

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Διδακτορική Διατριβή

*“ Κινητική Διερεύνηση της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης  
Πτητικών Ενώσεων Ατμοσφαιρικού Ενδιαφέροντος με  
Επιφάνειες (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>), στην Περιοχή της Ανώτερης  
Τροπόσφαιρας/Κατώτερης Στρατόσφαιρας (UTLS)”*

Μανώλης Ν. Ρωμανιάς

Ηράκλειο, 2009

## Επιστημονικός Υπεύθυνος

---

Πάνος Παπαγιαννακόπουλος,

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

---

1. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Νίκος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

4. Θεοφάνης Κιτσόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

5. Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

6. Σταύρος Φαράντος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

7. Σπύρος Πανδής

Καθηγητής Χημικής Μηχανικής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας



*Με μία Σκέψη  
Στην Ευτυχία....*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης το ΕΠΕΑΕΚ «Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος» και το Γενικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών για την υποστήριξη τους σε όλη την διάρκεια των προπτυχιακών μεταπτυχιακών και διδακτορικών μου σπουδών.

Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον καθηγητή Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διατριβής, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επταμελή μου επιτροπή που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου ξεκινώντας από τον διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου για την επιστημονική του στήριξη όλα αυτά τα χρόνια και ειδικότερα το τελευταίο χρονικό διάστημα. Παρόλο που η άμεση συνεργασία μας ήταν τους τελευταίους 6 μήνες αποτελεί για εμένα πρότυπο ανθρώπου και επιστήμονα. Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες Βασίλη Στεφανόπουλο, Δημήτρη Παπαναστασίου για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά χρόνια, την σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου παρείχαν ώστε τελικά να διεκπεραιώσω την ερευνητική αυτή εργασία, καθώς και για την υπέροχη φιλία την οποία έχουμε διαμορφώσει εδώ και αρκετά χρόνια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Αριστοτέλη Ζάρα για την συνεισφορά του στη διάρκεια της διατριβής. Ακολούθως ευχαριστώ τον Γιώργο Βλαχιά και τον Βαγγέλη Λάζο για το ευχάριστο κλίμα που είχαμε στο εργαστήριο αλλά και το Γιάννη Λαζάρου που στηρίζει κάθε ενέργεια όλων των παιδιών στα εργαστήρια.

**Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ζόγκα Αντωνία για την στήριξη της όλο αυτό τον καιρό. Την ευχαριστώ που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζει.**

Συνεχίζοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου από το Τυμπάκι: Γιάννη Μηλολιδάκη, Λευτέρη Δασκαλάκη, Μανώλη Χριστουλάκη, Ζαχαρία Φραγκιαδάκη, Γιώργο Κουκουλάκη, Μιχάλη Ψωμαδάκη, Μιχάλη Σκαρπαθιωτάκη, Δήμο Φανουράκη, Βασίλη Λεκάκη, Φρώσο Σουρουβέλη για τη στήριξη τους τα τελευταία σχεδόν 15 χρόνια .

Ξεχωριστά θα ήθελα να αναφερθώ ίσως στους σημαντικότερους ανθρώπους της ζωής μου που με στηρίζουν ανελλιπώς τα τελευταία 7 χρόνια, τον Παναγιώτη Βουδούρη και τον Πέτρο Γκαζώνη.

*Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για τα πάντα.....*

## Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή.....	I
---------------	---

## Κεφάλαιο 2 : Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής

2.1	Εισαγωγή.....	1
2.2	Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης.....	1
2.3	Τάξη και Μοριακότητα της Αντίδρασης .....	1
2.3-A	Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξης .....	2
2.3-B	Αντιδράσεις Πρώτης Τάξης .....	3
2.4	Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας (Εξίσωση Arrhenius).....	4
2.5	Προσεγγιστικές Μέθοδοι Επίλυσης Νόμου Ταχύτητας.....	5
I.	Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης.....	5
II.	Συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης.....	6
2.6	Κρούσεις.....	7
2.6-A	Διαμοριακές Κρούσεις - Κρούσεις με τα Τοιχώματα .....	7

## Κεφάλαιο 3 : Προσρόφηση Αερίων σε Στερεές Επιφάνειες

3.1	Ανάπτυξη και Δομή μιας Επιφάνειας.....	10
3.1-A	Ανάπτυξη Στερεής Επιφάνειας από την Αέρια Φάση.....	10
3.2	Φυσική και Χημική Προσρόφηση.....	12
3.3	Εκρόφηση.....	14
3.4	Ισόθερμες Προσρόφησης.....	14
3.4-A	Μονοστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη Langmuir.....	15
3.4-A.1	Κινητική Προέλευση Συνδετικής Προσρόφησης.....	15
3.4-A.2	Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης.....	16
3.4-B	Πολυστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη Bet.....	17
3.4-Γ	Άλλες Ισόθερμες.....	19
3.5	Κινητική της Προσρόφησης .....	20
3.6	Χρήση Ενδιάμεσου Μοντέλου Προσρόφησης.....	22

## Κεφάλαιο 4: Ετερογενείς Διεργασίες – Τεχνικές

4.1	Εισαγωγή.....	25
4.2	Συστήματα Ανάλυσης Αέριας Φάσης .....	25

4.2-A	Συστήματα Ταχείας Ροής (Flow Tube)	25
4.2-B	Πακέτα Στρωμάτων Πάγου (Packed Ice Bed Flow Tube)	27
4.3	Συστήματα Ανάλυσης Στερεής Φάσης	28
4.3-A	Τεχνικές Υπερυψηλού κενού	28
4.3-B	Τεχνικές Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας - Συνδυαστικές Διατάξεις	29
<b>Κεφάλαιο 5 : Χημεία της Ατμόσφαιρας</b>		
5.1	Εισαγωγή	32
5.2	Τροποσφαιρική Χημεία	32
5.2-A	Ομογενής Τροποσφαιρική Χημεία	33
5.2-A.1	Ρύπανση του Αέρα και Τροποσφαιρικό Όζον	35
5.2-B	Ετερογενείς Τροποσφαιρική Χημεία	36
5.2-B-1	Αιωρούμενα Σωματίδια στην Τροπόσφαιρα - Aerosols	37
5.2-B-2	Σύννεφα στην Τροπόσφαιρα - Cirrus Clouds	37
5.3	Στρατοσφαιρική Χημεία	38
5.3-A	Στρατοσφαιρική Χημεία Αέριας Φάσης	39
5.3-A-1	Καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής όζοντος	39
5.3-A-2	Ετερογενής Χημεία - Τρόπα του Όζοντος στην Ανταρκτική - Ρόλος των Πολικών Στρατοσφαιρικών Συννέφων (PSCs)	41
5.4	Επιπτώσεις της Καταστροφής του Όζοντος	43
<b>Κεφάλαιο 6 : Φυσική και Χημεία του Πάγου</b>		
6.1	Πάγος - Στερεή Φάση του Νερού	46
6.2	Το μόριο του Νερού	46
6.3	Εξάρτηση της Δομής από τη Θερμοκρασία και την Πίεση	46
6.3-A	Εξαγωνικός Πάγος	46
6.3-B	Στερεή Φάση του Νερού σε Χαμηλές Θερμοκρασίες : Κυβικός και Αμορφος Πάγος	49
6.3-Γ	Στερεές Δομές του Νερού σε Υψηλές Πιέσεις	50
6.4	Ύπαρξη Ρευστού Στρώματος στον Πάγο	51
6.5	Τάση Ατμών του Πάγου σε Θερμοκρασιακό Εύρος 170 -250 K	52
6.6	Δομή Επιφάνειας έπειτα από Ανάπτυξη του Πάγου από την Αέρια Φάση	53
6.7	Καθορισμός Εμβαδού Επιφάνειας	54
<b>Κεφάλαιο 7 : Σκοπός</b>		
7.1	Εισαγωγή	56

7.2	Τα Καρβοξυλικά Οξέα στην Τροπόσφαιρα.....		56
	7.2-A	Καρβοξυλικά Οξέα στην Αέρια Φάση.....	57
	7.2-B	Καρβοξυλικά Οξέα στην Υγρή Φάση.....	58
	7.2-Γ	Καρβοξυλικά Οξέα στα Αερολύματα.....	58
7.3	Πηγές των Τροποσφαιρικών Καρβοξυλικών Οξέων.....		58
	7.3-A	Άμεσες Εκπομπές από Ανθρωπογενείς Πηγές.....	58
		7.3-A.1 Καύση Βιομάζας.....	59
		7.3-A.2 Εκπομπές από τις Εξατμίσεις των Οχημάτων.....	59
	7.3-B	Άμεσες Εκπομπές από Βιογενείς Πηγές.....	59
		7.3-B.1 Εκπομπές από τον Μεταβολισμό Βακτηρίων στις Σταγόνες Νερού.....	59
		7.3-B.2 Εκπομπές Μυρμηγκικού Οξέος από τα Μυρμηγκία.....	59
		7.3-B.3 Εκπομπές από το Έδαφος και τη Βλάστηση.....	59
7.4	Φωτοχημική Παραγωγή Καρβοξυλικών Οξέων Μέσω Ενδιαμέσων.....		60
	7.4-A	Από την Αέρια Φάση.....	60
		7.4-A.1 Καρβοξυλικά Οξέα ως Προϊόντα Οξειδωσης Ολεφινών.....	60
		7.4-A.2 Ατμοσφαιρικές Αντιδράσεις Οργανικών Υπερόξυ Ριζών - Υπερόξυ Άκυλο Ριζών 62	62
		7.4-A.3 Παραγωγή R-C(O)OH από την Υδρόξυ-μέθυλ-περόξυ-ρίζα.....	62
	7.4-B	Παραγωγή R-C(O)OH από την Υγρή Φάση.....	62
7.5	Αποθήκες Καρβοξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα.....		63

## Κεφάλαιο 8 : Στόχος

8.1	Στόχος Διατριβής.....	67
-----	-----------------------	----

## Κεφάλαιο 9 : Πειραματική Τεχνική

9.1	Εισαγωγή.....		69
9.2	Οργανολογία Τεχνικής VLPR.....		70
	9.2-A	Σύστημα Ροής.....	70
	9.2-B	Σύστημα Αντίδρασης.....	71
	9.2-Γ	Σύστημα Εκκένωσης.....	73
	9.2-Δ	Σύστημα Ανίχνευσης.....	74
9.3	Αρχές Λειτουργίας.....		75
	9.3-A	Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής.....	76
	9.3-B	Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής.....	80
9.4	Βαθμονόμηση Έντασης Συγκέντρωσης.....		84
9.5	Πειραματική Διαδικασία.....		85



9.5-A	Δημιουργία Επιφάνειας Πάγου.....	85
9.5-B	Μέθοδος Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων.....	88
9.5-Γ	Μέθοδος Μέτρησης Αριθμού Προσοφημένων Μορίων στην Επιφάνεια.....	89
<b>Κεφάλαιο 10 : Αποτελέσματα</b>		
10.1	Δημιουργία και Χαρακτηρισμός Υποστρώματος Πάγου.....	92
10.1-A	Προσδιορισμός Πάχους Επιφάνειας Πάγου.....	92
10.2		
10.2-A	Προσρόφηση Μυρμηγκικού Οξέος σε Καθαρές Επιφάνειες Πάγου.....	97
10.2-A-1	Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων ( $N_s$ ).....	99
10.2-A-2	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου.....	99
10.2-A-3	Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος.....	103
10.2-A-4	Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων Μυρμηγκικού Οξέος.....	105
	10.2-A-4-1 Ισόθερμη Langmuir.....	105
	10.2-A-4-2 Ισόθερμη BET.....	109
10.2-B	Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients).....	112
10.3		
10.3-A	Προσρόφηση Μυρμηγκικού Οξέος σε Επιφάνειες Πάγου Εμπλουτισμένες με $HNO_3$ .....	117
10.3-B	Δημιουργία Εμπλουτισμένων με $HNO_3$ Επιφανειών Πάγου.....	117
10.4	Προσρόφηση σε Εμπλουτισμένες με $HNO_3$ Επιφανειών Πάγου(1.96% $HNO_3/H_2O$ ).....	119
	10.4-A-1 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου.....	119
	10.4-A-2 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος.....	122
	10.4-A-3 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients).....	126
10.4-B		
	10.4-B-1 Προσρόφηση $HC(O)OH$ σε Εμπλουτισμένες με $HNO_3$ Επιφανειών Πάγου (7.69% $HNO_3/H_2O$ ).....	129
	10.4-B-2 Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων ( $N_s$ ).....	129
	10.4-B-3 Εξάρτηση από τη Συγκέντρωση.....	130
	10.4-B-4 Εξάρτηση από τη Θερμοκρασία.....	132
	10.4-B-5 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients).....	136
10.4-Γ		
	10.4-Γ-1 Προσρόφηση $HC(O)OH$ σε Εμπλουτισμένες με $HNO_3$ Επιφάνειες Πάγου (53.8% $HNO_3/H_2O$ ).....	137
	10.4-Γ-2 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients).....	144
	10.4-Δ-1 Σύγκριση-Σχολιασμός Αποτελεσμάτων που Προέκυψαν κατά την Αλληλεπίδραση του $HC(O)OH$ στις Καθαρές Επιφάνειες Πάγου και στις Εμπλουτισμένες	

	επιφάνειες πάγου.....	146
10.4-Δ-2	Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	150
<b>10.5</b>	<b>Αποτελέσματα Προπανοϊκού Οξέος</b>	
10.5-A-1	Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Καθαρές Επιφάνειες Πάγου.....	152
10.5-A-2	Μέτρηση Αριθμού Προσοροφημένων Μορίων ( $N_s$ ).....	154
10.5-A-3	Ισόθερμη Langmuir.....	158
10.5-A-4	Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης.....	162
10.5-B-1	Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Εμπλουτισμένες με $HNO_3$ Επιφάνειες Πάγου.....	167
10.5-B-2	Μέτρηση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης.....	171
10.5-Γ-1	Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	174
10.5-Γ-3	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	177
10.6-A-1	Προσρόφηση Βουτανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Καθαρού Πάγου.....	178
10.6-A-2	Μέτρηση Αριθμού Προσοροφημένων Μορίων ( $N_s$ ).....	180
10.6-B-1	Μέτρηση Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης (Initial Uptake Coefficients).....	187
<b>10.7</b>	<b>Συνολική Σύγκριση - Αποτίμηση.....</b>	<b>190</b>
10.7-A	Αλληλεπίδραση Οργανικών Οξέων με Επιφάνειες Καθαρού Πάγου.....	190
10.7- B	Αλληλεπίδραση Οργανικών οξέων με Εμπλουτισμένες Επιφάνειες Πάγου.....	196
10.7.Γ	Επιπτώσεις στην Ατμόσφαιρα.....	200
<b>Κεφάλαιο 11 : Συμπεράσματα</b>		
	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>206</b>

<sup>†</sup> Στο τέλος κάθε κεφαλαίου παρατίθεται η σχετική βιβλιογραφία

## Περίληψη

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής διερευνήθηκε η Ετερογενής Αλληλεπίδρασης Πτητικών Οργανικών Οξέων με Επιφάνειες καθαρού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ) Πάγου. Οι συγκεκριμένες διεργασίες κατέχουν κεντρικό ρόλο στη χημεία της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Χαμηλότερης Στρατόσφαιρας (UTLS), ενώ συγχρόνως επιδρούν σημαντικά στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τις συντελούμενες Κλιματικές Μεταβολές. Για τη διεκπεραίωση της προτεινόμενης μελέτης, χρησιμοποιήθηκε η ευρείας μοριακής δέσμης τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR) εφοδιασμένη με κατάλληλα τροποποιημένο για τις ανάγκες των πειραμάτων, Knudsen αντιδραστήρα. Οι επιφάνειες των υποστρωμάτων πάγου σχηματίστηκαν κλιμακωτά με την εναπόθεση ατμών νερού σε κρυστατούμενη μεταλλική επιφάνεια.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση του μεθανοϊκού ( $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ ), προπανοϊκού ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ) και βουτανοϊκού ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ) οξέος με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ, διαφόρων κατά βάρος αναλογιών, πάγου. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος υποστρώματος T: 209 - 196 K, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπερκείμενων αερίων κυμάνθηκαν από  $1 \times 10^{10}$  έως  $1 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . Για τις συγκεκριμένες συνθήκες μετρήθηκαν οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης των οξέων ( $\gamma$ ) και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία υποστρώματος, το ποσοστό επικάλυψης του υποστρώματος ( $\theta$ ), ο αριθμός διαθέσιμων θέσεων του υποστρώματος ( $N_{max}$ ) και η πιθανότητα πρόσδεσης των καρβοξυλικών οξέων στις διάφορες επιφάνειες πάγου ( $N_s$ ). Εν συνεχεία, προσδιορίστηκε η σχετική ισχύς της αλληλεπίδρασης των διαφόρων οξέων με τις διάφορες επιφάνειες πάγου ( $K_{Lang}$ ), μέσω της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων με το θεωρητικό μοντέλο ισόθερμης Langmuir και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία ( $K_{Lang}(T)$ ).


Τα πειράματα που διεξήχθησαν με επιφάνειες καθαρού πάγου αποτύπωσαν, ποσοτικά, τη σχετική δραστηριότητα των προς μελέτη καρβοξυλικών οξέων, ενώ συγχρόνως παρήγαγαν χρήσιμες πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ετερογενούς αλληλεπίδρασης. Τα αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$  κατέδειξαν, αφενός τον κρίσιμο ρόλο του  $\text{HNO}_3$  στην προσαύξηση της απόδοσης αποθήκευσης απλών σωματιδιακών μορφών πάγου και τη μετατροπή τους σε ισχυρές δεξαμενές πτητικών οργανικών οξέων και αφετέρου τη γενικότερη και ενδεχομένως καθοριστική σημασία των ετερογενών διεργασιών στη χημεία της Ατμόσφαιρας. Τέλος, προσδιορίστηκε ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής της ετερογενούς κατανάλωσης των καρβοξυλικών οξέων και το αντίστοιχο κλάσμα των μορίων που αλληλεπιδρούν, με τις επιφάνειες των συννέφων συναρτήσεως της επιφανειακής του πυκνότητας (Surface Area Density  $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ ). Με τον τρόπο αυτόν είναι εφικτή, ποσοτικά, η συνολική αποτίμηση της επίδρασης των καρβοξυλικών οξέων στην Ατμόσφαιρα.

## Abstract


The primary goal of the present PhD dissertation, was to investigate The Heterogeneous Interactions of Volatile Organic Acids with Pure ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and Doped with Nitric Acid ( $\text{HNO}_3$ ) Ice Surfaces. Heterogeneous processes over ice surfaces are of significant importance in the Upper Troposphere/Lower Stratosphere (UTLS) chemistry and hence they play a central role in Air Quality and Climate Change issues. In order to carry out the proposed work, the Continuous Flow - Effusive Molecular Beam Technique of Very Low Pressure Reactor (VLPR) equipped with a properly modified Knudsen Reactor was employed. Ice surfaces were formed with gradual water vapors deposition on a cryostatted metal surface.

In the present work the heterogeneous interaction of methanoic ( $\text{HC(O)OH}$ ), propanoic ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ ) and butanoic ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ ) acid with pure and doped with various concentrations (wt %) of nitric acid, ice surfaces was studied. Experiments performed over several substrate temperature range  $T$ : 209 – 196 K, while gas phase concentrations varied over  $1 \times 10^{10}$  -  $1 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . Under these conditions initial uptake coefficients ( $\gamma$ ) as well as their dependence on substrate temperature, the coverage ( $\theta$ ), the maximum substrate available sites ( $N_{max}$ ) and the binding probability ( $N_s$ ) of carboxylic acids on the various ice surfaces were measured. Subsequently, the relative strength of the various acids interactions with the different ice surfaces ( $K_{Lang}$ ), as well as its dependence on substrate temperature was determined via fitting experimental data with the Langmuir isotherm model, at the different temperatures experiments performed ( $K_{Lang}(T)$ ).

Measurements carried out with pure ice surfaces fingerprint, quantitatively, the relative reactivity for the studied carboxylic acids, while at the same time they provided us with useful information regarding the mechanism of the heterogeneous interaction. The corresponding experiments performed with nitric acid doped ice surfaces showed both that  $\text{HNO}_3$  plays a critical role on enhancing their storage efficiency, converting them in very strong sinks of volatile organic acids and that heterogeneous processes have a generic and most likely determinative significance in Atmospheric Chemistry. Finally, the atmospheric lifetime of carboxylic acids due to their heterogeneous loss, as well as, the fraction of molecules that interact with cirrus clouds as a function of Surface Area Density (SAD,  $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ ) were determined. The thorough knowledge of the above two parameters is very crucial to the overall assessment of the carboxylic acids Impact in the Atmosphere.



# *“Κεφάλαιο 1”*



Η καθημερινή αλληλεπίδραση του ανθρώπου και όλων των έμβιων οργανισμών, με το περιβάλλον τους, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις φυσικές και χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται, αδιάλειπτα, στη φύση. Η ανάπτυξη του κλάδου της Χημικής Κινητικής, έχει συνδράμει στην κατανόηση και ορισμένες φορές την πρόβλεψη των επικείμενων χημικών μεταβολών, που συντελούνται καθημερινά, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου και την αρμονική συνύπαρξη των ειδών στον πλανήτη. Σκοπός της χημικής κινητικής είναι η μέτρηση χρήσιμων κινητικών παραμέτρων, όπως οι συντελεστές ταχύτητας αντιδράσεων, οι συντελεστές κατακράτησης αερίων σε επιφάνειες, αλλά και η διερεύνηση του μηχανισμού των χημικών διεργασιών, προκειμένου η προκύπτουσα γνώση να αποτελέσει εργαλείο για την παραμετροποίηση και την προσομοίωση της χημείας της ατμόσφαιρας.


