομένα, βασίζεται στη συνθηκοποίηση και εφαρμογή της προσέγγισης στάσιμης κατάστασης (Steady-State Approximation, SSA). Κρίσιμο σημείο για την αξιόπιστη κινητική μελέτη διεργασιών είναι ο ακριβής προσδιορισμός της αριθμητικής πυκνότητας (molecule cm^{-3}) των εκάστοτε αντιδρώντων και ενίοτε προϊόντων. Σε πλήρη αντιστοιχία με τη μελέτη χημικών διεργασιών σε μία φάση, κατά τη μελέτη ετερογενών διεργασιών είναι εφικτή η τροποποίηση και η συνθηκοποίηση του συστήματος, ώστε να προσδιοριστεί μέσω εφαρμογής της SSA, η αρχική συγκέντρωση του αερίου HCl, πριν την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια σκόνης, καθώς επίσης και η χρονική της μεταβολή σε πραγματικό χρόνο, όταν το δείγμα εκτεθεί στο περιβάλλον αέριο.

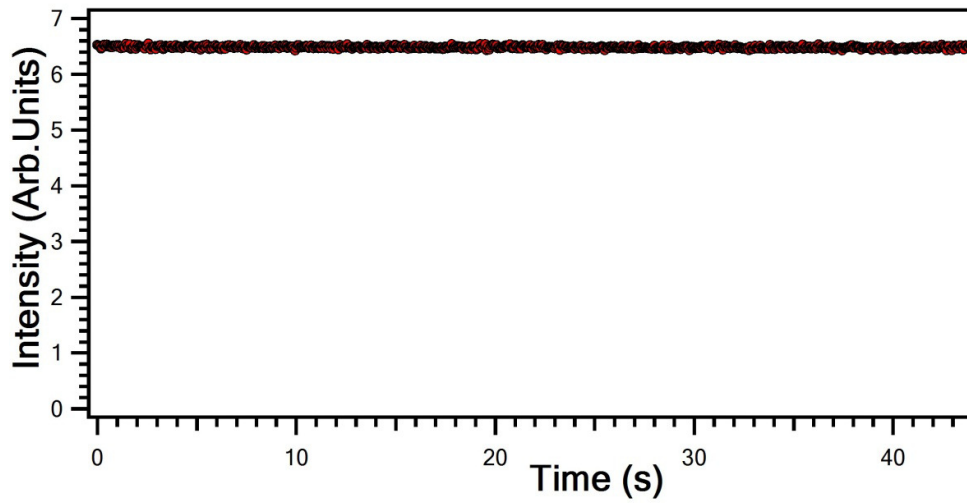
Συγκεκριμένα, η στάσιμη κατάσταση της συγκέντρωσης του αερίου HCl διασφαλίζεται όταν το έμβολο είναι στη θέση απομόνωσης της επιφάνειας της σκόνης (plunger down) και εντός του αντιδραστήρα ενυπάρχουν οι ανταγωνιστικές φυσικές διαδικασίες της σταθερής παροχής και της διαφυγής του. Η επίτευξη της συνθήκης διαπιστώνεται πειραματικά από τη μη μεταβολή του σήματος HCl (Διάγραμμα 3.1β) που καταγράφεται με φασματομετρία μαζών συναρτήσεως του χρόνου, παρατηρώντας την μητρική του κορυφή, $m/z = 36$ (Διάγραμμα 3.1α). Η συγκεκριμένη κορυφή είναι πλήρως απαλλαγμένη από άλλες συνεισφορές που

αφορούν σε άλλα μόρια ή θραύσματα και μετράται με διακριτική ικανότητα βέλτιστη του 1 AMU.

α)



β)



Διάγραμμα 3.1: α) Φάσμα μάζας του μίγματος 5 % HCl/He με δυναμικό ιονισμού 70eV, σε εύρος 0 – 45 amu και διακριτική ικανότητα 1 amu. Τα μόρια κατά τη διέλευσή τους από τον θάλαμο ιονισμού, συνήθως, αποκτούν φορτίο +1 με αποτέλεσμα ο λόγος m/z να ταυτίζεται με τη μάζα τους. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών με m/z = 35 και m/z = 37, I₃₅/I₃₇, είναι περίπου 3/1 και ισοδυναμεί με τη σχετική αφθονία των αντίστοιχων ισotόπων στην φύση. Οι κορυφές I₃₆ και I₃₈ αναφέρονται στο μόριο υδροχλωρίου του αντίστοιχου ισotόπου. β) Σήμα HCl που καταγράφεται με φασματομετρία μαζών συναρτήσει του χρόνου, παρατηρώντας τη μητρική του κορυφή m/z: 36, σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης στον χώρο του αντιδραστήρα. Για την παροχή χρησιμοποιήθηκε μίγμα 5 % HCl/He.

Για τον προσδιορισμό, συνεπώς, της αριθμητικής πυκνότητας του HCl απαιτείται η ποσοτικοποίηση των δύο φυσικών διαδικασιών, παροχής και διαφυγής, και η αλγοριθμική εφαρμογή τους στην πειραματικά αποδεδειγμένη συνθήκη SSA.

3.3.2.A Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Η πρώτη από τις δύο φυσικές διαδικασίες που πρέπει να μετρηθούν, προκειμένου να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι οποιασδήποτε αντίδρασης ή ετερογενούς αλληλεπίδρασης, χρησιμοποιώντας τη συσκευή VLPR, είναι η ταχύτητα παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα ($F_{in}^M, molecule\ s^{-1}$). Η ταχύτητα αυτή, ταυτίζεται με την ταχύτητα ροής Q, δια μέσω των τριχοειδών σωλήνων. Η οδηγούσα δύναμη για την ροή των αντιδρώντων από τον χώρο τροφοδοσίας στον χώρο αντίδρασης, είναι η διαφορά πίεσης. Στις σχετικά υψηλές πιέσεις, που επικρατούν στις γραμμές παροχής ($P > 1\ Torr$), η ροή είναι ιξώδης και κυριαρχείται από υδροδυναμικά φαινόμενα. Ιξώδης είναι και η ροή στα τριχοειδή. Η ταχύτητα ροής Q, ορίζεται ως το γινόμενο του ρυθμού μεταβολής του όγκου και της μετρούμενης πίεσης, κατά μήκος ενός επιπέδου:

$$Q = P \frac{dV}{dt} \quad (E.3.20)$$

Οι μονάδες που κατά σύμβαση χρησιμοποιούνται για την ροή Q είναι τα mTorr dm³ s⁻¹. Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ($PV = NkT$) προκύπτει:

$$Q = kT \frac{dN}{dt} \quad (E.3.21)$$

όπου k: η σταθερά Boltzmann ($k = R/N_A = 1.38066\ J\ K^{-1}$), T: η απόλυτη θερμοκρασία (K) και $\frac{dN}{dt}$: ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια διέρχονται του επιπέδου ($molecule\ s^{-1}$).

Η πιο διάσημη έκφραση ιξώδους ροής Q δια μέσου σωλήνα ή τριχοειδούς κυκλικής διατομής, είναι η εξίσωση Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_{av} (P_2 - P_1) \quad (E.3.22)$$

όπου α : η ακτίνα του σωλήνα ή του τριχοειδούς (cm), l : το μήκος του σωλήνα ή του τριχοειδούς (cm), n : το ιξώδες του ρέοντος αερίου ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) και P_{av} : η μέση τιμή των P_2 και P_1 , που αντιστοιχούν στις πιέσεις στα άκρα του σωλήνα. Για να ισχύει η παραπάνω έκφραση πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθες τέσσερις προϋποθέσεις: i) Το αέριο να είναι ασυμπίεστο, ii) Η ροή να είναι ομοιόμορφα αναπτυσσόμενη σε όλο το μήκος του σωλήνα ή του τριχοειδούς (σταθερή ταχύτητα ροής), iii) Να μη δημιουργούνται στρόβιλοι, κατά την ροή του αερίου μέσα στο τριχοειδές, iv) Η ταχύτητα ροής επί των τοιχωμάτων του σωλήνα ή του τριχοειδούς να είναι μηδέν.

Με τροποποίηση της (E.3.21), η ροή παρέχεται σε περισσότερες εύχρηστες μονάδες (molecule s^{-1}):

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{1}{kT} = Q \frac{N_A}{RT} \quad (E.3.23)$$

όπου F : η ροή σε μονάδες 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 στη σχέση (E.3.22) το P_1 με την πίεση στον χώρο υψηλής πίεσης (P_b), και το P_2 με την πίεση στον χώρο πριν τον αντιδραστήρα (P_f) και σε συνδυασμό με την (E.3.23) προκύπτει:

$$F = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_{av} (P_f - P_b) \quad (E.3.24)$$

Επειδή όμως στα πειράματα με τη συσκευή VLPR, η P_b κυμαίνεται μεταξύ $1 < P_b < 20$ Torr, ενώ η P_f είναι πάντοτε μικρότερη $P_f < 10$ mTorr, στα αλγεβρικά τους αθροίσματα μπορεί να αγνοηθεί η συνδρομή του P_f καθώς το σφάλμα εμπίπτει στα όρια ακρίβειας των μετρήσεων (τυχαίο σφάλμα) και θεωρείται αμελητέο:

$$P_f - P_b \cong -P_b \text{ και } P_{av} = \frac{P_b + P_f}{2} \cong -\frac{P_b}{2} \quad (E.3.25)$$

Συνεπώς, βάσει της τελευταίας προσέγγισης, η E.3.24 λαμβάνει την μορφή:

$$F = \frac{dN}{dt} = -\frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_b^2 \quad (E.3.26)$$

Υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας των τοιχωμάτων, δια μέσω των οποίων ρέουν τα μόρια, ο παράγοντας $\frac{N_A \cdot \pi a^4}{RT \cdot 16nl}$ είναι σταθερός σε μονάδες molecule s⁻¹ Torr⁻² και στο εξής θα αναφέρεται ως συντελεστής ροής, A_F. Πρέπει να επισημανθεί ότι στην περίπτωση πολυσυστατικών μιγμάτων, η ροή καθενός εκ των συστατικών προσδιορίζεται από την έκφραση:

$$F_x = (p_x \%) A_F P_b^2 \quad (E.3.27)$$

όπου p_x% : η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του μίγματος, στο συστατικό x. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για μίγματα περιεκτικότητας ως προς το αντιδρών μικρότερης ή ίσης του 5%, η ροή θεωρείται ότι έχει χαρακτηριστικά ίδια με αυτήν του φέροντος αερίου⁷.

Σύμφωνα με την έκφραση (E.3.26), η ταχύτητα ροής ενός αερίου μπορεί να προσδιοριστεί γνωρίζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του τριχοειδούς στο οποίο ρέει (α, l), καθώς και το ιξώδες του (η). Παρά ταύτα, προτιμάται η πειραματική μέτρηση του A_F, για κάθε τύπο τριχοειδούς και είδος αερίου. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση των αερίων, ώστε να αναχθεί η έκφραση E.3.26 σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης και προκύπτει:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{V_{buf}} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl} P_n^2 \quad (E.3.28)$$

όπου V_{buf}, οι όγκοι των χώρων τροφοδοσίας των αερίων από την ρυθμιστική βαλβίδα μέχρι τα τριχοειδή. Η ποσότητα $\frac{1}{V_{buf}} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl}$ είναι σταθερός αριθμός και συμβολίζεται με q_F. Με το A_F συνδέονται μέσω της έκφρασης:

$$A_F = q_F \cdot \frac{N_A V_{buf}}{RT} \quad (E.3.29)$$

Χωρίζοντας μεταβλητές στη σχέση (E.3.28) και επιλύοντας την πρώτου βαθμού εξίσωση που παράγει ο μετασχηματισμός, με ολοκλήρωση των δύο μελών, για το χρονικό διάστημα από t = 0 έως t, προκύπτει:

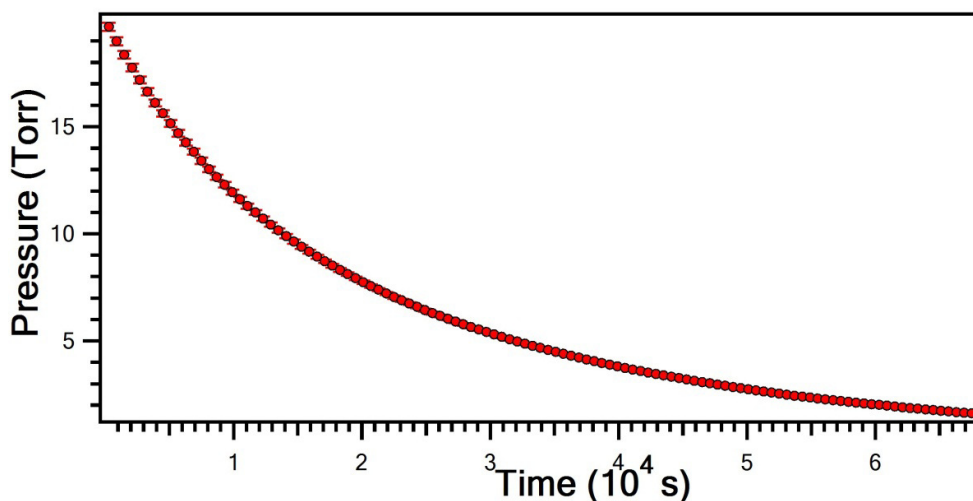
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F t \quad (E.3.30)$$

όπου P₀ η αρχική πίεση και P_t η πίεση μετά από χρόνο t.

Για τον προσδιορισμό λοιπόν των χαρακτηριστικών ροής του αντιδρώντος στην τεχνική VLPR, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα, κατά το οποίο διοχετεύεται αρχικά στη γραμμή τροφοδοσίας ορισμένη πίεση αερίου. Η πίεση αυτή, συνήθως, συμπίπτει με την ανώτατη του αντιδρώντος στα πειράματα προσδιορισμού

κινητικών παραμέτρων. Στη συνέχεια, το αέριο αφήνεται να ρεύσει, μέσω του επιλεγμένου τριχοειδούς σωλήνα, και καταγράφεται ψηφιακά η πτώση της πίεσης συναρτήσει του χρόνου.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν μίγματα 5 % HCl/He και 1 % HCl/He για την παροχή HCl στον χώρο του αντιδραστήρα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας ως προς το αντιδρών, τα χαρακτηριστικά της ροής των συγκεκριμένων μιγμάτων θα είναι ίδια με αυτά του φέροντος αερίου. Επομένως, αέριο He αφήνεται να ρεύσει μέσω του επιλεγμένου τριχοειδούς σωλήνα, και καταγράφεται η πτώση της πίεσης συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 3.2). Στον άξονα της πίεσης, συμπεριλαμβάνεται το τυχαίο σφάλμα στη μέτρηση της πίεσης, το οποίο αντιστοιχεί σε $\sim 0.25\%$ της εκάστοτε τιμής, στο εύρος της μέτρησής της.



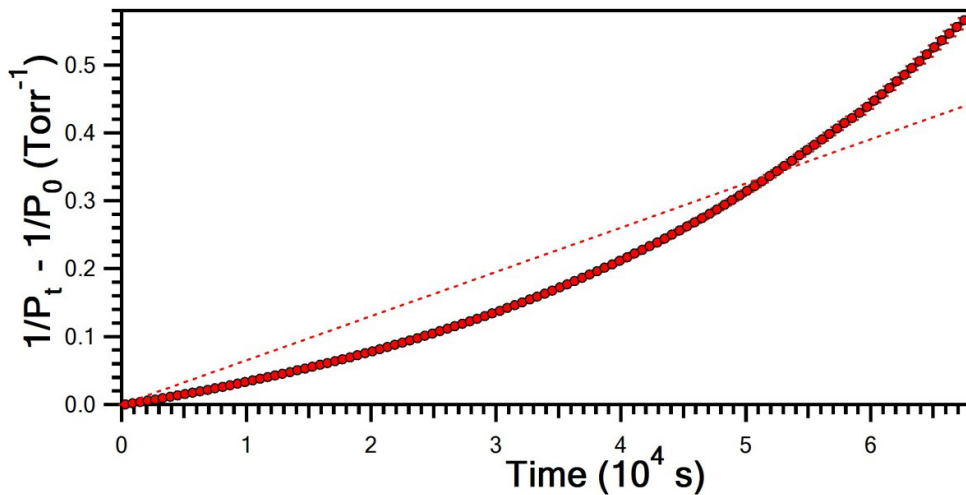
Διάγραμμα 3.2: Πείραμα πτώσης της πίεσης συναρτήσει του χρόνου για το He στη διάταξη VLPR. Τα σημεία έχουν συλλεχθεί κάθε 600 sec και η εκάστοτε τιμή της πίεσης αποτελεί μέσο όρο των τιμών που συνέλεξε η κάρτα πρόσκτησης στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Το κάθε error bar στον άξονα y αποτελεί την αβεβαιότητα στη μέτρηση της πίεσης και ισούται με 0.25% της αντίστοιχης τιμής.

Η συλλογή σημείων διακόπτεται, εφόσον καλυφθεί όλο το εύρος πιέσεων, στις οποίες διεξάγονται τα πειράματα της παρούσας διατριβής. Το πείραμα προσδιορισμού της ταχύτητας ροής ενός αερίου είναι εξαιρετικά χρονοβόρο (6 – 20 ώρες), και εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δεδομένων που πρέπει να συλλεχθούν και να αναλυθούν, η χειροκίνητη επεξεργασία των δεδομένων καθίσταται ιδιαίτερα δυσχερής και με μεγάλη πιθανότητα σφαλμάτων. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιείται η κάρτα πρόσκτησης, η οποία μετά από σύνδεσή της με το μεταλλάκτη μετατοπίσεως, μετατρέπει το αναλογικό, σε ψηφιακό σήμα, με επακόλουθο την αποθήκευση και την επεξεργασία των δεδομένων στον υπολογιστή.

Όπως φαίνεται από την έκφραση Ε.3.30, κατασκευάζοντας διάγραμμα της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων, συναρτήσει του χρόνου και προσαρμόζοντας γραμμικά τα σημεία του προκύπτει ο συντελεστής α_f (Διάγραμμα 3.3). Στον άξονα y συμπεριλαμβάνεται η αβεβαιότητα που προκύπτει από τη διάδοση του σφάλματος της μέτρησης της πίεσης στον όρο $\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0}$. Πιο συγκεκριμένα συμπεριλαμβάνεται η τιμή $d(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0})$, η οποία προκύπτει για κάθε τιμή $\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0}$ από τη σχέση:

$$[d(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0})]^2 = [\frac{\partial(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0})}{\partial(P_t)}]^2 \cdot [d(P_t)]^2 + [\frac{\partial(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0})}{\partial(P_0)}]^2 \cdot [d(P_0)]^2$$

Όπου, $dP_t = dP_0 = 0.25\%$ της εκάστοτε τιμής, η αβεβαιότητα της μετρούμενης πίεσης. Η τιμή του συντελεστή που προέκυψε για το He, ισούται με $\alpha_f = (6.51 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα στη μέτρηση της πίεσης.



Διάγραμμα 3.3: Διάγραμμα της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον προσδιορισμό του α_f . Τα error bars προκύπτουν από τη διάδοση της συνολικής αβεβαιότητας 1% που αφορά στη μέτρηση της πίεσης, στον όρο του άξονα y . Για το He $\alpha_f = (6.51 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα της μετρούμενης πίεσης.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 3.3, φαίνεται μία συστηματική απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά, μεταξύ της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων και του χρόνου, δηλώνοντας συγχρόνως την εξάρτηση του συντελεστή ροής A_f , από την πίεση (P_b). Αυτό αποκλίνει από την εξίσωση Poiseuille, η οποία δείχνει ότι ο συντελεστής A_f εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά των τριχοειδών και του φέροντος αερίου. Η συγκεκριμένη τάση φαίνεται να εκδηλώνεται εντονότερα στις

μικρές πιέσεις κυρίως. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση E.3.30, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή q_F . Έπειτα με χρήση του όρου q_F , προσδιορίζεται μέσω της E.3.29 ο συντελεστής A_F για κάθε πίεση του ρέοντος αερίου. Κατασκευάζοντας διάγραμμα (Διάγραμμα 3.4) του συντελεστή ροής A_F , συναρτήσεως της πίεσης P_b , και προσαρμόζοντας τα σημεία του με τη βέλτιστη συνάρτηση, ποσοτικοποιείται η εξάρτηση του A_F από την πίεση. Η βέλτιστη συνάρτηση που προσδιορίστηκε πειραματικά ήταν η ακόλουθη:

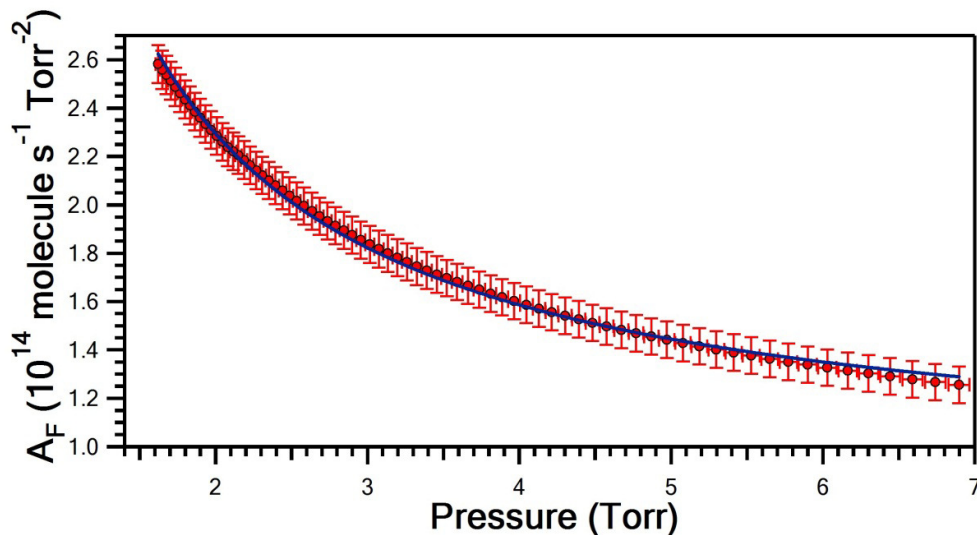
$$A_F = B_F + \left(\frac{C_F}{P_b}\right) \quad (E.3.31)$$

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. Στο άξονα y του διαγράμματος 3.4, συμπεριλαμβάνεται η αβεβαιότητα $d(A_F)$, η οποία προκύπτει από τη διάδοση των σχετικών σφαλμάτων στην εξίσωση E.3.29. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τιμή A_F , προκύπτει η αντίστοιχη τιμή $d(A_F)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$[d(A_F)]^2 = \left(\frac{\partial(A_F)}{\partial(q_F)}\right)^2 \cdot [d(q_F)]^2 + \left(\frac{\partial(A_F)}{\partial(V_{\text{buf}})}\right)^2 \cdot [d(V_{\text{buf}})]^2 + \left(\frac{\partial(A_F)}{\partial T}\right)^2 \cdot [dT]^2$$

όπου $d(q_F) = 0.24 \times 10^{-6} \text{Torr}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Διάγραμμα 3.3), $d(V_{\text{buf}}) = 1\%$ που αντιστοιχεί στο συστηματικό σφάλμα που προέκυψε από την ογκομέτρηση του buffer και $dT = \pm 1^\circ\text{C}$, το τυχαίο σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας. Επίσης, στον άξονα x του διαγράμματος συμπεριλαμβάνεται το τυχαίο σφάλμα 0.25% που αφορά στη μέτρηση της πίεσης.

Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για το He ήταν: $B_F = (5.08 \pm 0.11) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$ και $C_F = (7.76 \pm 0.03) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$. Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4% όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει τα τυχαία σφάλματα που αφορούν τον συντελεστή q_F , τη θερμοκρασία, τη μέτρηση της πίεσης, καθώς και το συστηματικό σφάλμα στον όγκο του buffer.



Διάγραμμα 3.4: Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής A_F του He από την πίεση. Τα error bars στον y άξονα, αποτελούν το σφάλμα που προέκυψε για κάθε τιμή A_F , από τη διάδοση των σχετικών σφαλμάτων στην εξίσωση E.3.29. Στη διάδοση χρησιμοποιήθηκαν το τυχαίο σφάλμα $dq_f = 0.24 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$, το συστηματικό σφάλμα 1% που αφορά την ογκομέτρηση του buffer, καθώς και το τυχαίο σφάλμα $\pm 1^\circ\text{C}$ στη μέτρηση της θερμοκρασίας. Τα error bars στον x άξονα αντιστοιχούν στο τυχαίο σφάλμα 0.25% στη μέτρηση της πίεσης.

Η απόκλιση που παρατηρείται πειραματικά από την εξίσωση Poiseuille στις μικρές πιέσεις, οφείλεται στη μη πλήρωση του τέταρτου αξιώματος, περί μηδενικής ταχύτητας ροής στα τοιχώματα των τριχοειδών. Σε χαμηλές πιέσεις, η ελεύθερη ροή των μορίων γίνεται αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα η ροή να παύει να είναι πλέον ιξώδης. Η ροή χαρακτηρίζεται πλέον ως μεταβατική, με χαρακτηριστικά δηλαδή ιξώδους και μοριακής ροής. Στις συνθήκες αυτές, οι κρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα είναι σημαντικά αυξημένες, με αποτέλεσμα κάποια μόρια να περιορίζονται κοντά στην επιφάνεια του τριχοειδούς, κατά την ροή του αερίου και να δημιουργούνται στοιβάδες μορίων, που ρέουν με διαφορετικές ταχύτητες, καθώς τα εγκλωβισμένα μόρια, “κυλούν” στα τοιχώματα των τριχοειδών. Οι δεδομένες αυτές συνθήκες οδηγούν στη μη πλήρωση του δεύτερου αξιώματος, περί ομογενώς αναπτυσσόμενης ροής και σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό του τέταρτου αξιώματος. Η απόκλιση αυτή ποσοτικοποιείται με διάδοση των σχετικών σφαλμάτων στην εξίσωση της ροής E.3.27. Πιο συγκεκριμένα, η συνολική αβεβαιότητα dF στην προσδιορισμό της ροής προκύπτει από τη σχέση:

$$(dF)^2 = \left(\frac{\partial F}{\partial (A_F)}\right)^2 \cdot [d(A_F)]^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial (P_b)}\right)^2 \cdot [d(P_b)]^2$$

όπου $d(P_b) = 0.25\%$, η αβεβαιότητα της μετρούμενης πίεσης και $d(A_F)$, η συνολική αβεβαιότητα στη σταθερά A_F , η οποία προκύπτει από τη διάδοση των σχετικών σφαλμάτων στην εξίσωση E.3.31 σύμφωνα με τη σχέση:

$$[d(A_F)]^2 = \left(\frac{\partial A_F}{\partial B}\right)^2 \cdot [dB]^2 + \left(\frac{\partial A_F}{\partial C}\right)^2 \cdot [dC]^2 + \left(\frac{\partial A_F}{\partial (P_b)}\right)^2 \cdot [d(P_b)]^2$$

όπου $d(P_b) = 0.25\%$, ενώ dB και dC αντιστοιχούν στα τυχαία σφάλματα (2σ) που προέκυψαν από το Διάγραμμα 3.4 και είναι αντίστοιχα $0.11 \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ και $0.03 \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Το συνολικό σφάλμα κατά τη μέτρηση της ροής προκύπτει μικρότερο από 3%.

3.3.2.B Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής

Εφόσον προσδιοριστεί ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα, επόμενο βήμα αποτελεί ο προσδιορισμός του ρυθμού με τον οποίο τα μόρια διαφεύγουν από αυτόν, μέσω του συστήματος μεταβαλλόμενης οπής. Όπως προβλέπει η ΚΘΑ, η διαφυγή των μορίων δια μέσω οπής, αποτελεί μία πρώτης τάξης κινητική διαδικασία:

$$u_{\text{esc}} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{\text{esc}}^M [M] \quad (\text{E.3.32})$$

και για την περίπτωση αντιδραστήρα κυλινδρικού σχήματος, γνωρίζοντας τον χρόνο παραμονής (E.3.5) των μορίων M σε αυτόν, ο συντελεστής διαφυγής ορίζεται ως το αντίστροφο του. Επομένως ο τελευταίος δύναται να προσδιοριστεί μέσω της έκφρασης:

$$k_{\text{esc}} \equiv \frac{1}{\tau_r} = 3.65 \times 10^3 \frac{A_H}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.3.33})$$

Ωστόσο, προκειμένου να συμπεριληφθούν γεωμετρικές ιδιαιτερότητες των εκάστοτε αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται, καθώς και πειραματικά φαινόμενα μεταβολής της διαμέτρου της οπής διαφυγής, όπως μερικής επικάλυψης της από χημικά αδρανές λιπαντικό μέσο, που χρησιμοποιείται για τη μετακίνηση του συυπιοθλίπτη, ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής k_{esc} προσδιορίζεται πειραματικά. Όπως παρατηρείται από την έκφραση (E.3.33), ο συντελεστής διαφυγής εξαρτάται, τόσο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, όσο και από την θερμοκρασία και τη μάζα του διαφεύγοντος μορίου. Αντίθετα, η ποσότητα $3.65 \times 10^3 \frac{A_H}{V}$, η οποία στο εξής θα αναφέρεται ως σταθερά διαφυγής

$A_{\text{εεε}}$, εξαρτάται μόνο από τον όγκο του αντιδραστήρα (V) και τη διατομή της επιλεγμένης οπής διαφυγής (A_H).

$$k_{\text{εεε}}^M = A_{\text{εεε}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.3.34})$$

Συνεπώς, προσδιορίζοντας τις σταθερές $A_{\text{εεε}}$ για κάθε συνδυασμό του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα με την εκάστοτε οπή εξόδου, είναι δυνατόν να μετρηθεί ο συντελεστής διαφυγής $k_{\text{εεε}}^M$, για οποιοδήποτε μόριο και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Σημειώνεται πως οι σταθερές $A_{\text{εεε}}$ που αντιστοιχούν στις μεταβαλλόμενες οπές διαφυγής, είναι χαρακτηριστικές για τον εκάστοτε αντιδραστήρα όγκου (V). Για την ασφαλή και αξιόπιστη μέτρηση του συντελεστή διαφυγής, επιλέγονται μόρια διαφορετικών μαζών και διεξάγονται πειράματα απότομης διακοπής παροχής τους στον αντιδραστήρα, ενώ συγχρόνως παρακολουθείται η ένταση της επιλεγμένης κορυφής τους, μέσω του συστήματος ανίχνευσης του φασματογράφου μαζών. Πιο συγκεκριμένα, υπό σταθερή παροχή (σταθερή P_b) του επιλεγμένου μορίου και σταθερή θερμοκρασία του αντιδραστήρα (T 296 K) και εφόσον διασφαλιστεί ότι επικρατούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (σταθερή ένταση σήματος στον φασματογράφο), διακόπτεται η ροή του, όσο πλησιέστερα είναι εφικτό στην είσοδο του αντιδραστήρα και όσο πιο απότομα είναι δυνατόν. Στη συνέχεια, έχοντας επιλέξει το κατάλληλο χρονικό παράθυρο στον επιλογέα – ενισχυτή, ώστε να είναι μικρότερο περίπου 10 φορές από εκείνο της διεργασίας της διαφυγής, παρακολουθείται και καταγράφεται η μεταβολή του σήματος της επιλεγμένης κορυφής συναρτήσει του χρόνου. Χωρίζοντας μεταβλητές και επιλύοντας την πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση (E.3.32), με ολοκλήρωση σε όλο το χρονικό διάστημα που συντελείται το φαινόμενο διαφυγής προκύπτει:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_t} \right) = k_{\text{εεε}}^M t \quad (\text{E.3.35})$$

Επειδή, όπως αποδεικνύεται στην ενότητα 3.3.2.Γ, ο λόγος των συγκεντρώσεων στάσιμης κατάστασης ενός μορίου ταυτίζεται με τον λόγο των εντάσεων του $\left(\frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{I_0}{I_t} \right)$ προκύπτει:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = k_{\text{εεε}}^M t \quad (\text{E.3.36})$$

ή $I_t = I_0 e^{-k_{\text{εεε}}^M t} \quad (\text{E.3.37})$

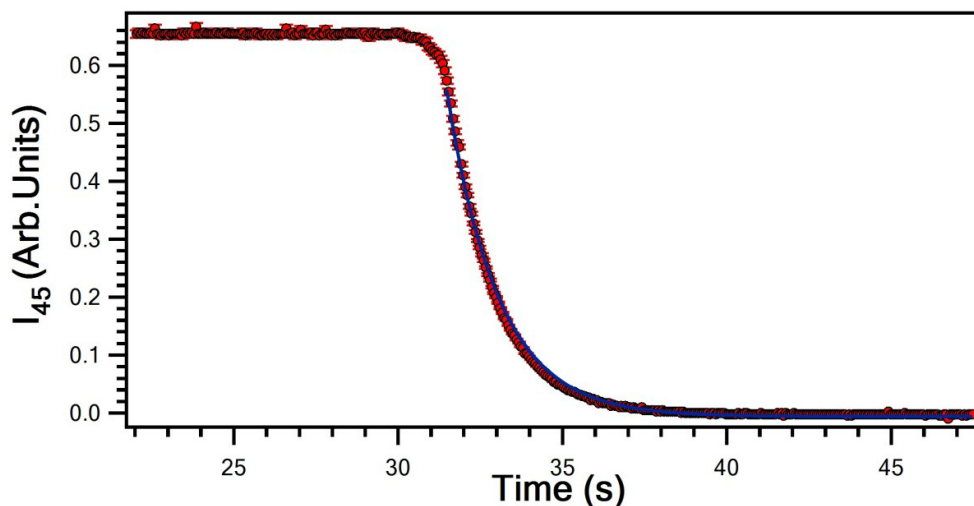
Στην παρούσα εργασία, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας όγκου $V = 590 \text{ cm}^3$ και οπές διαφυγής διαμετρήματος $d = 2 \text{ mm}$ και $d = 5 \text{ mm}$. Επομένως, ο προσδιορισμός των σταθερών διαφυγής A_{esc} για κάθε συνδυασμό του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα με την εκάστοτε οπή, κρίνεται απαραίτητος για τον προσδιορισμό του συντελεστή διαφυγής του αντιδρώντος μορίου HCl και επομένως την ποσοτικοποίηση της διαδικασίας διαφυγής του σε κάθε περίπτωση οπής. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαφυγής σε τέσσερα μόρια διαφορετικής μάζας με τις οπές $d = 2 \text{ mm}$ και $d = 5 \text{ mm}$. Σημειώνεται πως διεξήχθη ένα πείραμα για κάθε μόριο ανά οπή. Τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 1) 1,1,1, Τριφθορο-αιθανόλη ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), $M_r = 100$ 2) 1,1,1 Τριφθορο-2-Προπανόλη ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), $M_r = 114$, 3) 1,1 Διφθορο-Αιθανόλη, $M_r = 82$ 4) Εξαφθορο-Ισο-Βουτυλένιο ($\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $M_r = 164$. Εξαιτίας της θραυσματοποίησης των αναφερθέντων μορίων στον θάλαμο ιονισμού, οι κορυφές που επιλέχθηκαν για την παρακολούθηση της πτώσης της έντασης ήταν αντίστοιχα για κάθε μόριο: 1) 1,1,1, Τριφθορο-αιθανόλη ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), $m/z = 31$ 2) 1,1,1 Τριφθορο-2-Προπανόλη ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), $m/z = 45$, 3) 1,1 Διφθορο-Αιθανόλη, $m/z = 51$ 4) Εξαφθορο-Ισο-Βουτυλένιο ($\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $m/z = 69.31$.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.5, η μείωση της έντασης του μορίου $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ με τον χρόνο, αφορά πρώτου βαθμού εκθετική συνάρτηση (E.3.37), αποδεικνύοντας και πειραματικά ότι πρόκειται για κινητική διαδικασία πρώτης τάξης. Στον άξονα y συμπεριλαμβάνεται το τυχαίο σφάλμα (2σ), που αφορά στη μέτρηση της έντασης και είναι ίσο με 0.5 % της κάθε τιμής. Εν συνεχεία, παρακολουθώντας την αύξηση του λογαρίθμου του λόγου της έντασης συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 3.6), προκύπτει ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} για το μόριο $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ από το συγκεκριμένο αντιδραστήρα, μέσω της οπής διαφυγής διαμετρήματος $d = 5 \text{ mm}$ σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Στον άξονα y συμπεριλαμβάνεται η αβεβαιότητα που προκύπτει από τη διάδοση του σφάλματος της μέτρησης της έντασης στον όρο $\ln(\frac{I_0}{I_t})$. Πιο συγκεκριμένα συμπεριλαμβάνεται η τιμή $d[\ln(\frac{I_0}{I_t})]$, η οποία προκύπτει για κάθε τιμή του φυσικού λογαρίθμου από τη σχέση:

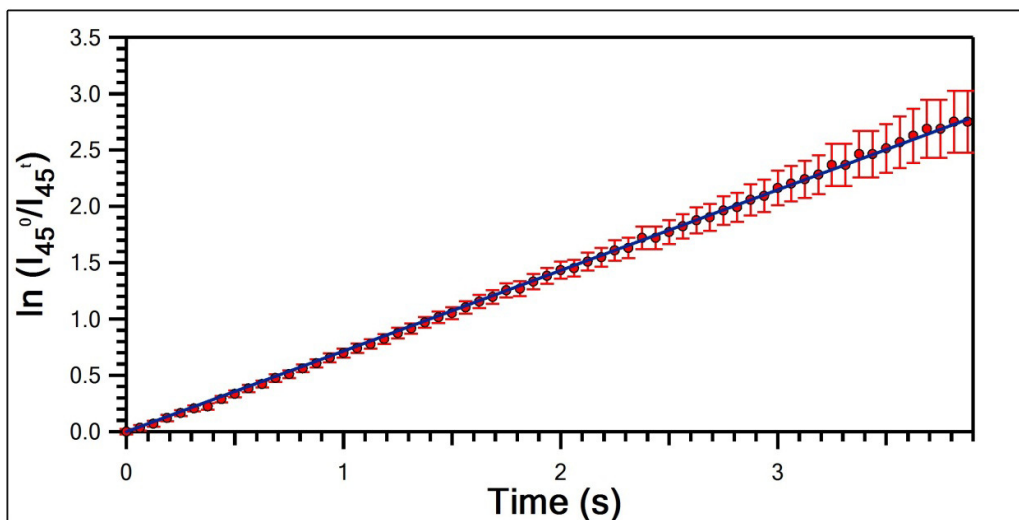
$$d[\ln(\frac{I_0}{I_t})]^2 = \left\{ \frac{\sigma[\ln(\frac{I_0}{I_t})]}{\partial(I_0)} \right\}^2 [d(I_0)]^2 + \left\{ \frac{\sigma[\ln(\frac{I_0}{I_t})]}{\partial(I_t)} \right\}^2 [d(I_t)]^2$$

Όπου $d(I_0) = d(I_t) = 0.5\%$, το τυχαίο σφάλμα (2σ) της μετρούμενης έντασης. Η τιμή του συντελεστή που προέκυψε αντιστοιχεί σε $k_{\text{esc}} = 0.715 \pm 0.002 \text{ s}^{-1}$. Η

αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα της μέτρησης της έντασης.



Διάγραμμα 3.5: Εκθετική μείωση της έντασης κατά τη διαφυγή των μορίων $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ από αντιδραστήρα όγκου $V = 590 \text{ cm}^3$ και σπή διαφυγής $d = 5 \text{ mm}$ σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Τα error bars αφορούν το τυχαίο σφάλμα κατά τη μέτρηση της έντασης στο φασματογράφο μαζών και ισούται με 0.5% κάθε τιμής.



Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του φυσικού λογαρίθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου (Ε.3.36) για το μόριο $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, σε αντιδραστήρα όγκου 590 cm^3 με σπή διαφυγής $d = 5 \text{ mm}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Τα error bars στον άξονα y προκύπτουν από τη διάδοση του τυχαίου σφάλματος 0.5% της μετρούμενης έντασης στον φυσικό λογάριθμο. Η τιμή του συντελεστή διαφυγής που προκύπτει, ισούται με $k_{\text{esc}} = 0.715 \pm 0.002 \text{ s}^{-1}$, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα της μέτρησης της έντασης.

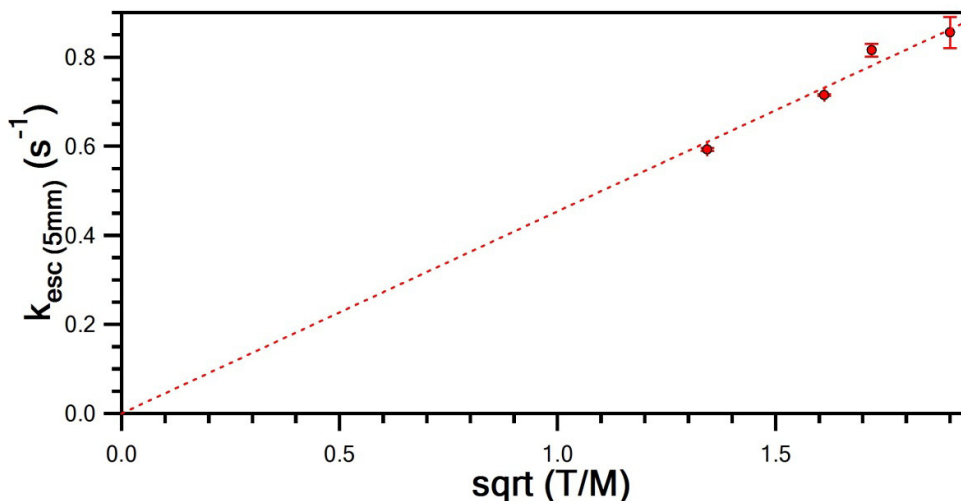
Στη συνέχεια, εφόσον προσδιοριστεί το k_{esc}^M για όλα τα μόρια διαφορετικής μάζας που αναφέρθηκαν παραπάνω στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα με οπή διαφυγής $d = 5 \text{ mm}$ και σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$, κατασκευάζεται διάγραμμα του k_{esc}^M συναρτήσει του $\sqrt{\frac{T}{M}}$. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων (Διάγραμμα 3.7) προκύπτει η σταθερά διαφυγής A_{esc} για τον αντιδραστήρα με όγκο $V = 590 \text{ cm}^3$ σε συνδυασμό με την οπή διαφυγής διαμετρήματος $d = 5 \text{ mm}$. Στον άξονα y συμπεριλαμβάνονται τα τυχαία σφάλματα (2σ), τα οποία προκύπτουν από τα αντίστοιχα με το Διάγραμμα 3.6 διαγράμματα για το κάθε μόριο. Επίσης, στον άξονα των x συμπεριλαμβάνεται η αβεβαιότητα που προκύπτει από τη διάδοση του σφάλματος της θερμοκρασίας στη σχέση $\sqrt{\frac{T}{M}}$. Πιο συγκεκριμένα, η αβεβαιότητα προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$[d(\sqrt{\frac{T}{M}})]^2 = \left[\frac{\partial(\sqrt{\frac{T}{M}})}{\partial T} \right]^2 \cdot (dT)^2$$

Όπου $dT = \pm 1^\circ\text{C}$. Η τιμή που προκύπτει είναι $A_{esc}^{5\text{mm}} = 0.45 \pm 0.01$, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ), και συμπεριλαμβάνει τα τυχαία σφάλματα των συντελεστών διαφυγής καθώς και το σφάλμα στη θερμοκρασία. Με τη διεξαγωγή ανάλογων πειραμάτων διαφυγής για τα τέσσερα μόρια ώστε να προσδιοριστεί η σταθερά A_{esc} του συγκεκριμένου αντιδραστήρα με επιλεγμένη οπή $d = 2 \text{ mm}$, προκύπτει $A_{esc}^{2\text{mm}} = 0.19 \pm 0.01$. Τέλος, οι αντίστοιχοι συντελεστές διαφυγής του μορίου HCl , που προκύπτουν για κάθε οπή διαφυγής σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$, σύμφωνα με την εξίσωση E.3.34 είναι $k_{esc(2\text{mm})} = 0.54 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$ και $k_{esc(5\text{mm})} = 1.29 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$, όπου η αβεβαιότητα αποτελεί τη συνολική αβεβαιότητα που προκύπτει από τη διάδοση των σχετικών σφαλμάτων στην εξίσωση E.3.34 και περιγράφεται από τη σχέση:

$$[d(k_{esc})]^2 = \left[\frac{\partial(k_{esc})}{\partial(A_{esc})} \right]^2 \cdot [d(A_{esc})]^2 + \left[\frac{\partial(k_{esc})}{\partial T} \right]^2 \cdot (dT)^2$$

όπου $dT = \pm 1^\circ\text{C}$, το σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας, και $d(A_{esc})$ τα αντίστοιχα τυχαία σφάλματα (2σ) που προκύπτουν από το Διάγραμμα 3.7 στην περίπτωση της οπής διαμετρήματος $d = 5 \text{ mm}$ και του αντίστοιχου διαγράμματος για την οπή $d = 2 \text{ mm}$.



Διάγραμμα 3.7: Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς διαφυγής A_{esc} , για αντιδραστήρα όγκου $V = 590 \text{ cm}^3$ και οπή διαφυγής 5mm, χρησιμοποιώντας τέσσερα μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους. Τα error bars στον άξονα y αφορούν το σφάλμα 2σ των συντελεστών διαφυγής που προέκυψαν για τα τέσσερα μόρια από τη γραμμική προσαρμογή του φυσικού λογαρίθμου της έντασης με τον χρόνο (Διάγραμμα 3.6), ενώ τα error bars στον άξονα x προκύπτουν από τη διάδοση του σφάλματος της μέτρησης της θερμοκρασίας. Η τιμή που προέκυψε αντιστοιχεί σε $A_{esc}^{5mm} = 0.45 \pm 0.01$, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει το σφάλμα $\pm 1^\circ\text{C}$ που αφορά την θερμοκρασία, καθώς και τα τυχαία σφάλματα των συντελεστών διαφυγής.

3.3.2.Γ Βαθμονόμηση Έντασης – Ροής

Όπως φαίνεται στην περιγραφή του συστήματος ανίχνευσης (Ενότητα 3.2.4) της φασματομετρίας μάζας, το σήμα που λαμβάνεται, είναι ευθέως ανάλογο του αριθμού των μορίων που φτάνουν σε πακέτα στο θάλαμο ιονισμού. Τα μόρια αυτά αποτελούν ένα μικρό σταθερό ποσοστό των μορίων που διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα προς το διαφορικό σύστημα άντλησης, τα οποία αν διαιρεθούν με τον όγκο του αντιδραστήρα, αντιστοιχούν στη συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των αντιδρώντων στο εσωτερικό του. Επομένως, η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των μορίων στον αντιδραστήρα, αναμένεται να είναι ευθέως ανάλογη του λαμβανόμενου σήματος. Η συγκεκριμένη υπόθεση ελέγχεται πειραματικά, εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, δηλαδή όταν στον αντιδραστήρα συντελούνται μόνο οι δύο φυσικές διαδικασίες (παροχή – διαφυγή μορίων), για διάφορες πιέσεις του αντιδρώντος στον χώρο τροφοδοσίας, P_b . Συνεπώς προκύπτει:

$$\frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{ss} \quad (E.3.38)$$

όπου $F_M = A_{\frac{M}{2}} \cdot P_{\frac{M}{2}}^2$: ο ρυθμός παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα (molecule s^{-1}), V_R : ο όγκος του αντιδραστήρα (cm^3), k_{esc}^M : ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής των μορίων M από τον αντιδραστήρα και $[M]_{ss}$: η στάσιμη συγκέντρωση των μορίων M στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (molecule cm^{-3}).

Επομένως, για τη βαθμονόμηση έντασης – ροής, πραγματοποιούμε πείραμα ροής (Ενότητα 3.3.2.A), κατά τη διάρκεια του οποίου, πέρα από την πίεση, λαμβάνεται επίσης το σήμα εξόδου του επιλογέα ενισχυτή, ο οποίος βρίσκεται συνδεδεμένος σε άλλο κανάλι της κάρτας πρόσκτησης. Εφόσον προσδιοριστούν οι παράμετροι ροής του αντιδρώντος μορίου (Ενότητα 3.3.2.A), κατασκευάζεται διάγραμμα της μετρούμενης έντασης συναρτήσει της ροής. Πιο συγκεκριμένα, για το πείραμα βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε μίγμα 5% HCl/He και οπή διαφυγής $d = 2mm$, και όπως φαίνεται από Διάγραμμα 3.8 τα δύο μεγέθη εξαρτώνται γραμμικά, ($y = ax$). Στον άξονα y του διαγράμματος συμπεριλαμβάνεται το τυχαίο σφάλμα 0.5% που αφορά στη μέτρηση της έντασης, ενώ στον άξονα των x συμπεριλαμβάνεται η συνολική αβεβαιότητα στη ροή, η οποία έχει προσδιοριστεί στην Ενότητα 3.3.2.A και αντιστοιχεί σε 3%. Τα δύο μεγέθη είναι ευθέως ανάλογα και συσχετίζονται με την έκφραση:

$$I_M = \alpha_M \cdot F_M \quad (E.3.39)$$

όπου α_M : ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης - ροής. Η τιμή που προκύπτει ισούται με $\alpha_M = (3.146 \pm 0.002) \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} s$, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης, και συμπεριλαμβάνει τη συνολική αβεβαιότητα στην ροή καθώς και του τυχαίο σφάλμα της μετρούμενης έντασης.

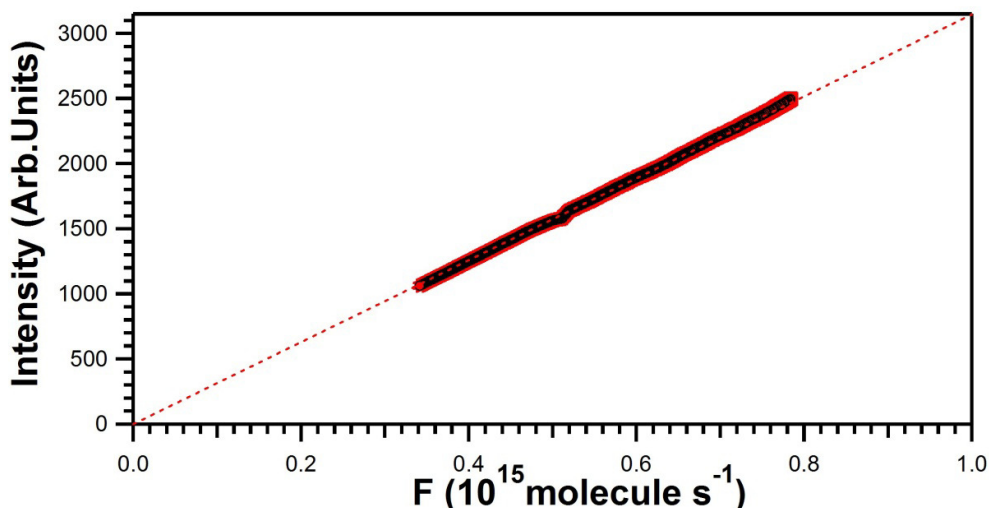
Το α_M εξαρτάται, πέρα από την φύση του μορίου, καθώς η ικανότητα ιονισμού διαφέρει μεταξύ διαφορετικών μορίων, από τη σταθεροποίηση των κατιονικών θραυσμάτων του, κατά τη διαδικασία ιονισμού του στον θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, για δεδομένες συνθήκες στον θάλαμο ιονισμού, το α_M , να αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο, μόνο για το εν λόγω θραύσμα που μετράται, ενώ η μεταβολή οποιασδήποτε παραμέτρου που σχετίζεται με την ευαισθησία της τεχνικής καταργεί κάθε προηγούμενη μέτρηση του. Επειδή ο συγκεκριμένος παράγοντας είναι κρίσιμος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα, επιβάλλεται να προσδιορίζεται η τιμή του σε κάθε πείραμα. Έχοντας προσδιορίσει τις παραμέτρους ροής, τη σταθερά διαφυγής του αντιδραστήρα A_{esc} και τον παράγοντα α_M , από το μετασχηματισμό της E.3.38, βάσει της E.3.39 προκύπτει η άμεση συσχέτιση της στάσιμης συγκέντρωσης των αντιδρώντων, με το συντελεστή α_M :

$$[M]_{ss} = \frac{I_M^{ss}}{\alpha_M V_R k_{esc}^M} \quad (E.3.40)$$

Η άμεση αυτή συσχέτιση έντασης – συγκέντρωσης, έχει ως αποτέλεσμα, για το ίδιο θραύσμα ενός αντιδρώντος μορίου (ίδιο α_M), οι λόγοι εντάσεων να αντιστοιχούν σε λόγους συγκεντρώσεων. Η τελευταία σχέση, η οποία αποτελεί απόρροια της στάσιμης κατάστασης που επικρατεί στον χώρο αντίδρασης, χρησιμοποιείται για την άμεση μετατροπή ηλεκτρικών σημάτων σε συγκεντρώσεις και επομένως σε κινητικά δεδομένα. Τέλος, αξίζει να επισημανθεί, ότι στην έκφραση E.3.40, όλα τα μεγέθη είναι άμεσα μετρήσιμα και ότι το τελικό συνολικό σφάλμα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης, το οποίο προσδιορίζεται με διάδοση σφάλματος για τον κάθε όρο ισούται με λιγότερο από 6%. Πιο συγκεκριμένα, το συνολικό σφάλμα εκφράζεται από τη σχέση:

$$[d([M]_{ss})]^2 = \left[\frac{\partial([M]_{ss})}{\partial(I_M^{ss})} \right]^2 \cdot [d(I_M^{ss})]^2 + \left[\frac{\partial([M]_{ss})}{\partial(\alpha_M)} \right]^2 \cdot [d(\alpha_M)]^2 + \left[\frac{\partial([M]_{ss})}{\partial(V_R)} \right]^2 \cdot [d(V_R)]^2 + \left[\frac{\partial([M]_{ss})}{\partial(k_{esc}^M)} \right]^2 \cdot [d(k_{esc}^M)]^2$$

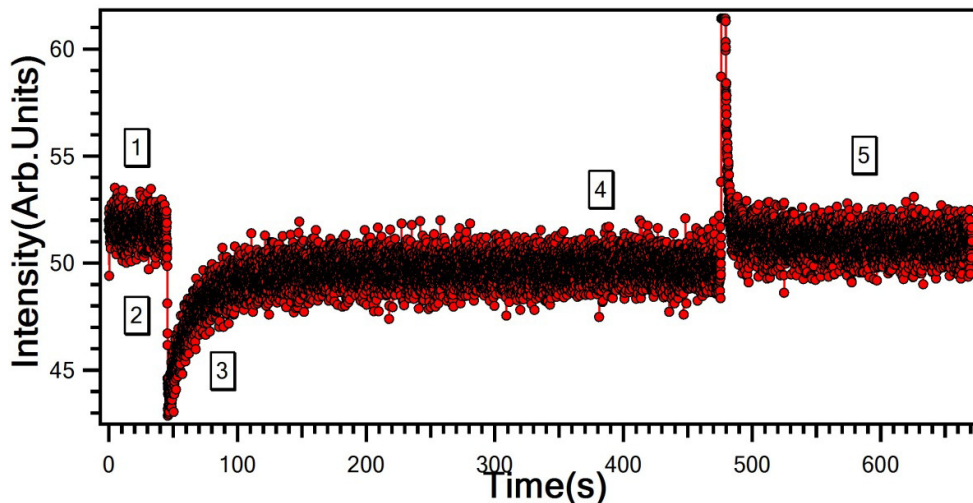
Όπου $d(I_M^{ss}) = 0.5\%$, το τυχαίο σφάλμα στη μέτρηση της έντασης, $d(\alpha_M) = 0.002 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}$, το τυχαίο σφάλμα (2σ) που προκύπτει από το Διάγραμμα 3.8, $d(V_R) = 0.2\%$, το συστηματικό σφάλμα στον όγκο που προέκυψε από την τιτλοδότηση του αντιδραστήρα με νερό, και $d(k_{esc}^M)$, η συνολική αβεβαιότητα του συντελεστή διαφυγής για την εκάστοτε σπή, η οποία προσδιορίστηκε στην Ενότητα 4.3.2.B και ισούται με $d(k_{esc}^M) = 0.03 \text{ s}^{-1}$ και για τις δύο σπές.



Διάγραμμα 3.8: Γραφική παράσταση πειράματος βαθμονόμησης έντασης – ροής για το μίγμα 5% HCl/He με χρησιμοποιούμενη οπή διαμετρήματος $d = 2\text{ mm}$, στο οποίο η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων έχει γίνει ψηφιακά. Το κάθε error bar που απεικονίζεται για τον άξονα του y , αφορά το τυχαίο σφάλμα 0.5% της μετρούμενης έντασης, ενώ το κάθε error bar του άξονα x , αφορά τη συνολική αβεβαιότητα κατά τη μέτρηση της ροής, η οποία αντιστοιχεί σε 3%. Ο συντελεστής βαθμονόμησης που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων ισούται με $\alpha_M = (3.146 \pm 0.002) \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}$, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και συμπεριλαμβάνει τη συνολική αβεβαιότητα στην ροή καθώς και το τυχαίο σφάλμα της μετρούμενης έντασης.

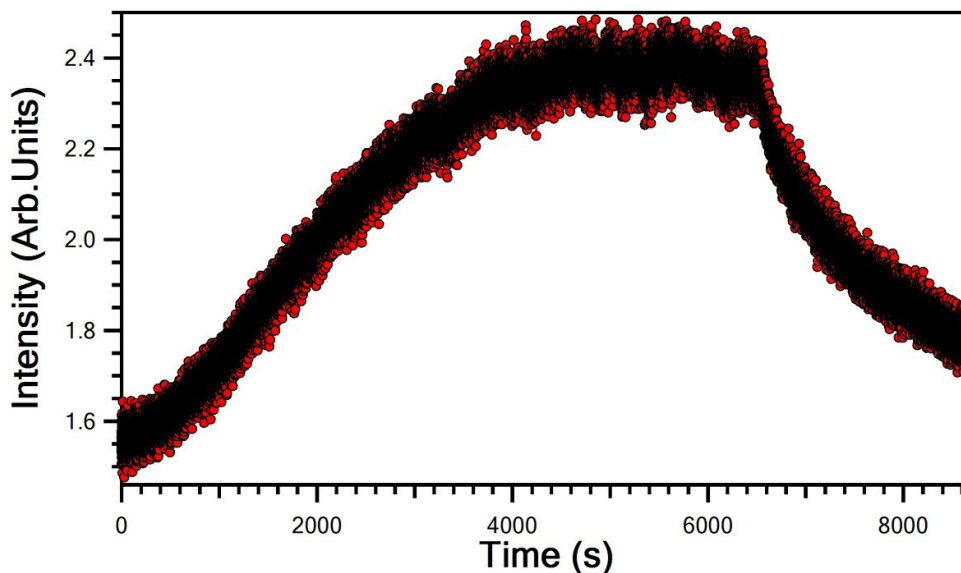
3.3.2.Δ Προσδιορισμός Κρίσιμων Παραμέτρων Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης HCl – Σκόνης

Σε ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης αερίου HCl σε μία επιφάνεια σκόνης, αρχικά, το έμβολο (plunger) βρίσκεται σε θέση απομόνωσης της σκόνης από το περιβάλλον, ενώ ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται συνεχώς και με σταθερό ρυθμό με την επιθυμητή ποσότητα HCl. Κατόπιν διασφάλισης της συνθήκης στάσιμης κατάστασης στον χώρο του αντιδραστήρα (Διάγραμμα 3.9), καταγράφεται το σήμα του HCl (1), συναρτήσει του χρόνου για μερικά δευτερόλεπτα. Ακολούθως, ανυψώνοντας απότομα το έμβολο (Έκθεση Σκόνης σε HCl), μόρια HCl προσροφώνται στην επιφάνεια της σκόνης και καταγράφεται η πτώση του σήματος (2). Αρχικά, η ένταση του HCl μειώνεται γρήγορα καταδεικνύοντας ότι η κυρίαρχη διαδικασία είναι η προσρόφηση του HCl στη σχετικά καθαρή επιφάνεια της σκόνης, ενώ στη συνέχεια ο συναγωνισμός των διαδικασιών προσρόφησης – εκρόφησης (3) του HCl από την επιφάνεια επιφέρει την σταδιακή επάνοδο του σήματος, μέχρι κορεσμού της επιφανείας. Μόλις το σήμα σταθεροποιηθεί (4), δηλαδή ο ρυθμός προσρόφησης των μορίων HCl γίνει ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης τους, τότε το έμβολο μετακινείται απομονώνοντας και πάλι την επιφάνεια. Καμία αλληλεπίδραση δεν πραγματοποιείται πλέον μεταξύ της επιφανείας και του υπερκείμενου αερίου (5).