Για την πραγματοποίηση πειραμάτων χημικής κινητικής απαιτείται η ανάπτυξη ταχέων αναλυτικών και ποσοτικών τεχνικών παρατήρησης της εξέλιξης μίας αντίδρασης. Η πλήρης και εμπειριστατωμένη κατανόηση τόσο του μηχανισμού όσο και η μέτρηση των κινητικών παραμέτρων προϋποθέτει τη δυνατότητα ανίχνευσης τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων μιας αντίδρασης. Δηλαδή ένα πρότυπο πείραμα κινητικής μελέτης, θα πρέπει να συντελείται σε δύο στάδια. Αρχικά να δημιουργούνται και να αναμιγνύονται τα επιθυμητά αντιδρώντα και ακολούθως, να παρατηρείται η χρονική εξέλιξη της κατανάλωσης των αντιδρώντων και της παραγωγής των προϊόντων.

Πρόσφατα, η σύγχρονη κινητική αντιδράσεων, εφοδιάστηκε με εργαλεία, όπως ταχύτατα ηλεκτρονικά συστήματα αυτοματισμών, οπτικές τεχνικές (laser) και διάφορες ευαίσθητες τεχνικές ανίχνευσης, τα οποία της έδωσαν τη δυνατότητα να υπερκεράσει εμπόδια, που την περιορίζαν σε μελέτες σχετικά αργών διεργασιών καθιστώντας συγχρόνως αδύνατη τη λεπτομερή και συγχρόνως υψηλών επιπέδων έρευνα. Ο συνδυασμός αυτών με την αύξηση της επεξεργαστικής ισχύος των μικροϋπολογιστών, μείωσε σημαντικά τον απαιτούμενο πειραματικό χρόνο, επιταχύνοντας τη συλλογή και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, προσαυξάνοντας ταυτόχρονα την ακρίβειά τους και παρέχοντας τη δυνατότητα του άμεσου ελέγχου των πειραματικών παραμέτρων.


Η διερεύνηση σπουδαίων χημικών φαινομένων, που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής. Παρόλο που εδώ και πολλές δεκαετίες περιοριζόταν στην μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης, η ανάδειξη της σπουδαιότητας των ετερογενών αντιδράσεων στην τροποσφαιρική και στρατοσφαιρική χημεία, ήταν ο λόγος που την ώθησε τα τελευταία 20 χρόνια στην μελέτη ετερογενών αλληλεπιδράσεων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, από την κινητική και μηχανιστική μελέτη τόσο των αντιδράσεων ομογενούς όσο και ετερογενούς φάσης, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης πολύπλοκων διεργασιών. Στόχος των συγκεκριμένων μοντέλων και του

γενικότερου τομέα είναι η πρόβλεψη και πρόληψη δυσάρεστων καταστάσεων για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και έχει συνεισφέρει σημαντικά στην αναγνώριση της ατμοσφαιρικής χημείας, ως έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της χημείας, καθιστώντας ταυτόχρονα τη Χημική Κινητική απαραίτητη και άρρηκτα συνδεδεμένη, τόσο με τη γενικότερη εξέλιξη της ερευνητικής χημείας, όσο και με την βελτίωση της καθημερινής ποιότητας διαβίωσης.



## *“Κεφάλαιο 2”*





## 2.1 Εισαγωγή

Η χημική κινητική αποτελεί θεμελιώδες και αναπόσπαστο κομμάτι της φυσικοχημείας. Σκοπός της είναι η μέτρηση χρήσιμων κινητικών παραμέτρων, όπως ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης, ο καθορισμός και ποσοτικός προσδιορισμός των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται (συγκέντρωση, θερμοκρασία, ύπαρξη καταλύτη), αλλά και η διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο εξελίσσεται η αντίδραση. Η ανάπτυξη του κλάδου ήταν εντονότατη στα μέσα του εικοστού αιώνα, εξαιτίας της ραγδαίας τεχνολογικής εξέλιξης, που οδήγησε στον εφοδιασμό της με νέες πειραματικές τεχνικές, ενώ συγχρόνως της προσέδωσε την δυνατότητα για λεπτομερή περιγραφή ταχύτατων φαινομένων σε μικροσκοπικό-μοριακό επίπεδο. Τα αποτελέσματα από την κινητική μελέτη των αντιδράσεων συμβάλουν στην κατανόηση και ερμηνεία σπουδαιών φυσικοχημικών φαινομένων, με εξαιρετικά ευρύ φάσμα αναφοράς που εκτείνεται από την ιατρική και τη βιομηχανία μέχρι το περιβάλλον και τις τεχνολογίες νέων υλικών.<sup>1</sup>

## 2.2 Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης

Για τον καθορισμό του ρυθμού με τον οποίο εξελίσσεται μια αντίδραση απαιτείται η μελέτη και καταγραφή της αλλαγής της σύστασης του χημικού συστήματος ως συνάρτηση του χρόνου. Έστω η στοιχειομετρική εξίσωση:



Όπου  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  είναι γραμμομοριακοί συντελεστές αναλογίας όπου αντιδρώντα και προϊόντα συμμετέχουν στο γενικό σχήμα. Ο ρυθμός εξέλιξης της αντίδρασης ορίζεται ως η μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων ως συνάρτηση του χρόνου<sup>2</sup>. Η κατανάλωση των αντιδρώντων μορίων εκφράζεται με το πρόσημο (-).

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad [E.2.2.2]$$

## 2.3 Τάξη και Μοριακότητα της Αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης συνήθως είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένων σε κάποιες δυνάμεις. Ωστόσο κατά την πραγματοποίηση σύνθετων αντιδράσεων είναι πιθανόν η ταχύτητα της αντίδρασης να μην είναι ανάλογη μόνο από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων αλλά να εξαρτάται και από την παρουσία ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων. Γενικά για την αντίδραση:



$$R = k[A]^a[B]^b \quad [E.2.3.1]$$

Η σταθερά  $k$  ονομάζεται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία (σε μερικές περιπτώσεις και από την πίεση ή από την ύπαρξη καταλύτη). Η μονάδα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας έχει διαστάσεις [συγκέντρωσης]<sup>-(p-1)</sup> x [χρόνο]<sup>-1</sup>. Οι εκθέτες  $a$ ,  $b$ , εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης για τα αντιδρώντα  $A$  και  $B$  ενώ το άθροισμα τους εκφράζει τη συνολική τάξη της αντίδρασης ( $p = a + b$ ). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η τάξη της αντίδρασης δε σχετίζεται απαραίτητα με τη στοιχειομετρία της. *Η τάξη μιας αντίδρασης βασίζεται στην πειραματική παρατήρηση της εξάρτησης της ταχύτητας της αντίδρασης από τη συγκέντρωση. Αποτελεί μια εμπειρική ποσότητα και από μόνη της παρέχει κάποια στοιχεία για το μηχανισμό της αντίδρασης.*

*Η μοριακότητα ωστόσο, εκφράζει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν σε κάθε στοιχειώδες στάδιο μιας αντίδρασης. Είναι πολύ σημαντικό να διακρίνουμε την μοριακότητα από την τάξη: Η τάξη είναι μια εμπειρική ποσότητα η οποία λαμβάνεται από τον πειραματικό νόμο της ταχύτητας, ενώ η μοριακότητα αναφέρεται σε ένα μεμονωμένο στάδιο ενός μηχανισμού. Η μοριακότητα και η τάξη ταυτίζονται μόνο σε στοιχειώδεις αντιδράσεις ενώ όταν μια αντίδραση περιλαμβάνει περισσότερα του ενός επιμέρους στάδια τότε είναι διαφορετικές.<sup>3</sup>*

Ένας επιπλέον διαχωρισμός μεταξύ της τάξης και της μοριακότητας της αντίδρασης είναι ότι η μοριακότητα εξ ορισμού δύναται να λάβει αποκλειστικά ακέραιες τιμές. Αντιθέτως, η τάξη μιας αντίδρασης, καθώς αποτελεί πειραματικά καθοριζόμενη ποσότητα, λαμβάνει και μη ακέραιες τιμές. Ουσιαστικά οι τιμές της ολικής τάξης μιας αντίδρασης ενδέχεται να είναι από  $-\infty$  έως  $+\infty$ , αλλά συνήθως συναντώνται τιμές από 0 έως 4.<sup>4</sup>

Επειδή οι νόμοι ταχυτήτων είναι διαφορικές εξισώσεις, απαιτείται η επίλυση τους, ολοκλήρωση στο χρονικό παράθυρο ενδιαφέροντος, για την εύρεση των συγκεντρώσεων τους συνάρτηση του χρόνου. Με τις σημερινές δυνατότητες των υπολογιστών ακόμα και οι πιο πολύπλοκοι νόμοι ταχυτήτων μπορούν να λυθούν αριθμητικά προσαρμόζοντας κατάλληλα τις τιμές των σταθερών ταχύτητας, ώστε οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις να συμφωνούν ικανοποιητικά με τα δεδομένα. Ωστόσο, σε απλούστερες περιπτώσεις, η αριθμητική επίλυση τους λαμβάνεται εύκολα.

### 2.3-A Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξης

Ο νόμος της ταχύτητας για μια αντίδραση μηδενικής τάξεως δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad [E.2.3-A.1]$$

Οι αντιδράσεις μηδενικής τάξεως συναντώνται κυρίως σε ετερογενείς διεργασίες πάνω σε επιφάνειες. Όπως παρατηρείται, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση. Ολοκληρώνοντας για χρόνο από 0 έως t η προηγούμενη σχέση μετασχηματίζεται στην

$$[A]_t = [A]_0 - kt \quad [E.2.3-A.2]$$

Όπου  $[A]_0$  και  $[A]_t$  οι συγκεντρώσεις αρχικά και σε χρόνο t αντιστοίχως.

### 2.3-B Αντιδράσεις Πρώτης Τάξης

Σε μια αντίδραση πρώτης τάξης η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του αντιδρώντος, σύμφωνα με την σχέση:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad [E.2.3-B-1]$$

Ακολουθώντας επιλύοντας την διαφορική εξίσωση, καταλήγουμε σε δυο πολύ χρήσιμες σχέσεις:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = kt \quad \text{ή} \quad [E.2.3-B.2]$$

$$[A]_0 = [A]_t e^{kt} \quad [E.2.3-B.3]$$

Όπως παρατηρείται στην τελευταία σχέση σε μια αντίδραση πρώτης τάξεως η συγκέντρωση του αντιδρώντος ελαττώνεται εκθετικά με τον χρόνο. Δημιουργώντας κατάλληλο γράφημα του πρώτου όρου της εξίσωσης [E.2.3-B.3] με το χρόνο, από την κλίση της ευθείας δίνετε να μετρηθεί ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης πρώτης τάξεως. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι νόμοι της ταχύτητας για αντιδράσεις μηδενικής έως ν-οστής τάξεως.

Αντίδραση	Τάξη	Μαθηματική σχέση
$A \rightarrow$ προϊόντα	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$
$A+B \rightarrow$ προϊόντα	2	$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln\left(\frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t}\right) = kt$
$nA \rightarrow$ προϊόντα	N	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = nkt$

**Πίνακας 2.3-B.1.** Ολοκληρωμένες μορφές νόμων ταχύτητας διαφόρων τύπων αντιδράσεων από μηδενικής έως ν-οστής τάξης.

## 2.4 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας (Εξίσωση Arrhenius)

Οι εκφράσεις των νόμων της ταχύτητας είναι απλές συναρτήσεις της συγκέντρωσης του αντιδρώντων μορίων με ένα χαρακτηριστικό συντελεστή  $k$ . Εφόσον η έκφραση τους είναι ορθός προσδιορισμένη, ο συντελεστής ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης είναι ποσότητα ανεξάρτητη της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων που υπεισέρχονται στο νόμο της ταχύτητας αλλά και του χρόνου που εξελίσσεται η χημική διεργασία. Ωστόσο παρατηρείται έντονη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία. Η πρώτη σχέση που περιέγραφε την εξάρτηση μιας σταθεράς θερμοδυναμικής ισορροπίας από την θερμοκρασία εισήχθη το 1884 από τον Jacobus Henricus van 't Hoff<sup>5</sup>, και είναι γνωστή ως η εξίσωση του van 't Hoff<sup>1</sup>.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [\text{E.2.4.1}]$$

Η φυσική επιβεβαίωση αλλά και ερμηνεία της εξίσωσης του van 't Hoff πραγματοποιήθηκε πέντε χρόνια αργότερα (1889) από τον Svante Arrhenius<sup>6</sup>, ο οποίος έπειτα από μια σειρά πολυάριθμων πειραματικών μετρήσεων ανακάλυψε ότι ο συντελεστής ταχύτητας μια χημικής αντίδρασης περιγράφεται από την έκφραση:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad [\text{E.2.4.2}]$$

Όπως παρατηρείται από την εξίσωση Arrhenius η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας προέρχεται κυρίως από τον εκθετικό παράγοντα. Η ποσότητα  $A$  ονομάζεται προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας. Οι διαστάσεις του είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας [συγκέντρωση]<sup>1-p</sup>·χρόνος<sup>-1</sup>.

Η πιο σημαντική κινητική παράμετρος που υπεισέρχεται στην εξίσωση Arrhenius είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_{act}$ ). Η συγκεκριμένη ποσότητα εκφράζει το ενεργειακό φράγμα το οποίο πρέπει να υπερκεράσουν τα αντιδρώντα έτσι ώστε να υπερνικηθούν οι απωστικές δυνάμεις των ηλεκτρονιακών τους νεφών και εν τέλει να αντιδράσουν δίνοντας προϊόντα. Καθόσον αποτελεί θετική ποσότητα ενέργειας ο συντελεστής ταχύτητας  $k$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, υπάρχουν αντιδράσεις που εμφανίζουν αντίστροφη τάση με την θερμοκρασία και συνεπώς αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης. Τέτοιου είδους αντιδράσεις πραγματοποιούνται συνήθως μέσω σύνθετων μηχανισμών σχηματίζοντας ασθενή ενδιάμεσα προσθήκης.

Η τυπική μέθοδος εξαγωγής του παράγοντα ( $E_{act}$ ) είναι η δημιουργία κατάλληλου γραφήματος του φυσικού λογαρίθμου του πειραματικά μετρούμενου συντελεστή ταχύτητας ( $\ln k$ )

<sup>1</sup> Η εξίσωση van 't Hoff επειδή εκφράσει μια ισόχωρη μεταβολή είναι γνωστή και ως ισόχωρη van 't Hoff.

με το ανάστροφο της θερμοκρασίας ( $1/T$ ). Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_{act}$ ) και από την τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας  $A$ .

## 2.5 Προσεγγιστικές Μέθοδοι Επίλυσης Νόμου Ταχύτητας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως σε ένα πολύπλοκο κινητικό σύστημα όπου για την πραγματοποίηση της αντίδρασης μεσολαβούν πολλά ενδιάμεσα στάδια, η επίλυση των εξισώσεων του νόμου της ταχύτητας είναι δυσχερής και πολλές φορές αδύνατη. Συνεπώς για την κάμψη αυτών των δυσκολιών αναζητήθηκαν εναλλακτικές μέθοδοι επίλυσης, όπως η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης και οι συνθήκες ψευδοπρώτης τάξεως.

### I. Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης

Η στάσιμη κατάσταση αποτελεί μια προσεγγιστική μαθηματική μέθοδο απλοποίησης των εξισώσεων που υπεισέρχονται στο νόμο της ταχύτητας. Η εφαρμογή της προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Bodenstein<sup>7</sup>. Στην προσέγγιση στάσιμης κατάστασης θεωρείται ότι κατά το μεγαλύτερο μέρος της διάρκειας της αντίδρασης, η μεταβολή της συγκέντρωσης όλων των ενδιάμεσων είναι σταθερή και μικρή. Για το παρακάτω σύστημα διαδοχικών αντιδράσεων έχουμε:



Ο νόμος της ταχύτητας ως προς παραπάνω συστατικά είναι:

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1 t} \quad [E.2.5.1]$$

$$[A_2] = \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [E.2.5.2]$$

$$[A_3] = [A_1]_0 \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \quad [E.2.5.3]$$

Εφαρμόζοντας συνθήκες στάσιμης κατάστασης για το ενδιάμεσο  $[A]_2$ :

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1] - k_2 [A_2] = 0 \quad [E.2.5.4]$$

$$\frac{d[\text{ενδιάμεσων}]}{dt} \cong 0 \quad [E.2.5.5]$$

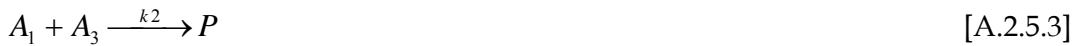
Οι προηγούμενες σχέσεις μετασχηματίζονται στις ακόλουθες απλούστερες μορφές:

$$[A_2] = \frac{k_1}{k_2} [A_1]_0 e^{-k_1 t} \quad [E.2.5.6]$$

$$[A_3] = [A_1]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad [E.2.5.7]$$

## II. Συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης

Εναλλακτική μέθοδος απλοποίησης των εκφράσεων που υπεισέρχονται στο νόμο της ταχύτητας είναι οι συνθήκες ψευδοπρώτης τάξεως. Θεωρώντας το παρακάτω σχημα αλυσιδωτών αντιδράσεων δευτέρας τάξεως έχουμε:



Ακολουθώς οι εκφράσεις μετασχηματίζονται:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_1][A_2] \quad [E.2.5.8]$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -k_2[A_1][A_3] \quad [E.2.5.9]$$

Όπου  $k_1$  και  $k_2$  οι συντελεστές ταχύτητας. Αν ο σχεδιασμός των πειραματικών συνθηκών είναι τέτοιος έτσι ώστε η συγκέντρωση του αντιδρώντος  $[A]_1$  να είναι σε μεγάλη περίσσεια σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των  $[A]_2$  και  $[A]_3$ , ( $[A]_1 \gg [A]_2$  και  $[A]_3$ ), τότε οι παραπάνω σχέσεις απλοποιούνται και μετασχηματίζονται:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k'_1[A_2] \quad [E.2.5.10]$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -k'_2[A_3] \quad [E.2.5.11]$$

Όπου  $k'_1 = k_1[A_1]$  και  $k'_2 = k_2[A_1]$ , επομένως η ολική τάξη της αντίδρασης ελαττώθηκε σε πρώτη τάξεως ως προς τα αντιδρώντα.

Αν και δεν μπορεί να υπάρξει άμεση σύγκριση μεταξύ των δυο προηγούμενων προσεγγιστικών μεθόδων, αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες ψευδοπρώτης τάξεως δεν είναι μια μαθηματική μέθοδος, όπως η στάσιμης κατάστασης, αλλά μια πειραματική συνθήκη απλοποίησης αντιδράσεων δευτέρας τάξεως. Ακόμα και διαδοχικές αντιδράσεις τρίτης τάξεως μπορούν να μετασχηματιστούν σε ψευδό-δευτέρας, είτε ακόμα και σε ψευδό-πρώτης τάξεως, αρκεί η συγκέντρωση των αντιδρώντων να είναι σε περίσσεια εκτός από μια.

### 2.6 Κρούσεις

Η χρονική κλίμακα εξέλιξης ενός φαινομένου στην αέρια φάση, η ταχύτητα αντίδρασης, ή γενικότερα η ταχύτητα διάδοσης μιας φυσικής διαταραχής, εξαρτάται από τη συχνότητα κρούσεων των μορίων, τόσο μεταξύ τους όσο και με τα τοιχώματα.

## 2.6-Α Διαμοριακές Κρούσεις – Κρούσεις με τα Τοιχώματα

Θεωρώντας όλα τα μόρια στην αέρια φάση ως συμπαγείς σκληρές σφαίρες, συγκεκριμένης διαμέτρου  $d$ , μια κρούση μεταξύ δύο σωματιδίων πραγματοποιείται όταν η απόσταση των κέντρων τους είναι μικρότερη ή ίση με τη διάμετρο τους. Υποθέτοντας έναν κύλινδρο κρούσεων (Σχήμα 2.6-1), κάθετης διατομής  $\sigma = \pi d^2$  και ότι όλα τα μόρια είναι στάσιμα εκτός από ένα που κινείται διαμέσου του αερίου με ταχύτητα  $\bar{u}$  για χρονικό διάστημα  $\Delta t$ , τότε ο αριθμός των κρούσεων σε χρονικό διάστημα  $\Delta t$  είναι:  $\sigma \bar{u} N$ . Στην πραγματικότητα δεν είναι όλα τα μόρια παγωμένα αλλά κινούνται με μια σχετική ταχύτητα που καθορίζεται από την κατανομή Maxwell, οπότε η σχετική ταχύτητα σύγκρουσης διαφορετικών μορίων είναι:

$$\bar{u} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad [\text{E.2.6.1}]$$

Όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία και  $\mu$  η ανηγμένη μάζα :

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B) \quad [\text{E.2.6.2}]$$

$m_A$  και  $m_B$  είναι οι μάζες των A και B αντιστοίχως.