Διάγραμμα 3.9: Χαρακτηριστικό διάγραμμα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζών ως συνάρτηση του χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης αερίου HCl σε επιφάνεια σκόνης.

Σημειώνεται, πως πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, πραγματοποιείται θέρμανση της επιφάνειας της σκόνης σε θερμοκρασία $\theta = 80^{\circ}\text{C}$ χρησιμοποιώντας θερμοστατούμενο υδατόλουτρο. Η θέρμανση πραγματοποιείται μέχρι το χρονικό σημείο που η ένταση της κορυφής του HCl σταματήσει να αυξάνεται ή αυξάνεται πολύ αργά, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πλατό (Διάγραμμα 3.10). Στο σημείο αυτό έχει επιτευχθεί αποτελεσματική απομάκρυνση του HCl, που είχε προσροφηθεί από προηγούμενες εκθέσεις της επιφάνειας. Αυτό επιβεβαιώνεται από την αναπαραγωγιμότητα στις τιμές των μεγεθών που προσδιορίστηκαν, σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης αερίου πριν και μετά την θέρμανση. Στη συνέχεια και εφόσον το σύστημα επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, 296K, η σκόνη μπορεί να ψυχθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία μελέτης της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, όπως για παράδειγμα στους 253K, ανάλογα με τις απαιτήσεις του εκάστοτε πειράματος. Επομένως, το πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης που θα ακολουθεί, θα αφορά την προσρόφηση σε μία καθαρή επιφάνεια με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 και του αριθμού των αντίστοιχων μορίων N_s , δηλαδή των κρίσιμων παραμέτρων ετερογενούς αλληλεπίδρασης.



Διάγραμμα 3.10: Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζών ως συνάρτηση του χρόνου σε πείραμα εκρόφησης του HCl από την επιφάνεια σκόνης, με θέρμανση σε θερμοκρασία $\theta = 80^{\circ}\text{C}$.

Προσδιορισμός του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0

Ο ρυθμός με τον οποίο μία επιφάνεια επικαλύπτεται από μία προσροφώμενη ουσία, εξαρτάται από την ικανότητα του υποστρώματος, να διαχέει την ενέργεια του εισερχόμενου σωματιδίου, μέσω θερμικής κίνησης, κατά την κρούση του με την επιφάνεια. Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, είναι μία αδιάστατη ποσότητα, που εκφράζει το συνολικό βαθμό προσρόφησης σε μία καθαρή επιφάνεια και ορίζεται ως ακολούθως (E.3.41)⁶:

$$\gamma_0 = \frac{\text{ρυθμός μορίων που απομακρύνονται από την αέρια φάση}}{\text{ρυθμός μορίων που προσκρούουν στην αέρια φάση}} \quad (\text{E.3.41})$$

Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης προσδιορίζεται πειραματικά και για τον προσδιορισμό του απαιτείται η εφαρμογή στάσιμης κατάστασης για τις δύο διαφορετικές θέσεις του εμβόλου: α) Θέση Απομόνωσης Επιφάνειας (Θέση I), όπου η στάσιμη κατάσταση επιτυγχάνεται από τη σταθερή παροχή (F_{in}^{HCl}) και σταθερή διαφυγή των μορίων (k_{esc}^{HCl}) από τον αντιδραστήρα και β) Θέση Έκθεσης Επιφάνειας (Θέση II), όπου πέρα των δύο ανώτερων διεργασιών, στη συνθήκη στάσιμης κατάστασης υπεισέρχεται επίσης η αλληλεπίδραση του υπερκείμενου αερίου με την εκτεθειμένη επιφάνεια. Συγκεκριμένα στην Θέση I ισχύει:

$$\frac{F_{in}^{HCl}}{V_R} = \frac{F_{out}^{HCl}}{V_R} = k_{esc}^{HCl} [HCl]_0 \quad (\text{E.3.42})$$

Όπου V_R είναι ο όγκος του αντιδραστήρα σε cm^3 , $k_{\text{esc}}^{\text{HCl}}$ ο συντελεστής διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα και $[\text{HCl}]_0$, η συγκέντρωση του HCl πριν την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια.

Στην Θέση II, η συνθήκη στάσιμης κατάστασης μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δύο περιπτώσεις: 1) Μετά την ανύψωση του εμβόλου, όταν η τιμή της έντασης λαμβάνει ελάχιστες τιμές για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα 2) Όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης. Και στις δύο περιπτώσεις το σήμα HCl παραμένει σταθερό. Μετά από εφαρμογή της συνθήκης SSA στην πρώτη περίπτωση προκύπτει:

$$\frac{F_{\text{in}}^{\text{HCl}}}{V_R} = \frac{F_{\text{out}}^{\text{HCl}}}{V_R} = k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} [\text{HCl}]_r + k_{\text{upt}}^{\text{HCl}} [\text{HCl}]_r \quad (\text{E.3.43})$$

Εξισώνοντας τις δύο σχέσεις, (E.3.42) και (E.3.43), και επειδή στη διάταξη VLPR ο λόγος των συγκεντρώσεων των μορίων ισούται με τον λόγο των αντίστοιχων εντάσεων του φασματογράφου μάζας, προκύπτει η έκφραση:

$$k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} I_0 = k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} I_r + k_{\text{upt}}^{\text{HCl}} I_r \quad (\text{E.3.44})$$

η οποία με κατάλληλη τροποποίηση καταλήγει:

$$k_{\text{upt}}^{\text{HCl}} = k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} \left(\frac{I_0 - I_r}{I_r} \right) \quad (\text{E.3.45})$$

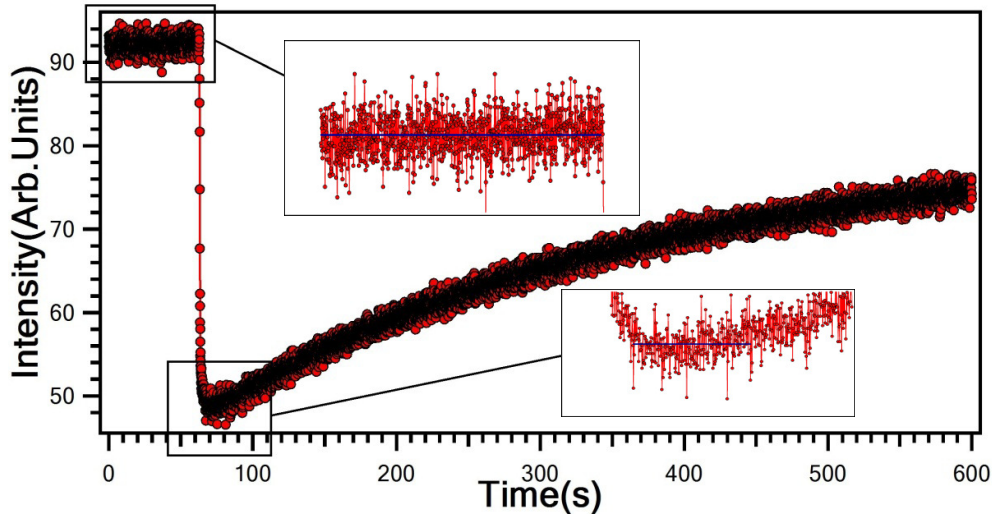
Ο συντελεστής $k_{\text{upt}}^{\text{HCl}}$ αποτελεί μία σταθερά, η οποία εκφράζει τον ρυθμό προσρόφησης των μορίων στην επιφάνεια της σκόνης, δηλαδή τον αριθμητή της εξίσωσης προσδιορισμού του γ_0 . Ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια προσκρούουν στην επιφάνεια σκόνης, δηλαδή ο παρονομαστής της εξίσωσης E.3.41, αντιστοιχεί στη συχνότητα των κρούσεων με την εν λόγω επιφάνεια. Σύμφωνα λοιπόν με την εξίσωση E.3.7, η συχνότητα των κρούσεων με την επιφάνεια σε ένα Knudsen αντιδραστήρα περιγράφεται από την έκφραση:

$$\omega = \frac{\bar{c} A_s}{4V_R} \quad (\text{E.3.46})$$

Όπου \bar{c} η μέση ταχύτητα των μορίων και A_s , το εμβαδόν της επιφάνειας της σκόνης. Με αντικατάσταση λοιπόν των εξισώσεων E.3.45 και E.3.46 στην E.3.41, προσδιορίζεται πειραματικά ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , βάσει της έκφρασης:

$$\gamma_{\text{HCl}} = \frac{k_{\text{HCl}}}{\sigma_{\text{HCl}}} = \frac{4V_R k_{\text{HCl}}}{\epsilon A_s} \frac{(I_0 - I_r)}{I_r} \quad (\text{E.3.47})$$

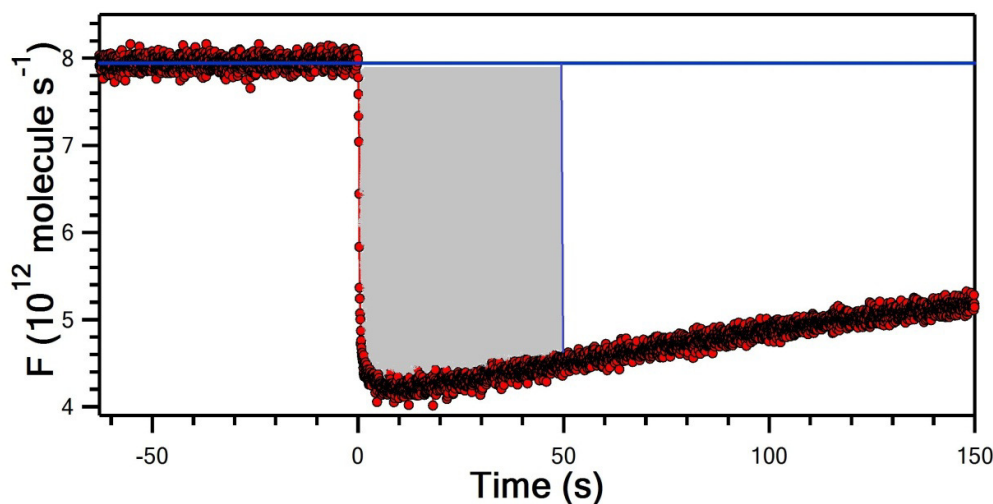
Όπου I_0 , η τιμή της έντασης πριν την έκθεση στη σκόνη και I_r η ελάχιστη τιμή της έντασης μετά την έκθεση (Διάγραμμα 3.11).



Διάγραμμα 3.11: Χαρακτηριστικό διάγραμμα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζί ως συνάρτηση του χρόνου, σε πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης HCl σε επιφάνεια σκόνης, κατά το χρονικό διάστημα $t = 0 - 600$ s. Στο πάνω ένθετο περιγράφεται η μέτρηση της έντασης του σήματος HCl πριν την έκθεση στη σκόνη, λαμβάνοντας το μέσο όρο των τιμών που αντιστοιχούν στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (I_0). Στο κάτω ένθετο περιγράφεται η μέτρηση της ελάχιστης τιμής που λαμβάνει η ένταση μετά την έκθεση της σκόνης, λαμβάνοντας το μέσο όρο μόνο των ελάχιστων τιμών (I_r).

Προσδιορισμός του αριθμού των προσροφημένων μορίων N_s στην επιφάνεια σκόνης

Ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια προσδιορίζεται με ολοκλήρωση της περιοχής ενός τυπικού διαγράμματος ροής μορίων HCl, συναρτήσε του χρόνου, εφόσον η επιφάνεια σκόνης εκτεθεί στο υπερκείμενο αέριο. Χρησιμοποιώντας την έκφραση E.3.39, όπου α_M ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης – ροής, ο οποίος προσδιορίζεται για κάθε πείραμα ξεχωριστά, η μετρούμενη ένταση μετασχηματίζεται σε ροή κι έτσι προκύπτει διάγραμμα ροής – χρόνου (Διάγραμμα 3.12). Επίσης, ο άξονας του χρόνου τροποποιείται, και ορίζεται $t = 0$, η στιγμή έκθεσης της σκόνης στο υπερκείμενο αέριο. Εφόσον η προσρόφηση του HCl αποτελεί μία χρονοεξαρτώμενη διαδικασία, ο αριθμός των μορίων HCl που δεσμεύονται στην επιφάνεια εξαρτάται από τον εκάστοτε χρόνο ολοκλήρωσης. Ως χρονικό διάστημα ολοκλήρωσης χρησιμοποιήθηκαν τα πρώτα 50 s και τα πρώτα 100 s από τη στιγμή έκθεσης της σκόνης, προκειμένου να υπάρχει για το σύνολο των πειραμάτων το ίδιο σημείο αναφοράς.



Διάγραμμα 3.12: Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζών ως συνάρτηση του χρόνου σε πείραμα προσρόφησης του HCl σε επιφάνεια σκόνης, με χρονική στιγμή $t = 0$, τη στιγμή έκθεσης της επιφάνειας στη σκόνη. Τα μόρια που προσροφώνται στα πρώτα 50 s από τη στιγμή έκθεσης της σκόνης στο υπερκείμενο αέριο, αντιστοιχούν στη σκιαγραφημένη γκρι περιοχή του διαγράμματος.

Αντιδραστήρια και Συνθήκες Πειραμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν μίγματα περιεκτικότητας 5 % HCl/He και 1% HCl/He. Για την παρασκευή του μίγματος 5% HCl/He εισάγεται αρχικά συγκεκριμένη πίεση HCl (καθαρότητας 99.8%, Linde), σε μία άδεια φιάλη, η οποία συνδέεται με το σύστημα ροής μέσω ενός ειδικού προσαρμογέα (Σχήμα 3.3), όπου με την χρήση αζώτου ($T = 77\text{K}$), συμπυκνώνεται και παγιδεύεται σε κρυσταλλική μορφή στο χαμηλότερο μέρος της φιάλης. Σε αυτήν την θερμοκρασία η τάση ατμών του υδροχλωρίου είναι πρακτικά αμελητέα, οπότε, χωρίς ιδιαίτερες απώλειες, η φιάλη εκκενώνεται και εν συνεχεία εισάγεται η απαιτούμενη ποσότητα ευγενούς αερίου He (καθαρότητας 99.9996%, SOL), ανάλογα την επιθυμητή περιεκτικότητα του μίγματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι το χαμηλότερο στέλεχος της φιάλης πρέπει να είναι εμβαπτισμένο στο υγρό άζωτο, καθ' όλη τη διάρκεια της παρασκευής. Μολονότι η ανάμιξη αερίων είναι αυθόρμητη διεργασία, απαιτείται ορισμένο χρονικό διάστημα προκειμένου να ομογενοποιηθεί το μίγμα πλήρως και για τον λόγο αυτόν δεν χρησιμοποιείται, αν δεν παρέλθουν αρκετές ώρες (overnight). Η παρασκευή του μίγματος περιεκτικότητας 1% HCl/He, πραγματοποιήθηκε με αραιώση του μίγματος 5% HCl/He (στοβιλώδης ανάμιξη), με προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας ευγενούς αερίου He στην ίδια φιάλη.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας όγκου $V_R = 590 \text{ cm}^3$ σε συνδυασμό με δύο οπές διαφυγής διαμετρήματος $d = 2 \text{ mm}$ και $d = 5 \text{ mm}$. Το εμβαδόν των επιφανειών σκόνης που μελετήθηκαν, αντιστοιχούσε σε $A_s = 10.35$

cm² για τη σκόνη B-47 και A_s = 12.56 cm² για τη B-49. Η θερμοκρασία του ρέοντος αερίου ταυτιζόταν με αυτή των τοιχωμάτων των γυάλινων γραμμών παροχής και του αντιδραστήρα (T = 296K). Στην πλειοψηφία των πειραμάτων, η θερμοκρασία των επιφανειών ταυτιζόταν με αυτήν της θερμοκρασίας δωματίου (T = 296 K). Ωστόσο, με χρήση λουτρού μεθανόλης, ήταν δυνατή η θερμοστάτηση των επιφανειών, με αποτέλεσμα να διεξαχθούν πειράματα ετερογένειας και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες των επιφανειών (T = 253 K). Τέλος, το δυναμικό θαλάμου ιονισμού αντιστοιχούσε σε 70 eV, ενώ το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων αντιστοιχεί στην τάση ατμών του H₂O που έρχεται σε ισορροπία με την πίεση που επικρατεί στον αντιδραστήρα (~ 2 mTorr). Η συγκεκριμένη πίεση που αντιστοιχεί στην τάση ατμών αφορά στο 10% της πίεσης του αντιδραστήρα, είναι δηλαδή της τάξης των 10⁻⁴ Torr, επομένως τα πειράματα διεξάγονται σε ξηρές συνθήκες.

Ανάλυση Σφαλμάτων

Το όριο εμπιστοσύνης μίας μέτρησης (σφάλμα) αποτελεί το χαρακτηριστικό της ποιότητάς της και ως εκ τούτου χρήζει ιδιαίτερης σημασίας και αναφοράς. Τα σφάλματα διακρίνονται στη γενικότερη έκφασή τους σε συστηματικά και τυχαία, με τα πρώτα να είναι μονοπρόσημα και να επηρεάζουν την όποια μέτρηση, προς μία κατεύθυνση. Αντίθετα, τα τυχαία σφάλματα εμφανίζονται σαν σκέδαση στην προσδιοριζόμενη τιμή της ιδιότητας και εμπεριέχουν δύο συνιστώσες: α. Την επαναληψιμότητα, που περιγράφει την απόκλιση από την μέση τιμή ή από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων μέσω της βέλτιστης συνάρτησης, κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες, τον ίδιο αναλυτή και την ίδια μέθοδο και β. Την αναπαραγωγιμότητα, που αφορά στη διεξαγωγή μετρήσεων υπό διαφορετικές συνθήκες, διαφορετικές μεθόδους, αναλυτές και ελέγχει το κατά πόσο μία μέτρηση αναπαράγεται. Τα τυχαία σφάλματα ελέγχθηκαν ενδελεχώς και οι κυριότερες πηγές τους στον προσδιορισμό των γ₀ και N_s ήταν στην πίεση, ~0.25 % στο εύρος της μέτρησής της, στην θερμοκρασία, ±1°C, στον όγκο του αντιδραστήρα, ~0.2 % και στην ένταση της μετρούμενης κορυφής του φασματομέτρου μάζας, ± 0,5 %, σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ). Την σημαντικότερη πηγή σφάλματος στις μετρήσεις την αποτελεί ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του HCl, ο οποίος εμπεριέχει τόσο τα τυχαία, όσο και τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα. Ενδεικτικά συστηματικά σφάλματος προέρχονται από τη βαθμονόμηση των διαφραγματικών μεμβρανών, μέσω χρήσης μανομέτρων στήλης υδραργύρου και ελαίου, που επηρεάζουν την φυσική διαδικασία της παροχής (ροή HCl, F σε molecule s⁻¹) και τον προσδιορισμό της σταθεράς διαφυγής (A_{esc}, s⁻¹), που επηρεάζει τη διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα. Το συνολικό σφάλμα στην F εκτιμάται ~ 3%, ενώ αντίστοιχα στο συντελεστή ταχύτητας διαφυγής ~ 5 %. Η ανάλυση σφαλμάτων και η διάδοσή τους περιγράφεται αναλυτικά στις υποενότητες

της ενότητας 3.3.2. Ως εκ τούτου, η συνολική αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (2σ) εκτιμάται < 6% (Ενότητα 3.3.2.Γ) και εμπεριέχει τόσο τυχαία, όσο και συστηματικά εκτιμώμενα σφάλματα.

Βιβλιογραφία

- (1) Romanias, M. N.; Dagaut, P.; Bedjanian, Y.; Andrade-Eiroa, A.; Shahla, R.; Karafas, E. S.; Papadimitriou, V. C.; Spyros, A. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2006.
- (2) Romanias, M. N.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11380.
- (3) Romanias, M. N.; Zogka, A. G.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2198.
- (4) Romanias, M. N.; Zogka, A. G.; Stefanopoulos, V. G.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 4042.
- (5) Παπαδημητρίου, Β. Χ. *Διδακτορική Διατριβή* Ηράκλειο, 2005.
- (6) Ρωμανιάς, Μ. *Διδακτορική Διατριβή* Ηράκλειο, 2009.
- (7) Παπαδημητρίου, Β. Χ. *Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης* Ηράκλειο, 2001.

4. Αποτελέσματα

Στο τμήμα αυτό της παρούσας διατριβής, αρχικά, παρατίθεται ο χαρακτηρισμός των επιφανειών σκόνης B-47 και B-49, που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα, για τη μελέτη της ετερογενούς τους αλληλεπίδρασης με το αέριο HCl. Ακολούθως, παρουσιάζεται ο προσδιορισμός του συντελεστή κατακράτησης, γ_{obs} , του HCl(g), στα συγκεκριμένα υποστρώματα και η θερμοκρασιακή του εξάρτηση, σε εύρος θερμοκρασιών που επικρατούν στην θαλάσσια συνοριακή στοιβάδα (Marine Boundary Layer, MBL). Εν συνεχεία, παρουσιάζονται οι μετρήσεις πιθανότητας προσρόφησης των μορίων και η εξάρτησή τους από την θερμοκρασία, μέσω προσδιορισμού του αριθμού των προσροφούμενων μορίων, N_s , στις εν λόγω επιφάνειες. Επιπρόσθετα, παρατίθενται οι ισόθερμες των αριθμών προσροφούμενων μορίων N_s και των συντελεστών κατακράτησης γ_{obs} , μέσω των οποίων δύναται να προσδιοριστεί ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης γ_0 (Συγγένεια Επιφάνειας Αερίου HCl), που προσδιορίστηκαν για τα δύο υποστρώματα σκόνης, συναρτήσει της συγκέντρωσης αερίου HCl ($10^9 - 10^{11}$ molecule cm^{-3}), για θερμοκρασία επιφάνειας 296 K. Τέλος, τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχολιάζονται συγκριτικά, καθώς και με αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες.

4.1 Χαρακτηρισμός Επιφανειών Σκόνης

Οι επιφάνειες σκόνης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή παραλήφθηκαν και χαρακτηρίστηκαν όσον αφορά στη χημική τους σύσταση, στο «Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών», με υπεύθυνο, τον καθηγητή κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Ιοντικής Χρωματογραφίας (Ion Exchange Chromatography), για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιοντικών ενώσεων, καθώς και η τεχνική της Θερμικής και Οπτικής Διαβίβασης (Thermal – Optical Transmission, TOT), χρησιμοποιώντας έναν OC/EC αναλυτή, για τον ποσοτικό προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα (OC), του στοιχειακού άνθρακα (EC) και των όξινων ανθρακικών (CC). Στον πίνακα Π-4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης, ενώ στον πίνακα Π-4.2, η επί τοις εκατό σύσταση κάθε συστατικού ως προς τη συνολική αφθονία των συστατικών ($m_{B-47} = 81.95$ μgr , $m_{B-49} = 55.85$ μgr) καθώς και οι επί τοις εκατό (%) μεταβολή της σχετικής τους αφθονίας.

Πίνακας 4.1. Στοιχειακή, ιοντική και χημική ανάλυση των επιφανειών Σκόνης B-47 και B-49 που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιώντας συνδυαστικά τις τεχνικές Ιοντικής Χρωματογραφίας και Thermal – Optical Transmission (TOT).

Σύσταση Σκόνης ¹	Σκόνη B-47 ² ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	Σύσταση Σκόνης ¹	Σκόνη B-49 ² ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)
EC	29.73	EC	14.01
Ca ²⁺	15.61	Ca ²⁺	13.57
CC	11.58	CC	4.51

SO ₄ ²⁻	9.39	SO ₄ ²⁻	9.14
Cl ⁻	3.90	Cl ⁻	1.78
NO ₃ ⁻	3.60	NO ₃ ⁻	5.69
OC	2.65	OC	3.94
Na ⁺	1.71	Na ⁺	0.92
C ₂ O ₄ ²⁻	1.11	C ₂ O ₄ ²⁻	0.33
K ⁺	0.89	K ⁺	0.27
NH ₄ ⁺	0.78	NH ₄ ⁺	1.25
Mg ²⁺	0.73	Mg ²⁺	0.35
HPO ₄ ²⁻	0.26	HPO ₄ ²⁻	0.07
Br ⁻	0.01	Br ⁻	0.02

¹ CC: όξινα ανθρακικά, EC: στοιχειακός άνθρακας, OC: οργανικός άνθρακας.

² Το B αναφέρεται στο γεωγραφικό σημείο συλλογής της σκόνης στη Σαουδική Αραβία και ο αριθμός, στην ημέρα συλλογής.

Πίνακας 4.2: Η επί τοις εκατό σύσταση για τις επιφάνειες σκόνης B-47 και B-49 ως προς τη συνολική αφθονία των συστατικών, μάζα συστατικών για τις δύο σκόνες αντίστοιχα m_{B-47} = 81.95 μgr και m_{B-49} = 55.85 μgr, καθώς και οι επί τοις εκατό (%) μεταβολή της σχετικής τους αφθονίας.

Σύσταση Σκόνης ¹	% Σύσταση B-47 ²	% Σύσταση B-49 ²	% Διαφορές ³
EC	36	25	+31
OC	3	7	-133
CC	14	8	+43
SO ₄ ²⁻	11	16	-45
NO ₃ ⁻	4	10	-150
NH ₄ ⁺	1	2	-100
HPO ₄ ²⁻	0.3	0.1	+67
Na ⁺	2	2	0
K ⁺	1	0.5	+50
Mg ²⁺	1	1	0
Ca ²⁺	19	24	-26
Cl ⁻	5	3	+40
Br ⁻	0.01	0.04	-300
C ₂ O ₄ ²⁻	1	1	0

¹ CC: όξινα ανθρακικά, EC: στοιχειακός άνθρακας, OC: οργανικός άνθρακας.

² Το B αναφέρεται στο γεωγραφικό σημείο συλλογής της σκόνης στη Σαουδική Αραβία και ο αριθμός, στην ημέρα συλλογής.

³ [(% B-47 – % B-49)/% B-47] ×100 %

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η συλλογή των δειγμάτων σκόνης, B-47 και B-49 συντελέστηκε στο ίδιο γεωγραφικό σημείο, στην περιοχή της Σαουδικής Αραβίας, με διαφορά στη δειγματοληψία, δύο ημέρες. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2, η ποσότητα του κάθε συστατικού μεταβάλλεται μεταξύ των διαφορετικών ημερών συλλογής. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται σε οποιαδήποτε αλλαγή διεύθυνσης ανέμου και ταχύτητας, καθώς επίσης και σε μεταβολές που αφορούν στο ποσοστό υγρασίας και την ηλιοφάνεια, οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν τη συγκέντρωση των συστατικών των δειγμάτων που συλλέγονται ημερησίως (24 ώρες). Οι ιδιαιτερότητες της περιοχής της Σαουδικής Αραβίας αποτέλεσαν το λόγο που η εν λόγω περιοχή συγκεντρώνει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Συγκεκριμένα, πρόκειται για μία χώρα, που το μεγαλύτερο μέρος της καλύπτεται από την Αραβική έρημο, ημερημικές περιοχές και θαμνότοπους. Ως εκ τούτου, τεράστιες ποσότητες σκόνης ερήμου μεταφέρονται καθημερινά στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, το πετρέλαιο αποτελεί τη βάση της οικονομίας για τη χώρα, με αποτέλεσμα οι εκατοντάδες βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας πετρελαίου που εδρεύουν στην ευρύτερη περιοχή να εκλύουν μεγάλες ποσότητες αέριων ρύπων και να αλληλεπιδρούν ετερογενώς με τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης. Ο συνδυασμός της προσρόφησης του στα σωματίδια με τα σχετικά υψηλά επίπεδα υγρασίας της περιοχής επιφέρουν την αλλαγή της χημικής σύστασης της σκόνης και την παρουσία μίας σειράς ιόντων όπως NH_4^+ , NO_3^- , HPO_4^- , SO_4^{2-} , και διαφόρων μορφών άνθρακα. Αντιθέτως, ιόντα όπως το Mg^{2+} και το Ca^{2+} συναντιούνται στο έδαφος και αποτελούν εγγενή συστατικά των σωματιδίων. Τέλος, ιόντα Cl^- και Na^+ , δύνανται να προέρχονται από την αλληλεπίδραση των σωματιδίων με αερολύματα NaCl , τα οποία εκλύονται από την επιφάνεια της θάλασσας.