Η συχνότητα κρούσεων μεταξύ όμοιων μορίων αλλά και μεταξύ διαφορετικών μορίων αντιστοίχως είναι:

$$Z_{AA} = \sigma \left( \frac{4k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad [\text{E.2.6.3}]$$

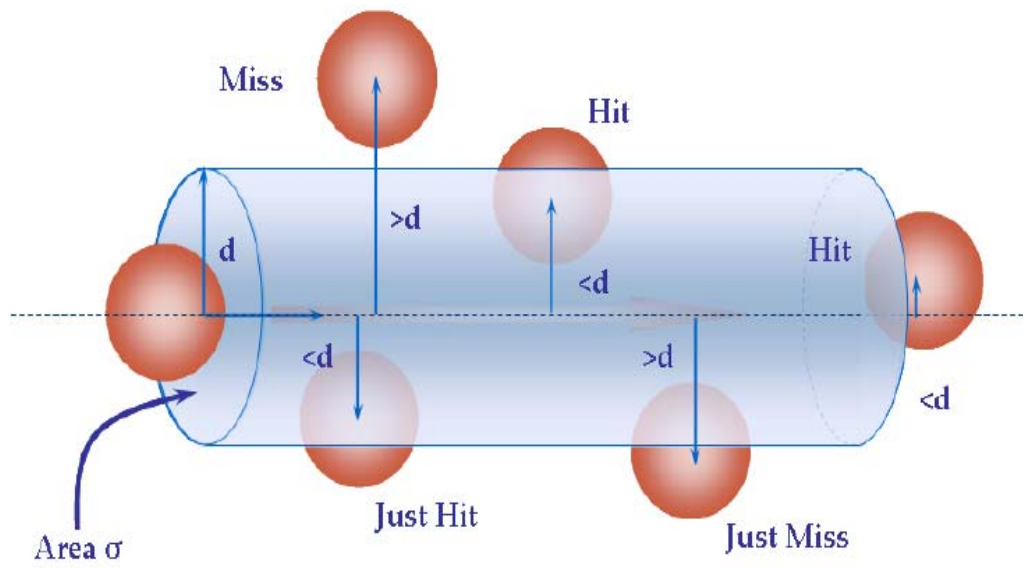
$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad [\text{E.2.6.4}]$$

Όπου  $N_A$  η σταθερά του Avogadro.

Ο αριθμός κρούσεων ενός μορίου ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας σε ένα δοχείο είναι:

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}} \quad [\text{E.2.6.5}]$$

Όπου  $p$  η πίεση του αερίου.



Σχήμα 2.6-1. Σχηματική αναπαράσταση του κυλίνδρου κρούσεων.



## Βιβλιογραφία

---

<sup>1</sup> Διδακτορική διατριβή Βασιλείου Χ. Παπαδημητρίου Ηράκλειο 2005.

<sup>2</sup> *Chemical Kinetics and Dynamics*, Jeffrey I. Steinfeld, Joseph S. Francisco, William L. Hase


<sup>3</sup> *Reaction Kinetics*, Michael J. Pilling, Paul W. Seakins

<sup>4</sup> P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3η Έκδοση, 2001, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.*


<sup>5</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Van' t\\_Hoff\\_equation](http://en.wikipedia.org/wiki/Van%27t_Hoff_equation)

<sup>6</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius\\_equation](http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation)

<sup>7</sup> M. Bodeustein, *Z. Physik. Chem.*, **1913**, 85, 329

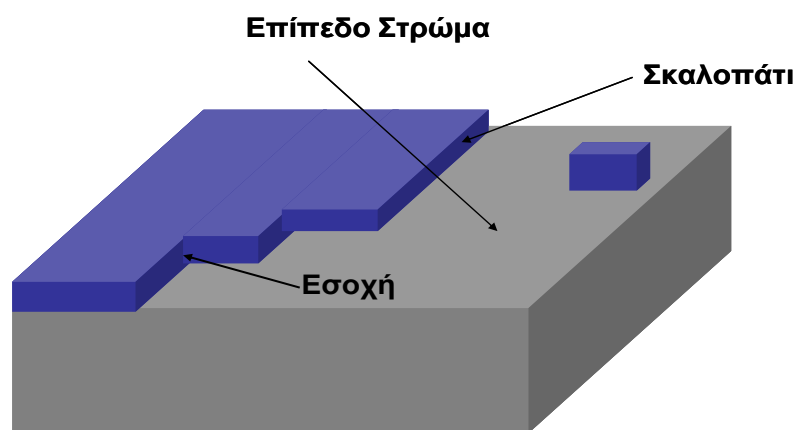


## *“Κεφάλαιο 3”*



### 3.1 Ανάπτυξη και Δομή μιας Επιφάνειας

Μια πρώτη απλή περιγραφή της ιδανικής κρυσταλλικής επιφάνειας είναι εκείνη ενός πλακόστρωτου δρόμου. Ένα άτομο αερίου που συγκρούεται με την επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μια μπάλα που αναπηδά τυχαία πάνω στις πλάκες. Το άτομο χάνει ενέργεια καθώς αναπηδά αλλά το πιθανότερο είναι να διαφύγει από την επιφάνεια προτού χάσει αρκετή κινητική ενέργεια και εγκλωβιστεί σε αυτήν. Η εικόνα αυτή αλλάζει όταν η επιφάνεια παρουσιάζει ατέλειες, όπως για παράδειγμα ένα σκαλοπάτι, όπου ακόμα και το ίδιο μπορεί να παρουσιάζει εσοχές, μεταξύ δυο ανισόπεδων επιπέδων στρωμάτων ατόμων (**Σχήμα 3.1-1**). Καθώς τώρα το άτομο αναπηδά σε ένα από τα επίπεδα στρώματα υπό την επίδραση του διαμοριακού δυναμικού, μπορεί να βρεθεί σε ένα σκαλοπάτι ή σε μια εσοχή, αλληλεπιδρώντας όχι με ένα αλλά με πολύ περισσότερα άτομα με αποτέλεσμα να είναι μεγαλύτερη η πιθανότητα παγίδευσης του στην επιφάνεια.



**Σχήμα 3.1-1** Είδη ατελειών στα επίπεδα στρώματα μιας επιφάνειας. Οι ατέλειες είναι κρίσιμης σημασίας για την ανάπτυξη της επιφάνειας.

Η ύπαρξη λοιπόν αυτών των επιφανειακών ατελειών είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση εναπόθεσης και συνεπώς ανάπτυξης μια επιφάνειας. Καθώς η διαδικασία επικάλυψης στα σκαλοπάτια και στις γωνίες συνεχίζεται έρχεται κάποια στιγμή που ολόκληρη η κατώτερη επιφάνεια επικαλύπτεται. Στο σημείο αυτό οι ατέλειες της επιφάνειας έχουν εξαλειφθεί και η ανάπτυξη σταματάει. Για να υπάρξει όμως συνεχής ανάπτυξη απαιτείται μια επιφανειακή ατέλεια, δηλαδή μια ασυνέχεια που ονομάζεται εξάρθρωση. Ένας λόγος που εμφανίζονται οι εξάρθρωσεις σε μια επιφάνεια είναι η γρήγορη ανάπτυξη της, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να μην έχουν το χρόνο να διευθετηθούν σε καταστάσεις ελάχιστης δυναμικής ενέργειας.

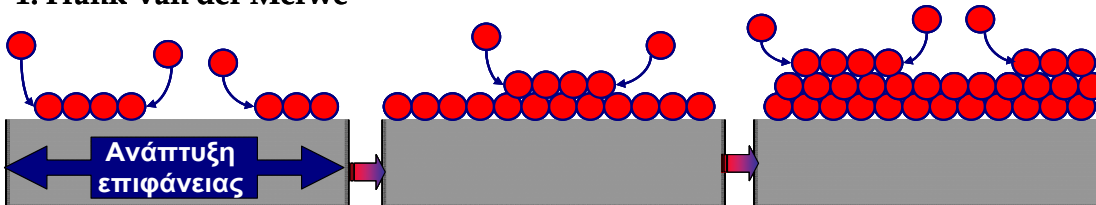
#### 3.1-A Ανάπτυξη Στερεής Επιφάνειας από την Αέρια Φάση

Πολυάριθμες είναι οι παράμετροι που καθορίζουν την ανάπτυξη και δημιουργία μιας στερεής επιφάνειας. Η φύση των μορίων και των αλληλεπιδράσεων που αναμένεται να αναπτυχθούν, η θερμοκρασία ανάπτυξης, η πίεση του περιβάλλοντος στο οποίο δημιουργείται η

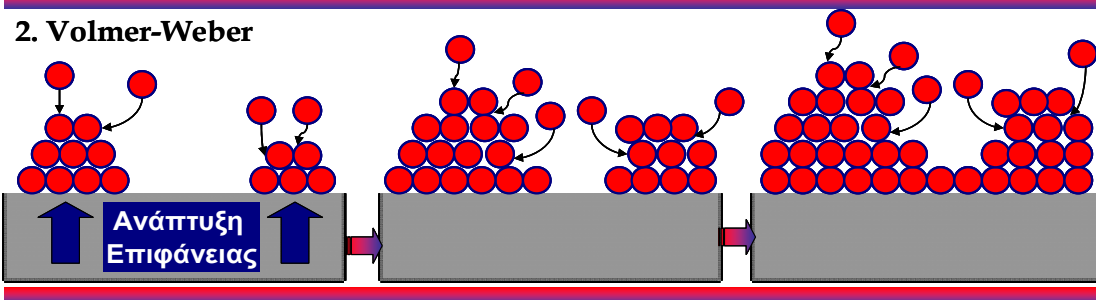
επιφάνεια αποτελούν τις κρισιμότερες παραμέτρους που θα καθορίσουν την δομή του υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο αναμένεται να διαδραματίζει και το χρονικό παράθυρο στο οποίο αυτή αναπτύσσεται αφού απαιτείται χρόνος για την διεύθετηση των μορίων στις θέσεις ελάχιστης ενέργειας. Αν και είναι αρκετά δύσκολο εγχείρημα να κατηγοριοποιηθεί ο τρόπος ανάπτυξης των εκάστοτε επιφανειών, έχουν προταθεί τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα ανάπτυξης ενός υποστρώματος από την αέρια φάση οι βασικές αρχές των οποίων περιγράφονται ακολούθως. (Σχήμα 3.1-A-1).

1. *Μοντέλο Frank-Van der Merwe*. Είναι ένα μοντέλο ανάπτυξης δυο διαστάσεων 2D, το οποίο προϋποθέτει την εναπόθεση του πρώτου στρώματος προτού ξεκινήσει η ανάπτυξη του δεύτερου. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η δημιουργία λείων στρωμάτων του υποστρώματος.
2. *Μοντέλο Volmer-Weber*. Στο συγκεκριμένο μοντέλο η ανάπτυξη της επιφάνειας γίνεται σε 3 διαστάσεις 3D, σχηματίζοντας νησίδες λόγω συμπύκνωσης των μορίων που εναποτίθενται με τα ήδη προσροφημένα μόρια.
3. *Μοντέλο Stranski-Krastanov*. Ουσιαστικά είναι ένας συνδυασμός των δυο προηγούμενων. Αρχικά η ανάπτυξη της επιφάνειας λαμβάνει χώρα σε δυο διαστάσεις σχηματίζοντας μια λεία μονοστιβάδα αλλά επακολουθεί ανάπτυξη σε νησίδες οπών προβλέπει το μοντέλο Volmer-Weber.

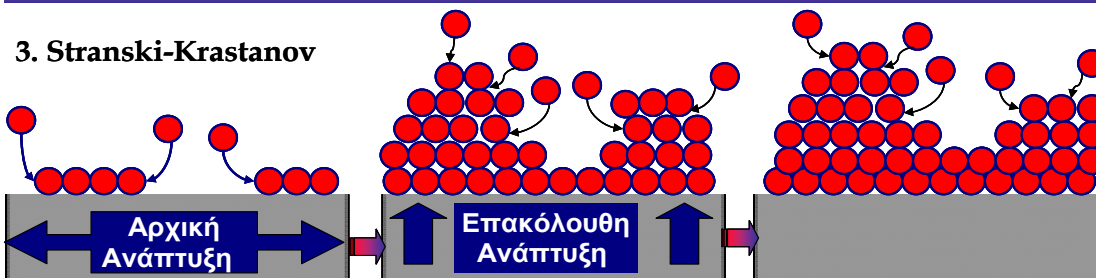
### 1. Frank-van der Merwe



### 2. Volmer-Weber



### 3. Stranski-Krastanov



Σχήμα 3.1-A-1 Θεωρητικά μοντέλα ανάπτυξης επιφανειών.

### 3.2 Φυσική και Χημική Προσρόφηση

Ως προσρόφηση καλείται η διαδικασία συσσώρευσης σωματιδίων πάνω σε μια επιφάνεια. Η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφημένη ουσία ενώ η επιφάνεια ονομάζεται προσροφών υλικό ή υπόστρωμα. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ του αερίου και του στερεού προέρχονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος.<sup>1</sup> Επομένως η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ στερεού-αερίου εξαρτάται από το είδος των δυνάμεων αυτών και διαχωρίζεται σε δυο κατηγορίες τη φυσιορόφηση (physical adsorption ή physisorption) και τη χημειορόφηση (chemical adsorption ή chemisorption).

Η φυσιορόφηση εμφανίζεται όταν μεταξύ του στερεού και του αερίου ασκούνται ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals έχουν μεγάλη εμβέλεια και είναι υπεύθυνες για την ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας που παρατηρείται τόσο στην επιφάνεια όσο και στο προσροφών μόριο. Η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο φυσιοροφάται, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενθαλπία συμπύκνωσης του μορίου. Η ενέργεια αυτή απορροφάται από τις δονήσεις του πλέγματος οπότε καθώς το σωματίδιο αναπηδά κατά μήκος της επιφάνειας χάνει τελικά την ενέργεια του και προσκολλάται σε αυτήν (διευθέτηση).

Η ενθαλπία της φυσιορόφησης ( $\Delta H_{\text{adsorption}}$ ) μπορεί να μετρηθεί παρατηρώντας την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός δείγματος γνωστής θερμοχωρητικότητας και οι τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 20 kJ mol<sup>-1</sup> (Πίνακας 3.2.1).

Ένα φυσιοροφημένο μόριο δονείται μέσα σε ένα πηγάδι δυναμικού από το οποίο είναι δυνατόν να διαφύγει σε μικρό χρονικό διάστημα. Η ταχύτητα διαφυγής, επομένως ο χρόνος παραμονής του μορίου στην επιφάνεια, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αναμένεται να ακολουθεί Arrhenius συμπεριφορά, σύμφωνα με την σχέση:

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k_{\text{εκρόφησης}} = \tau_0 e^{E_0 / RT} \quad [\text{E.3.2.1}]$$

$$k_{\text{εκρόφησης}} = A e^{-E_a / RT} \quad [\text{E.3.2.2}]$$

$k_{\text{εκρόφησης}}$  είναι η σταθερά εκρόφησης,  $A$  ο προεκθετικός παράγοντας της Arrhenius εξίσωσης και  $\tau_0 = 0,693 / A$ .

Στη χημειορόφηση η κατανομή των ηλεκτρονίων αλλάζει καθώς το μόριο πλησιάζει την επιφάνεια, μεταβάλλοντας τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, τόσο του μορίου, όσο και της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός χημικού δεσμού, είτε ομοιοπολικού είτε ιοντικού. Η ενθαλπία χημειορόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της φυσιορόφησης και οι τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 200kJ mol<sup>-1</sup> (Πίνακας 3.2.1).

Η χημειορρόφηση είναι συνήθως μια εξώθερμη διαδικασία αφού το φαινόμενο της προσρόφησης περιορίζει την μεταφορική κίνηση της προσροφημένης ουσίας, δηλαδή η μεταβολή της εντροπίας είναι μικρότερη του μηδενός,  $\Delta S < 0$ . Για να είναι μια διαδικασία αυθόρμητη απαιτείται η ενέργεια  $\Delta G$  να είναι αρνητική. Επομένως σύμφωνα με τα προηγούμενα, αλλά και τη σχέση  $\Delta G_{(ads)} = \Delta H_{(ads)} - T\Delta S_{(ads)}$ , προκύπτει ότι η διαδικασία της χημειορόφησης είναι αυθόρμητη μόνο όταν η ενθαλπία είναι αρνητική, δηλαδή όταν η διαδικασία είναι εξώθερμη<sup>2</sup>.

Παλαιότερα, το κριτήριο για την διάκριση της φυσιορρόφησης και της χημειορόφησης ήταν η τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης  $\Delta H_{(ads)}$ . Τιμές θετικότερες από  $-25\text{kJ mol}^{-1}$  θεωρούνταν ότι αντιστοιχούσαν σε φυσιορρόφηση, ενώ τιμές αρνητικότερες από  $-40\text{kJ mol}^{-1}$  αντιστοιχούσαν σε χημειορόφηση. Όμως το κριτήριο αυτό δεν ανταποκρινόταν σε όλες τις περιπτώσεις, γι αυτό για την διάκριση του είδους της προσρόφησης χρησιμοποιούνται ειδικές φασματοσκοπικές τεχνικές.

<i>Μέγιστες παρατηρούμενες ενθαλπίας προσρόφησης <math>\Delta H_{(ads)}</math> kJ mol<sup>-1</sup></i>		<i>Ενθαλπίες Χημειορόφησης <math>\Delta H_{(χημ)}</math> kJ mol<sup>-1</sup> σε επιφάνεια Χρωμίου</i>	
H <sub>2</sub>	84	H <sub>2</sub>	188
N <sub>2</sub>	21	CO	192
H <sub>2</sub> O	57	NH <sub>3</sub>	188
CH <sub>4</sub>	21	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	427

Πίνακας 3.2.1. Ενθαλπίες φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η ενθαλπία προσρόφησης εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, κυρίως επειδή τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, διακρίνοντας δυο περιπτώσεις:

- ✚ Εάν τα σωματίδια αλωθούνται μεταξύ τους η ενθαλπία προσρόφησης αυξάνεται, γίνεται λιγότερη αρνητική, όσο αυξάνεται η επικάλυψη. Η προσρόφηση αυτών των ενώσεων πραγματοποιείται με ακανόνιστο τρόπο έως ότου οι ανάγκες κρυστάλλωσης απαιτήσουν τάξη.
- ✚ Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας έλκονται, τείνουν να συσσωματώνονται σε νησίδες, και η ανάπτυξη τους γίνεται στα σύνορα τους. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν επίσης μεταπτώσεις μεταξύ τάξεως και αταξίας όταν θερμανθούν αρκετά ώστε η θερμική κίνηση να υπερνικά τις αλληλεπιδράσεις τους, όχι όμως τόσο ώστε να εκροφηθούν.

### 3.3 Εκρόφηση

Η εκρόφηση μιας προσροφημένης ουσίας απαιτεί πάντα ενεργοποίηση, αφού τα σωματίδια πρέπει να διαφύγουν από τον πωθμένα ενός πηγαδιού δυναμικού. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ποσότητα εξαρτώμενη από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, συνεπώς μεταβάλλεται όσο εξελίσσεται η εκρόφηση. Επομένως, η χρησιμοποίηση εννοιών όπως «ενέργεια ενεργοποίησης», «τάξη αντίδρασης» και «σταθερά ταχύτητας» είναι παρακινδυνευμένη, καθώς υπάρχουν πολύ λίγες περιπτώσεις που η κινητική της εκρόφησης είναι αυστηρά πρώτης ή δευτέρας τάξεως.

Για τη μέτρηση της ενέργειας ενεργοποίησης της εκρόφησης χρησιμοποιείται η τεχνική της στιγμιαίας εκρόφησης του δείγματος. Σε αυτήν την τεχνική καταγράφεται η απότομη αύξηση της πίεσης του δείγματος, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στην τιμή που η ενέργεια ενεργοποίησης υπερκεράζεται και η εκρόφηση γίνεται απότομα. Το φάσμα που προκύπτει, διάγραμμα της ταχύτητας εκρόφησης ως προς τη θερμοκρασία, αποτελείται συνήθως από μια κορυφή, η θέση της οποίας εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου το φάσμα εκρόφησης, αποτελείται από περισσότερες κορυφές, γεγονός που αναδεικνύει την παρουσία θέσεων προσρόφησης με διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης - ουσιαστικά θέσεις όπου ευνοείται ενεργειακά η προσρόφηση των μορίων - και δηλώνει την ύπαρξη μη ισοδύναμων θέσεων προσρόφησης στο υπόστρωμα.

### 3.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

Ο αριθμός των θέσεων που καταλαμβάνονται από τα μόρια, σε σταθερή θερμοκρασία, εξαρτάται από τη φύση της αλληλεπίδρασης και την πίεση του αερίου. Η εξάρτηση της επικάλυψης της επιφάνειας από την πίεση του αερίου, σε σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται *ισόθερμη προσρόφησης*. Μια επιφάνεια θεωρείται ότι αποτελείται από συγκεκριμένο αριθμό θέσεων ( $N_{\max}$ ). Ένα μέρος αυτών είναι κατειλημμένες ( $N_s$ ), ενώ οι υπόλοιπες είναι ελεύθερες  $N_{\max} - N_s = N_f$ . Ο λόγος των κατειλημμένων θέσεων προς τις ολικές θέσεις δείχνει το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας (fractional Coverage) και συμβολίζεται με  $\theta$ :

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} \quad [E.3.4.1]$$

Οι τιμές του  $\theta$  κυμαίνονται από 0 έως 1 στην μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ τιμές  $\theta > 1$  δηλώνουν πολυστρωματική προσρόφηση. Για  $\theta=1$  θεωρείται ότι έχει λάβει χώρα πλήρης επικάλυψη ενός στρώματος (monolayer).

Συνδεδετική (associative) προσρόφηση είναι η διαδικασία προσρόφησης ενός μορίου στην επιφάνεια χωρίς τη διάσπαση του. Όταν κατά την προσρόφηση του, το μόριο διασπάται, τότε η διαδικασία ονομάζεται διασπαστική προσρόφηση (dissociative adsorption).