Αξίζει να επισημανθεί, πως ιδιαίτερα κρίσιμο συστατικό της σκόνης αποτελεί ο σίδηρος, Fe, καθώς υπάρχει στην πλειονότητα των ορυκτών. Ωστόσο, ο Fe δεν έχει προσδιοριστεί ποσοτικά.

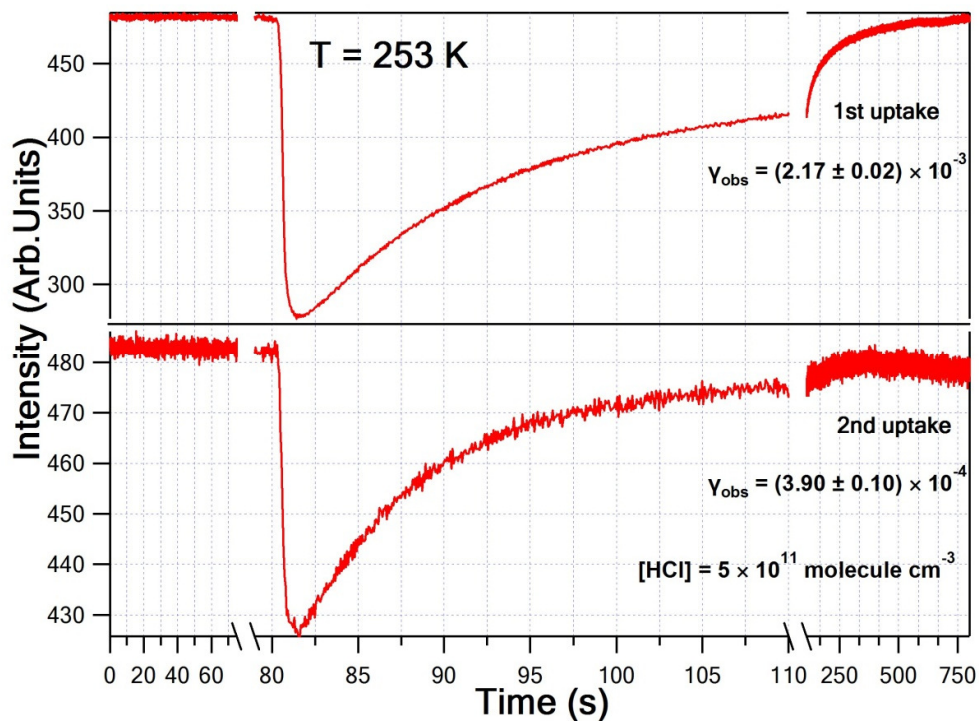
4.2 Δείγμα Σκόνης B-47: Έλεγχος Αλλοίωσης Σκόνης κατόπιν Αλληπάλληλων Προσροφήσεων Αέριου HCl

Προκειμένου να μελετηθεί η συγγένεια της επιφάνειας του δείγματος σκόνης B-47 με το αέριο HCl και η πιθανότητα προσρόφησης του, προσδιορίστηκαν ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , και ο αριθμός των προσροφούμενων μορίων, N_s , αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός των συγκεκριμένων παραμέτρων, οι οποίες αφορούν στην ετερογενή αλληλεπίδραση του αερίου HCl με την B-47, μελετήθηκε σε θερμοκρασιακές συνθήκες που συναντώνται στη θαλάσσια συνοριακή στοιβάδα της ατμόσφαιρας (Margin Boundary Layer, MBL) θερμοστατώντας την επιφάνεια σε εύρος 253 - 296 K. Η αναλυτική περιγραφή των πειραματικών συνθηκών παρατίθεται σε κάθε ενότητα παρουσίασης των αντίστοιχων αποτελεσμάτων. Ο τρόπος προσδιορισμού του συνόλου των μεγεθών,

η επεξεργασία τους και η ακριβής πειραματική διαδικασία περιγράφονται αναλυτικά στην Ενότητα 3.3.2. Αξίζει να σημειωθεί, πως έπειτα από πειράματα προσρόφησης HCl σε καθαρό φίλτρο χαλαζία (χωρίς εναποτιθέμενη σκόνη), με οπές διαφορετικού διαμετρήματος, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή.

Αρχικά, προσδιορίστηκαν ο συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} (το γ_{obs} αφορά στο συντελεστή κατακράτησης που παρατηρείται και διαφέρει από το γ_0 , το συντελεστή αρχικής κατακράτησης, ο οποίος εκφράζει τη συγγένεια της επιφάνειας με το αέριο και προσδιορίζεται μόνο σε συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων, πιο αναλυτικά Ενότητα 4.2.2) και ο αριθμός των αντίστοιχων προσροφούμενων μορίων (N_s , Μέτρο Πιθανότητας Προσρόφησης του αερίου σε μία Επιφάνεια), έπειτα από δύο διαδοχικές προσροφήσεις στη Σκόνη B-47, προκειμένου να ελεγχθεί από την αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων των εν λόγω μεγεθών, κατά πόσο η ικανότητα προσρόφησης της σκόνης μεταβάλλεται κατόπιν χρήσης της και αν το αέριο HCl παραμένει στην επιφάνεια δεσμεύοντας τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Σε περίπτωση μεταβολής, θα είναι αδύνατη η μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του δείγματος για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντος αερίου, καθώς και η μελέτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες της επιφάνειας.

Με το έμβολο σε θέση απομόνωσης της σκόνης και έπειτα από διασφάλιση των συνθηκών στάσιμης κατάστασης, πραγματοποιήθηκε πείραμα πρώτης προσρόφησης στο δείγμα σε θερμοκρασία 253 K, για συγκέντρωση αερίου HCl 5×10^{11} molecule cm^{-3} . Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.3.2.Δ. Αμέσως μετά την ολοκλήρωση του πειράματος της πρώτης προσρόφησης, με το έμβολο στην χαμηλότερη θέση του και τη σκόνη απομονωμένη, η διαδικασία προσρόφησης επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας ίδια ποσότητα αερίου HCl ($[\text{HCl}] = 5 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3}) στο ίδιο υπόστρωμα ίδιας θερμοκρασίας, χωρίς να υποστεί καμία κατεργασία (Δ-4.1).



Διάγραμμα 4.1: Συγκριτικό διάγραμμα έντασης – χρόνου πρώτης και δεύτερης προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, με συγκέντρωση $[HCl] = 5 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3} και θερμοκρασία υποστρώματος $T = 253$ K. Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης που προσδιορίστηκαν ισούνται αντίστοιχα με $\gamma_{obs}(253 K) = (2.17 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ και $\gamma_{obs}(253 K) = (0.39 \pm 0.01) \times 10^{-3}$.

Αρχικά, υπό συνθήκες σταθερής παροχής και διαφυγής HCl και το έμβολο σε θέση απομόνωσης της σκόνης καταγράφεται η στάσιμη κατάσταση της συγκέντρωσης HCl στον αντιδραστήρα, ως προϊόν του συναγωνισμού των δύο συναγωνιστικών φυσικών διεργασιών (σταθερό σήμα για τα πρώτα 75 s). Στη συνέχεια, η απότομη ανύψωση του εμβόλου και συνακόλουθα η έκθεση της σκόνης στο υπερκείμενο αέριο επιφέρει την ταχεία βύθιση του σήματος HCl που δηλώνει την προσρόφηση των αέριων μορίων στην επιφάνεια της B-47. Ακολούθως, εφόσον το σήμα φτάσει σε ένα ελάχιστο, το σήμα του HCl επανέρχεται σχετικά αργά προς την αρχική τιμή της στάσιμης κατάστασης HCl, γεγονός που δηλώνει ότι η επιφάνεια σκόνης σταδιακά κορεγνύεται και η εκρόφηση κυριαρχεί της προσρόφησης και της διάχυσης των μορίων HCl στο εσωτερικό του υποστρώματος σκόνης. Τέλος, παρατηρείται πλήρης επαναφορά του σήματος, κατόπιν παρόδου περίπου δέκα λεπτών, διάστημα που δηλώνει τη διάρκεια αποκατάστασης της στάσιμης κατάστασης από το συναγωνισμό του συνόλου των ανταγωνιστικών διεργασιών.

Το συγκεκριμένο πείραμα διαδοχικών προσροφήσεων, πέρα από έλεγχο αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων και της σταδιακής γήρανσης της σκόνης δύναται να παρέχει σημαντικές πληροφορίες που σχετίζονται με το μηχανισμό της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η επαναφορά της έντασης του σήματος στην αρχική

της στάσιμης κατάστασης, κατόπιν προσρόφησης-εκρόφησης ενδεικνύει ότι το HCl δεν κατακρατείται εντός της σκόνης, δηλαδή δεν εμφανίζονται έντονα φαινόμενα διάχυσης, καθώς επίσης και ότι δεν προκύπτουν νέες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, λόγω διάδοσης των ατελειών της επιφάνειας από το προσροφούμενο HCl. Επίσης, ενδεικνύει πως δεν σχηματίζονται στοιβάδες πάνω στη σκόνη με συνεχή φυσιορρόφηση μορίων HCl, διεργασία που ομοιάζει με συμπίκνωση (BET προσρόφηση). Αντιθέτως, η μη επαναφορά του σήματος καταδεικνύει ότι το HCl ενδέχεται α) να διαχέεται κατά μήκος ή εντός των πολλαπλών στρωμάτων της σκόνης, β) να χημειορροφάται στην επιφάνεια αυτής, και μέσω διάσπασης και δημιουργίας δεσμών να αλλάζει χημική υπόσταση και ως εκ τούτου να δημιουργούνται εκ νέου διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια καθώς διαδίδονται οι ατέλειές της (ικανή και αναγκαία συνθήκη για την προσρόφηση) και γ) ότι σχηματίζει στοιβάδες πάνω στη σκόνη, που σε μία διεργασία παρεμφερή της συμπίκνωσης δύνανται να προσροφούν συνεχώς HCl, ομοιάζοντας με ένα σφουγγάρι άπειρης χωρητικότητας, καθώς η εξωτερική επιφάνεια που χτίζεται από την προσρόφηση αποτελεί τη δεξαμενή του αερίου HCl.

Τα αποτελέσματα από τις χαρακτηριστικές παραμέτρους προσρόφησης που προσδιορίστηκαν συνοψίζονται στον συγκριτικό πίνακα Π-4.3. Επίσης, από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στα διαγράμματα έντασης – χρόνου (Δ-4.1) και ροής – χρόνου (Δ-4.2) των πειραμάτων πρώτης και δεύτερης προσρόφησης προσδιορίστηκαν ο συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} , καθώς και ο αριθμός των προσροφουμένων μορίων N_s αντίστοιχα. Η αβεβαιότητα του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} εκφράζεται με 95.4% όριο εμπιστοσύνης (2σ), και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

Πίνακας 4.3: Συνοπτικός πίνακας του συντελεστή κατακράτησης (γ_{obs}) HCl στην επιφάνεια της Σκόνης B-47, καθώς και του αριθμού των μορίων (N_s) που προσδένονται σε αυτήν, από δύο διαδοχικά πειράματα.

T (K)	#Προσρόφησης ^a	[HCl] _{ss} ^b	$\gamma_{obs} \pm 2\sigma$ ^{b,c}	$N_{(50\text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}	$N_{(100\text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}
253	1 ^η	47.38	2.17 ± 0.02	14.41 ± 0.98	20.40 ± 2.08
253	2 ^η	47.52	0.39 ± 0.01	2.48 ± 1.13	3.36 ± 2.27

^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου $d=2\text{ mm}$, $k_{esc(2\text{mm})} = 0.547\text{ (s}^{-1}\text{)}$.

^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε $10^{10}\text{ molecule cm}^{-3}$, τα γ_{obs} σε 10^{-3} και τα N_s σε 10^{14} molecule .

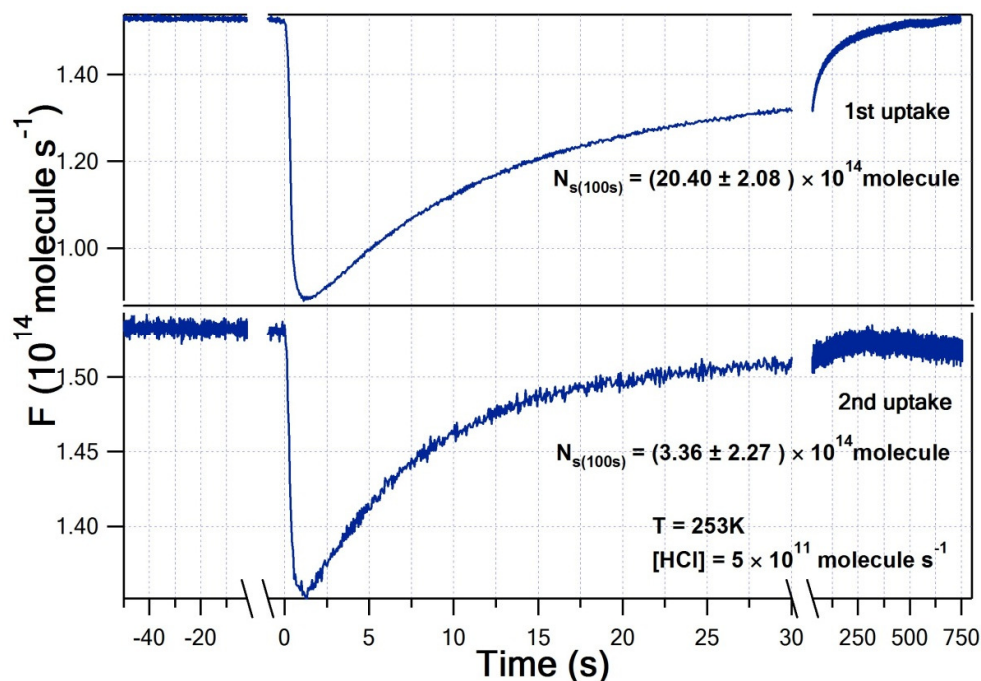
^c Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^d Με δείκτη επισημαίνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης, 50 s και 100 s, για τον προσδιορισμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

^e Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

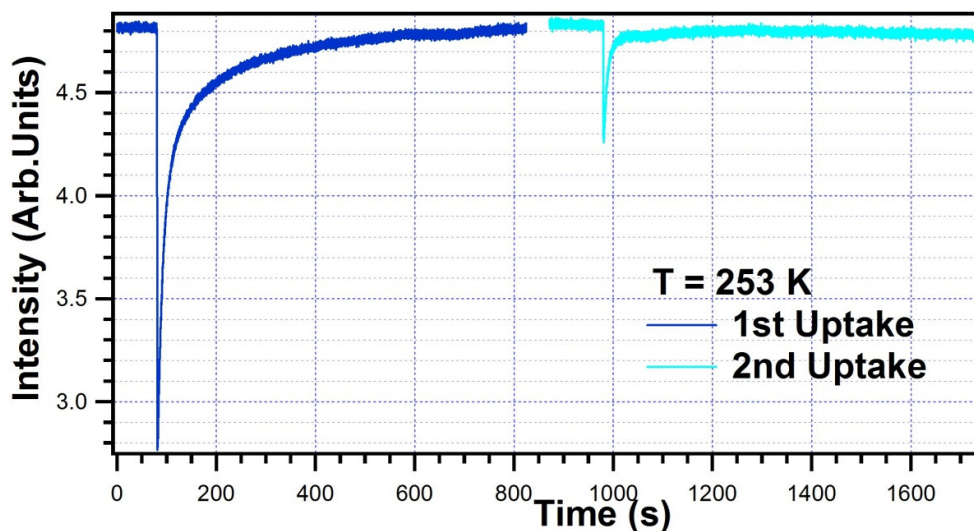
Στο διάγραμμα Δ-4.2 φαίνεται ο μετασχηματισμός της φασματομετρικής έντασης HCl σε ροή μορίων προς την επιφάνεια, συναρτήσεως του χρόνου και από την

ολοκλήρωση της καμπύλης προσδιορίστηκε το N_s . Επιλέχθηκαν δύο χρονικά παράθυρα ολοκλήρωσης των φαινομένων και συγκεκριμένα 50 και 100 s, προκειμένου να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση του συνόλου των πειραμάτων, διότι ο χρόνος που το σύστημα έφτανε σε στάσιμη κατάσταση (ρυθμός προσρόφησης = ρυθμός εκρόφησης) διέφερε από πείραμα σε πείραμα.



Διάγραμμα 4.2: Συγκριτικό διάγραμμα ροής – χρόνου πρώτης και δεύτερης προσρόφησης – εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, με συγκέντρωση $[HCl] = 5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ και θερμοκρασία υποστρώματος $T = 253 \text{ K}$. Ο αριθμός των μορίων που προσροφήθηκαν στη σκόνη τα πρώτα 100 δευτερόλεπτα έκθεσής της στο υπερκείμενο αέριο, είναι αντίστοιχα $N_{s(100s)}(253 \text{ K}) = (20.40 \pm 2.08) \times 10^{14} \text{ molecule}$ και $N_{s(100s)}(253 \text{ K}) = (3.36 \pm 2.27) \times 10^{14} \text{ molecule}$. Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Τέλος, στο διάγραμμα Δ-4.3, παρουσιάζονται συνδυαστικά τα δύο αλληπάλληλα πειράματα, σε πραγματικό χρόνο εξέλιξης του πειράματος.



Διάγραμμα 4.3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα έντασης - χρόνου πρώτης και δεύτερης προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, με συγκέντρωση $[HCl] = 5 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3} και θερμοκρασία υποστρώματος $T = 253$ K.

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων, καθώς επίσης και από τις τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν σε κάθε πείραμα, η έκταση της προσρόφησης που πραγματοποιείται διαδοχικά για δεύτερη φορά στο ίδιο υπόστρωμα και με την ίδια ποσότητα αερίου HCl, είναι σημαντικά μικρότερη σχετικά με την έκταση της προσρόφησης που πραγματοποιήθηκε την πρώτη φορά. Συγκεκριμένα, οι τιμές τόσο του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} , όσο και του αριθμού των αντίστοιχων προσροφούμενων μορίων της πρώτης προσρόφησης είναι έξι φορές μεγαλύτερες από τις τιμές που αντιστοιχούν στη δεύτερη προσρόφηση. Αξίζει να σημειωθεί, πως ο αριθμός των προσροφούμενων μορίων N_s τα πρώτα 100 s αλληλεπίδρασης είναι μεγαλύτερος και στις δύο περιπτώσεις προσρόφησης από τον αντίστοιχο στα πρώτα 50 s. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει πως η στάσιμη κατάσταση στην επιφάνεια της σκόνης δεν έχει αποκατασταθεί στο αρχικό διάστημα των 50 s και η διαδικασία του συναγωνισμού προσρόφησης – διάχυσης – εκρόφησης οδηγεί σε μία σταδιακή και αργή επαναφορά του σήματος. Το σήμα HCl επανέρχεται πλήρως μετά την πάροδο περίπου δέκα λεπτών, που δηλώνει ότι τα φαινόμενα διάχυσης δεν είναι έντονα στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας της επιφάνειας, καθόσον σε αντίθετη περίπτωση η δημιουργία νέων διαθέσιμων θέσεων θα οδηγούσε σε σταθεροποίηση του σήματος του HCl σε χαμηλότερη τιμή από την αρχική στάσιμη κατάσταση, προ έκθεσης της σκόνης στο περιβάλλον αέριο. Επιπλέον δηλώνει ότι οι διαθέσιμες θέσεις καταλαμβάνονται στην πληρότητά τους, χωρίς να δημιουργούνται νέες θέσεις προσρόφησης λόγω διάδοσης των ατελειών στο εσωτερικό ή την επιφάνεια της σκόνης, κατά την προσρόφηση HCl, καθώς επίσης και ότι δε σχηματίζονται στοιβάδες HCl επί της επιφάνειας, που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε διαρκώς

νέες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης (συμπεριφορά παρόμοια της συμπύκνωσης). Αξίζει επίσης να σημειωθεί, πως ένα μέρος του HCl παραμένει στην επιφάνεια, αλλά σταδιακά και κατόπιν θέρμανσης εκροφάται, γεγονός που ενδεικνύει ότι η φυσιορρόφηση ενδέχεται να ακολουθείται από χημειορρόφηση.

Κατά την ολοκλήρωση του πειράματος της πρώτης προσρόφησης, η απομόνωση της σκόνης πραγματοποιήθηκε εφόσον η διαδικασία της προσρόφησης και της εκρόφησης βρίσκονταν σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης, δηλαδή ο αριθμός των μορίων που προσροφούνταν στη μονάδα του χρόνου, ήταν ίσος με τον αντίστοιχο των μορίων που εκροφούνταν. Συνεπώς, κατά την απομόνωση της σκόνης, μόρια HCl παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι συνολικά διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης για τα μόρια που δύνανται να προστεθούν κατά τη δεύτερη προσρόφηση. Ως εκ τούτου, οι λιγότερες διαθέσιμες θέσεις αντικατοπτρίζουν τις μειωμένες τιμές των παραμέτρων προσρόφησης γ_{obs} και N_s που χαρακτηρίζουν την δεύτερη διαδοχική προσρόφηση.

Παρατηρείται επομένως, πως η ικανότητα προσρόφησης μεταβάλλεται έπειτα από διαδοχικές προσροφήσεις και για ίδιες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, δεν υπάρχει αναπαραγωγιμότητα στις μετρήσεις. Ωστόσο, έπειτα από θέρμανση της επιφάνειας της σκόνης με ενδεδειγμένη εκκένωση (η διαδικασία περιγράφεται στην Ενότητα 3.3.2.Δ), και διεξαγωγή πειράματος στις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης υπερκείμενου αερίου και θερμοκρασίας επιφάνειας, προκύπτουν τιμές που διαφέρουν $\pm 2\%$. Το γεγονός αυτό ενδεικνύει την χημειορρόφηση του HCl στην επιφάνεια (πιο αναλυτικά Ενότητα 4.4) και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων που προκύπτει, καθιστά δυνατή τη διεξαγωγή πειραμάτων για τον προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων προσρόφησης, σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στην αέρια φάση και σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

4.2.1 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, $\gamma_{obs}(T)$, και Πιθανότητας Προσρόφησης, $N_s(T)$

Μία από τις κρίσιμότερες παραμέτρους που επιδρά ποικιλοτρόπως στην ομογενή και ετερογενή χημεία είναι η θερμοκρασία, εξαιτίας της μεταβολής που εμφανίζει με το υψόμετρο αναφοράς στην ατμόσφαιρα. Για τον λόγο αυτό, η εξάρτηση της προσρόφησης από την θερμοκρασία του υποστρώματος αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης στην παρούσα εργασία και δη στο εύρος θερμοκρασιών που συναντιούνται στην MBL, 253 – 296 K. Για τον προσδιορισμό του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} και του αριθμού των αντίστοιχων προσροφούμενων μορίων N_s , ώστε να εξεταστεί η εξάρτηση της προσρόφησης από την θερμοκρασία του υποστρώματος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε θερμοκρασίες $T = 253$ K και $T = 296$ K, σε συγκεντρώσεις αερίου $[HCl] = 5 \times 10^{11}$ και 6×10^{11} molecule cm^{-3} , αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό των μεγεθών συνοψίζονται στον πίνακα Π-4.4. Επίσης, παρατίθενται συγκριτικά τα διαγράμματα έντασης – χρόνου

(Δ-4.4) και ροής – χρόνου (Δ-4.5) των πειραμάτων που διεξήχθησαν στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, από τα οποία προσδιορίστηκαν το γ_{obs} και το N_s , αντίστοιχα. Τέλος, στο διάγραμμα Δ-4.6, παρατίθενται συγκριτικά τα διαγράμματα των δύο πειραμάτων αλληλεπικαλυπτόμενα.

Πίνακας 4.4: Συγκεντρικός πίνακας συντελεστή αρχικής κατακράτησης (γ_{obs}) HCl στην επιφάνεια της Σκόνης B-47, καθώς και του αριθμού των μορίων (N_s) που προσδένονται σε αυτήν. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, 253 και 296 K.

T(K) ^a	[HCl] _{ss} ^b	$\gamma_{obs} \pm 2\sigma$ ^{b,c}	$N_{(50s)} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}	$N_{(100s)} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}
253	47.38	2.17 ± 0.02	14.41 ± 0.98	20.40 ± 2.08
296	56.78	1.01 ± 0.01	8.77 ± 1.29	11.35 ± 2.65

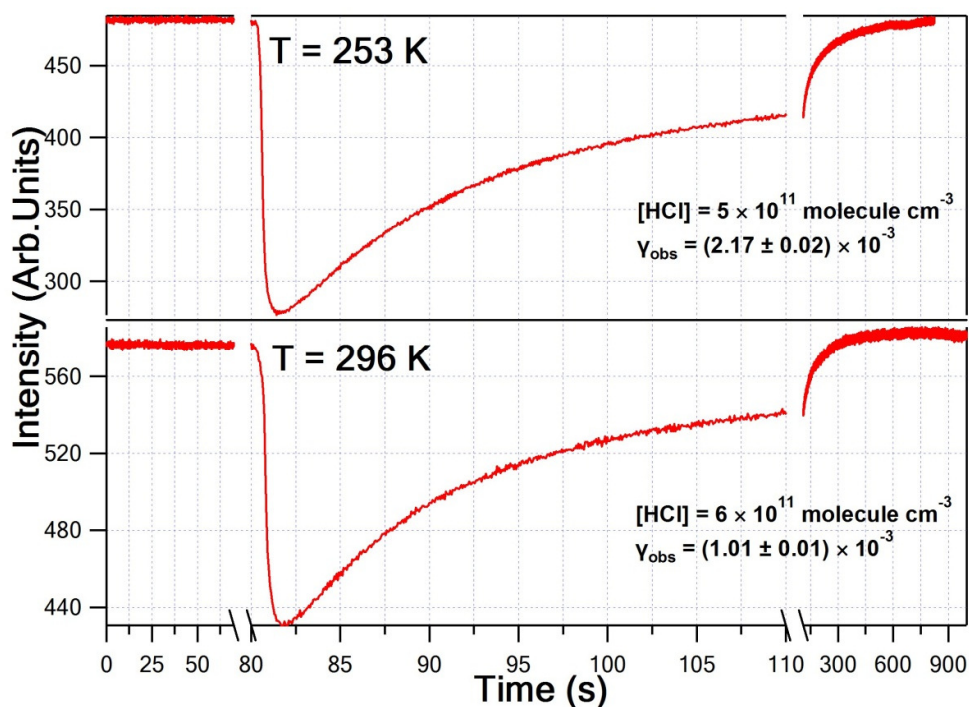
^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου $d=2$ mm, $k_{esc(2mm)} = 0.547$ (s⁻¹).

^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε 10^{10} molecule cm⁻³, τα γ_{obs} σε 10^{-3} και τα N_s σε 10^{14} molecule.

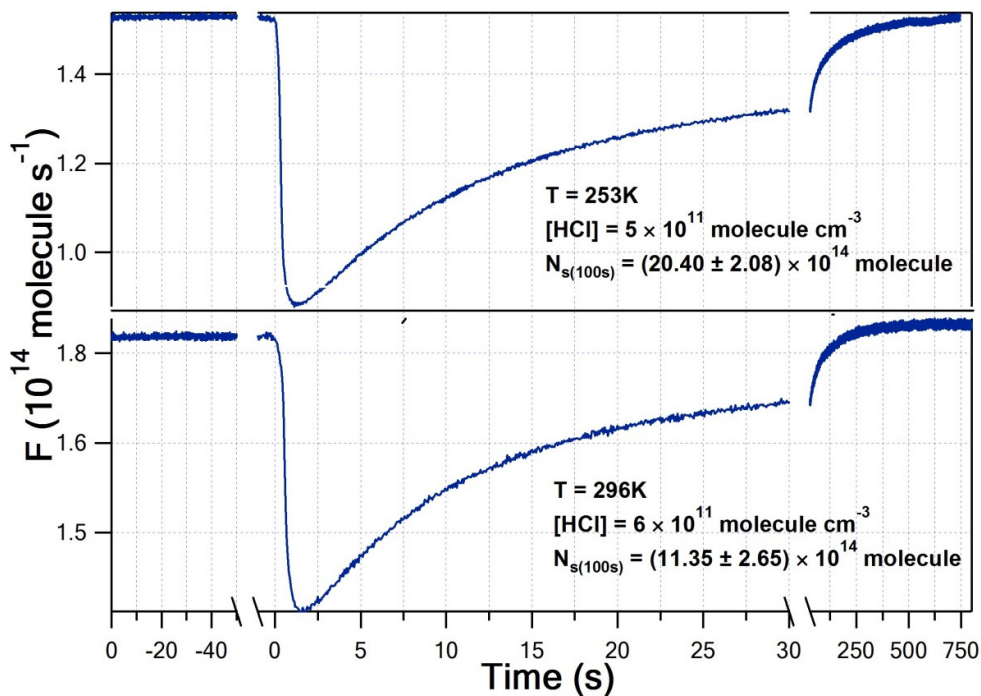
^c Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^d Με δείκτη επισημαίνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης, 50 s και 100 s, για τον προσδιορισμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

^e Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

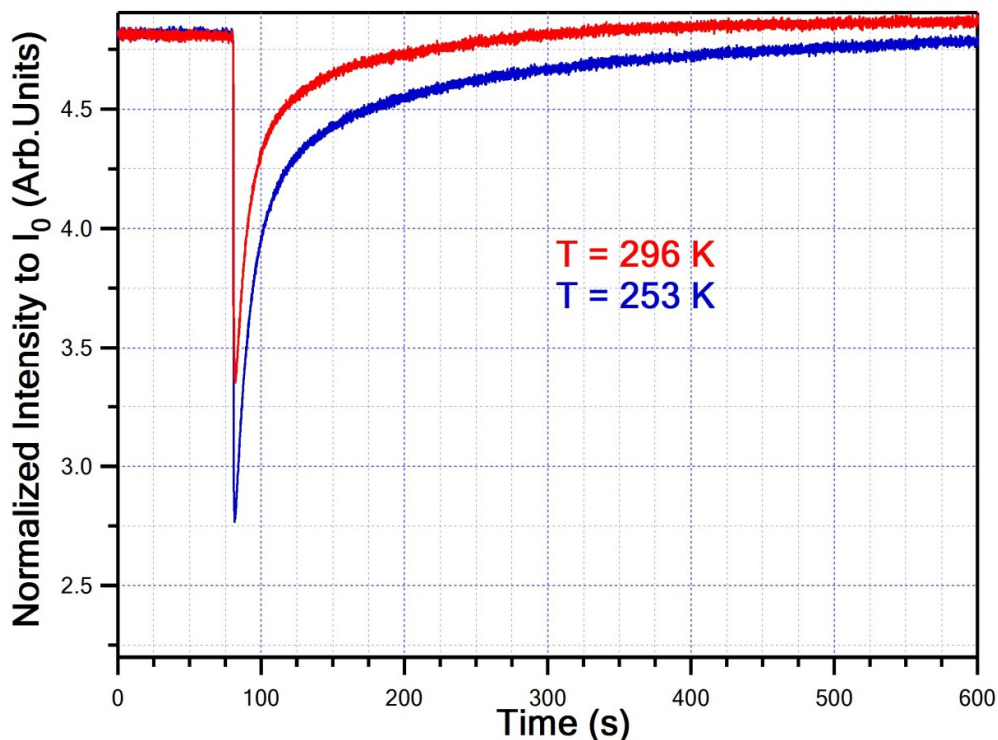


Διάγραμμα 4.4: Συγκριτικό διάγραμμα έντασης – χρόνου προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, σε διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος T = 253 K και T = 296 K, με συγκεντρώσεις αντιδρώντων [HCl] = 5 × 10¹¹ molecule cm⁻³ και [HCl] = 6 × 10¹¹ molecule cm⁻³ αντίστοιχα. Οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης που προσδιορίστηκαν ισούνται με $\gamma_{obs}(253 K) = (2.17 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ και $\gamma_{obs}(296 K) = (1.01 \pm 0.01) \times 10^{-3}$. Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4% όριο εμπιστοσύνης και δε συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.



Διάγραμμα 4.5: Συγκριτικό διάγραμμα ροής – χρόνου προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, σε διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος $T = 253\text{ K}$ και $T = 296\text{ K}$, με συγκεντρώσεις αντιδρώντων $[\text{HCl}] = 5 \times 10^{11}\text{ molecule cm}^{-3}$ και $[\text{HCl}] = 6 \times 10^{11}\text{ molecule cm}^{-3}$ αντίστοιχα. Οι αριθμοί προσροφούμενων μορίων που προσδιορίστηκαν ισούνται με $N_{s(100s)}(253\text{ K}) = (20.40 \pm 2.08) \times 10^{14}\text{ molecule}$ και $N_{s(100s)}(296\text{ K}) = (11.35 \pm 2.65) \times 10^{14}\text{ molecule}$. Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Όπως φαίνεται στα ανωτέρω διαγράμματα, η στάσιμη κατάσταση στην περίπτωση της $T = 296\text{ K}$, έχει πλήρως αποκατασταθεί κατόπιν παρόδου δέκα λεπτών, ενώ στην περίπτωση των αντίστοιχων πειραμάτων που διεξήχθησαν σε $T = 253\text{ K}$, το σήμα εξακολουθεί να εμφανίζει τάση επαναφοράς. Το γεγονός αυτό είναι συνεπές με το χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο που έχουν τα μόρια εφόσον προσροφηθούν σε μία ψυχρή επιφάνεια και τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την εκρόφηση. Ως εκ τούτου, η διεργασία της εκρόφησης σε χαμηλές θερμοκρασίες αναμένεται να είναι πιο αργή, όπως είναι επίσης ευκρινές από τα εν λόγω διαγράμματα.



Διάγραμμα 4.6: Συνοπτικό διάγραμμα έντασης - χρόνου προσρόφησης – εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος $T = 296\text{ K}$ και $T = 253\text{ K}$, με συγκεντρώσεις αντιδρώντων $[\text{HCl}] = 6 \times 10^{11}\text{ molecule cm}^{-3}$ και $[\text{HCl}] = 5 \times 10^{11}\text{ molecule cm}^{-3}$ αντίστοιχα.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα Δ-4.6, η ελάττωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει, πέρα από αύξηση του συντελεστή κατακράτησης, επίσης αύξηση του αριθμού των μορίων HCl που κατακρατούνται στην επιφάνεια της σκόνης (μέτρο πιθανότητας προσρόφησης). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους:

a. Για να συμβεί προσρόφηση, είναι απαραίτητο το μόριο να διοχετεύσει όλη του την ενέργεια στον όγκο του υποστρώματος. Στην ουσία, το τελευταίο δρα ως “σφουγγάρι”, που απορροφάει όλη την κινητική ενέργεια του μορίου, δηλαδή χαμηλώνει το ενεργειακό περιεχόμενο των μεταφορικών του βαθμών ελευθερίας, εγκλωβίζοντάς το στο εσωτερικό του. Η ενέργεια όμως αυτή χάνεται σταδιακά, καθώς το μόριο αναπηδά στην επιφάνεια του εν λόγω υποστρώματος, αφού απώλεια ενέργειας έχουμε μόνο κατά την κρούση του μορίου με την επιφάνεια, δηλαδή μόνο κατά το χρονικό διάστημα που διαρκεί μία κρούση. Ωστόσο, ένα μέρος ενέργειας μεταφέρεται επίσης από το υπόστρωμα στο μόριο τη στιγμή της κρούσης. Όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι χαμηλή, το ενεργειακό του περιεχόμενο μειώνεται, με αποτέλεσμα η μεταφορά αυτή να είναι μικρότερη σε σχέση με υψηλότερες θερμοκρασίες, κι έτσι το μόριο να κατακρατείται πιο εύκολα στην επιφάνεια.

b. Η διαδικασία της εκρόφησης χαρακτηρίζεται από μη μηδενικά ενεργειακά φράγματα. Συνεπώς, σύμφωνα με την έκφραση Arrhenius, ο συντελεστής ταχύτητας της εκρόφησης των μορίων k_{des} από την επιφάνεια, μειώνεται με ταπείνωση της θερμοκρασίας. Κατά την εκρόφηση, το απαιτούμενο ενεργειακό περιεχόμενο προκειμένου να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα, παρέχεται είτε από αλληλεπιδράσεις των προσροφούμενων μορίων με γειτνιάζοντα μόρια, είτε μέσω της μεταβίβασης ενέργειας από το υπόστρωμα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μείωση του ενεργειακού περιεχομένου του υποστρώματος (ψύξη), επιφέρει ταυτόχρονη μείωση της ενέργειας που μεταφέρεται από αυτό στο εκάστοτε μόριο, και επομένως μικρότερη πιθανότητα εκρόφησης.

4.2.2 Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, γ_{obs} - Προσδιορισμός γ_0 , και Πιθανότητας Προσρόφησης, N_s από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου – Ισόθερμες

Ο προσδιορισμός των συντελεστών κατακράτησης γ_{obs} , καθώς και του αριθμού των μορίων N_s που προσδένονται στην επιφάνεια της Σκόνης B-47 για το ίδιο χρονικό παράθυρο (50 και 100 δευτερόλεπτα) έκθεσής της σε αέριο HCl, για ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, αλλά για διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl(g), είναι καθοριστικός για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με το μηχανισμό του υπερκείμενου αερίου, στη σκόνη. Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-47 και σε θερμοκρασία $T = 296$ K. Το εύρος συγκεντρώσεων διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν $[HCl] = (0.1 - 9) \times 10^{10}$ molecule cm^{-3} . Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος προσρόφησης, πραγματοποιούνταν θέρμανση της επιφάνειας της σκόνης και ενδεδειγμένη άντληση του αντιδραστήρα σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 3.3.2.Δ, για την απομάκρυνση του εναποτιθέμενου HCl. Το κάθε νέο πείραμα διεξήχθη εφόσον διαπιστώθηκε φασματομετρικά ότι δεν εκροφάται περαιτέρω HCl.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα Π-4.5 παρατίθεται το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τα δύο μεγέθη, $\gamma_{obs}(296K)$ και $N_s(296K)$, σε πειράματα προσρόφησης HCl στη σκόνη B-47 που διεξήχθησαν, για οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου.

Πίνακας 4.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του συντελεστή αρχικής κατακράτησης (γ_0), καθώς και του αριθμού των προσροφούμενων μορίων (N_s), από πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης που διεξήχθησαν σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίου HCl, στη Σκόνη B-47 με θερμοκρασία $T = 296$ K.

# Experiment ^a	[HCl] _{ss} ^b	$\gamma_{obs} \pm 2\sigma$ ^{b,c}	$N_{(50s)} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}	$N_{(100s)} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}
1	8.61	1.27 ± 0.06	2.73 ± 0.46	4.21 ± 0.94
2	4.89	2.25 ± 0.07	2.99 ± 0.24	4.55 ± 0.51
3	4.57	2.07 ± 0.02	3.20 ± 0.22	5.26 ± 0.46

4	2.69	4.14 ± 0.05	3.40 ± 0.11	5.94 ± 0.23
5	1.03	6.29 ± 0.03	1.80 ± 0.03	3.42 ± 0.07
6	0.53	5.52 ± 0.03	0.88 ± 0.02	1.73 ± 0.04
7	0.21	2.64 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.38 ± 0.02
8	0.10	1.11 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.10 ± 0.01

^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου d=5 mm, $k_{\text{esc}5\text{mm}}^{296\text{K}} = 1.304 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε $10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, τα γ_{obs} σε 10^{-3} και τα N σε 10^{14} molecule .

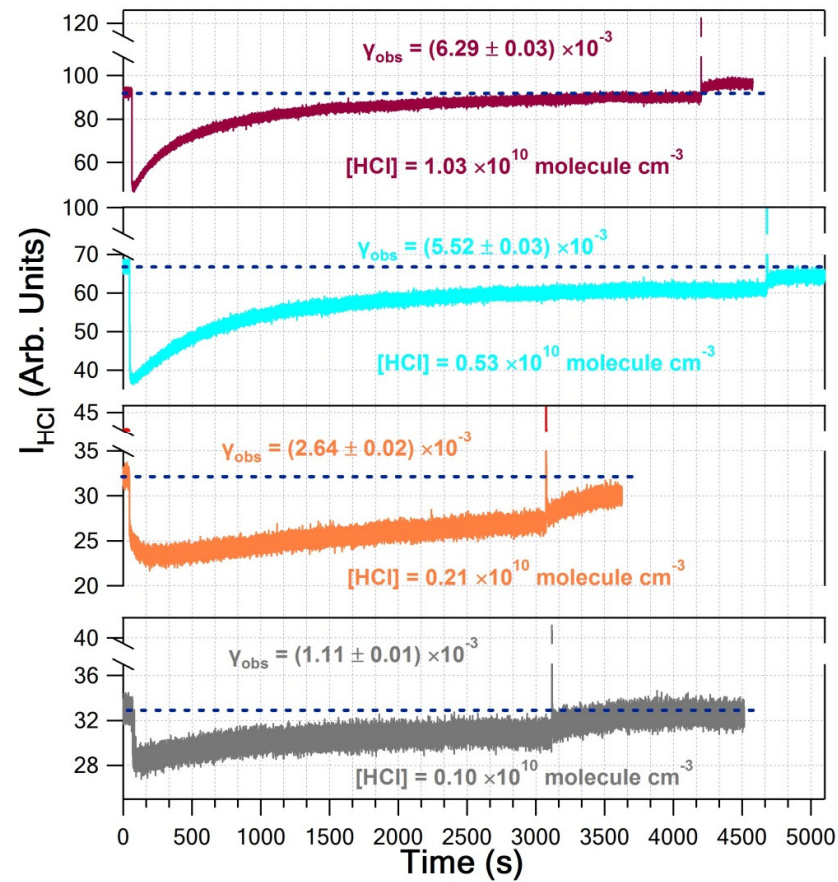
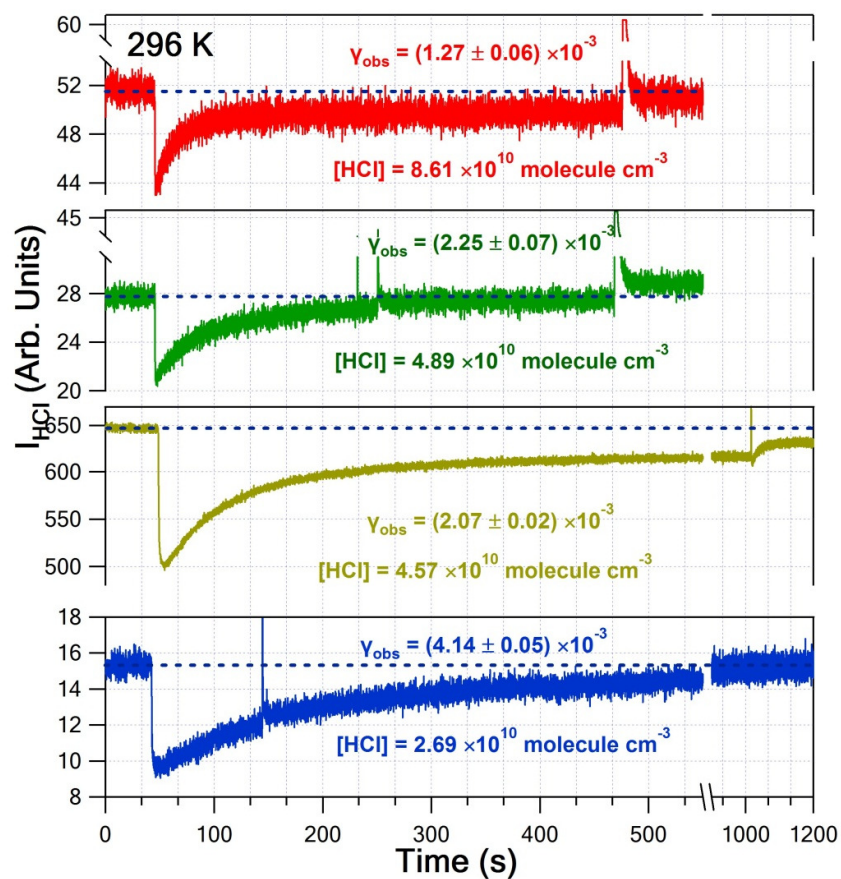
^c Η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

^d Με δείκτη επισημαίνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης, 50 s και 100 s, για τον προσδιορισμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

^e Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

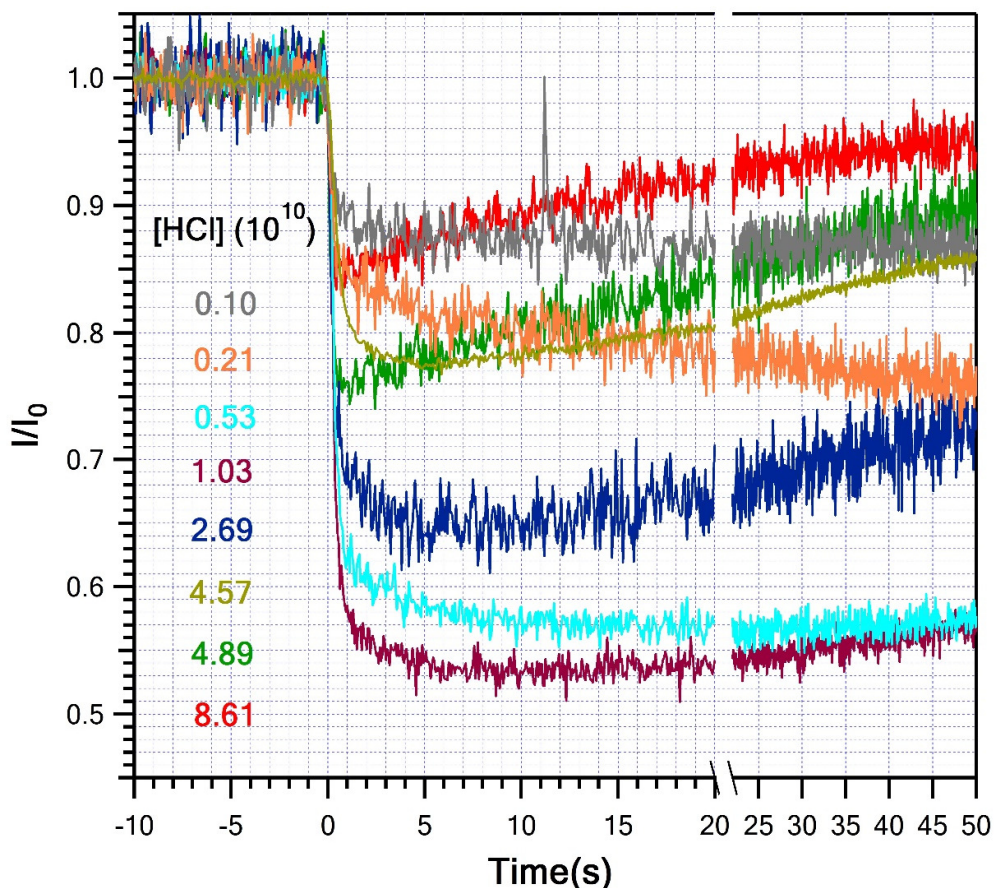
Στα συγκεντρωτικά διαγράμματα έντασης – χρόνου (Δ-4.7), παρουσιάζονται οι παρατηρούμενες καμπύλες προσρόφησης για κάθε συγκέντρωση, συγκριτικά, με σειρά από τη μεγαλύτερη στη μικρότερη. Για κάθε πείραμα σε διαφορετική συγκέντρωση προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχοι συντελεστές κατακράτησης γ_{obs} . Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής κατακράτησης είναι ανεξάρτητος από την οπή διαφυγής που επιλέγεται. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι το χρονικό παράθυρο παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα για την οπή διαφυγής των 5 mm, είναι επαρκές για την απομόνωση του φαινομένου της προσρόφησης (στατιστική κατανομή) και δεν υπάρχει συναγωνισμός με τη διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα που είναι σημαντικά πιο αργή.

Στη συνέχεια, παρατίθεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα Δ-4.8 του συνόλου των πειραμάτων, τα οποία έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της μέγιστης συγκέντρωσης, προκειμένου να είναι ευχερής η διάκριση μεταξύ των καμπυλών διαφορετικών συγκεντρώσεων, η ένταση των φαινομένων και η άμεση σύγκρισή τους. Επισημαίνεται ότι ως χρονικό σημείο μηδέν ($t = 0$) για την συγκριτική αναπαράσταση έχει οριστεί η στιγμή έκθεσης της σκόνης στο HCl, ενώ το χρονικό παράθυρο εστίασης της αλληλεπίδρασης της σκόνης με το υπερκείμενο αέριο, είναι 50 s.



Διάγραμμα 4.7: Στις δύο συστοιχίες γραφημάτων παρουσιάζονται τα διαγράμματα έντασης - χρόνου, μειούμενης της $[HCl]$, για το σύνολο των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασία 296 K στη Σκόνη Β - 47. Η αβεβαιότητα στο συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} , εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης, και δε συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.8, στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, παρατηρείται ταχεία τάση επαναφοράς του σήματος (στα πρώτα 20 s), η οποία γίνεται συνεχώς πιο αργή όσο μειώνεται η συγκέντρωση. Χαρακτηριστικό είναι ότι για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, το σήμα δεν εμφανίζει τάση επαναφοράς ούτε κατόπιν παρόδου 50 s.



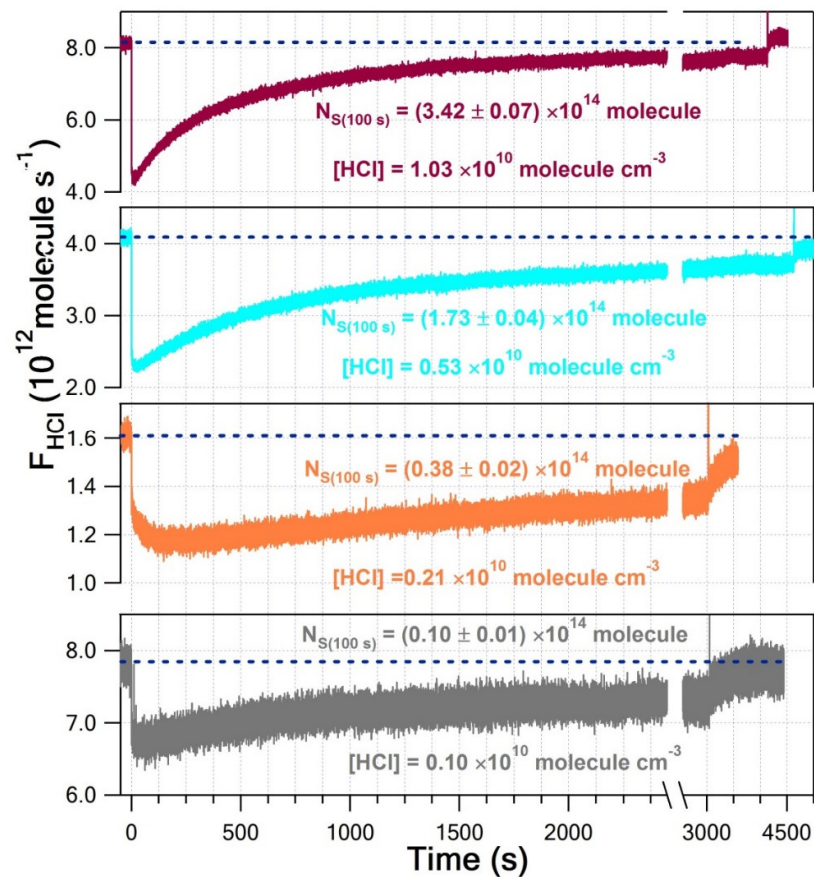
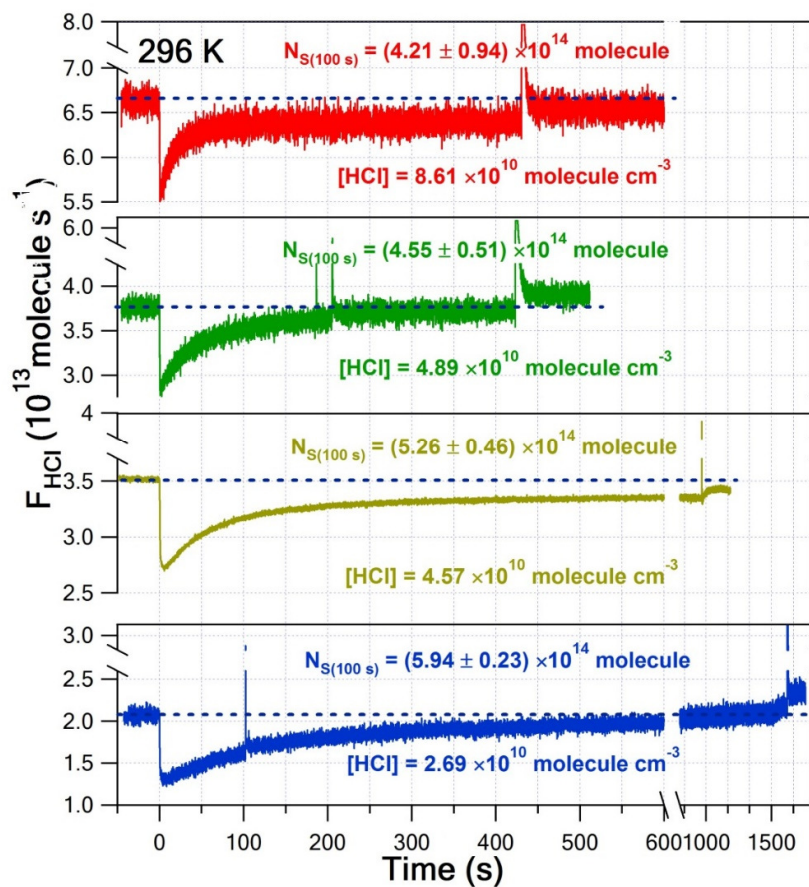
Διάγραμμα 4.8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα έντασης – χρόνου πειραμάτων προσρόφησης - εκρόφησης HCl σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις, στη Σκόνη B-47 και σε θερμοκρασία αυτής $T = 296$ K. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος, αναγράφονται με το αντίστοιχο χρώμα. Όλα τα πειράματα έχουν κανονικοποιηθεί, ενώ έχει τροποποιηθεί η παράμετρος του χρόνου, ορίζοντας με χρονική στιγμή $t = 0$, τη στιγμή έκθεσης της επιφάνειας και με 50 s τη χρονική διάρκεια αλληλεπίδρασης.

Κατά την επαναφορά του σήματος, στο σύστημα επικρατεί ο συναγωνισμός τριών διεργασιών, της προσρόφησης, της εκρόφησης και της διάχυσης. Ωστόσο, συγκριτικά με τις άλλες δύο, η διάχυση αποτελεί μία αργή διεργασία, καθόσον, στην αλληλεπίδραση στερεού-αερίου δεν ευνοείται εντροπικά και χαρακτηρίζεται από μεγάλα ενεργειακά φράγματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να κυριαρχεί ο συναγωνισμός προσρόφησης – εκρόφησης. Συνεπώς, σε μικρές συγκεντρώσεις, όπου η επιφάνεια κορέννυται αργά εξαιτίας του μικρού αριθμού διαθέσιμων μορίων για προσρόφηση, το σήμα εμφανίζει αργή επαναφορά. Αντίθετα, γρήγορος

κορεσμός επέρχεται στην περίπτωση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα την ταχεία επαναφορά του σήματος. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για όλες τις συγκεντρώσεις HCl(g) που χρησιμοποιήθηκαν παρατηρήθηκε πλήρης επαναφορά του σήματος, στα όρια του τυχαίου σφάλματος των μετρήσεων. Αυτό δηλώνει ότι η διάχυση είναι πράγματι αμελητέα, καθώς σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, το σήμα της στάσιμης κατάστασης σε μεγάλους χρόνους θα ήταν σε χαμηλότερη ένταση από την αρχική, πριν δηλαδή την έκθεση της επιφάνειας στο αέριο HCl.

Στο διάγραμμα Δ-4.9 απεικονίζεται, συγκεντρωτικά, το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του $N_s(296\text{ K})$, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl, που χρησιμοποιήθηκαν. Μέσω χρονικής ολοκλήρωσης της μετασχηματιζόμενης έντασης σήματος σε ροή μορίων στην επιφάνεια, προσδιορίστηκε ο αριθμός των μορίων HCl, για χρονικό διάστημα 50 και 100 s, που έχουν προσροφηθεί. Ως χρονική στιγμή $t = 0\text{ s}$ επιλέχθηκε η στιγμή έκθεσης της επιφάνειας της σκόνης στο ρέον αέριο HCl. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.3.2.Δ.

Συνολικά, στο διάγραμμα 4.7, όπου παρατηρείται η μεταβολή του χρόνου ολοκλήρωσης των πειραμάτων συναρτήσει της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου, φαίνεται ότι οι διεργασίες προσρόφηση – διάχυση (πολυστρωματική προσρόφηση) – εκρόφηση οδηγούν το σύστημα σε στάσιμη κατάσταση σε πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με πειράματα που διεξάγονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HCl(g). Το τελευταίο ερμηνεύεται από την παρατήρηση του ρυθμού επαναφοράς του σήματος, αμέσως μετά την μέγιστη πτώση του, όπου στην περίπτωση των μεγάλων συγκεντρώσεων σε σχέση με τις πιο μικρές, η αύξηση του σήματος είναι πιο απότομη. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται στο διάγραμμα Δ-4.8, όπως επίσης η μεταβολή στο συντελεστή κατακράτησης, γ_{obs} , συναρτήσει της συγκέντρωσης. Αξίζει να επισημανθεί, ότι το σήμα επανέρχεται στην αρχική στάσιμη κατάσταση σε κάθε περίπτωση συγκέντρωσης, επομένως η διεργασία της διάχυσης δεν είναι έντονη (αργή διαδικασία), καθόσον σε αντίθετη περίπτωση, οι νέες διαθέσιμες θέσεις που θα δημιουργούνταν συνεχώς, θα οδηγούσαν σε στάσιμη κατάσταση το σύστημα, η οποία θα αντιστοιχούσε σε μικρότερη από την αρχική στάσιμη κατάσταση. Επιπλέον, δε δημιουργούνται πολυστοιβάδες HCl, αφού σε αυτήν την περίπτωση, το σήμα δεν θα εμφάνιζε επαναφορά.