Ο ακριβής προσδιορισμός των διαθέσιμων θέσεων μιας επιφάνειας είναι αρκετά δύσκολο εγχείρημα, γι αυτό το  $N_{\max}$  πολύ συχνά θεωρείται ότι ισούται με τον αριθμό των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια.

### 3.4-A Μονοστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη Langmuir

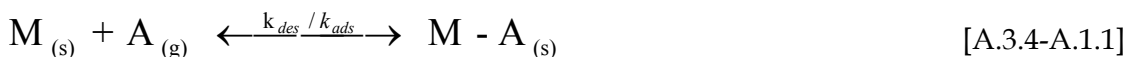
Το πρώτο μοντέλο που περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ποσότητας του αερίου που προσροφάται και της πίεσης, σε σταθερή πάντα θερμοκρασία, εισήχθη από τον Langmuir. Όπως σε όλα τα θεωρητικά μοντέλα απαιτείται η εισαγωγή συγκεκριμένων παραδοχών-προσεγγίσεων για την εφαρμογή του. Οι βασικές παραδοχές της θεωρίας αυτής είναι<sup>1</sup>:

- 1) Η προσρόφηση περιορίζεται στο πάνω στρώμα της επιφάνειας.
- 2) Η στερεή επιφάνεια είναι λεία, αποτελείται από ισοδύναμες θέσεις με την κάθε μία εξ αυτών να μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο προσροφηθέν μόριο.
- 3) Τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση συγκρούονται συνεχώς με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μια άδεια θέση τότε σχηματίζουν δεσμό με την επιφάνεια. Αν συγκρουστούν με μια ήδη κατειλημμένη θέση τότε ανακλώνται πίσω στην αέρια φάση.
- 4) Η ενθαλπία προσρόφησης δεν εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, ουσιαστικά το ενεργειακό φράγμα, το οποίο θα πρέπει να υπερκεράσουν τα μόρια για να μετακινηθούν σε μια άλλη θέση είναι πολύ μεγαλύτερο από το  $k_B \times T$  επομένως δεν υπάρχουν επιφανειακές αλληλεπιδράσεις.

Ο Langmuir υπέθεσε ότι η προσρόφηση είναι μια διαδικασία δυναμικής ισορροπίας. Το μεγαλύτερο μέρος των μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια προσροφώνται παραμένοντας για λίγο, έπειτα αποκτούν ικανή ποσότητα ενέργειας για να εγκαταλείψουν την επιφάνεια, εκρόφηση.

#### 3.4-A.1 Κινητική Προέλευση Συνδεδετικής Προσρόφησης

Η εκρόφηση ενός μορίου από την επιφάνεια είναι μια πρώτης τάξης διαδικασία και εξαρτάται μόνο από τις κατειλημμένες θέσεις :  $k_{des} \times N_s$ . Η προσρόφηση εξαρτάται τόσο από τον αριθμό των κατειλημμένων θέσεων όσο και την πίεση:  $k_{ads} \times N_f \times P$



$$\text{Ρυθμός προσρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \times P \times (N_{\max} - N_s) \quad [E.3.4-A.1.1]$$

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{des} \times N_s \quad [E.3.4-A.1.2]$$



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

$$k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s) = k_{des} \times N_s \quad [E.3.4-A.1.3]$$

Και εν τέλει προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης Langmuir:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} = \frac{K_{Lang} P}{1 + K_{Lang} P} \quad [E.3.4-A.1.4]$$

$$\text{όπου } K_{Lang} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad [E.3.4-A.1.5]$$

Σε πολύ χαμηλές πιέσεις του αερίου  $P \xrightarrow{\text{lim}} 0$ ,  $K_{Lang}P \ll 1$

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

Επιλύοντας καταλλήλως την εξίσωση [E.3.4-A.1.5] καταλήγουμε στη μορφή:

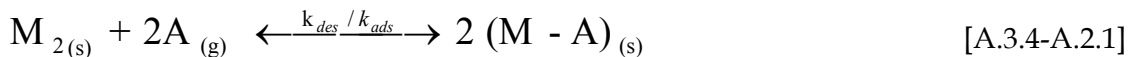
$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + P \frac{1}{N_{max}} \quad [E.3.4-A.1.6]$$

η οποία είναι μια εξίσωση της μορφής  $y=ax+b$  από την κλίση της οποίας υπολογίζουμε το  $\frac{1}{N_{max}}$

και από την τεταγμένη επί την αρχή το  $\frac{1}{N_{max} K_{Lang}}$

### 3.4-A.2 Κινητική Μελέτη Διασπαστικής Προσρόφησης

Ανάλογη εξίσωση με την προηγούμενη μπορεί να προκύψει και στην περίπτωση της διασπαστικής προσρόφησης, όπου όταν το μόριο προσροφάται διασπάται.



$$\text{Ρυθμός προσρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s)^2 \quad [E.3.4-A.2.1]$$

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{des} \times (N_s)^2 \quad [E.3.4-A.2.2]$$

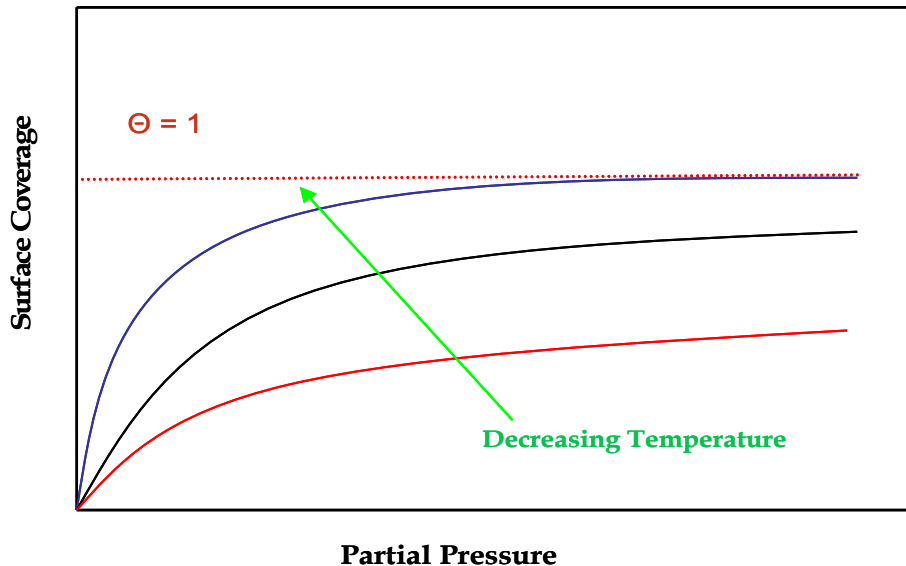
Στην ισορροπία

$$k_{ads} \times P \times (N_{max} - N_s)^2 = k_{des} \times (N_s)^2 \quad [E.3.4-A.2.3]$$

Και τελικά καταλήγουμε στην τελική μορφή:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{(K_{Lang} P)^{1/2}}{1 + (K_{Lang} P)^{1/2}} \quad \text{όπου } K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad [E.3.4-A.2.4]$$

Τόσο στην συσχετιζόμενη όσο και στην διασπόμενη προσρόφηση η σταθερά ισορροπίας  $K_{Lang}$  εκφράζει τη συγγένεια (affinity) ενός μορίου με το υπόστρωμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς  $K$  τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση του μορίου με την επιφάνεια. Στο παρακάτω διάγραμμα, χαρακτηριστικό της ισόθερμης Langmuir, παρουσιάζεται η μεταβολή της επικάλυψης της επιφάνειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της επικάλυψης πλησιάζοντας την μέγιστη τομή της, προσρόφηση ενός monolayer όπου  $\Theta=1$ .



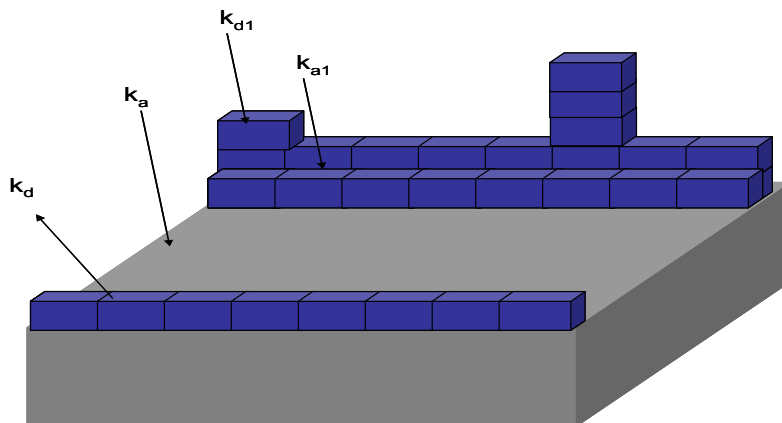
Σχήμα 3.4-A-2.1 Χαρακτηριστικό διάγραμμα της ισόθερμης Langmuir.

### 3.4-B Πολυστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη BET

Οι περιορισμοί τους οποίους έθετε η ισόθερμη Langmuir αλλά και το γεγονός ότι η πλειονότητα των μορίων δεν ακολουθούσε αυτού του είδους την συμπεριφορά οδήγησε το 1938 τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, και Edward Teller, στην έκδοση ενός άρθρου εισάγοντας ένα νέο μοντέλο ισόθερμης όπου αργότερα ονομάστηκε ισόθερμη BET από τα αρχικά των δημιουργών της. Η αρχική ιδέα ήταν η επέκταση της θεωρίας που πρότεινε ο Langmuir από τη μονοστρωματική στην πολυστρωματική προσρόφηση. Σε αυτή την περίπτωση, η ισόθερμη αντί να καταλήγει σε μια τιμή κορεσμού στις υψηλές πιέσεις, αναμένεται να αυξάνεται απεριόριστα. Για μια ακόμα φορά για την εφαρμογή του μοντέλου ήταν αναγκαία η θεώρηση κάποιων υποθέσεων οι κυριότερες εκ των οποίων είναι οι εξής:

- Το μόριο φυσιοροφάται συνεχώς στην επιφάνεια σε ξεχωριστά στρώματα.
- Δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων στρωμάτων.
- Για το κάθε στρώμα που προσροφάται μπορεί να εφαρμοστεί το μοντέλο του Langmuir.

Για την εξαγωγή της ισόθερμης BET χρησιμοποιούνται διαφορετικές σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης ανάλογα με το αν η θέση είναι κατειλημμένη ή όχι (Σχήμα 3.4-B-1).



**Σχήμα 3.4-B-1.** Τμήμα του υποστρώματος το οποίο έχει καταληφθεί από προσροφημένα μόρια. Η ισόθερμη BET απαιτεί την εφαρμογή διαφορετικών σταθερών ταχύτητας για κάθε στρώμα που αναπτύσσεται.

Ο συνολικός όγκος της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογος του αριθμού των προσροφημένων μορίων, ο οποίος προκύπτει με άθροισμα των υψών κάθε στήλης. Η τελική μορφή της BET εξίσωσης είναι:

$$Y = \frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{\max} C} + \frac{(C-1)}{N_{\max} C} \times \frac{P}{P_0} \quad [E.3.4-B.1]$$

Όπου η σταθερά  $C$  θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση ισορροπίας για την πολυστρωματική προσρόφηση σε αναλογία με την σταθερά  $K_{\text{Lang}}$  όπου είναι η συνάρτηση ισορροπίας για τη μονοστρωματική προσρόφηση. Ως  $P_0$  ορίζεται η τάση ατμών του υποστρώματος στην δεδομένη θερμοκρασία η οποία εξάγεται για το κάθε μόριο από την Antoine εξίσωση (είτε την Claudius Charperon εξίσωση).

$$\log P_0 = a - \frac{b}{T + c} \quad [E.3.4-B.2]$$

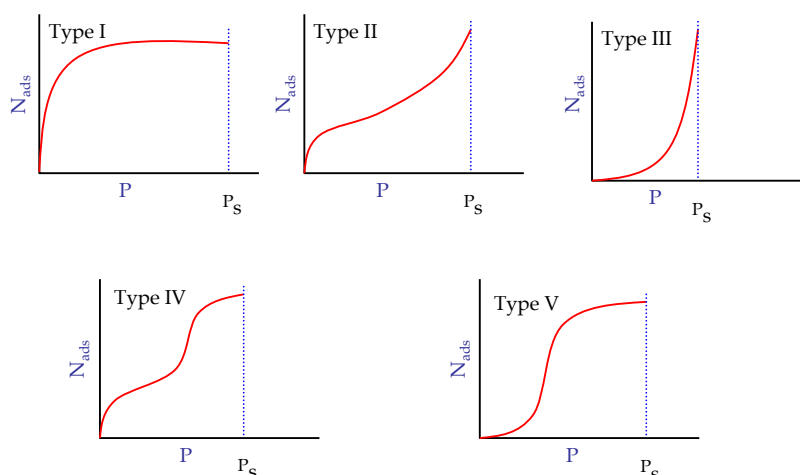
Όπου  $P_0$  είναι η τάση ατμών σε bar και  $T$  η θερμοκρασία σε K.

Η γραμμική προσαρμογή του πρώτου όρου της εξίσωσης [E.3.4-B.1],  $Y$  με τον λόγο του  $P/P_0$  ακολουθούν μια ευθεία γραμμή με κλίση  $\frac{(C-1)}{N_{\max} C}$  και τεταγμένη επί το  $Y$ ,  $\frac{1}{N_{\max} C}$  από όπου μπορεί να υπολογιστούν οι διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας αλλά και η τιμή της αδιάστατης παραμέτρου  $C$ .

Οι διαφορετικές μορφές των ισόθερμων BET παρατίθενται στα παρακάτω σχήματα, διακρινόμενες σε πέντε κατηγορίες (Σχήμα 3.4-B-2). Η τύπου I ισόθερμη αναπαριστά τη

Langmuir μονοστρωματική προσρόφηση. Οι ισόθερμες II, III, σχετίζονται με τη μόνο και πολυστρωματική προσρόφηση προσεγγίζοντας την πίεση κορεσμού ασυμπτωτικά. Πειραματικά τέτοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί κατά την προσρόφηση ενός αερίου σε επιφάνειες σκόνης (powder films). Όπως παρατηρείται και στις δυο αυτές περιπτώσεις η προσρόφηση αυξάνεται απεριόριστα όπως και προβλέπεται. Τέλος οι ισόθερμες IV και V αναφέρονται στην προσρόφηση πάνω σε πορώδεις επιφάνειες<sup>4</sup>.

Εν κατακλείδι, η ισόθερμη BET αποτελεί ένα χρήσιμο θεωρητικό μοντέλο για την περιγραφή διαδικασιών πολυστρωματικής προσρόφησης διευρύνοντας το μοντέλο Langmuir, περιγράφοντας ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα για μια συγκεκριμένη, περιορισμένη μεν, περιοχή πιέσεων. Εν τούτοις, αδυνατεί να περιγράψει φαινόμενα προσρόφησης σε χαμηλές πιέσεις του υπερκείμενου αερίου, υποτιμώντας το ποσοστό προσρόφησης των μορίων, αλλά και υπερεκτιμώντας αυτό σε υψηλότερες πιέσεις.



**Σχήμα 3.4-B-2.** Διάκριση των ισόθερων BET σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της προσρόφησης που περιγράφουν.

### 3.4-Γ 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.3.4-Γ.1], αντιστοιχεί στην παραδοχή ότι η ενθαλπία προσρόφησης μεταβάλλεται γραμμικά με την πίεση του αερίου, ενώ η ισόθερμη Freundlich εξίσωση [E.3.4-Γ.2], αντιστοιχεί σε μια λογαριθμική μεταβολή.

$$\Theta = C_1 \ln(C_2 P) \quad [E.3.4-Γ.1]$$

$$\Theta = C_1 P^{\frac{1}{C_2}}$$

Όπου  $C_1$  και  $C_2$  είναι σταθερές. [E.3.4-Γ.2]

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι διάφορες ισόθερμες συμφωνούν λίγο ή πολύ με τα πειραματικά δεδομένα σε περιορισμένο εύρος πιέσεων αλλά παραμένουν κατά βάση εμπειρικές. Εν τούτοις, 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.

### 3.5 Κινητική της Προσρόφησης

Για την κινητική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίων μορίων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος με στερεές και υγρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται αδιάστατοι συντελεστές, διευθέτησης και κατακράτησης, οι οποίοι εκφράζουν το ρυθμό κατανάλωσης του αερίου στην εκτιθέμενη επιφάνεια.

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

$$\alpha = \frac{\text{number of gas molecules entering the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}} \quad [E.3.5.1]$$

Ουσιαστικά ο συντελεστής διευθέτησης είναι η πιθανότητα παραμονής ενός μορίου στην επιφάνεια για όσο χρόνο περίπου διαρκεί μια δόνηση ( $\sim 10^{-12}$  s), αναφερόμενος ουσιαστικά στο αρχικό βήμα της προσρόφησης. Πειραματικά δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί, καθώς το πειραματικά εφικτό χρονικό παράθυρο των ταχύτερων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την μελέτη ετερογενών φαινομένων σε επιφάνειες είναι της τάξεως των milliseconds, όντας κατά πολύ βραδύτερο.

✓ **Συντελεστής κατακράτησης ή πιθανότητα προσρόφησης (uptake coefficient,  $\gamma$ )**

Ο ρυθμός με τον οποίο μια επιφάνεια επικαλύπτεται από μια προσροφημένη ουσία, εξαρτάται από την ικανότητα του υποστρώματος να διαχέει την ενέργεια του εισερχόμενου σωματιδίου σε θερμική κίνηση κατά την κρούση του με την επιφάνεια. Ο συντελεστής προσρόφησης είναι μια αδιάστατη παράμετρος, εκφράζοντας το συνολικό βαθμό προσρόφησης συμπεριλαμβάνοντας φυσικές και χημικές διεργασίες, μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης, καθώς επίσης και στο εσωτερικό της επιφάνειας<sup>5</sup>:

$$\gamma = \frac{\text{number of gas molecules removed from the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}} \quad [E.3.5.2]$$

Σε παλαιότερα συγγράμματα αναφέρεται και ως πιθανότητα προσκόλλησης<sup>7,10</sup> (sticking probability S) όπου

$$s = \frac{\text{rate of adsorption of molecules by the surface}}{\text{rate of collision of molecules with the surface}} \quad [\text{E.3.5.3}]$$

αντιπροσωπεύοντας την ίδια ποσότητα. Ο συντελεστής προσρόφησης προσδιορίζεται πειραματικά. Αποτελεί διαφορετική ποσότητα από τον συντελεστή διευθέτησης, καθώς στο χρονικό παράθυρο που απαιτείται για την μέτρηση του δεν συντελείται αποκλειστικά η προσρόφηση των μορίων, αλλά λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα μικρότερης έκτασης, όπως η εκροφήση και η διάλυση των μορίων. Ουσιαστικά ο συντελεστής κατακράτησης αποτελεί κλάσμα του συντελεστή διευθέτησης. Ο συντελεστής  $\gamma$  χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα πεδίου τιμών, με την τάξη του μεγεθός τους να μην υπερβαίνει συνήθως το  $\gamma < 10^{-3}$ , όταν η προσρόφηση μορίων συντελείται σε μη μεταλλικές επιφάνειες.

Η πιθανότητα προσκόλλησης ενός σωματιδίου σε μια επιφάνεια ελαττώνεται όσο αυξάνεται η επικάλυψη της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir και θεωρώντας ότι το  $\gamma$  είναι ανάλογο του  $1-\theta$ , δηλαδή του μη κατειλημμένου τμήματος προκύπτει η σχέση:

$$\gamma = \gamma_0(1 - \theta) \quad \text{όπου } \gamma_0 \text{ είναι η πιθανότητα προσκολλήσεως σε μια τελείως καθαρή επιφάνεια } (\theta=0).$$

*Πειραματικά αποτελέσματα (όπως και στην συγκεκριμένη εργασία) έχουν δείξει ότι η τιμή του  $\gamma$  παραμένει ίση με  $\gamma_0$  μέχρι ότου η επικάλυψη να ανέλθει στα  $6 \times 10^{13}$  molecule  $\text{cm}^{-2}$  και μετά μειώνεται απότομα με το φαινόμενο αυτό να είναι εντονότερο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες του υποστρώματος. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το συγκρουόμενο μόριο δεν εισέρχεται αμέσως στην κατάσταση της χημειορόφησης αλλά κινείται πάνω από την επιφάνεια έως ότου συναντήσει μια κενή θέση. Γιατί όμως συμβαίνει αυτό; Ουσιαστικά η προσρόφηση πραγματοποιείται με τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου, μιας «ενδιάμεσης κατάστασης». Αν το μόριο συγκρουστεί με την επιφάνεια σε μια κατειλημμένη θέση δεν ανακλάται απαραίτητα στην αέρια φάση, όπως θεωρεί το μοντέλο Langmuir. Αντιθέτως, σχηματίζει ασθενής δεσμούς van der Waals (ενδιάμεσο προσρόφησης) και διαχέεται για ελάχιστο χρονικό διάστημα, χάνοντας ένα μέρος της ενέργειάς του, έως ότου συναντήσει και τοποθετηθεί σε μια κενή θέση. Ακολουθώς περιγράφεται αναλυτικά το μοντέλο «ενδιάμεσης προσρόφησης» που χρησιμοποιήθηκε στην διατριβή για την εξαγωγής μέρους των αποτελεσμάτων.*

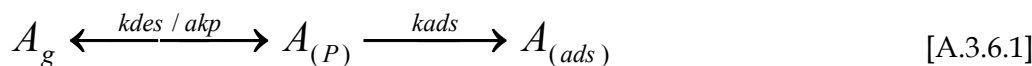
*Εφόσον η ενέργεια που περιέχει το «ζεστό» μόριο στην αέρια φάση δεν διατεθεί κατά την σύγκρουση του με το υπόστρωμα τότε είναι πιθανόν η περίσσια ενέργειας να έχει ως αποτέλεσμα την εκροφήση του μορίου στην αέρια φάση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο χρόνος αλληλεπίδρασης του μορίου (residence time), αυξάνεται, σταθεροποιώντας το ενδιάμεσο. Επόμενος, ο χρόνο παραμονή των μορίων στο υπόστρωμα είναι και άλλη μια πιθανή εξήγηση του γεγονότος του φαινομένου της εξάρτησης της προσρόφησης των μορίων από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας είναι εντονότερο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.*

Οι συντελεστές κατακράτησης μπορούν να εκφραστούν με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με το τι εκφράζουν κάθε φορά.