Διάγραμμα 4.9: Στις δύο συστοιχίες γραφημάτων παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής - χρόνου, μειούμενης της $[HCl]$, για το σύνολο των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασία 296 K στη Σκόνη B-47. Η αβεβαιότητα εκφράζει τη συνολική αβεβαιότητα στον προσδιορισμό του N_s , συμπεριλαμβάνοντας τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Στο διάγραμμα 4.8, όσον αφορά το πρώτο μέρος της καμπύλης (πρώτα 20s αλληλεπίδρασης) παρατηρείται η πτώση του σήματος να αυξάνεται από μικρότερες σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, να φτάνει σε ένα μέγιστο (μωβ γραμμή), κι έπειτα να μειώνεται ξανά. Αξίζει να σημειωθεί, πως η πτώση που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη (κόκκινη γραμμή) και στη μικρότερη (γκρι γραμμή) συγκέντρωση αερίου σχεδόν συμπίπτουν. Σύμφωνα με την E.3.47, ο συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} εξαρτάται από τον λόγο $\frac{I_0}{I_r}$, όπου I_0 , η ένταση HCl(g) πριν την έκθεση της σκόνης (αρχική στάσιμη κατάσταση), ενώ I_r , η ένταση HCl(g) μετά την έκθεση (σημείο μέγιστης βύθισης σήματος). Το I_r προκύπτει έπειτα από το συναγωνισμό των διεργασιών της προσρόφησης και της εκρόφησης, εφόσον η διάχυση, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί μία πολύ αργή διαδικασία. Η ταχύτητα της προσρόφησης προκύπτει από την έκφραση:

$$u_{ads} = k_{ads}[HCl]_g^x \quad (E.4.1)$$

όπου k_{ads} , ο συντελεστής ταχύτητας προσρόφησης και $[HCl]_g^x$, η συγκέντρωση HCl στην οποία εκτίθεται η σκόνη μετά την ανύψωση του εμβόλου. Επιπλέον, η ταχύτητα προσρόφησης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$u_{ads} = F \cdot S \quad (E.4.2)$$

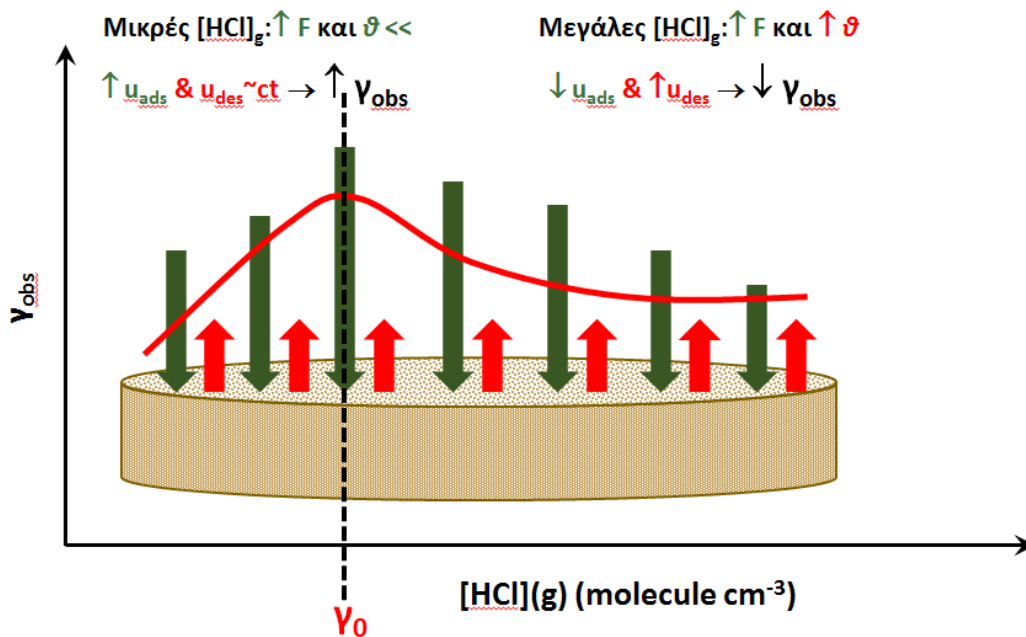
Όπου F , η συχνότητα κρούσεων των μορίων με την επιφάνεια και S (Sticking Coefficient Probability) η μέτρο πιθανότητας προσρόφησης. Η συχνότητα F εξαρτάται από τη συγκέντρωση των μορίων στην αέρια φάση, στην οποία εκτίθεται η επιφάνεια, ενώ το S εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειας (A_s) και την επικάλυψη ϑ ($\vartheta = \frac{N_s}{N_{max}}$). Πιο συγκεκριμένα, εξαρτάται από το $(1-\vartheta)$, που αντιστοιχεί στον αριθμό των μη κατειλημμένων θέσεων της επιφάνειας. Επιπλέον, η ταχύτητα της εκρόφησης προκύπτει από την έκφραση:

$$u_{des} = k_{des}[HCl]_s^x \quad (E.4.3)$$

όπου k_{des} , ο συντελεστής ταχύτητας εκρόφησης και $[HCl]_s^x$, η συγκέντρωση μορίων HCl που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια (ευθεία εξάρτηση από ϑ).

Σε μικρές συγκεντρώσεις, όπου η συχνότητα κρούσεων μορίων με την επιφάνεια είναι σχετικά μικρή, η ταχύτητα προσρόφησης μορίων είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα εκρόφησης των μορίων στο χρονικό παράθυρο προσδιορισμού του συντελεστή κατακράτησης, αλλά σε βαθμό όπου οι δύο ταχύτητες είναι μεταξύ τους συγκρίσιμες (Σχήμα 4.1). Επομένως, παρατηρείται μικρή μεταβολή στην ένταση πριν και μετά την έκθεση στο υπερκείμενο αέριο (μεγάλο I_r). Με αύξηση της συγκέντρωσης, και συγχρόνως της συχνότητας των κρούσεων των μορίων με την επιφάνεια, η ταχύτητα προσρόφησης αυξάνεται, ενώ η ταχύτητα εκρόφησης,

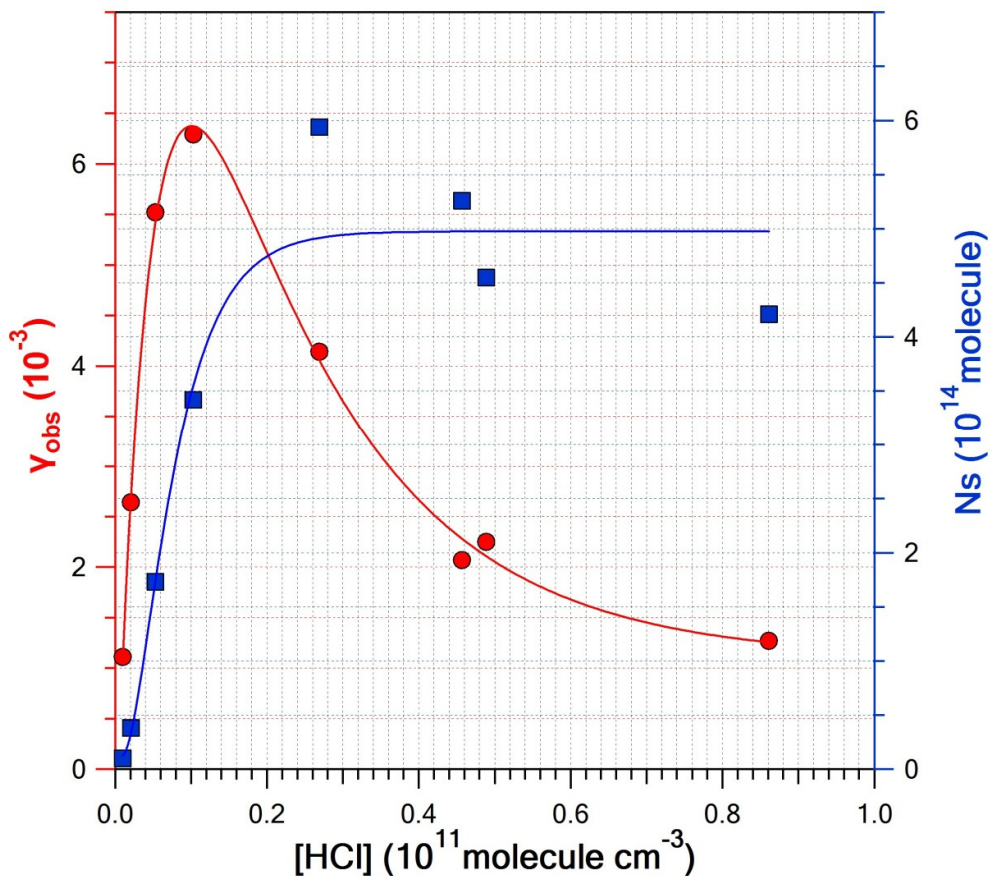
εξαιτίας της μικρής επικάλυψης της επιφάνειας, ϑ , παραμένει σχεδόν σταθερή. Ως εκ τούτου, η πτώση στο σήμα είναι μεγαλύτερη (μικρότερο I_r) και συνεπώς, μεγαλύτερος συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} . Αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση, σε ένα εύρος συγκεντρώσεων, όπου επιτυγχάνεται μικρή επικάλυψη (<3 %) της επιφάνειας στο χρονικό παράθυρο προσδιορισμού του συντελεστή κατακράτησης, η συχνότητα κρούσεων αυξάνεται και η ταχύτητα προσρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα εκρόφησης. Σε αυτό το σημείο, όπου μόρια προσροφούνται με μεγάλο ρυθμό, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει μικρή επικάλυψη, δηλαδή μικρή παρεμπόδιση των μορίων που τείνουν να προσροφηθούν, από ήδη προσροφημένα μόρια, επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή προσρόφηση σε μία “καθαρή” επιφάνεια. Επομένως, η πτώση του σήματος είναι μέγιστη (πολύ μικρό I_r), και είναι εφικτός ο προσδιορισμός του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 (μέγιστο γ_{obs}), ο οποίος εκφράζει τη συγγένεια της επιφάνειας με το υπερκείμενο αέριο. Όσο η συγκέντρωση συνεχίζει να αυξάνεται, οδηγώντας σε μεγαλύτερες επικαλύψεις της επιφάνειας, η ταχύτητα εκρόφησης αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η μέτρο πιθανότητας προσρόφησης S (εξάρτηση από $(1-\vartheta)$). Συνεπώς, το I_r σταδιακά αυξάνεται και ο συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} , μειώνεται.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} συναρτήσει της συγκέντρωσης που αναμένεται από το συναγωνισμό διεργασιών προσρόφησης – εκρόφησης. Το πράσινο βελάκι αντιστοιχεί στη διεργασία της προσρόφησης, ενώ το κόκκινο βελάκι στην εκρόφηση. Η διακεκομμένη κάθετη γραμμή στον άξονα των συγκεντρώσεων αντιστοιχεί στη συγκέντρωση προσδιορισμού του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 .

Στο διάγραμμα (Δ-4.10), απεικονίζεται συνδυαστικά η μεταβολή του συντελεστή κατακράτησης, γ_{obs} , καθώς επίσης η μεταβολή του αριθμού των προσροφούμενων

μορίων, N_s , συναρτήσει της συγκέντρωσης του $\text{HCl}(\text{g})$. Η εξάρτηση της παραμέτρου N_s από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, ορίζει την ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης για την αλληλεπίδραση σκόνης – αέριου HCl . Η προσαρμογή των σημείων προέκυψε με χρήση διπλής εκθετικής συνάρτησης ($f(x) = Y_0 + A1 \exp(-E1 x) + A2 \exp(-E2 x)$) που περιγράφει συνδυαστικά τα δύο τμήματα της καμπύλης, προσρόφηση (ταχεία βύθιση σήματος) και προσρόφηση – εκρόφηση (αργή επαναφορά σήματος).



Διάγραμμα 4.10: Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή αρχικής κατακράτησης $\gamma_0(296 \text{ K})$ και του αριθμού των προσροφούμενων μορίων $N_{s(100s)}(296 \text{ K})$ (ισόθερμη προσρόφησης), ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. Το κάθε μπλε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται από την χρονική στιγμή $t = 0$ έως τη χρονική στιγμή $t = 100 \text{ s}$, από το πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης HCl που διεξήχθη στην αντίστοιχη συγκέντρωση, στη Σκόνη B-47 με θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Το κάθε κόκκινο σημείο αναπαριστά το συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 του πειράματος που διεξήχθη στην αντίστοιχη συγκέντρωση. Οι καμπύλες προέκυψαν από προσαρμογή των σημείων με χρήση της διπλής εκθετικής συνάρτησης ($f(x) = Y_0 + A1 \exp(-E1 x) + A2 \exp(-E2 x)$).

Όπως παρατηρείται (Δ-4.10), η αύξηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του συντελεστή γ_{obs} , σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αερίου HCl, $< 1 \times 10^{10}$ molecule cm^{-3} , ενώ η τάση αντιστρέφεται για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το τοπικό μέγιστο που εμφανίζεται, αντιστοιχεί στο συντελεστή αρχικής κατακράτησης, ο οποίος ισούται με $\gamma_0 = 0.629 \times 10^{-3}$ και δηλώνει το σημείο όπου πέρα από αυτό οι αλληλεπιδράσεις των προς προσρόφηση μορίων με τα ήδη προσροφημένα μόρια HCl στην επιφάνεια γίνεται σημαντική και συνεπώς δεν καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός του γ_0 . Συνεπώς, η συγγένεια του αερίου προς την επιφάνεια, υποτιμάται. Όσον αφορά στον αριθμό των προσροφούμενων αερίων N_s (μέτρο πιθανότητας προσρόφησης), η τάση είναι αυξητική συναρτήσει της συγκέντρωσης και καταλήγει σε πλατό, εκφράζοντας τη στάσιμη κατάσταση του συστήματος ($u_{ads}=u_{des}$) στο εν λόγω εύρος συγκεντρώσεων. Ο αριθμός των προσροφούμενων μορίων N_s που προκύπτει στη στάσιμη κατάσταση του συστήματος μορίων HCl και επιφάνειας B-47 αντιστοιχεί σε $N_s = (4.99 \pm 0.77) \times 10^{14}$ molecule, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4% όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δε συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα. Αξίζει επίσης να επισημανθεί, ότι η κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων στο χρονικό παράθυρο προσδιορισμού του γ_0 ήταν μικρότερη από 3 %.

4.2.3. Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων για τη B-47

Από το σύνολο των παρατηρήσεων στα διαγράμματα που παρατίθενται, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για το μηχανισμό της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, με έκθεση της σκόνης σε μικρές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου εξασφαλίζεται μικρή επικαλυψιμότητα της επιφάνειας και η ταχύτητα προσρόφησης και εκρόφησης είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε μικρό εύρος συγκεντρώσεων, όπου η επικάλυψη είναι μικρή ($< 3\%$), η συχνότητα κρούσεων των μορίων με την επιφάνεια αυξάνεται και συγχρόνως αυξάνεται και η ταχύτητα προσρόφησης, ενώ η ταχύτητα εκρόφησης παραμένει σχεδόν σταθερή. Έτσι, ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται στην αέρια φάση μετά την αλληλεπίδραση (I_r) μειώνεται και ο συντελεστής κατακράτησης αυξάνεται ($\gamma_{obs} \propto \frac{I_0}{I_r}$). Σε εκείνο το εύρος συγκεντρώσεων όπου επιτυγχάνεται μεγάλη συχνότητα κρούσεων μορίων και συγχρόνως η επικάλυψη της επιφάνειας είναι μικρή, δύναται να μελετηθεί η συγγένεια της επιφάνειας με το υπερκείμενο αέριο μέσω προσδιορισμού του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 . Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, εξαιτίας της μεγαλύτερης επικαλυψιμότητας της επιφάνειας, η παρεμπόδιση μορίων που τείνουν να προσροφηθούν από τα ήδη προσροφημένα μόρια γίνεται σημαντική, κι έτσι αυξάνεται ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται στην αέρια φάση μετά την αλληλεπίδραση (I_r), οδηγώντας σε μείωση του συντελεστή κατακράτησης. Συνοψίζοντας, η συγγένεια της επιφάνειας με το αέριο HCl, δύναται να προσδιοριστεί σε συγκεντρώσεις όπου η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από μικρή επικάλυψη και η ταχύτητα προσρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την

ταχύτητα εκρόφησης. Οι συγκεντρώσεις αυτές αφορούν σε εκείνες που αντιστοιχούν στο πλατό που εμφανίζει ο συντελεστής κατακράτησης γ_{obs} με τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου. Όσον αφορά τον αριθμό των προσροφούμενων μορίων N_s , στο εύρος των μικρών συγκεντρώσεων, όπου η επικάλυψη είναι μικρή, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης (αύξηση συχνότητας κρούσεων), ενώ φτάνει σε ένα πλατό, που δηλώνει τη στάσιμη κατάσταση που επέρχεται το σύστημα τα πρώτα 100s αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως η επαναφορά του σήματος σε κάθε πείραμα δηλώνει ότι δεν συμβαίνει ανάπτυξη πολυστοιβάδων HCl επί της επιφάνειας της σκόνης (Προσρόφηση BET). Τέλος, η πλήρης επαναφορά του σήματος στην αρχική στάσιμη κατάσταση δηλώνει ότι τα φαινόμενα διάχυσης δεν είναι έντονα, αφού σε αντίθετη περίπτωση η στάσιμη κατάσταση του συστήματος θα ήταν χαμηλότερα από την αρχική.

4.3 Δείγμα Σκόνης B-49: Ετερογενής Αλληλεπίδραση με Αέριο HCl

Προκειμένου να μελετηθεί η συγγένεια της επιφάνειας του δείγματος Σκόνης B-49 με το αέριο HCl, και η πιθανότητα προσρόφησης του, προσδιορίστηκαν ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης, γ_0 , και ο αριθμός των προσροφούμενων μορίων, N_s , αντίστοιχα. Η ετερογενής αλληλεπίδραση του αερίου HCl με την B-49 μελετήθηκε σε θερμοκρασία που επικρατεί στα εγγύτερα με τη Γη στρώματα της ατμόσφαιρας, θερμοστατώντας την επιφάνεια σε θερμοκρασία $T = 296$ K. Πραγματοποιώντας πειράματα με ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, πριν και μετά την θέρμανση της σκόνης με ενδεδειγμένη εκκένωσή της, παρατηρήθηκε αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων ($\pm 2\%$) και επομένως αναγέννηση της σκόνης. Έτσι, διεξήχθησαν πειράματα ετερογενούς αλληλεπίδρασης της επιφάνειας B-49 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου, πραγματοποιώντας κάθε φορά θέρμανση της επιφάνειας (Ενότητα 3.3.2.Δ), πριν από την έναρξη του εκάστοτε πειράματος.

4.3.1 Εξάρτηση Συντελεστή Κατακράτησης Αερίου HCl στην Επιφάνεια, γ_{obs} - Προσδιορισμός γ_0 , και Πιθανότητας Προσρόφησης, N_s από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου – Ισόθερμες

Ο προσδιορισμός των συντελεστών κατακράτησης γ_{obs} , καθώς και του αριθμού των μορίων N_s που προσδένονται στην επιφάνεια της Σκόνης B-49 τα πρώτα 50 και 100 δευτερόλεπτα έκθεσής της, σε πειράματα που διεξάγονται σε ίδια θερμοκρασία, αλλά με διαφορετική συγκέντρωση αντιδρώντος, είναι καθοριστικός στην εξέταση της εξάρτησης της προσρόφησης, όσον αφορά τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου στο οποίο εκτίθεται η σκόνη. Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης αερίου HCl στη Σκόνη B-49 και σε θερμοκρασία $T = 296$ K. Το εύρος συγκεντρώσεων

διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν $[HCl] = (0.2 - 13) \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$. Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος προσρόφησης, πραγματοποιούνταν θέρμανση στη σκόνη, για την απομάκρυνση του εναποτιθέμενου HCl. Ακολούθως, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας (Π-4.6) με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δύο μεγέθη, $\gamma_{obs}(296 \text{ K})$ και $N_s(296 \text{ K})$, από πειράματα που διεξήχθησαν σε εννέα διαφορετικές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου.

Πίνακας 4.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} , καθώς και του αριθμού των προσροφούμενων μορίων N_s , από πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης που διεξήχθησαν σε εννέα διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίου HCl, στη Σκόνη B-49 με θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$.

# Experiment ^a	$[HCl]_{ss}$ ^b	$\gamma_0 \pm 2\sigma$ ^{b,c}	$N_{(50 \text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}	$N_{(100 \text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,d,e}
1	12.86	1.12 ± 0.02	3.09 ± 0.71	4.58 ± 1.43
2	10.69	1.25 ± 0.02	2.88 ± 0.58	4.31 ± 1.19
3	8.37	2.09 ± 0.06	3.94 ± 0.44	5.96 ± 0.89
4	6.45	3.64 ± 0.02	5.97 ± 0.30	9.42 ± 0.63
5	1.21	2.14 ± 0.02	1.11 ± 0.05	1.98 ± 0.11
6	0.66	2.74 ± 0.01	0.79 ± 0.03	1.54 ± 0.05
7	0.46	1.52 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.72 ± 0.04
8	0.35	1.64 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.59 ± 0.03
9	0.25	1.24 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.32 ± 0.02

^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου $d=5 \text{ mm}$, $k_{esc5mm}^{296K} = 1.304 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

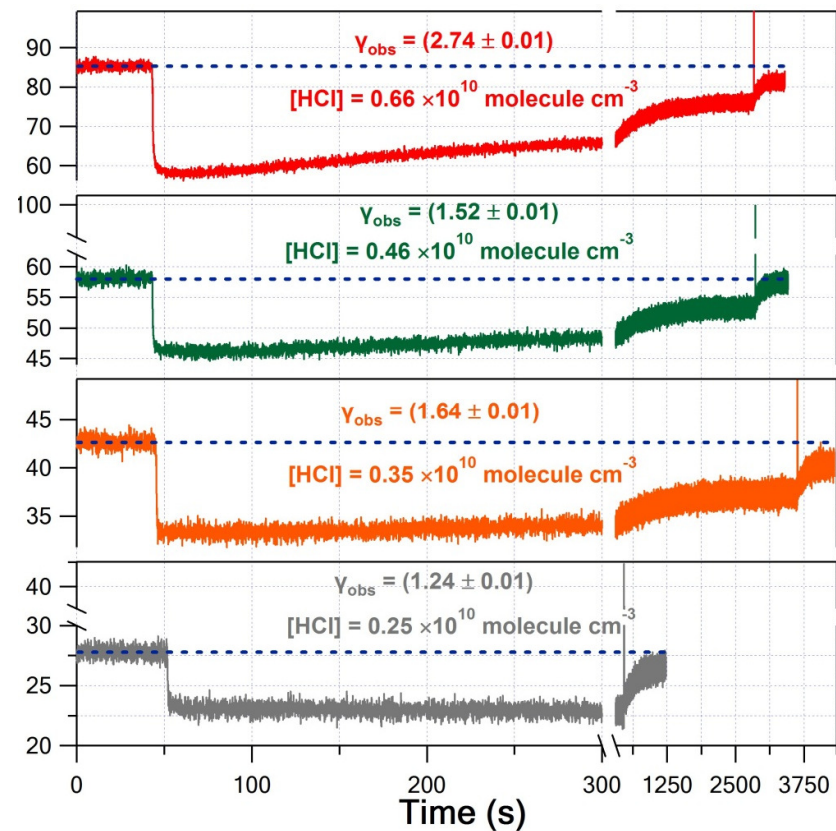
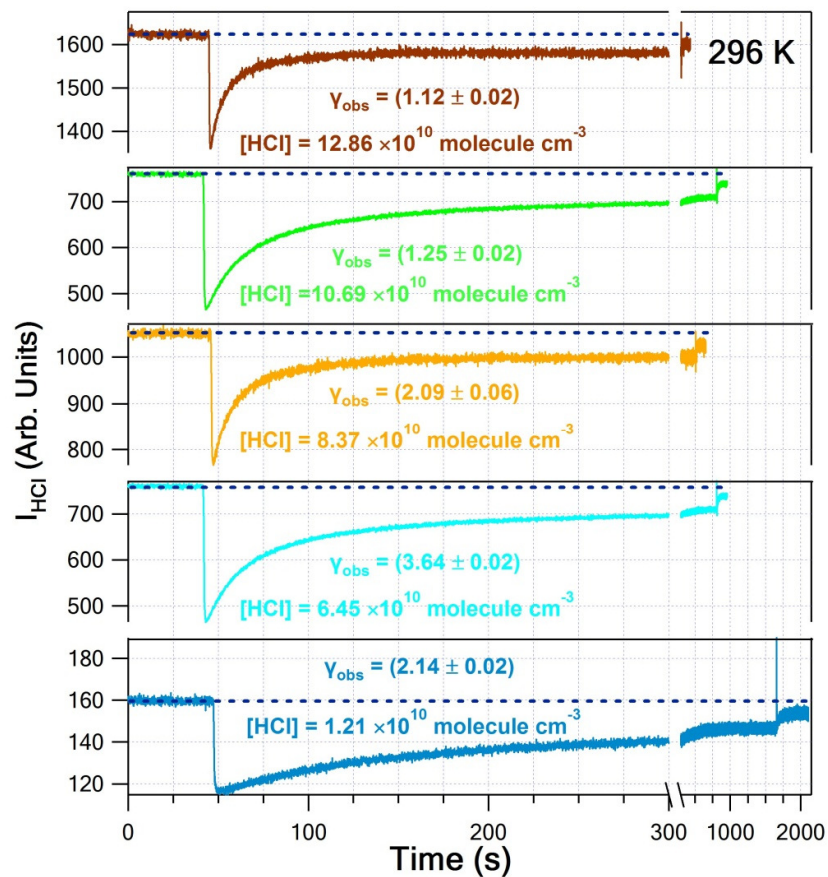
^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε $10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, τα γ_{obs} σε 10^{-3} και τα N σε 10^{14} molecule .

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

^d Με δείκτη επισημαίνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης, 50 s και 100 s, για τον προσδιορισμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

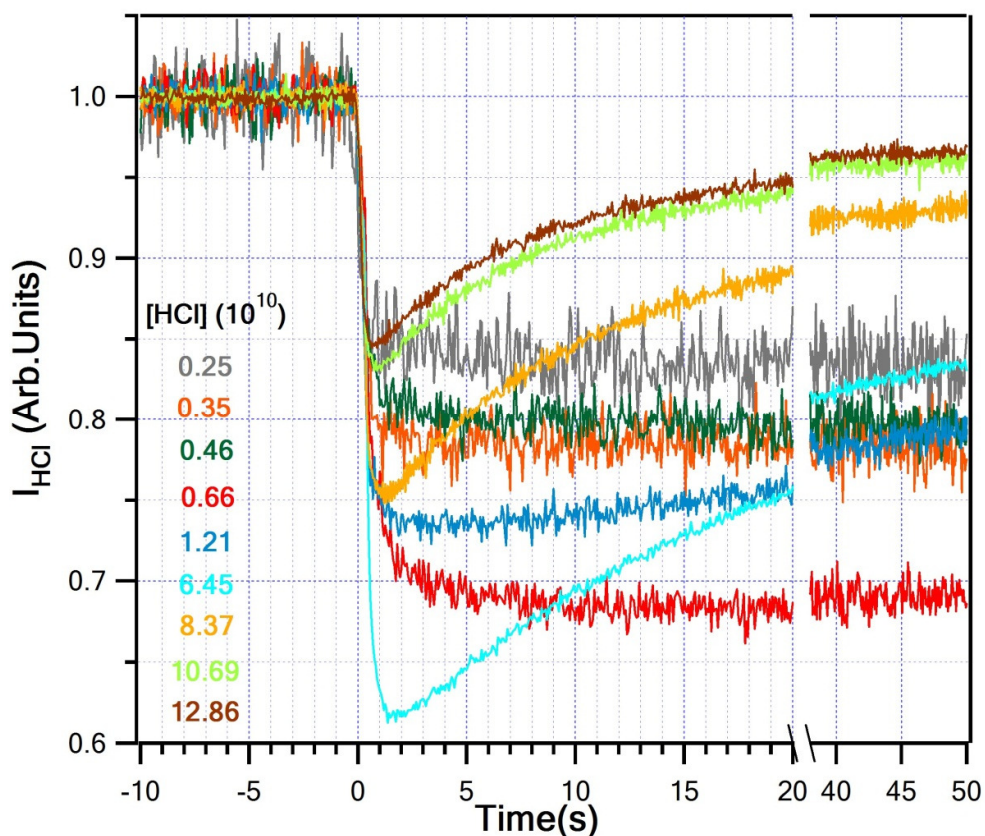
^e Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται σε όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Στα συγκεντρωτικά διαγράμματα έντασης – χρόνου (Δ-4.11), παρουσιάζονται οι παρατηρούμενες καμπύλες προσρόφησης για κάθε συγκέντρωση, συγκριτικά, με σειρά από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη. Για κάθε πείραμα σε διαφορετική συγκέντρωση προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχοι συντελεστές κατακράτησης. Στη συνέχεια, παρατίθεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα Δ-4.12 του συνόλου των πειραμάτων, τα οποία έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της μέγιστης συγκέντρωσης, προκειμένου να είναι ευχερής η διάκριση των διαφορών στους συντελεστές αρχικής κατακράτησης που αντιστοιχούν σε κάθε πείραμα. Επισημαίνεται ότι ως χρονικό σημείο μηδέν ($t = 0$) για την συγκριτική αναπαράσταση έχει οριστεί η στιγμή έκθεσης της σκόνης στο HCl, ενώ το χρονικό παράθυρο εστίασης της αλληλεπίδρασης της σκόνης με το υπερκείμενο αέριο, είναι 50 s.



Διάγραμμα 4.11: Στις δύο συστοιχίες γραφημάτων παρουσιάζονται τα διαγράμματα έντασης - χρόνου, μειούμενης της $[HCl]$, για το σύνολο των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασία 296 K στη Σκόνη B-49. Η αβεβαιότητα στο συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} , εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης, και δε συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

Όπως φαίνεται, στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, παρατηρείται ταχεία τάση επαναφοράς του σήματος (στα πρώτα 20 s), η οποία γίνεται συνεχώς πιο αργή όσο μειώνεται η συγκέντρωση. Χαρακτηριστικό είναι ότι για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, το σήμα δεν εμφανίζει τάση επαναφοράς ούτε κατόπιν παρόδου 50 s.