- $\gamma_i$  (initial uptake coefficient) καθορίζεται πειραματικά στο αρχικό στάδιο της έκθεσης της επιφάνειας στο αέριο.
- $\gamma_{ss}$  (steady state uptake coefficient) καθορίζεται πειραματικά όταν ο συντελεστής κατακράτησης παραμένει αμετάβλητος με την πάροδο του χρόνου, στο χρονικό παράθυρο του εκάστοτε πειράματος.
- $\gamma_{obs}$ , αναφέρεται στην παρατηρούμενη τιμή του συντελεστή κατακράτησης υπό καθορισμένες συνθήκες είτε μερικής πίεσης είτε χρόνου.
- $\gamma_{max}$  αναφέρεται στη μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης.
- $\gamma_x$  αναφέρεται στον ολικό συντελεστή κατακράτησης Χ ειδών, όταν μίγμα Χ αέριων μορίων προσροφώνται στην επιφάνεια<sup>6</sup>.

### 3.6 Χρήση Ενδιάμεσου Μοντέλου Προσρόφησης

Όπως προαναφέρθηκε, όταν μεταξύ των προσροφημένων μορίων ασκούνται γειτονικές αλληλεπιδράσεις η προσρόφηση εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας. Αντιδράσεις που ακολουθούν αυτήν την συμπεριφορά (εξάρτηση του  $\gamma$  από το  $\theta$ ) περιγράφονται μέσω του ακόλουθου μηχανισμού:



Όπου  $\alpha$  είναι ο συντελεστής διευθέτησης και ουσιαστικά περιγράφει την παγίδευση του μορίου στην ενδιάμεση κατάσταση. Η τιμή του μπορεί ασφαλώς να θεωρηθεί 1 και να παραληφθεί. Οι συντελεστές  $k_{des}$ ,  $k_p$  και  $k_{ads}$  είναι οι συντελεστές ταχύτητας εκρόφησης, παγίδευσης και προσρόφησης του μορίου, αντίστοιχα.

Η διαδικασία προσρόφησης στην επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδικασία δυο βημάτων, όπου αρχικά το αέριο  $A_{(g)}$  παγιδεύεται  $A_{(P)}$  στην επιφάνεια, και στην συνέχεια προσροφάται σε αυτήν (φυσιροφάται)  $A_{(ads)}$ .

Ως παγίδευση θεωρείται η ασθενής αλληλεπίδραση που έχει το μόριο με την επιφάνεια του πάγου κατά τον χρόνο παραμονής του μορίου στο πλέγμα της επιφάνειας. Ως φυσιορόφηση θεωρείται η δημιουργία ενός υδρογονικού δεσμού μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας.

Σύμφωνα με την προηγούμενη εξίσωση ο συντελεστής προσρόφησης ( $\gamma$ ) είναι ίσος με:

$$\gamma = \frac{\text{adsorption rate}}{\text{collision rate}} = \frac{k_{ads} A_{(P)}}{k_p A_{(g)}} \quad [E.3.6.1]$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για το ενδιάμεσο  $A_{(P)}$  έχουμε:

$$\frac{d[A_p]}{dt} = k_p[A_g] - k_{des}[A_p] - k_{ads}[A_p] = 0 \quad [E.3.6.2]$$

Συνδυάζοντας τις δυο προηγούμενες σχέσεις προκύπτει η εξίσωση:

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} \quad [E.3.6.3]$$

Ακολουθώντας της εξίσωση Jayne *et al.*,<sup>7</sup> η αναλογία των συντελεστών ταχύτητας μπορεί να γράφει ως συνάρτησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) \quad [E.3.6.4]$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις [E.3.6.3] και [E.3.6.4] καταλήγουμε στην τελική σχέση από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία και εντροπία της προσρόφησης κάνοντας ένα αντίστοιχο Arrhenius διάγραμμα:

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \quad [E.3.6.5]$$

Η προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης με την αντίστροφη θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση [E.3.6.5] ομοιάζει με την Arrhenius συμπεριφορά και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή χρήσιμων θερμοδυναμικών παραμέτρων.



## Βιβλιογραφία

---

<sup>1</sup> *The solid-Gas Interface*, Flood, Alison

<sup>2</sup> P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3η Έκδοση, 2001, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.*


<sup>3</sup> *Surfaces, Oxford Chemistry Primers*, Garry Attard, Colin Barnes

<sup>4</sup> *Physical Chemistry of Surfaces, Third Edition*, Adamson


<sup>5</sup> *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* 2nd Edition (1997), Accessed 30 September 2008

<sup>6</sup> <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.

<sup>7</sup> Jayne, J. T.; Duan, S. X.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Kolb, C. E. J. *Phys. Chem.* **1991**, 95, 6329-6336.



## *“Κεφάλαιο 4”*



## 4.1 Εισαγωγή

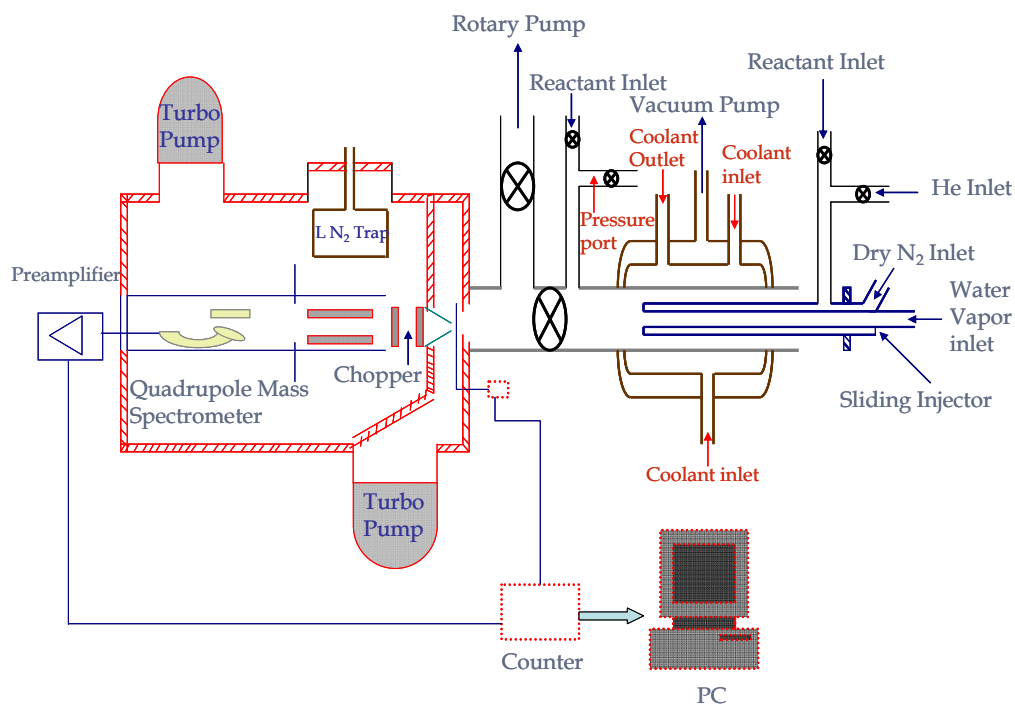
Η επιστήμη που ασχολείται με την κινητική μελέτη χημικών διεργασιών καλείται Πειραματική Χημική Κινητική. Η ανάπτυξη της ήταν αλματώδης κατόπιν του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, όταν η ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη την εφοδίασε με ταχύτατες αναλυτικές τεχνικές καθιστώντας ικανή τη μελέτη ταχέων κινητικών διεργασιών. Έως τότε, είχε περιοριστεί στη διερεύνηση βραδέων χημικών αντιδράσεων κυρίως λόγω της απουσίας γρήγορων αναλυτικών μεθόδων και ευαίσθητων αναλυτικών τεχνικών. Όσο αφορά τη διερεύνηση ατμοσφαιρικών χημικών διεργασιών, η Χημική Κινητική εδώ και πολλές δεκαετίες περιοριζόταν στη μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης. Η ανάδειξη όμως της σπουδαιότητας των ετερογενών διεργασιών στην τροποσφαιρική και στρατοσφαιρική χημεία, ώθησε τους επιστήμονες στην ανάπτυξη νέων ή την τροποποίηση ήδη υπάρχοντων αναλυτικών τεχνικών με σκοπό τη μελέτη τέτοιου είδους συστημάτων. Μέχρι σήμερα, οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών μεταξύ αερίου και στερεών επιφανειών διαχωρίζονται σε δυο κατηγορίες, α) εκείνες που μελετούν την αέρια φάση, προϊόντα και αντιδρώντα, εξαγοντας εμμέσως συμπεράσματα για τα φαινόμενα που συντελούνται πάνω στην επιφάνεια, και β) εκείνες που μελετούν και αναλύουν απευθείας τη στερεή φάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν καταφέρει τη σύζευξη τεχνικών και των δυο κατηγοριών μελετώντας την αέρια και στερεή φάση ταυτόχρονα.

## 4.2 Συστήματα Ανάλυσης Αέριας Φάσης

### 4.2-A Συστήματα Ταχείας Ροής (Flow Tube)

Οι σωλήνες ταχείας ροής (Flow Tubes, FT) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μελέτη ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης, κυρίως για τη μέτρηση απόλυτων συντελεστών ταχύτητας αέριων ενώσεων με άτομα χλωρίου (Cl) και ρίζες υδροξυλίου (OH). Εξαιτίας της σημασίας των ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει η μελέτη ετερογενών διεργασιών στα συστήματα συνεχούς ροής. Για το λόγο αυτό έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα έτσι ώστε να είναι εφικτή η μελέτη τέτοιων διεργασιών.

Δομικά είναι ένας κυλινδρικός αντιδραστήρας διαμέτρου 2 έως 5 εκατοστών στο εσωτερικό του οποίου γίνεται η ανάμιξη των αντιδρώντων ενώσεων παρουσία φέροντος αερίου, συνήθως He, Ar (Σχήμα 4.2-A-1). Η ολική πίεση μέσα στο σωλήνα είναι της τάξεως των Torr, με αποτέλεσμα να επικρατούν συνθήκες ιξώδους ροής στο εσωτερικό τους (Laminar Flow Conditions). Για την εξαγωγή των χρήσιμων κινητικών παραμέτρων, όπως οι Arrhenius παράμετροι και οι συντελεστές κατακράτησης, απαιτείται η θερμοστάτηση του σωλήνα η οποία επιτυγχάνεται μέσω ενός ειδικά τροποποιημένου διπλότοιχου περιβλήματος το οποίο τον πλαισιώνει.



**Σχήμα 4.2-A-1.** Σχηματική αναπαράσταση συστήματος ταχείας ροής (Flow tube) όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα του Chu.

Η δημιουργία της επιφάνειας του πάγου πραγματοποιείται στα τοιχώματα του σωλήνα με δυο τρόπους: α) μέσω εναπόθεσης ατμών νερού στα τοιχώματα (Vapor deposited Ice VDI) β) με διαβροχή των τοιχωμάτων του σωλήνα με υγρό νερό (liquid deposited ice), αφού προηγουμένως τα τοιχώματα υφίστανται επεξεργασία με υδροφθόριο (solution HF) για τον καθαρισμό τους.<sup>1- 6</sup> Η τροφοδοσία των αέριων ενώσεων επιτυγχάνεται μέσω ενός κινητού εισαγωγέα (injector). Σε ένα τυπικό πείραμα αρχικά ο εισαγωγέας τοποθετείται στο κατώτατο σημείο του σωλήνα (downstream) προς αποφυγή πρόωρης έκθεσης της επιφάνειας του πάγου στο αέριο. Στη συνέχεια μετακινείται προς τα πάνω εκθέτοντας την επιφάνεια. Καθώς η απόσταση του εισαγωγέα και του σταθερού ανιχνευτή, που βρίσκεται στο κατώτατο άκρο της διάταξης, αυξάνεται, τα μόρια του αερίου μετακινούνται στα τοιχώματα του σωλήνα όπου έχει δημιουργηθεί ο πάγος και προσροφώνται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκθετική μείωση του αντιδρώντος αερίου, συνεπώς και την πτώση της πίεσης μέσα στον σωλήνα, και μετράται η σταθερά ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης του αερίου,  $k_s$ . Με αυτόν τον τρόπο καθορίζεται ο αριθμός των μορίων που απομακρύνονται από την επιφάνεια και επομένως ο συντελεστής κατακράτησης της ένωσης ( $\gamma$ ) ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{2rk_s}{\bar{u}} \quad [E.4.2-A.1]$$

Όπου  $r$  είναι η ακτίνα του σωλήνα και  $\bar{u}$  είναι η μέση ταχύτητα των μορίων όπως υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων.

Η ροή του αερίου μέσα στον FFT είναι ιζώδης, συνεπώς σύμφωνα με τον νόμο του Haigen-Poiseuille η ροή του θα είναι ταχύτερη όσο πιο μακριά βρίσκεται από τα τοιχώματα και από τον εισαγωγέα. Παρόλα αυτά, αν η διάχυση κάθετα στη ροή του αερίου είναι ταχεία τότε η ταχύτητα των μορίων είναι σταθερή σε όλο το μέρος του σωλήνα, συνθήκες συμπαγούς ροής (plug flow conditions). Ο χρόνος διάχυσης ενός μορίου σε ένα σωλήνα δίνεται από τη σχέση:

$$t = \frac{d^2}{D} \quad [\text{E.4.2-A.2}]$$

Όπου  $d$  η διάμετρος του σωλήνα και  $D$  η σταθερά διάχυσης.

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

#### 4.2-B Πακέτα Στρωμάτων Πάγου (Packed Ice Bed Flow Tube)

Η τεχνική αυτή αποτελεί παραλλαγή ενός σωλήνα ταχείας ροής με την διαφορά τους να έγκειται στη διαδικασία κατασκευής του υποστρώματος. Για την ανάπτυξη της επιφάνειας του πάγου απαιτείται η δημιουργία νεφελώματος απεσταγμένου νερού (distilled Liquid Water) το οποίο προσροφάται και εντέλει συμπυκνώνεται, σε μικρές σφαίρες άμορφου πάγου διαμέτρου περίπου 100μm, με τη χρήση παγίδας υγρού αζώτου (77K). Εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας εναπόθεσης του νερού δημιουργούνται εκτεταμένες επιφάνειες πάγου πολλών τετραγωνικών μέτρων. Έπειτα ο πάγος συντηρείται για αρκετές μέρες σε θερμοκρασία 268K έως 258K με σκοπό την κρυστάλλωση και τη σταθεροποίηση της επιφάνειας, καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες η επιφάνεια του πάγου είναι ιδιαίτερα κινητική και η απομόνωση της για αρκετές μέρες σταθεροποιεί το σχήμα της.<sup>7</sup> Για τη μέτρηση της επιφάνειας του στερεού που έχει σχηματιστεί πραγματοποιούνται κυρίως μετρήσεις BET<sup>8</sup>. Ο καθορισμός των κινητικών παραμέτρων της αέριας ένωσης επιτυγχάνεται είτε πρωτογενώς, μέσω της καταγραφής της συγκέντρωσης της αέριας ένωσης ως συνάρτηση του χρόνου, είτε δευτερογενώς, έπειτα από το λιώσιμο της επιφάνειας του πάγου.

Βασικά μειονεκτήματα της τεχνικής είναι η χρονοβόρα προετοιμασία και διεξαγωγή του πειράματος, λόγω της απομόνωσης της επιφάνειας για αρκετές μέρες, όσο και οι δυσκολίες που συναντώνται στην κινητική ανάλυση των παραμέτρων εξαιτίας της πορώδους επιφάνειας και των έντονων φαινομένων διάχυσης που παρατηρούνται. Αντιθέτως, σημαντικό πλεονέκτημα της

είναι η δυνατότητα μελέτης ενώσεων που αλληλεπιδρούν ασθενώς με το υπόστρωμα αφού οι εκτεταμένες επιφάνειες του καθιστούν εντονότερη την προσρόφηση της ένωσης.<sup>9</sup>

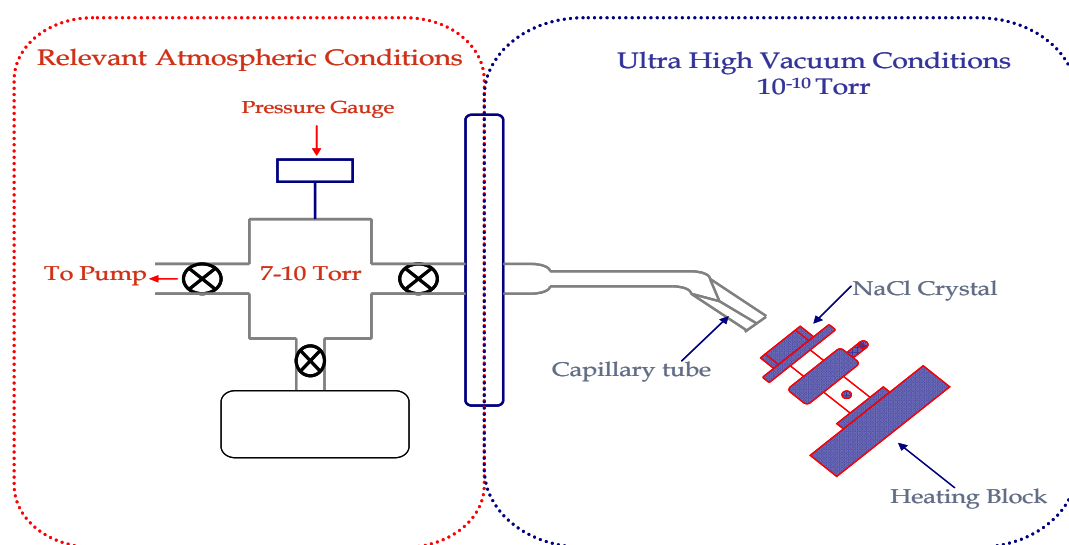
### 4.3 Συστήματα Ανάλυσης Στερεής Φάσης

Οι τεχνικές που περιγράφηκαν παραπάνω χρησιμοποιούνται για τη μελέτη ετερογενών αντιδράσεων βασιζόμενες στην καταγραφή της αλλαγής της συγκέντρωσης στην αέρια φάση. Αντιθέτως στα συστήματα ανάλυσης στερεής φάσης καταγράφονται οι αλλαγές στη συγκέντρωση του αντιδρώντος στη στερεή φάση. Διακρίνονται σε δυο κατηγορίες ανάλογα με τις συνθήκες που απαιτούνται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

#### 4.3-A Τεχνικές Υπερυψηλού κενού

Η διερεύνηση φαινομένων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος με τεχνικές υπέρ-υψηλού κενού είναι περιορισμένη εξαιτίας της ασυμβατότητας μεταξύ των ατμοσφαιρικών συνθηκών που λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις και των συνθηκών υπέρ-υψηλού κενού που απαιτούνται και εφαρμόζονται στις τεχνικές αυτές. Παρόλα αυτά, η ολοένα και μεγαλύτερη ανάγκη κατανόησης βασικών ετερογενών ατμοσφαιρικών διεργασιών, σε μοριακό επίπεδο, ώθησε τους ερευνητές στην εφαρμογή των τεχνικών αυτών για τη μελέτη ατμοσφαιρικών διεργασιών.

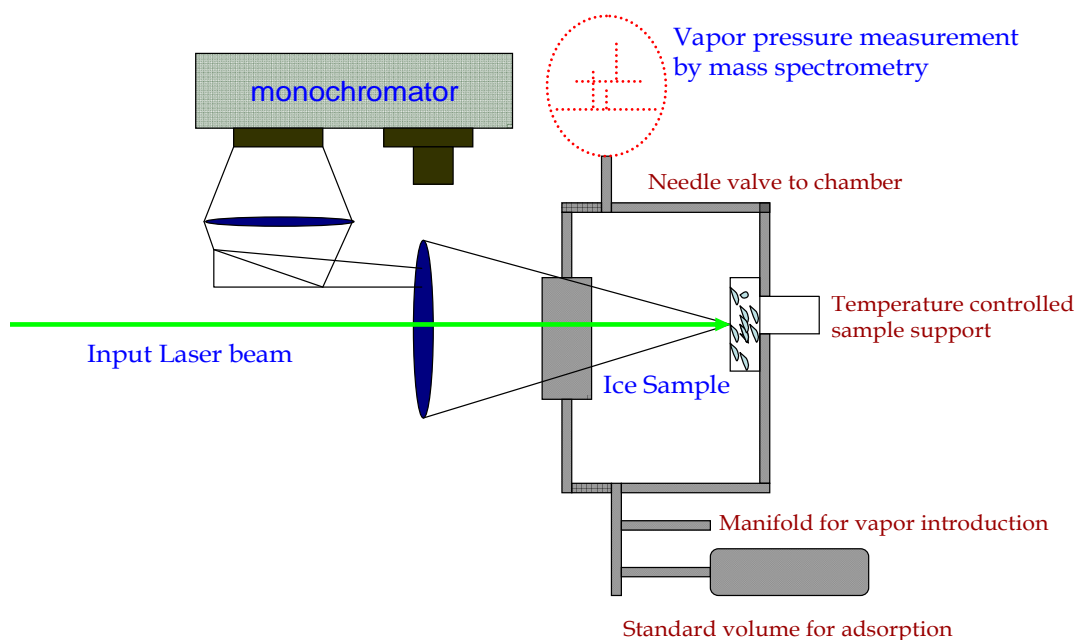
Για την παράκαμψη των εμποδίων που προέκυψαν, υπήρξε η σκέψη δημιουργίας διαδοχικά προσαρτημένων θαλάμων όπου θα συντελούνται οι επιθυμητές αντιδράσεις σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και θα ακολουθηθεί η ανάλυση της στερεής φάση σε ξεχωριστό θάλαμο όπου επικρατούν συνθήκες υπέρ-υψηλού κενού όπως απαιτούνται.



Σχήμα 4.3-A-1. Συνδυαστική τεχνική υπερυψηλού κενού 2 θαλάμων.

Επιπρόσθετα, έχουν εφαρμοστεί και τεχνικές μη γραμμικής φασματοσκοπίας όπως η δημιουργία της δευτέρης αρμονικής (Secondary Harmonic Generation SHG) Οι μέθοδος αυτή

είναι αρκετά υποσχόμενη, αφού εξάγονται χρήσιμες πληροφορίες, για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίων με στερεές ή υγρές επιφάνειες, σε μοριακό επίπεδο.<sup>10</sup>

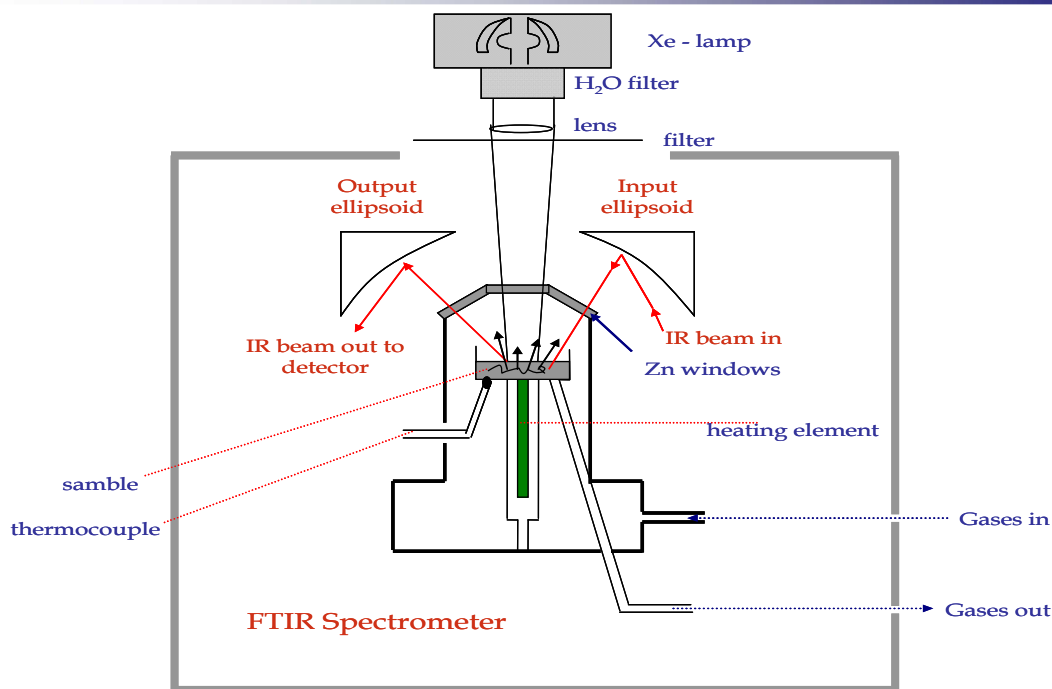


**Σχήμα 4.3-A-2.** Πειραματική διάταξη κλειστού θαλάμου και οπτικής ανίχνευσης της προσρόφησης όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα του Henson.

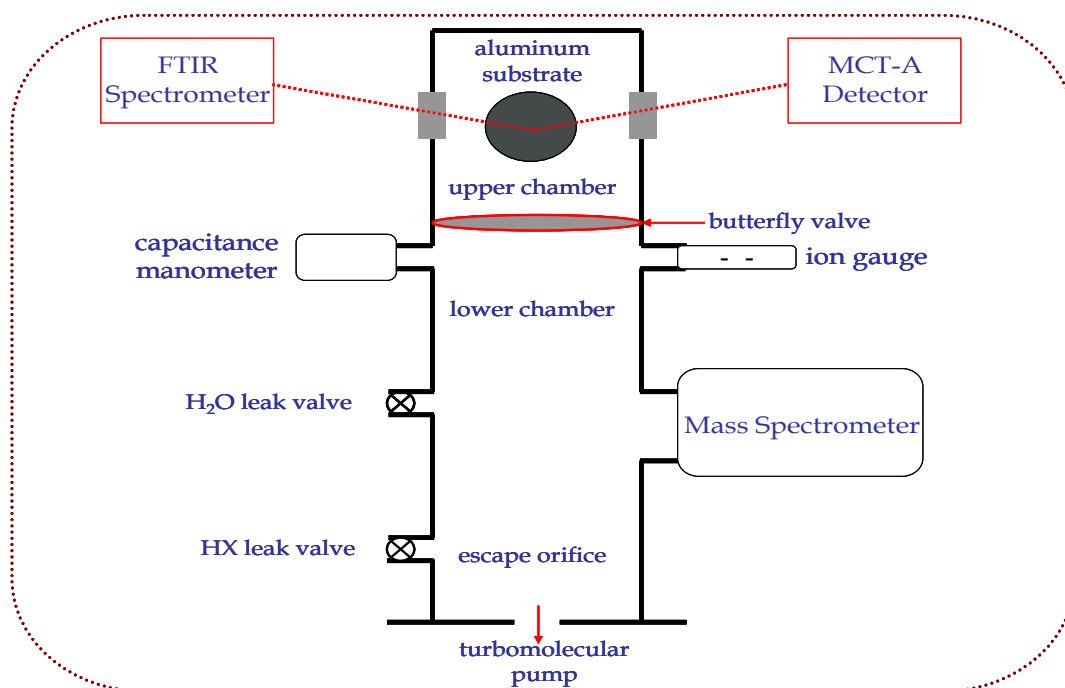
### 4.3-B Τεχνικές Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας - Συνδυαστικές Διατάξεις

Για τη διεξαγωγή πειραμάτων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπέρυθρου και αναλύοντας τη στερεή φάση, δεν απαιτούνται ειδικές συνθήκες κενού. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία της τεχνικής είναι τα ποσοστά της υγρασίας στον αντιδραστήρα που λαμβάνει χώρα η αντίδραση να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερα, εξαιτίας της σκέδασης και της μείωσης της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, καθώς και ο δείκτης διάθλασης του υλικού όπου αναπτύσσεται η υπό μελέτη επιφάνεια (συνήθως χρησιμοποιείται χρυσός) να είναι μεγαλύτερος από αυτόν του υποστρώματος.

Όντας αρκετά ευέλικτη τεχνική προσαρμόζεται στις ανάγκες της κάθε ερευνητικής ομάδας χωρίς να αποτελεί μια τυποποιημένη μέθοδο. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η υπέρυθρη φασματοσκοπία ανάλυσης στερεής φάσης μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί και συνδυαστικά, με μια από τις τεχνικές ανάλυσης αέριας φάσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως (Σχήματα 4.3-B-1, 4.3-B-2).



Σχήμα 4.3-B-1. Σχηματική αναπαράσταση της DRIFT Τεχνικής (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)



Σχήμα 4.3-B-2. Συνδυαστική τεχνική FTIR-RAS/Κnudsen αντιδραστήρα.



## Βιβλιογραφία

---

<sup>1</sup> Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* 1997, 24, 1479

<sup>2</sup> Hynes, R. G. Mo'ssinger, J. C. Cox, R. A. *Geophys. Res. Lett.* 2001, 28, 2827

<sup>3</sup> Ullerstam, M.; Thornberry, T.; Abbatt, J. P. D. *Faraday Discuss.* 2005, 130, 211.

<sup>4</sup> Bartels-Rausch, T. Huthwelker, T. Gaggeler, H. W.; Ammann, M. J. *Phys. Chem. A* 2005, 109, 4531

<sup>5</sup> Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 5270.


<sup>6</sup> Hynes, R. G.; Fernandez, M. A. Cox, R. A. *J. Geophys. Res.* 2002, 107, <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001557>.

<sup>7</sup> Jellinek, H. H. G.; Ibrahim, S. H. J. *Colloid Interface Sci.* 1967, 25,24

<sup>8</sup> Bartels-Rausch, T. Eichler, B.; Zimmermann, P. Gaggeler, H. W. Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* 2002, 2, 235

<sup>9</sup> *The Uptake of Acidic Gases on Ice, Chemical Reviews*, 2006, Vol. 106, No. 4 1379

<sup>10</sup> Henson et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 17,



## *“Κεφάλαιο 5”*



## 5.1 Εισαγωγή

Η Γη περικλείεται από ένα μίγμα αέριων ενώσεων, σωματιδίων και αερολυμάτων που συνιστούν την Ατμόσφαιρα. Τα κύρια συστατικά της είναι το άζωτο (~78%) και το οξυγόνο (~20.95%). Ωστόσο, ενώσεις που βρίσκονται σε μικρότερη αφθονία, όπως για παράδειγμα αναφορικά το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) οι υδρατμοί (H<sub>2</sub>O) και το όζον (O<sub>3</sub>) είναι εξίσου σημαντικές στην διαμόρφωση του κλίματος της γης. Η Ατμόσφαιρα διαχωρίζεται, κατά συνθήκη, σε τέσσερις στοιβάδες με γνώμονα την τάση της θερμοκρασίας της: τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσοσφαιρα και θερμοσφαιρα. Η άμεση αλληλεπίδραση των έμβιων οργανισμών με τα δυο κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, τροπόσφαιρα και στρατόσφαιρα, καθώς επίσης και το γεγονός ότι η πλειοψηφία των φωτοχημικών διεργασιών συντελούνται σε αυτά, αποτελούν το σημαντικότερο τμήμα μελέτης της ατμοσφαιρικής χημείας.

Οι αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Οι ομογενείς αντιδράσεις αποτελούν πεδίο έρευνας για τους ατμοσφαιρικούς και όχι μόνο επιστήμονες, εδώ και πολλές δεκαετίες. Η μελέτη τους έχει επικεντρωθεί κυρίως στην επίδραση ανθρωπογενούς και βιογενούς προέλευσης ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης, στο Κλίμα και την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας.

Αντιθέτως, η μελέτη ετερογενών διαδικασιών, και ιδιαίτερα μεταξύ στερεής και αέριας φάσης είναι εξαιρετικά περιορισμένη. Η έλλειψη κατανόησης μηχανισμών και φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα, η συστηματική απόκλιση μεταξύ θεωρητικών μοντέλων και ατμοσφαιρικών μετρήσεων για τις συγκεντρώσεις αερίων ενώσεων στα στρώματα της τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας, είναι οι κυριότεροι λόγοι που ώθησαν τους ερευνητές τα τελευταία 20 χρόνια να στρέψουν την προσοχή τους στην μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων, αναδεικνύοντας την σπουδαιότητα τους στην χημεία της ατμόσφαιρας.

## 5.2 Τροποσφαιρική Χημεία

Η τροπόσφαιρα είναι το χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, και αποτελεί το 75 με 80 % της συνολικής της μάζας. Εκτείνεται από την επιφάνεια της Γης έως τα 7km στους πόλους, ενώ στον ισημερινό το ύψος της φτάνει μέχρι τα 17km. Η θερμοκρασία της μειώνεται αυξανόμενου του ύψους, περίπου 6.5°C ανά χιλιόμετρο, λόγω της απομάκρυνσης από την επιφάνεια της γης, η οποία αποτελεί τη βασική πηγή θέρμανσης της, μέσω της θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπει. Η περιοχή της τροπόσφαιρας είναι δυναμικά ασταθής και χαρακτηρίζεται από έντονες κατακόρυφες αναμίξεις των συστατικών της. Είναι το στρώμα όπου συναντάται το μεγαλύτερο μέρος του καιρού όπως τον αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο είδος.

## 5.2-A. Ομογενής Τροποσφαιρική Χημεία

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις αέριας φάσης που λαμβάνουν χώρα στα δυο χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας οφείλονται στην ύπαρξη ελεύθερων ριζών, γνωστές και ως οξειδωτικά ή απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας. Ως οξειδωτικά καλούνται οι ελεύθερες ρίζες ή τα άτομα, τα οποία έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με όλες σχεδόν τις ενώσεις που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης. Τα κυριότερα εξ αυτών, στην τροπόσφαιρα, είναι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ ), οι νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3\cdot$ ), το όζον ( $\text{O}_3$ ), οι υδροπερόξυ ρίζες ( $\text{HO}_2\cdot$ ) και το ατομικό χλώριο ( $\text{Cl}\cdot$ ).<sup>1,2</sup>

### ➤ Ρίζες $\text{OH}\cdot$

Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το κυριότερο 'απορρυπαντικό' της τροπόσφαιρας καθώς, αφενός χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλη ατμοσφαιρική αφθονία με ομαλή παγκόσμια κατανομή και αφετέρου αποτελούν συστατικό με υψηλή δραστηριότητα απέναντι σε μεγάλο φάσμα κορεσμένων και ακόρεστων οργανικών πτητικών ενώσεων. Η παραγωγή τους εκκινείται με τη φωτόλυση του όζοντος από κατάλληλα μήκη κύματος ακτινοβολία ώστε να δημιουργηθούν ηλεκτρονικά διεγερμένο ατομικό οξυγόνο,  $\text{O} (^1\text{D})$ , το οποίο ακολούθως αντιδρώντας με υδρατμούς ( $\text{H}_2\text{O}$ ) οδηγεί στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου κατά το σχήμα:



Η αντίδραση [A.5.2-A.2] είναι αποδοτικότερη σε χαμηλότερα ύψη, όπου οι συγκεντρώσεις των υδρατμών είναι αυξημένες.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι μόνο το 10% του διεγερμένου  $\text{O} (^1\text{D})$  αντιδρά με τους υδρατμούς και παράγει τελικά  $\text{OH}\cdot$ , αφού το  $\text{O} (^1\text{D})$  αποδιεγείρεται στη θεμελιώδη κατάσταση,  $\text{O} (^3\text{P})$ , μέσω κρούσεων με τρίτο σώμα ( $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$ ):



Σε περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, εξίσου σημαντικές πηγές ριζών υδροξυλίου είναι η φωτόλυση του νιτρώδους οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου αντίστοιχα:



Σύμφωνα με τα προηγούμενα σχήματα αντιδράσεων, η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου λαμβάνει χώρα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, οπότε η σπουδαιότητα τους κρίνεται σημαντική κυρίως την ημέρα. Η μέση συγκέντρωση<sup>3,4</sup> τους στην τροπόσφαιρα είναι  $1 \times 10^6$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . Αξιζεί να σημειωθεί ότι στη μέση της ημέρας, σε ορισμένες περιοχές, η συγκέντρωσή τους είναι αρκετά αυξημένη και φτάνει τα  $2 \times 10^7$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .

### ➤ Ρίζες $\text{NO}_3\cdot$

Οι νιτρικές ρίζες παράγονται μέσω της αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου  $\text{NO}_2$  με το όζον  $\text{O}_3$ :



Παρόλο που οι συγκεντρώσεις του NO<sub>2</sub> και του O<sub>3</sub> είναι αυξημένες στην τροπόσφαιρα, η δράση των νιτρικών ριζών περιορίζεται στη διάρκεια της νύχτας, λόγω της ταχείας φωτόλυσής τους στη διάρκεια της ημέρας:



Το εύρος των συγκεντρώσεων<sup>5</sup> τους κυμαίνεται μεταξύ 5-450 ppb, με τις μέγιστες τιμές να παρατηρούνται στη διάρκεια της νύχτας.

#### ➤ Όζον O<sub>3</sub>

Οι συγκεντρώσεις του όζοντος στην τροπόσφαιρα ελέγχονται κυρίως από την παρουσία οξειδίων του αζώτου, NO<sub>x</sub>, και υδρογονανθράκων. Επιπρόσθετα, η παρουσία του στην τροπόσφαιρα οφείλεται και στην περιοδική κατακόρυφη ανάμιξη με τη στρατόσφαιρα, ενός στρώματος με αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του όζοντος<sup>7</sup> κυμαίνεται στα 10 – 100 ppb και εξαρτάται έντονα από το γεωγραφικό πλάτος αναφοράς. Ακολούθως, θα αναλυθεί εκτενέστερα ο τρόπος παραγωγής του στην τροπόσφαιρα καθώς και ο καταλυτικός ρόλος που διαδραματίζει στο κλίμα και στην ζωή των οργανισμών.

#### ➤ Ρίζες HO<sub>2</sub>

Όταν το τελικό προϊόν των αντιδράσεων είναι είτε το H είτε το HCO τότε παράγονται οι υδροπερόξυ ρίζες HO<sub>2</sub>:



Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί την σημαντικότερη πηγή υδροπερόξυ ριζών στην τροπόσφαιρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Παρόμοιες αντιδράσεις φωτόλυσης αλδεϋδών με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα (RCHO) αποτελούν επίσης πηγή HO<sub>2</sub> σε μικρότερες αποδόσεις, συγκριτικά με τη δημιουργία των HO<sub>2</sub> μέσω της διάσπασης της φορμαλδεΐδης. Εξίσου σημαντική πηγή υδροπερόξυ ριζών είναι και η οξείδωση των αλκόξυ ριζών, οι οποίες παράγονται από την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC):



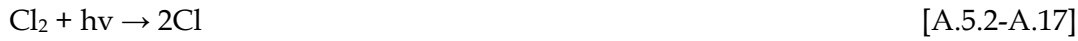
Καθώς και η θερμική διάσπαση του PAN, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.



#### ➤ Ατομικό χλώριο Cl

Ο ρόλος του ατομικού χλωρίου στην τροπόσφαιρα είναι σημαντικός, κυρίως στις παράκτιες περιοχές. Τα στερεά σωματίδια NaCl τα οποία εκπέμπονται από τις θάλασσες και τους ωκεανούς αντιδρούν με αέριες ενώσεις όπως το N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και το ClONO<sub>2</sub>.<sup>6-8</sup> Απόρροια αυτών των αντιδράσεων είναι η παραγωγή ενεργοποιημένων αποθηκών χλωρίου, οι οποίες στη συνέχεια φωτολύονται

παράγοντας ατομικό χλώριο. Συνολικά τα παραπάνω περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις [A.5.2-A.14] και [A.5.2-A.15] λαμβάνουν χώρα και σε υγρές επιφάνειες χλωριούχου νατρίου. Εντούτοις, η υδρόλυση, τόσο του  $\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>9</sup>, όσο και του  $\text{ClONO}_2$  είναι ταχύτερη από την αντίδραση τους με το  $\text{NaCl}$ <sup>10</sup>.



### 5.2-A.1 Ρύπανση του Αέρα και Τροποσφαιρικό Όζον

Η καύση των φυσικών καυσίμων και οι λοιπές δραστηριότητες της βιομηχανικής κοινωνίας, απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες ρυπογόνων ενώσεων,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , αιωρούμενων σωματιδίων, ουσίες επιζήμιες για τη χλωρίδα και πανίδα της Γης. Η συγκεκριμένη ρύπανση του αέρα ονομάζεται και «ομίχλη», επειδή η απελευθέρωση αυτών των ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ορατότητας. Μείωση της ορατότητας επιτυγχάνεται μέσω της σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας από υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων.

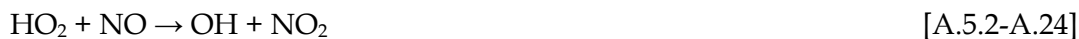
Μακροχρόνιες μετρήσεις σε διάφορες χώρες του κόσμου, έχουν υποδείξει μια σταθερή αύξηση των συγκεντρώσεων του τροποσφαιρικού όζοντος. Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων όζοντος στην ομίχλη ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά την δεκαετία του 50 στην περιοχή του Los Angeles. Ο Haagen-Smith<sup>11</sup> και η ερευνητική του ομάδα, με διαδοχικές εργαστηριακές μελέτες και μετρήσεις πεδίου, συμπέραναν ότι για την παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος είναι απαραίτητη η παρουσία φωτός, οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και υδρογονανθράκων συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων οξείδωσης τους.<sup>12</sup> Η κυριότερη πηγή των οξειδίων του αζώτου είναι η καύση των φυσικών καυσίμων. Οι υδρογονάνθρακες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα εξαιτίας τόσο ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως καύσεις, εξάτμιση καυσίμων, χρήση διαλυτών, όσο και φυσικών διεργασιών.