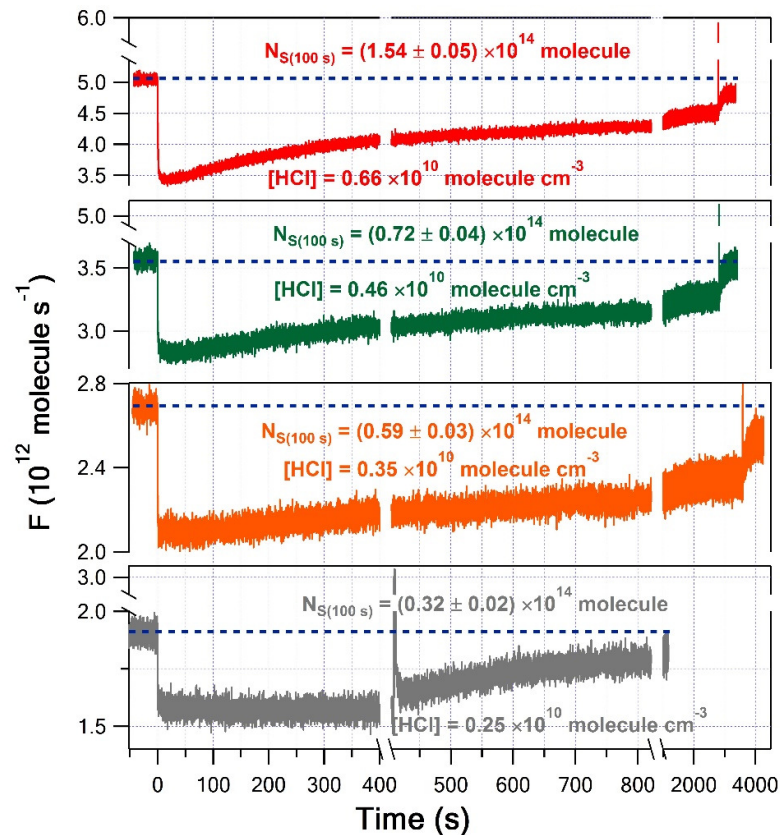
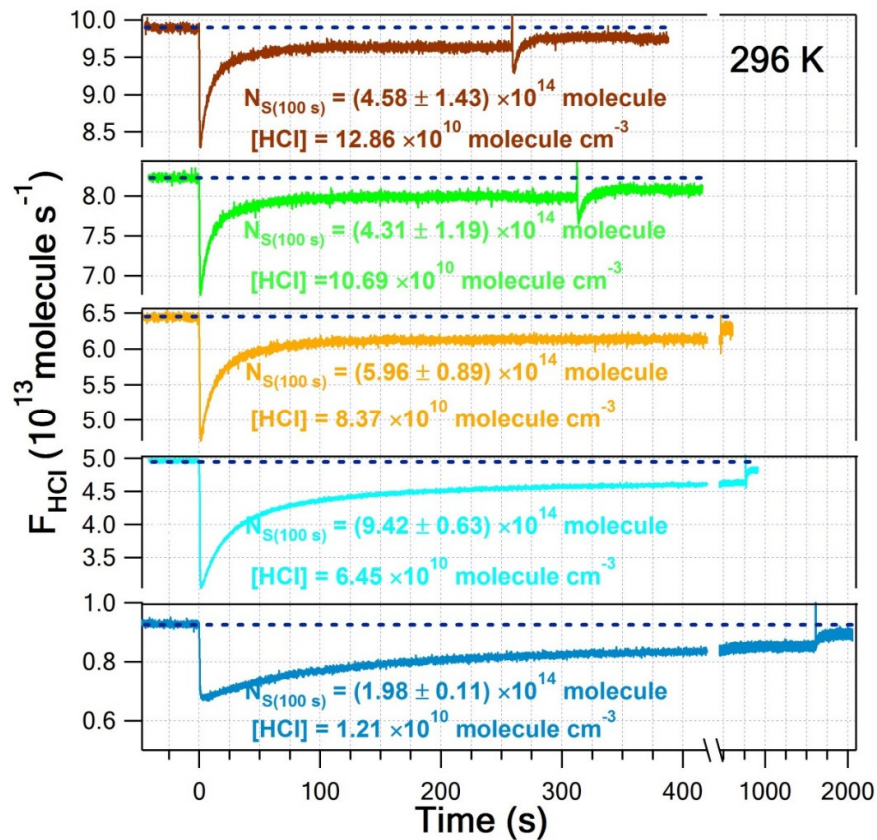


Διάγραμμα 4.12. Συγκεντρωτικό διάγραμμα έντασης - χρόνου πειραμάτων προσρόφησης HCl σε εννέα διαφορετικές συγκεντρώσεις, στη Σκόνη B-49 και σε θερμοκρασία αυτής $T = 296$ K. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος, αναγράφονται με το αντίστοιχο χρώμα. Όλα τα πειράματα έχουν κανονικοποιηθεί, ενώ έχει τροποποιηθεί η παράμετρος του χρόνου, ορίζοντας με χρονική στιγμή $t = 0$, τη στιγμή έκθεσης της επιφάνειας και με 50 s τη χρονική αλληλεπίδραση.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μικρές συγκεντρώσεις, όπου ο αριθμός των μορίων που δύναται να προσροφηθεί είναι μικρότερος, η σκόνη επικαλύπτεται με αργό ρυθμό. Έτσι, γίνεται αργός κορεσμός της επιφάνειας και το σήμα επανέρχεται πολύ πιο αργά. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπου η επιφάνεια επικαλύπτεται με πιο γρήγορο ρυθμό και ο κορεσμός της επέρχεται πιο γρήγορα, παρατηρείται ταχεία επαναφορά του σήματος. Σημειώνεται, πως οι διεργασίες που επικρατούν κατά την επαναφορά του σήματος, αφορούν κυρίως στο συναγωνισμό της προσρόφησης και της εκρόφησης, αφού η διάχυση, όπως προαναφέρθηκε, δεν ευνοείται εντροπικά και δεν επηρεάζει σημαντικά το

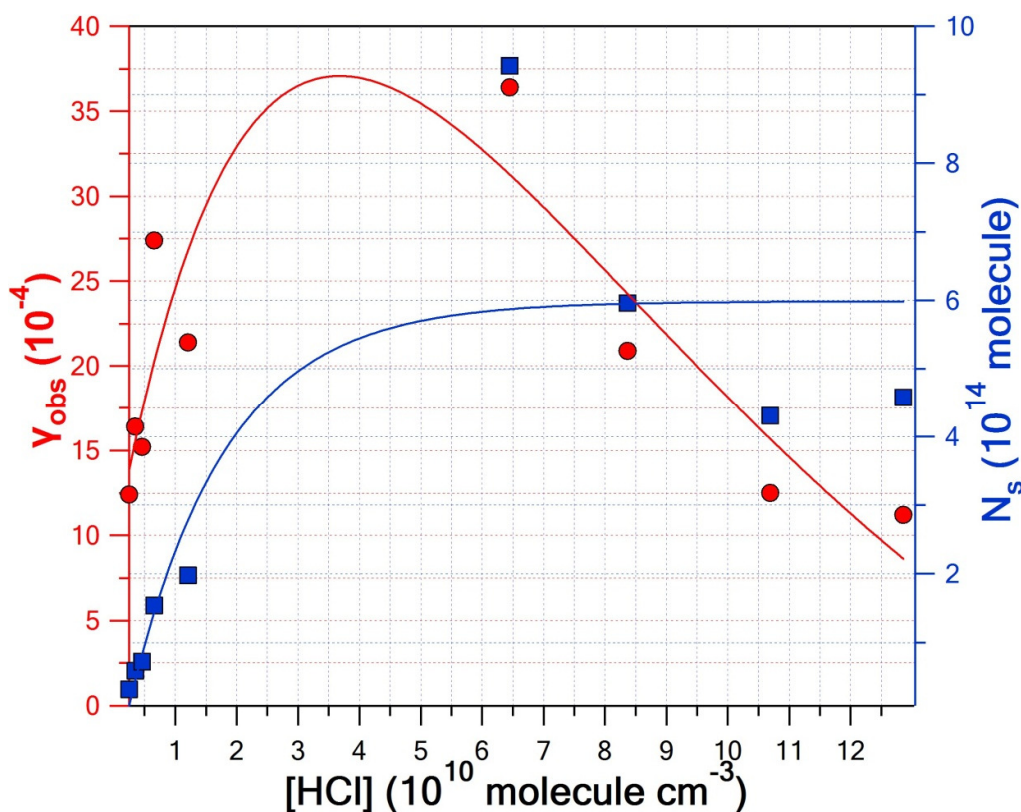
παρατηρούμενο φαινόμενο. Αυτό επιβεβαιώνεται επίσης, από το Δ-4.11, όπου σε περίπτωση έντονων φαινομένων διάχυσης, η στάσιμη κατάσταση του συστήματος θα ήταν μικρότερη από την αρχική στάσιμη, το οποίο δε συμβαίνει αφού υπάρχει πλήρης επαναφορά σε όλες τις περιπτώσεις. Στο διάγραμμα Δ-4.13 απεικονίζεται συγκεντρωτικά το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του $N_s(296\text{ K})$, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl, που χρησιμοποιήθηκαν. Μέσω χρονικής ολοκλήρωσης της μετασχηματιζόμενης έντασης σήματος σε ροή μορίων προς την επιφάνεια, προσδιορίστηκε ο αριθμός των μορίων HCl, για χρονικό διάστημα 50 και 100 s, που έχουν προσροφηθεί. Ως χρονική στιγμή $t = 0\text{ s}$ επιλέχθηκε η στιγμή έκθεσης της επιφάνειας της σκόνης στο ρέον αέριο HCl. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.3.2.Δ.

Από το διάγραμμα Δ-4.11 παρατηρείται η μεταβολή του χρόνου ολοκλήρωσης των πειραμάτων στις μεγαλύτερες και στις μικρότερες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου. Πιο συγκεκριμένα, η ισορροπία των διεργασιών προσρόφησης – εκρόφησης - διάχυσης επέρχεται σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα για πειράματα που διεξάγονται με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αντιδρώντος στην αέρια φάση. Το τελευταίο ερμηνεύεται από την παρατήρηση του ρυθμού επαναφοράς του σήματος αμέσως μετά την πτώση του στην ελάχιστη τιμή του σήματος, όπου στην περίπτωση των μεγάλων συγκεντρώσεων σε σχέση με τις πιο μικρές, η αύξηση του σήματος είναι πιο απότομη. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται στο διάγραμμα Δ-4.12, όπως επίσης η μεταβολή του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 4.13. Στις δύο συστοιχίες γραφημάτων παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής - χρόνου, μειούμενης της $[HCl]$, για το σύνολο των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασία 296 K στη Σκόνη Β - 49. Η αβεβαιότητα του N_s εκφράζεται με όριο εμπιστοσύνης 2σ και συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων το σήμα επανέρχεται με πιο γρήγορο ρυθμό. Ακολούθως, συνοψίζονται σε ένα διάγραμμα (Δ-4.14), η μεταβολή του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} καθώς και η μεταβολή του αριθμού των προσροφούμενων μορίων N_s , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. Η εξάρτηση της παραμέτρου N_s από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, ορίζει την ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης για την αλληλεπίδραση σκόνης – αερίου HCl. Η προσαρμογή των σημείων προέκυψε με χρήση διπλής εκθετικής συνάρτησης ($f(x) = \gamma_0 + A1 \exp(-E1 x) + A2 \exp(-E2 x)$) που περιγράφει συνδυαστικά τα δύο τμήματα της καμπύλης, προσρόφηση (ταχεία βύθιση σήματος) και προσρόφηση – εκρόφηση (αργή επαναφορά σήματος).



Διάγραμμα 4.14. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή αρχικής κατακράτησης $\gamma_0(296 \text{ K})$ και του αριθμού των προσροφούμενων μορίων $N_{s(100s)}(296 \text{ K})$ (ισόθερμη προσρόφησης), ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. Το κάθε μπλε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται από την χρονική στιγμή $t = 0$ έως τη χρονική στιγμή $t = 100 \text{ s}$, από το πείραμα προσρόφησης – εκρόφησης HCl που διεξήχθη στην αντίστοιχη συγκέντρωση, στη Σκόνη B-49 με θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Το κάθε κόκκινο σημείο αναπαριστά το συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 του πειράματος που διεξήχθη στην αντίστοιχη συγκέντρωση. Οι καμπύλες προέκυψαν από προσαρμογή των σημείων με χρήση της διπλής εκθετικής συνάρτησης ($f(x) = \gamma_0 + A1 \exp(-E1 x) + A2 \exp(-E2 x)$).

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα Δ-4.14, η αύξηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του συντελεστή γ_{obs} , σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αερίου HCl, $< 4 \times 10^{10}$ molecule cm^{-3} , ενώ η τάση αντιστρέφεται για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η εμφάνιση του τοπικού μέγιστου αντιστοιχεί στη συγκέντρωση όπου δύναται να προσδιοριστεί ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης γ_0 , όπου υπάρχει μικρή επικαλυψιμότητα της επιφάνειας (<3%) και ταυτόχρονα η ταχύτητα προσρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα εκρόφησης. Στο σημείο αυτό, συνεπώς προσδιορίζεται η συγγένεια της επιφάνειας με το υπερκείμενο αέριο. Ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης που προέκυψε για το δείγμα B-49 με το αέριο HCl, αντιστοιχεί σε $\gamma_0 = (0.375 \pm 0.002) \times 10^{-3}$. Με περαιτέρω αύξηση συγκέντρωσης, οι αλληλεπιδράσεις των προς προσρόφηση μορίων με τα ήδη προσροφημένα μόρια HCl στην επιφάνεια γίνεται σημαντική και συνεπώς δεν καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός του γ_0 , ως μέτρο συγγένειας του αερίου προς την επιφάνεια, οδηγώντας στην υποτίμησή του. Όσον αφορά στον αριθμό των προσροφούμενων αερίων N_s (μέτρο πιθανότητας προσρόφησης), η τάση είναι αυξητική συναρτήσει της συγκέντρωσης αερίου HCl φτάνοντας σε ένα πλατό στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, που δηλώνει τη στάσιμη κατάσταση στην οποία επέρχεται το σύστημα τα πρώτα 100s αλληλεπίδρασης αερίου – επιφάνειας. Ο αριθμός των προσροφούμενων μορίων N_s που αντιστοιχεί στη στάσιμη κατάσταση του συστήματος για το δείγμα B-49 αντιστοιχεί σε $N_s = (6.07 \pm 2.35) \times 10^{14}$ molecule, όπου η αβεβαιότητα εκφράζεται με 95.4 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

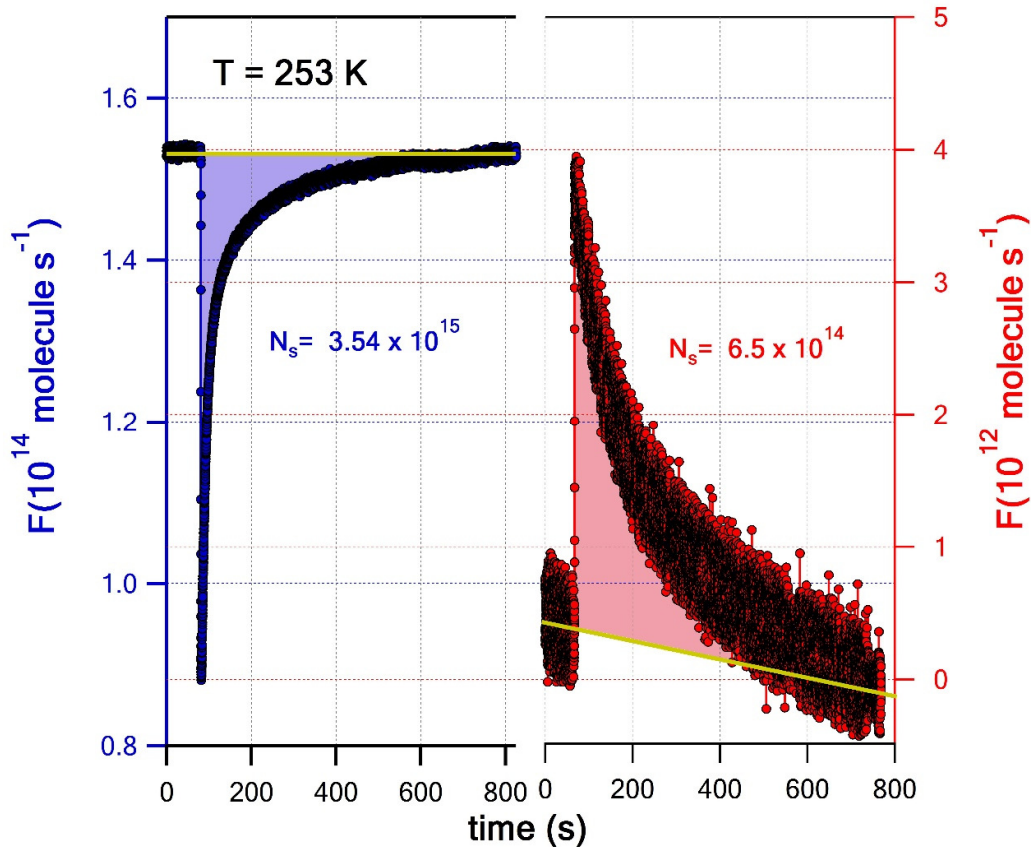
4.3.2. Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων για τη B-49

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των διαγραμμάτων, μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό της διεργασίας. Αρχικά, όσον αφορά στη μεταβολή του συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} εμφανίζεται η ίδια τάση με το δείγμα B-47. Συνεπώς, ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης γ_0 προσδιορίζεται στο αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων (μέγιστο καμπύλης), όπου η ταχύτητα προσρόφησης μεγιστοποιείται σχετικά με την ταχύτητα εκρόφησης, ενώ ταυτόχρονα η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από μικρές επικαλύψεις και έτσι μπορεί να εκφραστεί στο σημείο αυτό η συγγένεια της επιφάνειας με το υπερκείμενο αέριο. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις, η ταχύτητα προσρόφησης και εκρόφησης είναι σχετικά συγκρίσιμες, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η παρεμπόδιση λόγω προσροφούμενων μορίων είναι σημαντική. Επομένως, εξαιτίας και των δύο φαινομένων ο προσδιορισμός συγγένειας επιφάνειας με το αέριο καθίσταται αδύνατος. Η μεταβολή του N_s , εμφανίζει αυξητική τάση στις μικρές συγκεντρώσεις, λόγω αύξησης συχνότητας των κρούσεων. Στη συνέχεια, φτάνει σε πλατό, το οποίο δηλώνει ότι στο εύρος των αντίστοιχων συγκεντρώσεων, το σύστημα στα πρώτα 100 s αλληλεπίδρασης φτάνει σε μία στάσιμη κατάσταση και ο αριθμός μορίων που

προσροφούνται είναι συγκεκριμένος και ισούται με τα αντίστοιχα N_s . Επιπλέον, από το Δ-4.13 παρατηρείται πλήρης επαναφορά του σήματος, που δηλώνει ότι τα φαινόμενα διάχυσης δεν είναι έντονα, καθόσον σε αντίθετη περίπτωση η στάσιμη κατάσταση θα αντιστοιχούσε σε μικρότερες τιμές από την αρχική. Τέλος, εφόσον το σήμα εμφανίζει επαναφορά, δεν συμβαίνει ανάπτυξη πολυστοιβάδων HCl (BET Προσρόφηση).

4.4 Μηχανιστική Διερεύνηση Προσρόφησης HCl σε Επιφάνειες Σκόνης

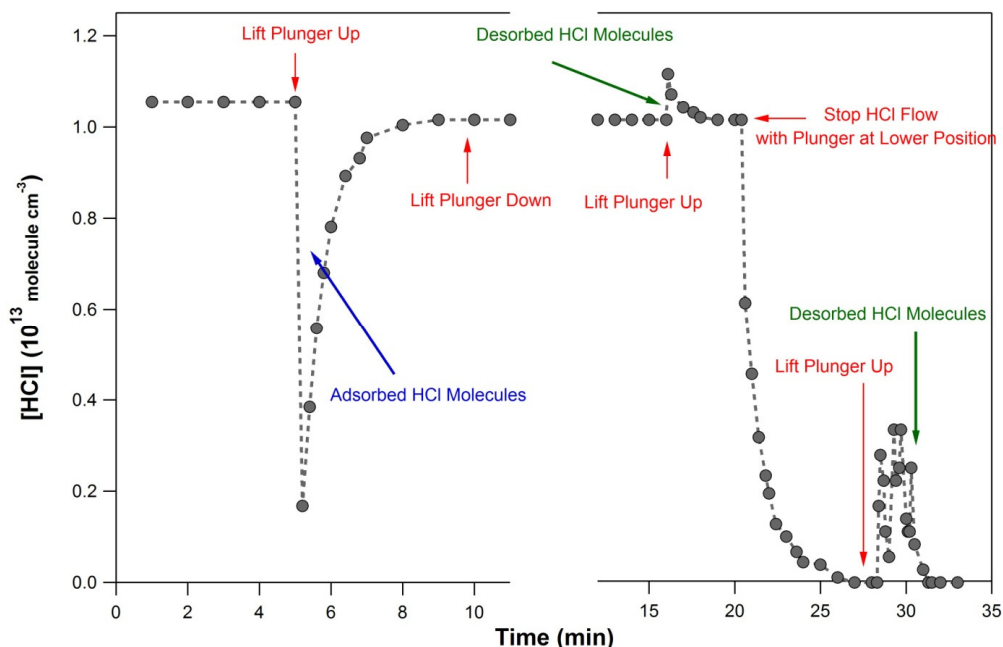
Προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός της προσρόφησης, διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης HCl σε επιφάνειες καθαρών υποστρωμάτων σε συνθήκες θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε εντονότερη προσρόφηση, δηλαδή στους 253 K (Διάγραμμα 4.15). Εφόσον αποκαταστάθηκε πλήρως η στάσιμη κατάσταση HCl(g) στον αντιδραστήρα ενδεικνύοντας τον σταθερό συναγωνισμό προσρόφησης – εκρόφησης επί της επιφάνειας της σκόνης, απομονώθηκε εκ νέου το υπόστρωμα μετακινώντας το έμβολο στην χαμηλότερη θέση και εκκενώθηκε πλήρως ο αντιδραστήρας, εφόσον διακόπηκε η ροή HCl. Στη συνέχεια, το έμβολο μετακινήθηκε σε θέση έκθεσης της επιφάνειας του υποστρώματος στο περιβάλλον του αντιδραστήρα και παρατηρήθηκε το φαινόμενο της εκρόφησης, χωρίς προσφορά ενέργειας στο σύστημα. Ως εκ τούτου, η ροή του HCl από την επιφάνεια προς τον αντιδραστήρα που καταγράφηκε, αντικατοπτρίζει τον αριθμό των μορίων HCl που συγκρατούνταν ασθενώς στην επιφάνεια, δηλαδή μορίων που ήταν διευθετημένα στην επιφάνεια μέσω φυσιορρόφησης.



Διάγραμμα 4.15. Γραφική Αναπαράσταση διαδοχικών πειραμάτων προσρόφησης – εκρόφησης σε επιφάνεια σκόνης, σε θερμοκρασία 253 K. Κατόπιν προσρόφησης και αποκατάστασης στάσιμης κατάστασης, απομονώνεται η σκόνη, εκκενώνεται πλήρως ο αντιδραστήρας και εν συνεχεία μετακινείται το έμβολο σε θέση επικοινωνίας της επιφάνειας του υποστρώματος με τον αντιδραστήρα, ώστε να καταγραφεί το HCl που εκροφάται. Το N_s είναι σε molecule.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.15, σε $T = 253 \text{ K}$, μόνο $\sim 18\%$ του συνόλου των μορίων που προσροφήθηκαν, επανήλθαν στην αέρια φάση, ενώ για τη συνολική επαναφορά του συνόλου των μορίων η επιφάνεια χρειάστηκε να θερμανθεί με εσωτερική αντίσταση προσαρτημένη στο λουτρό θερμοστάτησης της επιφάνειας μέχρι τους 363 K, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ~ 5 ώρες. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι το HCl, κατόπιν αρχικής τους φυσιορρόφησης, ακολούθως προσδένεται χημικά στην επιφάνεια και απαιτείται η προσφορά σημαντικών ποσοτήτων θερμότητας προκειμένου να εκροφηθεί το σύνολο των μορίων στην πληρότητά τους από την επιφάνεια. Αντίστοιχα πειράματα που διεξήχθησαν από την ερευνητική μας ομάδα σε συνεργαζόμενο εργαστήριο στη Γαλλία (Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE), Orléans Cedex 2, France), όπου μελετήθηκε η προσρόφηση HCl, σε επιφάνειες σκόνης Αριζόνας, κατέδειξαν παρεμφερή συμπεριφορά, όπου σε διαδοχικά πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης, στους 296 K, μόνο $\sim 10\%$ επανήλθε στην αέρια φάση, ενώ με ταχεία θέρμανση στους 480 K, για $\sim 5 \text{ min}$

εκροφήθηκαν περίπου το 75 % του συνόλου των μορίων που είχαν προσροφηθεί (Διάγραμμα 4.16).



Διάγραμμα 4.16. Διαδοχικά πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης HCl σε διαφορετικές επιφάνειες σκόνης. Η πλειονότητα των μορίων HCl είναι χημειορροφημένη στην επιφάνεια με περίπου το 10 % του συνόλου των μορίων να παραμένουν ασθενώς διευθετημένα στην επιφάνεια (φυσιορρόφηση).

Συνεπώς, αμφότερες οι μελέτες συνιστούν ότι ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης HCl στην επιφάνεια σκόνης φέρεται να είναι η χημειορρόφηση, που οδηγεί σε ισχυρή κατακράτησή του, μεταβάλλοντας μόνιμα τη σωματιδιακή φύση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της σκόνης, όπως την οξύτητά της και συνεπώς τη διαλυτότητα των συστατικών της στους ωκεανούς, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που εκκινεί.

4.5 Σύνοψη – Αποτίμηση Αποτελεσμάτων της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης

Στο συγκεκριμένο τμήμα συνοψίζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραμάτων, προκειμένου να συγκεντρωθεί η πληροφορία και να εξεταστεί συνολικά η ετερογενής αλληλεπίδραση των μορίων αερίου HCl με τα σωματίδια σκόνης, ώστε να αποτιμηθεί διεξοδικά ο ρόλος της εν λόγω διεργασίας, στην αύξηση της διαλυτότητας του σιδήρου και κατά επέκταση στην ένταση του φαινομένου του ευτροφισμού.