Σε περιβάλλον πλούσιο σε  $\text{NO}_x$  η φωτόλυση του διοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) παράγει ατομικό  $\text{O}(^3\text{P})$  το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο προς παραγωγή όζοντος. Το παρακάτω σχήμα αντιδράσεων περιγράφει τη διαδικασία:



Ο κύκλος αυτός δεν παράγει ούτε καταναλώνει όζον, χαρακτηρίζεται κατά συνέπεια ως μηδενικός κύκλος. Για να γίνει παραγωγικός, θα πρέπει η οξείδωση του  $\text{NO}$  σε  $\text{NO}_2$  να

πραγματοποιείται μέσω άλλων διαδικασιών. Πράγματι κατά την αντίδραση του NO με RO<sub>2</sub> και RO παράγεται NO<sub>2</sub>:



Η αντίδραση [A.5.2-A.22] είναι ανταγωνιστική και ταχύτερη από την [A.5.2-A.21]. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αντίδραση [A.5.2-A.21] να είναι λιγότερο σημαντική και ο κύκλος των προηγούμενων αντιδράσεων να παράγει τελικά όζον. Οι ρίζες RO<sub>2</sub> παράγονται κατά την οξείδωση των υδρογονανθράκων:



Όταν όμως το περιβάλλον είναι φτωχό σε NO<sub>x</sub> τότε οι ρίζες RO<sub>2</sub> αντιδρούν με το όζον καταστρέφοντας το:



Εν κατακλείδι, σύμφωνα με τις προηγούμενες αντιδράσεις, συμπεραίνεται ότι δεν επαρκεί η παρουσία μόνο των οξειδίων του αζώτου ή μόνο των υδρογονανθράκων. Θα πρέπει να υπάρχει ένας συνδυασμός για την παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος. Για μέγιστη παραγωγή απαιτείται η αναλογία υδρογονανθράκων με NO<sub>x</sub> να είναι 8:1.<sup>15</sup>

## 5.2-B Ετερογενείς Τροποσφαιρική Χημεία

Παραδοσιακά, η ομογενής χημεία αέριας φάσης αποτελεί αντικείμενο ερευνάς πολλών δεκαετιών. Εντούτοις, η ατμόσφαιρα είναι ένα πολυφασικό (multiphase) σύστημα στο οποίο συνυπάρχουν και αλληλεπιδρούν, οι τρεις φάσεις της ύλης, αέρια, υγρή, στερεή. Χημικές διεργασίες μόνο μιας φάσης δεν μπορούν να αποτιμηθούν σωστά χωρίς την εμπεριστατωμένη γνώση διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυφασικό σύστημα. Η υφιστάμενη γνώση σχετικά με την ετερογενή χημεία, αφορά στην αλληλεπίδραση κυρίως της αέριας με τη υγρή φάση. Όσον αφορά τις ετερογενείς διεργασίες σε επιφάνειες πάγου, πολύ λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί. Το θέμα αυτό αποτελεί μεγάλη πρόκληση, αφού ο πάγος αποτελεί συστατικό των συννέφων -σχηματίζεται λόγω της ψύξης των υδρατμών- και είναι μια από τις πλέον άφθονες ενώσεις στην ατμόσφαιρα.

### 5.2-B-1 Αιωρούμενα Σωματίδια στην Τροπόσφαιρα - Aerosols

Ως αερολύματα (aerosol) καλείται το εναιώρημα λεπτών στερεών ή υγρών σωματιδίων σε αέριο, ενώ η διάμετρος τους κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως δέκα μικρόμετρα. Σύμφωνα με τον ορισμό συμπεραίνουμε ότι τα aerosol δεν είναι απλά σωματίδια, αλλά έχουν διττή υπόσταση, όντας σωματίδια σε αέριο, και συμπεριλαμβάνουν και τις δυο φάσεις, στερεή και αέρια, στον ορισμό τους.

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα προέρχονται τόσο από φυσικές πηγές, μεταφορά σκόνης, θαλάσσια σωματίδια, ηφαιστεια, όσο και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η καύση των φυσικών καυσίμων. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 0.002~100 μm. Υπάρχουν βέβαια και σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους 1~20mm, όπως οι σταγόνες βροχής και το χαλάζι, αλλά η ταχύτατη κατακρήμνιση τους, λόγω βαρύτητας, καθιστά απαγορευτική την προσμέτρηση τους ως ατμοσφαιρικά σωματίδια. Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε ως πρωτογενή σωματίδια, είτε σχηματίζονται κατά την αλληλεπίδραση αερίου - αερίου και αερίου - σωματιδίου, δευτερογενή σωματίδια. Η απομάκρυνση τους πραγματοποιείται μέσω δυο διαδικασιών, την ξηρή εναπόθεση/καθίζηση λόγω του βάρους τους, και την υγρή εναπόθεση/ενσωμάτωση τους σε σταγόνες βροχής. Επειδή η γεωγραφική κατανομή των πηγών των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα δεν είναι ομοιόμορφη, η συγκέντρωση και η σύσταση των τροποσφαιρικών aerosol διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Αποτελούνται κυρίως από θεικές και νιτρικές ενώσεις, χλώριο, νάτριο, αμμωνία, ανθρακικές ενώσεις, ίχνη μετάλλων και υγρασία.

Η έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα έχει ως αποτέλεσμα την δραματική αύξηση των συγκεντρώσεων τους στην ατμόσφαιρα, επιφέροντας άμεσες και σημαντικές αλλαγές στο κλίμα του πλανήτη, όπως:

- Όξινη βροχή
- Διατάραξη του ισοζυγίου ενέργειας στην ατμόσφαιρα λόγω της σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας (albedo), είτε άμεσα, είτε έμμεσα αφού δρουν και σαν πυρήνες συμπύκνωσης σχηματισμό συννέφων.
- Ο στοιχειακός άνθρακας από τον οποίο αποτελούνται, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στις βιομηχανικές περιοχές όπου οι εκπομπές σωματιδίων που περιέχουν άνθρακα είναι αυξημένες<sup>13</sup>.

### 5.2-B-2 Σύννεφα στην Τροπόσφαιρα - Cirrus Clouds

Ο σχηματισμός των συννέφων πραγματοποιείται κατά την συμπύκνωση των υδρατμών με τα αιωρούμενα σωματίδια. Περίπου το 60% της επιφάνειας της Γης καλύπτεται από σύννεφα αν και αποτελούν μόνο το 7% του συνολικού όγκου της τροπόσφαιρας. Τα σύννεφα έχουν την ικανότητα ανακατανομής των ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης μέχρι την



ανώτερη τροπόσφαιρα. Οι επιφάνειες τους αποτελούν το ιδανικό ενδιάμεσο αντίδρασης, αφού εκκινούν ετερογενείς διεργασίες, οι οποίες είτε δεν θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν στην αέρια φάση, είτε θα συνέβαιναν με πολύ χαμηλότερο ρυθμό (μικρότερο συντελεστή ταχύτητας).

14

Επιπροσθέτως, επιδρούν δραστικά στο παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας ελέγχοντας την ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που απορροφάται από την γη, κατανέμοντας την μεταξύ της ατμόσφαιρας και της επιφάνειάς της. Εξίσου σπουδαίος είναι ο ρόλος τους στην κατανομή της θερμικής ενέργειας που εκπέμπεται από την γη στο διάστημα. Οι ακτινοβολούσες ιδιότητες ενός σύννεφου εξαρτώνται κυρίως από τις διαστάσεις του, το ύψος στο οποίο εμφανίζεται και τα μικροφυσικά χαρακτηριστικά του.

Η πιο σημαντική κατηγορία συννέφων στην τροπόσφαιρα είναι τα cirrus clouds. Τα cirrus clouds είναι παγκοσμίως κατανεμημένα, σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη, χωρίς καμία εξάρτηση όσον αφορά την παρουσία Γης, θάλασσας ή εποχής. Βρίσκονται στην ανώτερη τροπόσφαιρα, όπου οι θερμοκρασίες είναι αρκετά χαμηλές (-40 έως -50°C). Για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης απαιτούνται μετρήσεις με την χρήση αεροσκαφών. Οι μετρήσεις αυτές, έχουν δείξει ότι αποτελούνται από εκτεταμένες επιφάνειες πάγου, κυρίως κρυστάλλων, μεγέθους από μερικά μικρόμετρα έως και χιλιοστόμετρα. Το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται από το ύψος στο οποίο εμφανίζονται. Μετρήσεις σε ύψη 15~18 km έχουν δείξει ότι το μέγεθος τους είναι αρκετά μικρότερο. Ενώ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι εμφανίζονται σε περιβάλλον με υψηλότερη θερμοκρασία.

Οι επιφάνειες τόσο των συννέφων, όσο και των σωματιδίων εκκινούν διεργασίες οι οποίες είτε δεν θα συνέβαιναν στην αέρια φάση είτε θα ήταν σαφώς βραδύτερες. Η σημαντικότητα του ρόλου τους καταδεικνύεται επίσης, από το γεγονός ότι οι μετρήσεις συγκεντρώσεων ενώσεων σημαντικού ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος όπως όζον, νιτρικό οξύ, αποκλίνουν αισθητά από τις συγκεντρώσεις που εκτιμώνται από τα θεωρητικά μοντέλα. Συνεπώς, η ακριβής γνώση των συγκεκριμένων διεργασιών παρέχει σημαντικές πληροφορίες για μια σειρά φαινομένων.

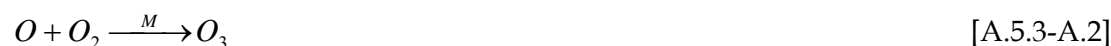
### 5.3 Στρατοσφαιρική Χημεία

Η στρατόσφαιρα αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά στρώμα, και εκτείνεται από τα 11 έως τα 50 χιλιόμετρα. Στα πρώτα 9 χιλιόμετρα της στρατόσφαιρας, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (ισοθερμικό στρώμα), ενώ από τα 20 μέχρι τα 50 χιλιόμετρα αυξάνεται με το ύψος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία του όζοντος, το οποίο αποτελεί το κυριότερο συστατικό της περιοχής αυτής, αλλά και του συνολικού όζοντος (85-90%) που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν την καθιστούν δυναμικά σταθερή, χωρίς έντονες

κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών. Άμεσο επακόλουθο είναι, οι ενώσεις που φτάνουν μέχρι τη στρατόσφαιρα να έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής με διάρκεια από αρκετούς μήνες έως έτη.

### 5.3-A Στρατοσφαιρική Χημεία Αέριας Φάσης

Το στρατοσφαιρικό όζον απορροφάει την υπεριώδη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον ήλιο, προστατεύοντας τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Η ανακάλυψη της ύπαρξής του στη στρατόσφαιρα έγινε την δεκαετία του 1920 έπειτα από παρατηρήσεις φασμάτων UV του ήλιου. Η πρώτη θεωρία προέλευσης του προτάθηκε από τον Βρετανό επιστήμονα Sydney Chapman, την δεκαετία του 1930, σύμφωνα με την οποία το στρατοσφαιρικό όζον προέρχεται από την φωτόλυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου  $O_2$ , σύμφωνα με το παρακάτω σχημα αντιδράσεων.

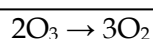


Παρά το ότι ο κύκλος του Chapman περιγράφει επιτυχώς το γενικό σχήμα του στρώματος του όζοντος, υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις του κατά ένα παράγοντα 2 ή και μεγαλύτερο. Στη χαμηλότερη στρατόσφαιρα η απόκλιση αυτή δικαιολογείται εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής των  $O_x$ . Στην ανώτερη όμως στρατόσφαιρα, όπου ο χρόνος ζωής των  $O_x$  είναι μικρός, η ασυμφωνία μετρήσεων και θεωρίας υποδηλώνει κάποιο ελάττωμα της θεωρίας. Το ελάττωμα της θεωρίας του Chapman δεν ήταν εμφανές μέχρι και την δεκαετία του 1950 εξαιτίας των λίγων ατμοσφαιρών παρατηρήσεων και την αβεβαιότητα που υπήρχε στους συντελεστές ταχύτητας των προηγούμενων αντιδράσεων.

#### 5.3-A-1 Καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής όζοντος

##### 1) Υδροπερόξυ-ρίζες ( $HO_x$ )

Τη δεκαετία του 1950, ανακαλύφθηκε ότι καταλυτικοί κύκλοι, οι οποίοι εκκινούνται από την οξείδωση των ατμών νερού, καταναλώνουν το όζον στη στρατόσφαιρα σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα αντιδράσεων.



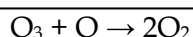
Οι αντιδράσεις [A.5.3-A-1.2] και [A.5.3-A-1.3] καταναλώνουν O<sub>3</sub>, διατηρώντας τις ρίζες HO<sub>x</sub>. Ο κύκλος καταστροφής σταματά με την κατανάλωση των HO<sub>x</sub>:



Η αντίδραση αυτή ονομάζεται τερματική.

### 2) Ρίζες χλωρίου (ClO<sub>x</sub>)

Το 1970 οι Molina και Rowland, έδειξαν ότι αυξημένες συγκεντρώσεις χλωροφθορανθράκων (CFCs) συσχετιζόνταν με την καταστροφή του όζοντος. Τα CFCs δεν υπάρχουν στην φύση. Δημιουργήθηκαν για πρώτη φορά την δεκαετία του 1930 για βιομηχανικούς σκοπούς και η χρήση τους αυξήθηκε δραματικά τα επόμενα χρόνια. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι σταθερά μόρια και χημικά αδρανή στην περιοχή της τροπόσφαιρας. Ωστόσο, ανερχόμενα στη στρατόσφαιρα φωτολύονται παράγοντας δραστικά άτομα χλωρίου, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με το όζον καταστρέφοντας το καταλυτικά: (λαμβάνουμε ως παράδειγμα τον χλωροφθοράνθρακα CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

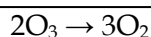


Ο καταλυτικός κύκλος αυτός είναι σημαντικός σε μεγάλο υψόμετρο αφού η συγκέντρωση του O(<sup>1</sup>D) αυξάνεται με το ύψος.

Η διαδικασία αυτή σταματά κατά την μετατροπή των ClO<sub>x</sub> σε μη ενεργές αποθήκες ριζών χλωρίου:



Στη χαμηλότερη στρατόσφαιρα, όπου οι συγκεντρώσεις του O(<sup>1</sup>D) είναι μειωμένες, λαμβάνει χώρα ένας άλλος καταλυτικός κύκλος.



### 3) Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)

Τα οξείδια του αζώτου στη στρατόσφαιρα, κυρίως το NO, προέρχονται από τις εκπομπές των υπερηχητικών αεροσκαφών, που πετάνε στο ύψος της τροπόπαυσης. Διεξοδική μελέτη της χημείας των NO<sub>x</sub> έδειξε ότι ένα μέρος του NO<sub>2</sub> αντιδρά με το ατομικό οξυγόνο σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:



Η τερματική αντίδραση του κύκλου αυτού είναι:

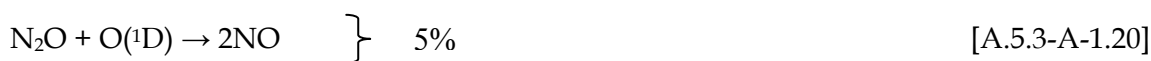
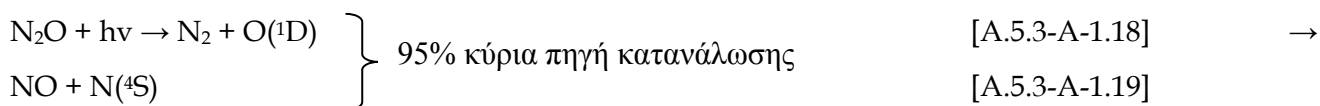
- Την ημέρα τα NO<sub>x</sub> οξειδώνονται σε νιτρικό οξύ κατά την αντίδραση τους με τις ρίζες υδροξυλίου



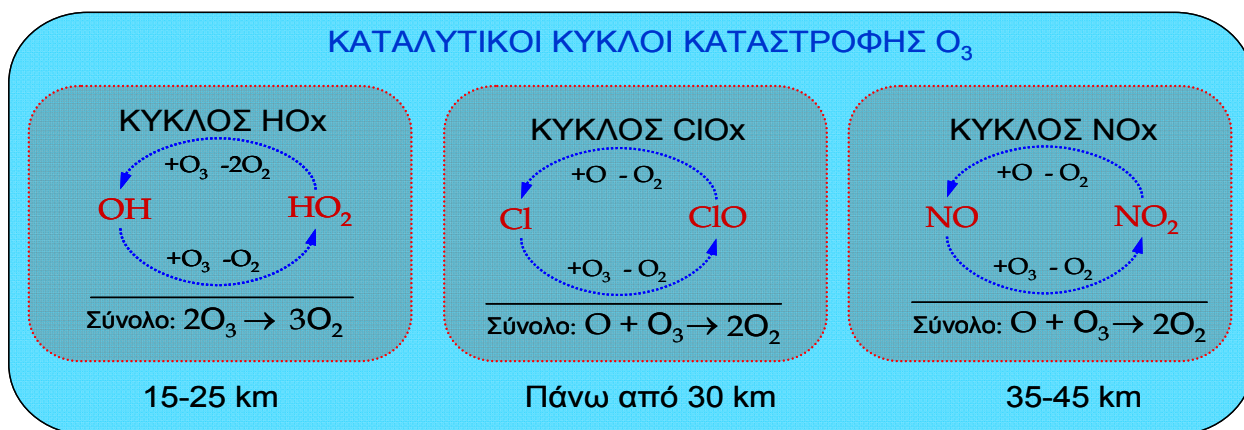
- Την νύχτα όπου δεν υπάρχει O(<sup>1</sup>D) πραγματοποιείται οξείδωση του NO<sub>2</sub> σε N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



Μια εξίσου σημαντική πηγή NO<sub>x</sub> στην στρατόσφαιρα είναι το N<sub>2</sub>O, το οποίο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα μέσο βιολογικών διεργασιών. Όντας ένα πολύ σταθερό και αδρανές μόριο, φτάνει στο ύψος της στρατόσφαιρας όπου είτε φωτοδιασπάται, είτε αντιδράει με το O(<sup>1</sup>D) παράγοντας μονοξείδιο του αζώτου :



Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται περιληπτικά οι κυριότεροι καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος στην αέρια φάση.



Σχήμα 5.3-A-1.1. Καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής όζοντος.

### 5.3-A-2 Ετερογενής Χημεία - Τρύπα του Όζοντος στην Ανταρκτική - Ρόλος των Πολικών Στρατοσφαιρικών Συννέφων (PSCs)

Το 1985 η ερευνητική ομάδα του Farman ανέφερε ότι η στήλη του όζοντος στην ανταρκτική μειωνόταν αισθητά κάθε χρόνο για 5 έως 10 χρόνια. Η μείωση των συγκεντρώσεων του όζοντος στην περιοχή αυτή δεν μπορούσε να εξηγηθεί μόνο από τα σχήματα των προηγούμενων αντιδράσεων. Υπήρχαν ωστόσο σημαντικότεροι λόγοι με τους σημαντικότερους αυτούς να συνοψίζονται ακολούθως:

- ✓ Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην ανταρκτική με αποτέλεσμα την δημιουργία των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων (PSCs).
- ✓ Η σταθερή πολική δύνη (Polar Vortex) που παρατηρείται στην περιοχή της ανταρκτικής.
- ✓ Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των στρατοσφαιρικών Aerosols την περίοδο εκείνη, εξαιτίας των ηφαιστειακών εκρήξεων.

*Πως όμως σχηματίζεται η πολική δύνη στην ανταρκτική; Γιατί το φαινόμενο καταστροφής του όζοντος είναι εντονότερο στον νότιο πόλο απ ότι στον βόρειο; Πως δημιουργούνται χαμηλές θερμοκρασίες μέσα στη δύνη;*

Η πολική δύνη (Vortex) δημιουργείται την περίοδο του χειμώνα. Εξέχοντα ρόλο για τη δημιουργία της διαδραματίζουν οι μετεωρολογικές συνθήκες. Οι ισχυροί δυτικοί άνεμοι που επικρατούν στη μέση και χαμηλότερη στρατόσφαιρα απομονώνουν τον πυρήνα της δύνης από την υπόλοιπη στρατόσφαιρα. Άμεση επίδραση του φαινομένου αυτού είναι η αύξηση των συγκεντρώσεων των φωτοχημικά ενεργών ενώσεων μέσα στο Vortex. Το πολικό Vortex είναι ισχυρότερο στην ανταρκτική επειδή η περιοχή αυτή περιτριγυρίζεται από θάλασσα. Τον πολικό χειμώνα, καθώς ο ήλιος φθίνει στον ορίζοντα, οι αέριες μάζες ψύχονται, εξαιτίας της μειωμένης ακτινοβολίας και στη συνέχεια βυθίζονται σε χαμηλότερα ύψη. Το βύθισμα αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αδιαβατική θέρμανση τους, αντισταθμίζοντας σταδιακά το φαινόμενο ψύξης τους. Ισορροπία επιτυγχάνεται σε ύψος κάτω των 30km. Άμεση συνέπεια είναι η κατακόρυφη πτώση της θερμοκρασίας, φτάνοντας περίπου τους 185K.<sup>15</sup>

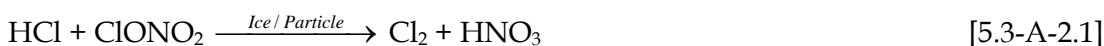
Στις χαμηλές αυτές θερμοκρασίες ακόμα και οι μικρές συγκεντρώσεις νερού στη στρατόσφαιρα, 5-6 ppm το χειμώνα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία κρυστάλλων πάγου πάνω στις οποίες προσροφώνται ενώσεις όπως το  $\text{HNO}_3$  και το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , δημιουργώντας τα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα. Ο τρόπος σχηματισμού των PSCs είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος. Δεν αποτελούνται μόνο από πάγο ή  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , αλλά ένα συνδυασμό των τριών ενώσεων, τριαδική φύση. Ο ρόλος των PSCs είναι διττός:

- Οι επιφάνειες τους παρέχουν πρόσφορο έδαφος όπου ταχείες ετερογενείς διεργασίες μετατρέπουν τις ανενεργές αποθήκες αλογονομένων ενώσεων σε δραστικές αλογονομένες ρίζες.
- Αποτελούνται από νιτρικό οξύ και νερό. Καθίζηση λόγω βαρύτητας των σωματιδίων αυτών οδηγεί σε κατακόρυφη ανακατανομή των ενώσεων αυτών. Απόρροια αυτού του φαινομένου είναι η απονιτροποίηση και η αφυδάτωση της περιοχής, ενισχύοντας την καταστροφή του όζοντος από τις αλογονομένες ρίζες. Ουσιαστικά η αντίδραση [A.5.3-A-1.8] ελαχιστοποιείται λόγω της απονιτροποίησης.