4.5.1 Αλληλεπίδραση Αερίου HCl με Επιφάνειες Ερημικής Σκόνης

α. Εξάρτηση Προσρόφησης από την Θερμοκρασία του Υποστρώματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το συντελεστή κατακράτησης γ_{obs} και τον αριθμό των προσροφούμενων μορίων N_s (Μέτρο Πιθανότητας Προσρόφησης) στα πειράματα που διεξήχθησαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες της επιφανείας σκόνης, 253 K και 296 K (θερμοκρασίες που επικρατούν στα εγγύτερα με τη Γη επιφανειακά στρώματα) για την ίδια συγκέντρωση αέριου HCl, κατέδειξαν ότι η διεργασία της προσρόφησης ήταν αποτελεσματικότερη στην χαμηλότερη θερμοκρασία (υψηλότερες τιμές των δύο μεγεθών). Το συγκεκριμένο γεγονός οφείλεται στο μειωμένο εσωτερικό ενεργειακό περιεχόμενο του υποστρώματος, που επιφέρει ως αποτέλεσμα τα μόρια της επιφάνειας να μην μεταφέρουν μεγάλο ποσό ενέργειας στα προς προσρόφηση μόρια HCl και αυτά με τη σειρά τους, καθώς προσκρούουν στην επιφάνεια, να απολύουν μεγαλύτερο ποσό ενέργειας σε σχέση με το αντίστοιχο όταν προσκρούουν στο υπόστρωμα που βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία και να κατακρατούνται αποδοτικότερα. Επιπρόσθετα, η εκρόφηση, που αποτελεί μία ενδοεργική διεργασία (χαρακτηρίζεται από μη μηδενικό ενεργειακό φράγμα) συντελείται επίσης δυσκολότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς το ποσό ενέργειας που μεταφέρεται μέσω αλληλεπίδρασης με τα γειτνιάζοντα προσροφημένα μόρια HCl και με τα μόρια του υποστρώματος είναι μικρότερο και το κλάσμα των μορίων που εκροφώνται είναι μικρότερο. Τέλος, πειράματα που διεξήχθησαν θερμαίνοντας τη σκόνη, μετά το πέρας πλήρους επαναφοράς του σήματος στη στάσιμη κατάσταση υπέδειξαν την εκρόφηση HCl, γεγονός που ενδεικνύει ότι πέρα από φυσιορρόφηση, μέσω διευθέτησης των μορίων HCl στο υπόστρωμα, το HCl φαίνεται να χημειορροφάται, καθώς απαιτείται η προσφορά ενέργειας για την πλήρη απομάκρυνσή του από την επιφάνεια.

b. Εξάρτηση Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου

Για τη μελέτη της εξάρτησης της προσρόφησης από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου, τόσο για τη Σκόνη B-47, όσο και για τη Σκόνη B-49, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στην ίδια θερμοκρασία επιφάνειας, 296 K, σε εύρος συγκεντρώσεων αέριου HCl $10^9 - 10^{11}$ molecule cm^{-3} . Οι συντελεστές κατακράτησης γ_{obs} που προέκυψαν, όπως και τα N_s , εμφάνισαν αύξηση σύγχρονη με τη συγκέντρωση του HCl(g) σε μικρές συγκεντρώσεις, φτάνοντας σε ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές συγκέντρωσης, ενώ στην περιοχή των μεγαλύτερων τιμών της συγκέντρωσης παρατηρήθηκε μείωση του γ_{obs} και σταθεροποίηση του N_s , αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη σύγχρονη αύξηση της ταχύτητας προσρόφησης με τη συγκέντρωση HCl στο εύρος των μικρών συγκεντρώσεων, συγκριτικά με την ταχύτητα εκρόφησης, η οποία διατηρείται σχεδόν σταθερή, λόγω της μικρής επικαλυψιμότητας της επιφάνειας. Όταν οι δύο ταχύτητες εμφανίσουν τη μέγιστη διαφορά, με την ταχύτητα προσρόφησης να είναι μεγαλύτερη, και την επιφάνεια να χαρακτηρίζεται από μικρή επικάλυψη, εμφανίζεται μέγιστο στην καμπύλη του συντελεστή κατακράτησης. Στο σημείο αυτό δύναται να εκφραστεί η

συγγένεια της επιφάνειας με το αέριο HCl, μέσω του προσδιορισμού του συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 . Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπου η παρεμπόδιση των σωματιδίων γίνεται σημαντική, μόρια δεν προσροφούνται περαιτέρω στην επιφάνεια και καταλήγουν ξανά στην αέρια φάση, με επακόλουθο ο συντελεστής κατακράτησης να μειώνεται (αύξηση I_r), ενώ ο αριθμός των μορίων που προσροφούνται σε κάθε περίπτωση συγκέντρωσης να είναι περίπου ο ίδιος και να αντιστοιχεί στη στάσιμη κατάσταση του συστήματος που έχει επέλθει στα πρώτα 100 s αλληλεπίδρασης (πλατό). Η κατακράτηση του HCl στην επιφάνεια σχετίζεται με την ισχύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (φυσιορρόφηση), που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της αέριας φάσης και αυτών του υποστρώματος. Ακολούθως και εφόσον διευθετηθεί στην επιφάνεια το μόριο, δύναται, υπό συνθήκες, να συνάψει χημικό δεσμό με τα μόρια της επιφάνειας και τότε συντελείται χημειορρόφηση. Τέλος, λεπτομερής και συγκριτική παρατήρηση της χρονικής μεταβολής του σήματος HCl(g), κατά την επαναφορά, για τις διάφορες συγκεντρώσεις, ενδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις HCl, λόγω μικρής επικάλυψης των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης της σκόνης, συμβαίνει αργός κορεσμός της επιφάνειας και το σήμα αργεί να επανέλθει. Αντίθετα, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, η κάλυψη όλων των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης συντελείται ταχέως κι έτσι η επιφάνεια κορεγνύεται γρήγορα. Ως εκ τούτου, το σήμα επανέρχεται γρήγορα, όπως βεβαιώνεται από την ταχύτερη αποκατάσταση της στάσιμης κατάστασης, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του HCl(g).

c. Σύγκριση Προσρόφησης Αέριου HCl στα Δείγματα Σκόνης B-47 και B-49

Όπως προαναφέρθηκε, τα δείγματα σκόνης που μελετήθηκαν, συλλέχθηκαν από το ίδιο σημείο στην περιοχή της Σαουδικής Αραβίας, με την ίδια μεθοδολογία και χρονική διαφορά δύο ημερών. Στους πίνακες 4.7 και 4.8 παρατίθενται συγκριτικά οι συντελεστές κατακράτησης, γ_{obs} , και η μέτρο πιθανότητας προσρόφησης, N_s , αντίστοιχα, για τα δύο δείγματα σκόνης που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στην εν λόγω εργασία.

Πίνακας 4.7. Συγκριτική αναπαράθεση των συντελεστών κατακράτησης, όπως προσδιορίστηκαν για τις σκόνες B-47 και B-49.

# Experiment ^a	Σκόνη B-47		Σκόνη B-49	
	[HCl] _{ss} ^b	$\gamma_{obs} \pm 2\sigma$ ^{b,c}	[HCl] _{ss} ^b	$\gamma_{obs} \pm 2\sigma$ ^{b,c}
1	8.61	1.27 ± 0.06	12.86	1.12 ± 0.02
2	4.89	2.25 ± 0.07	10.69	1.25 ± 0.02
3	4.57	2.07 ± 0.02	8.37	2.09 ± 0.06
4	2.69	4.14 ± 0.05	6.45	3.64 ± 0.02
5	1.03	6.29 ± 0.03	1.21	2.14 ± 0.02
6	0.53	5.52 ± 0.03	0.66	2.74 ± 0.01
7	0.21	2.64 ± 0.02	0.46	1.52 ± 0.01
8	0.10	1.11 ± 0.01	0.35	1.64 ± 0.01

9	-	-	0.25	1.24 ± 0.01
---	---	---	------	-------------

^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου d=5 mm, $k_{\text{esc}5\text{mm}}^{296\text{K}} = 1.304 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε $10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$, τα γ_{obs} σε 10^{-3} .

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

Πίνακας 4.8. Συγκριτική αντιπαράθεση πιθανοτήτων προσρόφησης, N_s , όπως προσδιορίστηκαν για τις σκόνες B-47 και B-49.

# Experiment ^a	Σκόνη B-47		Σκόνη B-49	
	[HCl] _{ss} ^b	$N_{(100\text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,c,d}	[HCl] _{ss} ^b	$N_{(100\text{ s})} \pm 2\sigma$ ^{b,c,d}
1	8.61	4.21 ± 0.94	12.86	4.58 ± 1.43
2	4.89	4.55 ± 0.51	10.69	4.31 ± 1.19
3	4.57	5.26 ± 0.46	8.37	5.96 ± 0.89
4	2.69	5.94 ± 0.23	6.45	9.42 ± 0.63
5	1.03	3.42 ± 0.07	1.21	1.98 ± 0.11
6	0.53	1.73 ± 0.04	0.66	1.54 ± 0.05
7	0.21	0.38 ± 0.02	0.46	0.72 ± 0.04
8	0.10	0.10 ± 0.01	0.35	0.59 ± 0.03
9	-	-	0.25	0.32 ± 0.02

^a Τα πειράματα διεξήχθησαν σε οπή διαφυγής διαμέτρου d=5 mm, $k_{\text{esc}5\text{mm}}^{296\text{K}} = 1.304 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

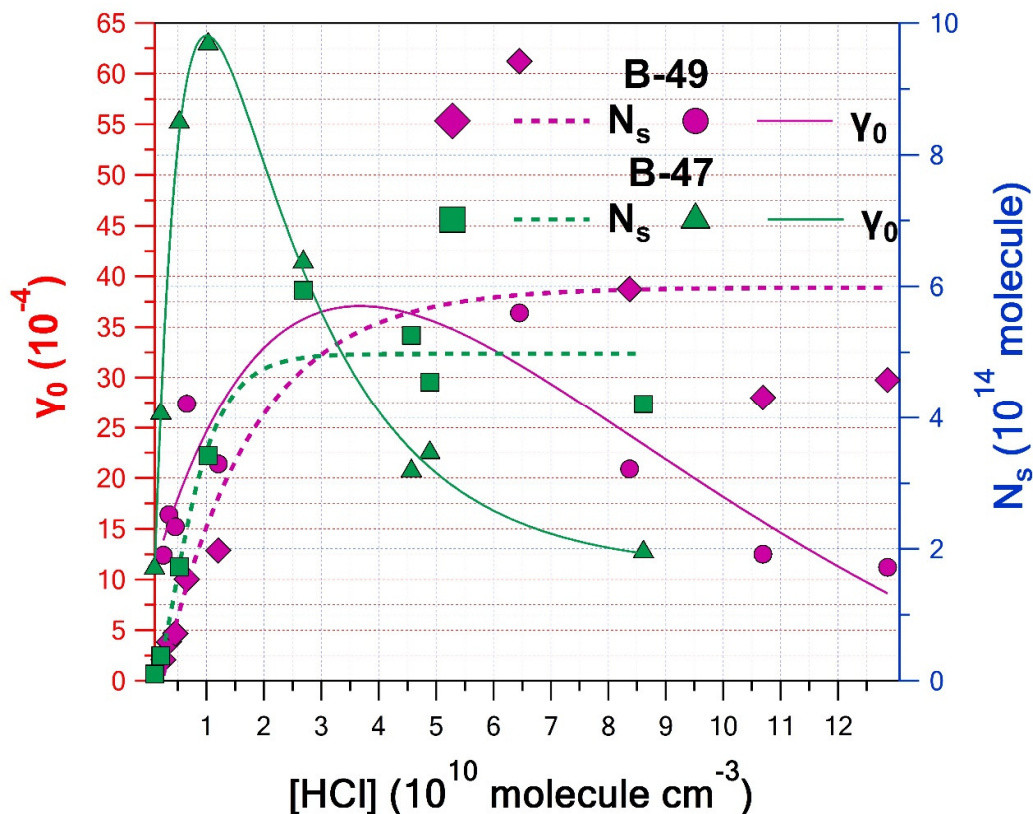
^b Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε $10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$ και τα N σε 10^{14} molecule .

^c Με δείκτη επισημαίνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης, 100 s, για τον προσδιορισμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

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

Επιπρόσθετα, στο συνδυαστικό διάγραμμα 4.17, απεικονίζεται η συμπεριφορά του γ_{obs} και του N_s για τα δύο δείγματα σκόνης, B-47 και B-49, συναρτήσει της συγκέντρωσης του υπερκείμενου HCl(g). Όπως φαίνεται στους συγκριτικούς πίνακες 4.7 και 4.8 και απεικονίζεται παραστατικά στο διάγραμμα 4.17, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο υποστρωμάτων, με χαρακτηριστικότερη αυτή στο συντελεστή αρχικής κατακράτησης γ_0 . Συγκεκριμένα, από το μέγιστο των δύο καμπυλών, η συγγένεια του HCl(g) μετρήθηκε περίπου διπλάσια προς τη σκόνη B-47, σε σχέση με την αντίστοιχη για την B-49. Το γεγονός αυτό δύναται να αποδοθεί στη διαφορετική χημική σύσταση (παράγραφος 4.1) των δύο δειγμάτων ή στα διαφορετικά ποσοστά υγρασίας που μπορούν να διαθέτουν τα δύο δείγματα. Όσον αφορά στην μέτρο πιθανότητας προσρόφησης, N_s , οι τιμές για τα δύο δείγματα B-47 και B-49 ήταν παρεμφερείς, στα όρια σφάλματος, όπου συμπεριλαμβάνονται οι τυχαίες αβεβαιότητες των μετρήσεων. Δεδομένου ότι τα δύο δείγματα χαρακτηρίζονται από περίπου ίδια μάζα, ίδιας διάστασης σωματίδια (διάμετρος < 10 μm) και επομένως ίδια πορωσιμότητα, η παρεμφερής μέτρο πιθανότητας προσρόφησης που προκύπτει ($N_s^{\text{B-47}} \cong N_s^{\text{B-49}}$) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται

για δείγματα με παρεμφερή Ειδικό Εμβαδόν Επιφανείας (Specific Surface Area, SSA, cm^2g^{-1}), κι έτσι μπορούν άμεσα να συγκριθούν μεταξύ τους.



Διάγραμμα 4.17. Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή αρχικής κατακράτησης $\gamma_0(296 \text{ K})$ και του αριθμού των προσροφούμενων μορίων $N_{s(100s)}(296 \text{ K})$ για τα δύο δείγματα σκόνης B-47 και B-49, συναρτήσει της συγκέντρωσης του $\text{HCl}(\text{g})$. Ένθετα περιγράφονται με διαφορετικά σύμβολα και χρώματα τα αποτελέσματα για κάθε σκόνη (B-49: φούξια και B-47: πράσινο). Οι διακεκομμένες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για το N_s , ενώ οι συνεχείς, στις αντίστοιχες καμπύλες προσαρμογής των πειραματικών σημείων για το γ_0 , όπου παρατηρήθηκαν οι εντονότερες διαφορές.

Οι παρατηρούμενες διαφορές αποδίδονται σε εξωγενείς παράγοντες, που σχετίζονται με καιρικά διακυμαινόμενα φαινόμενα στην περιοχή συλλογής των δειγμάτων. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι η κατεύθυνση και η ταχύτητα των ανέμων, το ποσοστό υγρασίας και η θερμοκρασία φαίνεται να επηρεάζουν τη σύσταση της σκόνης (πίνακας 4.1 και 4.2), και κατά επέκταση την προσρόφηση στην επιφάνεια της πτητικών ανόργανων και οργανικών ενώσεων, την οξύτητά της και τη διαλυτότητα των συστατικών της στους ωκεανούς. Ως εκ τούτου, εξαιτίας της έντονης μεταβλητότητας που παρατηρείται ακόμα και σε διάστημα μερικών ημερών, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η επίδραση της μεταφοράς των συστατικών της σκόνης στους ωκεανούς και στο φαινόμενο του ευτροφισμού, μέσω κατακρήμνισής της, αποτελεί ένα πολυπαραμετρικό σύστημα και η διεξοδική διερεύνησή του απαιτεί τη μελέτη του φαινομένου για μακροπερίοδα διαστήματα,

σε ημερήσια βάση, ώστε να συμπεριληφθούν καιρικά και εποχικά φαινόμενα και να εξεταστεί ενδελεχώς η σημαντικότητα της επίδρασής του. Σε κάθε περίπτωση, καταδεικνύεται ότι το HCl εμφανίζει σημαντική συγγένεια προς τα πορώδη σωματίδια σκόνης και παρά το μικρό του χρόνο ζωής, λόγω της αυξημένης υδατοδιαλυτότητάς του δύναται να διαδραματίσει σημαίνοντα ρόλο στην οξύτητα των σωματιδίων, καθώς πέρα από φυσιορρόφηση φαίνεται να προσδένεται επίσης χημικά στη σκόνη (χημειορρόφηση) και να ανάγει συστατικά, όπως ο Fe^{3+} σε Fe^{2+} μεταβάλλοντας τη διαλυτότητά τους στους ωκεανούς και επιδρώντας έμμεσα στο κρίσιμο φαινόμενο του ευτροφισμού.

4.5.2 Σύγκριση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης, γ_0 , για Διάφορα Πτητικά Ανόργανα Οξέα με Ερημικές Σκόνες

Στον πίνακα 4.9 παρατίθενται οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης γ_0 , οι οποίοι έχουν προσδιοριστεί έπειτα από την ετερογενή αλληλεπίδραση σωματιδίων σκόνης από ερημικές περιοχές με διάφορα ανόργανα οξέα σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων.

Πίνακας 4.9. Συγκριτική παράθεση κρίσιμων παραμέτρων προσρόφησης για διάφορα πτητικά οξέα σε επιφάνειες σκόνης από διαφορετικές περιοχές.

T (K)	[acid](molecule cm^{-3})	Dust	$\gamma_{0,BET}^a$	P_{exp} (mbar)	Reference	Technique
HNO₃						
298	$6.5 \times 10^{10} - 1.5 \times 10^{12}$	Sahara	0.11 ± 0.03^a		Hanisch and Crowley, 2001 ¹	Knudsen-MS
		Arizona	0.06 ± 0.015^a			
296	1×10^9	Sahara	0.14^a		Hanisch and Crowley, 2001 ²	Knudsen-MS
		Chinese	0.17^a			
295	1×10^{12}	Gobi	5.2×10^{-5}		Underwood et al., 2001 ³	Knudsen-MS
		Sahara	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$			
298	1×10^{11}	Sahara	0.11 ± 0.02^a		Seisel et al., 2004 ⁴	Knudsen-MS/DRIFTS
296	$1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{12}$	Arizona, RH 33%	0.11^a		Vlasenko et al., 2006 ⁵	AFT
SO₂						
298	1×10^{11}	Chinese	$(3 \pm 1) \times 10^{-5}$		Usher et al., 2002 ⁶	Knudsen-MS/FTIR
298	$2 - 40 \times 10^{10}$	Sahara	$(6.6 \pm 0.8) \times 10^{-5}$		Adams et al., 2005 ⁷	CWFT-MS
258		Sahara, RH ~ 0	$(6.4 \pm 0.7) \times 10^{-5}$			
		Sahara, RH 27%	$(6.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$			
NO₂						
298		China loess	2.1×10^{-6}	5.3×10^{-6}	Underwood et al., 2001 ⁸	Knudsen-MS
		Sahara	1.2×10^{-6}	5.3×10^{-6}		

298		Sahara	$(6.2\pm 3.4)\times 10^{-7}$	4.1×10^{-4}	Ullerstam et al.,2003 ⁹	Knudsen-MS/DRIFTS
NO₃⁻						
298±2	5-93x10 ¹¹	Sahara	$(23\pm 20)\times 10^{-2}$ ^a		Karagulian et al.,2006 ¹⁰	Knudsen-MS
		Arizona	$(20\pm 10)\times 10^{-2}$ ^a			
O₃						
296	1.9x10 ¹¹	China loess	$(2.7\pm 0.9)\times 10^{-5}$		Michel et al.,2002 ¹¹	Knudsen-MS
		Sahara,ground	$(6\pm 3)\times 10^{-5}$			
		Sahara,sieved, < 50µm	$(4\pm 2)\times 10^{-6}$			
295	1x10 ¹¹ -1x10 ¹²	China loess	$(2.7\pm 0.8)\times 10^{-5}$		Michel et al.,2003 ¹²	Knudsen-MS
		Sahara,ground	$(6\pm 2)\times 10^{-5}$			
		Sahara,sieved, < 50µm	$(2.7\pm 0.9)\times 10^{-6}$			
298	2x10 ¹²	Sahara	6×10^{-6}		Chang et al.,2005 ¹³	SR-UV
	10 ¹⁴	Sahara	2×10^{-7}			
N₂O₅						
298	3-100x10 ¹⁰	Sahara	0.08 ± 0.003 ^a		Seisel et al.,2005 ¹⁴	Knudsen-MS/DRIFTS
298±2	4x10 ¹¹	Sahara	0.3 ± 0.08 ^a		Karagulian et al.,2006 ¹⁵	Knudsen-MS
		Arizona	0.2 ± 0.06 ^a			
HCl						
296	0.1-8.6 ×10¹⁰	Saudi Arabia	(0.629 ±0.003) ×10⁻²^a		This Work	Knudsen-QMS

^a Τα συγκεκριμένα γ₀ έχουν προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας το γεωμετρικό εμβαδόν του υποστρώματος (επιφάνειας) και όχι το εμβαδόν που μετρείται με τη μέθοδο BET.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.9, ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης HCl, γ₀, σε επιφάνεια σκόνης που συλλέχθηκε στη Σαουδική Αραβία, προσδιορίστηκε $(0.629 \pm 0.003) \times 10^{-2}$ (παρούσα εργασία), για αμελητέα επικάλυψη της επιφάνειας (<5 %) και συγκρίνεται με τους αντίστοιχους που αντιστοιχούν σε προσροφήσεις ισχυρών πτητικών οξέων, όπως HNO₃ και ανιόντων όπως το NO₃. Σε σχέση με σχετικά ασθενέστερα οξέα, το HCl κατακρατάται σημαντικά ισχυρότερα, 2-3 τάξεις μεγέθους, με μόνη απόκλιση το N₂O₅, όπου η τιμή του είναι απρόσμενα υψηλή και μπορεί να οφείλεται σε θερμική διάσπαση του N₂O₅ πάνω στην επιφάνεια και η διεργασία προσρόφησης να συντίθεται από την επακόλουθη χημειορρόφηση των NO₃⁻ που εμφανίζουν σημαντικά υψηλούς συντελεστές αρχικής κατακράτησης. Σε κάθε περίπτωση, η κατακράτηση του HCl σε επιφάνειες σκόνης φαίνεται να αποτελεί μία σημαντική διεργασία και το γ₀ εξαρτάται τόσο από το μηχανισμό της διαδικασίας, όσο και από το πάχος της σκόνης, καθώς πρόκειται για πολυστρωματική προσρόφηση, με ενδείξεις χημειορρόφησης.

Βιβλιογραφία

- (1) Hanisch, F.; Crowley, N. J. *Phys. Chem.* **2001**, 105, 3096.
- (2) Hanisch, F.; Crowley, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2474.
- (3) Underwood, M.; Li, P.; Al-Abadleh, H.; Grassian, H. J. *Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 6609.
- (4) Seisel, S.; Borensen, C.; Vogt, R.; Zellner, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5498.
- (5) Vlasenko, A.; Sjogren, S.; Weingartner, E.; Stemmler, K.; Gaggeler, W.; Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 2147.
- (6) Usher, R.; Al-Hosney, H.; Carlos-Cuellar, S.; Grassian, H. J. *Geophys. Res.* **2002**, 107, 4713.
- (7) Adams, W.; Rodriguez, D.; Cox, A. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 2679.
- (8) Underwood, M.; Song, H.; Phadnis, M.; Carmichael, R.; Grassian, H. J. *Geophys. Res.* **2001**, 106, 18055.
- (9) Ullerstam, M.; Johnson, S.; Vogt, R.; Ljungstrom, E. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3, 2043.
- (10) Karagulian, F.; Santschi, C.; Rossi, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 1373.
- (11) Michel, E.; Usher, R.; Grassian, H. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29, 1665.
- (12) Michel, E.; Usher, R.; Grassian, H. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3201.
- (13) Chang, W.; Sullivan, C.; Abbatt, D. *Geophys. Res. Lett.* **2005**, 32, 14815.
- (14) Seisel, S.; Borensen, C.; Vogt, R.; Zellner, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 3423.
- (15) Karagulian, F.; Santschi, C.; Rossi, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 1373.

5. Σύνοψη - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση αέριου HCl με δύο επιφάνειες ερημικής σκόνης, που συλλέχθηκαν από τη Σαουδική Αραβία, στο ίδιο γεωγραφικό σημείο, με διαφορά δύο ημερών. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο μετρήθηκε ο συντελεστής κατακράτησης, γ_{obs} , σε θερμοκρασίες που αφορούν στο θερμοκρασιακό εύρος της θαλάσσιας συνοριακής στοιβάδας (Marine Boundary Layer, MBL), καθώς επίσης το μέτρο της πιθανότητας προσρόφησης του εν λόγω πτητικού ανόργανου οξέος, N_s . Επιπλέον, μελετήθηκε η εξάρτηση των συγκεκριμένων παραμέτρων από τη συγκέντρωση, σε εύρος $0.1 - 13 \times 10^{10}$ molecule cm^{-3} HCl(g) και προσδιορίστηκε ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης γ_0 . Επιπλέον, διερευνήθηκε ο μηχανισμός της προσρόφησης, προκειμένου να αποτιμηθεί η σημαντικότητα της προσρόφησης στη μεταβολή της οξύτητας της μεταφερόμενης σκόνης, στάδιο κρίσιμο για την εκκίνηση οξειδοαναγωγικών διεργασιών στην επιφάνειά της και την περαιτέρω διαλυτότητα των συστατικών της στον ωκεανό. Ιδιαίτερα κρίσιμη είναι η αναγωγή του τρισθενή σιδήρου (Fe_2O_3 , $Fe(O)OH$ και $Fe(OH)_3$) σε δισθενή ($FeOH_2$), που τον καθιστά διαλυτό σε αλκαλικό pH. Ο εναποτιθέμενος διαλυτός Fe δρα ως θρεπτικό συστατικό βακτηρίων και μικροοργανισμών και επιτείνει το εχθρικό για το θαλάσσιο περιβάλλον φαινόμενο του ευτροφισμού.

Τα αποτελέσματα της μελέτης κατέδειξαν ότι το HCl προσροφάται σχετικά έντονα σε σωματίδια σκόνης με το μέτρο της συγγένειας του συγκεκριμένου πτητικού ανόργανου οξέος να είναι $\gamma_0(296 K) = (0.629 \pm 0.003) \times 10^{-3}$ για τη σκόνη B-47 και $\gamma_0(296 K) = (0.375 \pm 0.002) \times 10^{-3}$ για το δείγμα σκόνης B-49, λαμβάνοντας υπόψη τη γεωμετρικό εμβαδόν των δειγμάτων. Οι συγκεκριμένες τιμές κυμαίνονται σε σχετικά παρεμφερή επίπεδα με τα αντίστοιχα άλλων ισχυρών οξέων σε διαφορετικής όμως προέλευσης σκόνες. Οι αντίστοιχες πιθανότητες προσρόφησης για τα δύο δείγματα ήταν παρεμφερείς με μέση τιμή περίπου $N_s(296 K) = (5.53 \pm 0.76) \times 10^{14}$ molecule. Αυτό σημαίνει, ότι επειδή τα δύο δείγματα χαρακτηρίζονται από ίδια μάζα, καθώς και ίδια πορωσιμότητα (σωματίδια διαμέτρου $d < 10 \mu m$), εξαιτίας της παρεμφερής πιθανότητας προσρόφησης που εμφανίζουν, έχουν επίσης και παρεμφερές Ειδικό Εμβαδόν Επιφανείας (SSA), επομένως μπορούν άμεσα να συγκριθούν. Αξίζει να επισημανθεί αφενός ότι η μελέτη έχει πραγματοποιηθεί σε χαμηλά και σταθερά ποσοστά υγρασίας της σκόνης και αφετέρου ότι η BET ισόθερμη δεν εφαρμόστηκε στη συγκεκριμένη μελέτη, καθώς δεν συμπεριλαμβάνει στο μοντέλο της χημειορρόφησης, που όπως αποδείχθηκε ήταν ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης.

Όσον αφορά στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η ταπείνωσή της καθιστά την προσρόφηση αποδοτικότερη, καθώς το κινητικό περιεχόμενο της επιφάνειας μειώνεται και η διευθέτηση των μορίων HCl στην επιφάνεια καθίσταται ευχερέστερη και αποτελεσματικότερη, περιορίζοντας επίσης την ενδοενεργειακή διαδικασία της εκρόφησης που χαρακτηρίζεται από μη μηδενικά ενεργειακά

φράγματα. Ανεξάρτητα πειράματα προσρόφησης – απομόνωσης της επιφάνειας – εκκένωσης του αντιδραστήρα – εκρόφησης κατέδειξαν ότι μόνο ~18 % των προσροφημένων μορίων HCl επανέρχονται στην αέρια φάση, ενώ για την πλήρη απομάκρυνση του από την επιφάνεια απαιτείται πολύωρη θέρμανσή της σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του προσροφημένου HCl έχει χημειορροφηθεί και συνδέεται χημικά με την επιφάνεια μεταβάλλοντας τη φύση και συνακόλουθα τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, δύναται να μεταβάλλει την οξύτητα της επιφάνειας και μέσω οξειδοαναγωγικών διεργασιών που εκκινεί, να μεταβάλλει τις οξειδωτικές καταστάσεις των συστατικών της σκόνης και εν τέλει τη διαλυτότητά τους στο αλκαλικό pH των ωκεανών, όπου θα μεταφερθούν μέσω φαινομένων κατακρήμνισης. Συνεπώς, ανάλογα με το αν πρόκειται για θρεπτικά συστατικά μικροοργανισμών και βακτηρίων, όπως ο σίδηρος ή για ανασταλτικούς παράγοντες ανάπτυξής τους, όπως ο χαλκός, δύναται να επιτείνει ή να περιορίσει το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα σκόνης μεταξύ τους, προέκυψε ότι, τόσο η σύσταση της σκόνης, όσο και η συγγένεια του HCl προς το υπόστρωμα εξαρτάται από εξωγενείς παράγοντες, όπως η κατεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου, το ποσοστό υγρασίας την ημέρα συλλογής του δείγματος και η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως, η ένταση και συνακόλουθα η επίδραση της προσρόφησης στο διαλυτότητα των συστατικών της σκόνης αποτελεί ένα πολυπαραμετρικό σύστημα, που επηρεάζεται από καιρικά, τοπολογικά και εποχιακά φαινόμενα. Η πλήρης αποτίμηση της σημαντικότητας της επίδρασης της κατακρήμνισης της σκόνης στους ωκεανούς, κατόπιν αλληλεπίδρασής της με πτητικές ενώσεις, που δύναται να μεταβάλλουν την οξύτητά της, προϋποθέτει τη συλλογή δειγμάτων σκόνης σε ημερήσια βάση για μεγάλο χρονικό διάστημα, επιτυγχάνοντας έτσι την μακροπερίοδη μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης.

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι το HCl, παρά τη σχετικά μικρή του αφθονία στην ατμόσφαιρα δύναται να διαδραματίσει καίριο ρόλο στη μεταβολή της οξύτητας των αιωρούμενων σωματιδίων σκόνης και να επιδράσει στο φαινόμενο του ευτροφισμού, αφενός λόγω του ότι οι κυριότερες πηγές του συναντιούνται σε παράκτιες και θαλάσσιες περιοχές (σημαντική η αφθονία του) και αφετέρου γιατί ο μηχανισμός της χημειορρόφησης που κυριαρχεί κατά την αλληλεπίδρασή του με τη σκόνη δύναται να μεταβάλλει μόνιμα την οξύτητα της σκόνης. Επιπλέον, ο χρόνος παραμονής του HCl εντός των σωματιδίων, εξαιτίας της χημειορρόφησης, αναμένεται να είναι μεγαλύτερος από την χρονική κλίμακα που διαρκεί το συνολικό φαινόμενο μεταφοράς και κατακρήμνισης των αιωρούμενων σωματιδίων. Συνεπώς, το HCl αναμένεται να αποτελεί σημαντικό παράγοντα μεταβολής της οξύτητας της σκόνης και της διαλυτότητας των συστατικών της στους ωκεανούς και ως εκ τούτου να επιδρά έμμεσα, αλλά καίρια στο φαινόμενο του ευτροφισμού.