Συμπερασματικά οι παράγοντες που καθορίζουν την καταστροφή του όζοντος στην Ανταρκτική είναι:

1. Η συσσώρευση χλωριωμένων και βρωμιωμένων ενώσεων στην περιοχή.
2. Οι χαμηλές θερμοκρασίες. Χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων και διαφορετικού τύπου PSCs
3. Οι συγκεντρώσεις των Aerosol επειδή
  - a) Αποτελούν επιφάνειες πάνω στις οποίες συντελούνται ετερογενείς διεργασίες.
  - b) Συμμετέχουν στον σχηματισμό πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων.

Όπως προαναφέρθηκε, η καταστροφή του O<sub>3</sub> από τις ρίζες χλωρίου ελέγχεται από την ικανότητα μετατροπής των ενεργοποιημένων αποθηκών χλωρίου σε HCl και ClONO<sub>2</sub>. Οι ενώσεις αυτές απλά αναγεννούν το ατομικό χλώριο σε βραδύτερους ρυθμούς. Στην αέρια φάση η αντίδραση του HCl με το ClONO<sub>2</sub> είναι πολύ αργή (~1x10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)<sup>15</sup>. Σε επιφάνεια πάγου όμως είναι ταχεία διεργασία, παράγοντας Cl<sub>2</sub> και HNO<sub>3</sub> :



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Αρχικά προσροφάται το HCl πάνω στην επιφάνεια και ακολουθεί η αλληλεπίδραση του ClONO<sub>2</sub> με το προσροφημένο HCl. Το HNO<sub>3</sub> είναι κολλώδες μόριο με αποτέλεσμα να παραμένει μέσα στον πάγο. Η παραπάνω αντίδραση παράγει μοριακό χλώριο το οποίο στην συνέχεια φωτολύεται παράγοντας ατομικό χλώριο. Επιπρόσθετα απομακρύνεται το HNO<sub>3</sub> από την αέρια φάση, εξαιτίας της προσρόφησης του, οδηγώντας στην απονιτροποίηση της ατμόσφαιρας. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η προηγούμενη αντίδραση λαμβάνει χώρα και στις επιφάνειες των Cirrus Clouds , στην τροπόσφαιρα, όπου υπάρχουν εκτεταμένες επιφάνειες συννέφων αλλά και σημαντικές ποσότητες ανόργανων χλωριωμένων ενώσεων.

## 5.4 Επιπτώσεις της Καταστροφής του Όζοντος

Οι επιπτώσεις της μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος, είτε άμεσες είτε έμμεσες, είναι καταστροφικές για την χλωρίδα και πανίδα της Γης. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος στη στρατόσφαιρα οδηγούν στην έκθεση της επιφάνειας της Γης σε πρόσθετη - βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία. Η υπεριώδης ακτινοβολία επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών αφού ευθύνεται για την καταστροφή των ιστών τους, καθώς επίσης αποτελεί και αιτία εμφάνισης καρκίνου στους ζωικούς οργανισμούς. Αυξημένη υπεριώδης ακτινοβολία πιθανώς να οδηγεί στην αύξηση του όζοντος στην τροπόσφαιρα. Το τροποσφαιρικό όζον είναι τοξικό αέριο και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θερμοκηπικά αέρια. Συνεπώς, αύξηση της συγκέντρωσης του στην τροπόσφαιρα επιφέρει την αύξηση της έντασης του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επιπρόσθετα, η αυξημένη ακτινοβολία θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου εξαιτίας της φωτόλυσης του όζοντος σε O(<sup>1</sup>D). Το γεγονός αυτό έχει σημαντικό αντίκτυπο στη χημεία της τροπόσφαιρας,


αφού θα αλλάξει το ισοζύγιο των συγκεντρώσεων ενώσεων οι οποίες ελέγχονται από την αντίδραση τους με τις ρίζες υδροξυλίου. Κάτι τέτοιο ισχύει για την πλειοψηφία των ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης, καθώς οι ρίζες OH αποτελούν το σημαντικότερο απορρυπαντικό της τροπόσφαιρας, προκαλώντας σημαντικές κλιματικές αλλαγές.<sup>4</sup>

## Βιβλιογραφία


---

- <sup>1</sup> Mario J. Molina and Luisa T. Molina, *J. Phys. Chem.* Vol. 100, No. 31, 1996
- <sup>2</sup> Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000,
- <sup>3</sup> Hein, R.; Crutzen, P. J.; *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11, 43
- <sup>4</sup> Berresheim, H.; Plass-Dulmer, C.; Elste, T.; Mihalopoulos, N. and Rohrer, F.; *J. Atm. Chem. and Phys*; 2003, 3, 639
- <sup>5</sup> World Wide Web, <http://atmosphere.mpg.de>
- <sup>6</sup> Finlayson-Pitts, B. J., *Res. Chem. Intermed.*, 19, 235-249 (1993)
- <sup>7</sup> Graedel, T. E., and W. C. Keene, *Global biogeochem. Cycl.*, 9, 47-77 (1995)
- <sup>8</sup> De Haan et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* (1999).
- <sup>9</sup> Rachel C. Hoffman, Michael E. Gebel, y Brigitte S. Foxz and Barbara J. Finlayson-Pitts\*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 1780–1789
- <sup>10</sup> Behnke, W. C. George V.scheer, and C. Zetzsch *J. Geophys. Res.* 102, 3795-3804 (1997)
- <sup>11</sup> Haagen-Smit, A. J., *Chemistry and physiology of Los Angeles Smog*, *Znd. Eng. Chem.*, 44, 1342-1346, 1952
- <sup>12</sup> Jack G. Calvert., *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 69, No. 1, pp. 1-12, 1997
- <sup>13</sup> Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας, Μ. Κανακίδου, Ν. Μιχαλόπουλος, Γ. Κουβαράκης
- <sup>14</sup> <http://www.igac.noaa.gov/newsletter/23/fuzzi.php>
- <sup>15</sup> Demore, W.B., S. P. Sander, D.M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Molina, J.P.L January 15, 1997.





## *“Κεφάλαιο 6”*

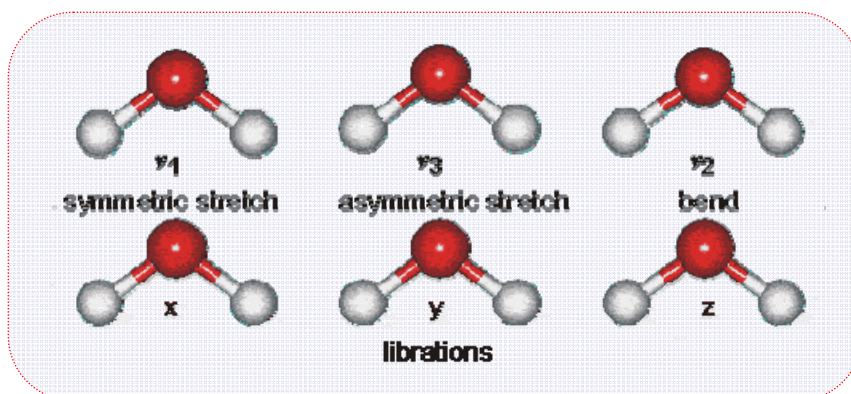


## 6.1 Πάγος - Στερεή Φάση του Νερού

Αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου αποτελεί η διερεύνηση της φύσης του πάγου, η μελέτη των ιδιοτήτων του και η διάκριση και η περιγραφή των δομών τις οποίες εμφανίζει, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι μοναδικές του ιδιότητες, έχουν απασχολήσει τους επιστήμονες εδώ και εκατοντάδες χρόνια, αφού συναντάται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα. Σημαντικός είναι επίσης, ο ρόλος του στη χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας αφού αποτελεί συστατικό των συννέφων, τόσο στην περιοχή της τροπόσφαιρας όσο και στην περιοχή της στρατόσφαιρας. Τα σύννεφα εμπεριέχουν εκτεταμένες επιφάνειες πάγου, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση ετερογενών αντιδράσεων μείζονος, όπως αναλύθηκε νωρίτερα, ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος.

## 6.2 Το μόριο του Νερού

Το νερό σχηματίζει περισσότερες στερεές φάσεις (δομές) από οποιοδήποτε άλλο υπόστρωμα. Αποτελείται από δυο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου, με την ενθαλπία σχηματισμού στους 25°C, να είναι 9.606eV. Όντας πολικό μόριο, δηλαδή έχοντας μόνιμη διπολική ροπή, απορροφάει υπέρυθη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με αποτέλεσμα τη διέγερση των δεσμών του και εν τέλει τη δόνηση τους. Το H<sub>2</sub>O έχει τρεις κανονικούς, IR ενεργούς, τρόπους δόνησης: τη συμμετρική, την ασύμμετρη και τη δόνηση κάμψης (Σχήμα 6.2-1).



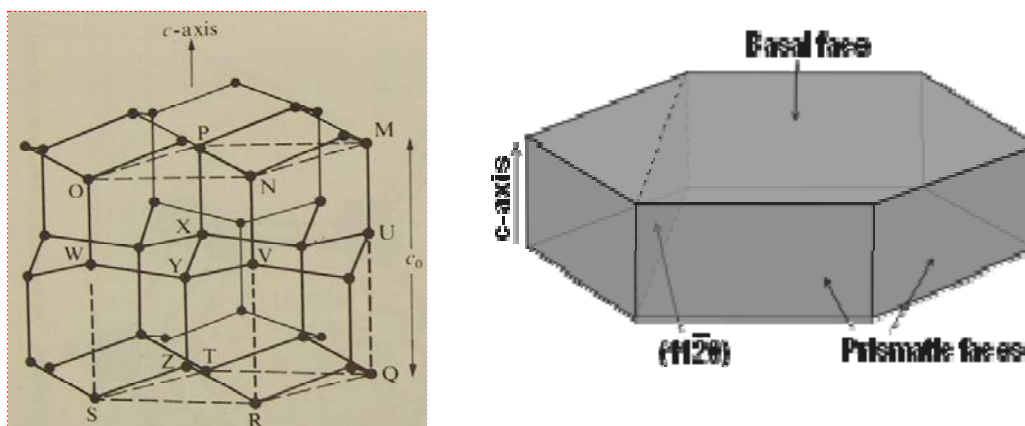
Σχήμα 6.2-1. Κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου του H<sub>2</sub>O.

## 6.3 Εξάρτηση της Δομής από τη Θερμοκρασία και την Πίεση

### 6.3-A Εξαγωνικός Πάγος

Όταν ατμοί νερού εναποτίθενται σε θερμοκρασιακό εύρος 0°C έως -80°C, τα μόρια διευθετούνται κατάλληλα, λαμβάνοντας θέσεις για τον σχηματισμό ενός στερεού με εξαγωνική συμμετρία, που ονομάζεται εξαγωνικός πάγος I<sub>h</sub>. Για τον καθορισμό της γεωμετρικής δομής του εξαγωνικού πάγου, αλλά και σε οποιοδήποτε κρυσταλλικό στερεό, χρησιμοποιείται κυρίως η

μέθοδος της περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray). Η πρώτη προσέγγιση έγινε το 1922 όταν ο Bragg ανέφερε ότι το κάθε άτομο οξυγόνου στο πάγο  $I_h$  θα πρέπει να είναι τοποθετημένο στο κέντρο βαρύτητας των τεσσάρων γειτονικών του ατόμων οξυγόνου (Σχήμα 6.3-A-1).



α)

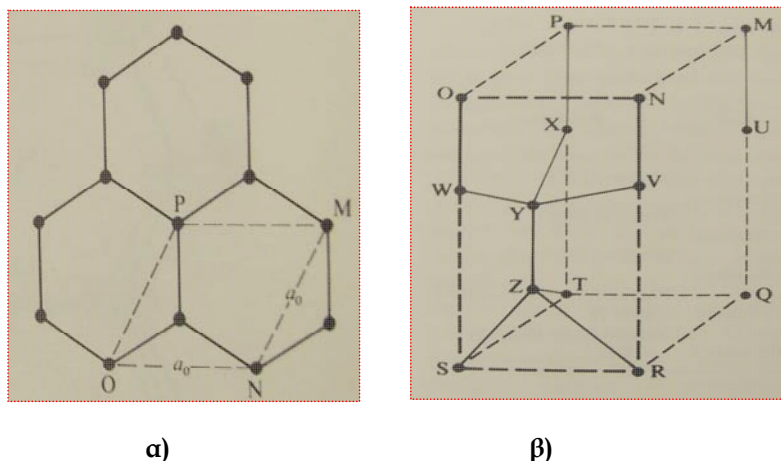
β)

**Σχήμα 6.3-A-1.** α) Η διάταξη των οξυγόνων στον εξαγωνικό πάγο. Κάθετη όψη σε σχέση με τον c-άξονα β) σχηματική αναπαράσταση του c-άξονα και των basal plates.

Από τα προηγούμενα σχήματα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για τη δομή των μορίων του εξαγωνικού πάγου:

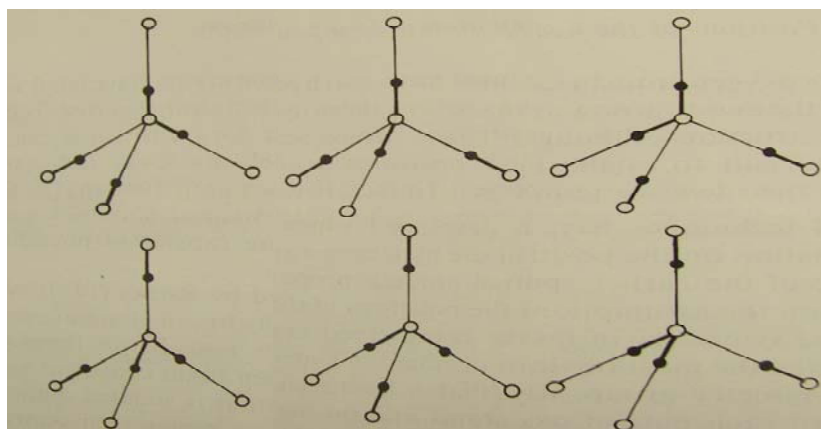
- Παρατηρείται η τετραεδρική διεύθυνση των ατόμων του οξυγόνου, αυξάνοντας την κρυσταλλική δομή.
- Τα μόρια του νερού είναι όλα συγκεντρωμένα σε μια σειρά παράλληλων επιπέδων, τα γνωστά **βασικά επίπεδα** (basal plates). Ο κάθετος άξονας σε σχέση με τα basal plates ονομάζεται c-axis.
- Ο πάγος  $I_h$  έχει «ανοιχτή» δομή και αυτό αντανακλάται στη χαμηλή πυκνότητα του σε σχέση με αυτήν του νερού.

Στο σχήμα 6.3-A-2.β παρουσιάζεται η αλληλουχία των οξυγόνων τα οποία συμβολίζονται με γράμματα. Ο χώρος που ορίζει αυτή η ομάδα ατόμων ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**. Το κάθε άτομο στις 8 κορυφές μοιράζεται μεταξύ 8 γειτονικών κυψελίδων, κάθε ένα από τα 4 άτομα στις ακμές διαμοιράζονται μεταξύ 4 κυψελίδων και τα εναπομείναντα δυο άτομα είναι εντελώς μέσα στην κυψελίδα. Επομένως, ο συνολικός αριθμός των οξυγόνων, συνεπώς και των μορίων νερού σε μια μοναδιαία κυψελίδα είναι  $(8/8) + (4/4) + 2 = 4$ .



**Σχήμα 6.3-A-2.** α) Η διάταξη των οξυγόνων στον εξαγωνικό πάγο κατά μήκος του c-άξονα β) μοναδιαία κυψελίδα του πάγου  $I_h$ .

Βέβαια κάθε άτομο οξυγόνου θα πρέπει να συνδέεται με δυο υδρογόνα και το ερώτημα που προκύπτει είναι πως αυτά τα υδρογόνα μπορούν να κατανεμηθούν μέσα στον κρύσταλλο. Η πρώτη ολοκληρωμένη προσέγγιση δόθηκε το 1933 από τους Bernal και Fowler, οι οποίοι παρατηρώντας το φάσμα υπερόθρου του πάγου  $I_h$  και του νερού στην υγρή και αέρια φάση, διαπίστωσαν ότι είναι ουσιαστικά ταυτόσημα. Πρότειναν λοιπόν ότι το άτομο του υδρογόνου είναι συναρμοσμένο με κάθε ζευγάρι ατόμων οξυγόνου, σε απόσταση ενός Angstrom ( $1\text{\AA}$ ) από το ένα άτομο, και ( $1.76\text{\AA}$ ) από το άλλο. Η διάταξη λοιπόν στην πλήρη κρυσταλλική δομή, όπου το οξυγόνο σχηματίζει 4 δεσμούς, είναι τέτοια ώστε το κάθε άτομο οξυγόνου να σχηματίζει δεσμούς με δυο άτομα υδρογόνου σε απόσταση  $1\text{\AA}$ . Αφού η γωνία δεσμού του  $\text{H}_2\text{O}$  στον πάγο  $I_h$  είναι περίπου  $109^\circ$  και η γωνία δεσμού του νερού στην αέρια φάση είναι λίγο μικρότερη από τις  $105^\circ$ , συμπεραίνεται ότι η γεωμετρική δομή του μορίου του νερού στον πάγο αποκλίνει ελάχιστα από αυτήν στην αέρια φάση. Στο **Σχήμα 6.3-A-3** παρουσιάζονται οι 6 πιθανές διευθετήσεις των ατόμων υδρογόνου.



**Σχήμα 6.3-A-3.** Πιθανές διευθετήσεις των ατόμων υδρογόνου στον εξαγωνικό πάγο σύμφωνα με το μοντέλο των Bernal και Fowler.

Το 1935 ο Pauling υπέδειξε ότι η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του πάγου  $I_h$  που είχε πραγματοποιηθεί από τον Debye, σηματοδοτούσε ότι τα άτομα του υδρογόνου μπορούσαν να πάρουν οποιαδήποτε από τις πιθανές διατάξεις που είχαν προτείνει οι Bernal και Fowler. Πρότεινε λοιπόν ένα στατιστικό μοντέλο για την δομή του πάγου  $I_h$  βασισμένο στις ακόλουθες υποθέσεις:

- Το κάθε άτομο οξυγόνου είναι συναρμοσμένο με δυο άτομα υδρογόνου σε απόσταση περίπου  $0.95A^0$ , σχηματίζοντας ένα μόριο νερού.
- Το κάθε μόριο νερού είναι κατάλληλα διευθετημένο έτσι ώστε τα δυο άτομα υδρογόνου να κατευθύνονται προς τα δυο από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που αποτελούν την τετραεδρική δομή.
- Η διευθέτηση των γειτονικών μορίων νερού είναι τέτοια έτσι ώστε μόνο ένα άτομο υδρογόνου να έγκειται μεταξύ κάθε ζεύγους οξυγόνων.
- Υπό φυσιολογικές συνθήκες ο εξαγωνικός πάγος μπορεί να υπάρξει σε οποιαδήποτε από τις πολυάριθμες διαμορφώσεις, αρκεί κάθε μια από αυτές να αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη κατανομή των ατόμων υδρογόνου σε σχέση με τα άτομα οξυγόνου.

Οι προηγούμενες 4 υποθέσεις αναφέρονται ως οι κανόνες Bernal-Fowler και κάθε κρύσταλλος που υπακούει σε αυτούς τους κανόνες αποκαλείται ιδανικός κρύσταλλος.

### 6.3-B Στερεή Φάση του Νερού σε Χαμηλές Θερμοκρασίες : Κυβικός και Άμορφος Πάγος

Το 1935 οι Burton και Oliver συμπέραναν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 160K ( $-110^{\circ}\text{C}$ ), οι ατμοί εναποτίθενται με δύο τρόπους: α) ως υαλώδες στερεό, σχηματίζοντας μια ημικρυσταλλική δομή, ή ως άμορφο στερεό και β) ως άμορφο ή μη κρυσταλλικό υλικό. Ως υαλώδες χαρακτηρίζεται το άμορφο στερεό το οποίο υφίσταται μετάβαση υάλωσης, δηλαδή έχει την ικανότητα να μετατρέπεται από την κρυσταλλική στην ρευστή μορφή. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Η εμφάνιση ενός άμορφου στερεού σε χαμηλές θερμοκρασίες και η κρυσταλλική δομή του σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

Αν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι πολύ χαμηλή, τότε το μόριο που βρίσκεται στην αέρια φάση, συγκρουόμενο με την επιφάνεια θα αποδώσει την ενέργεια του ταχύτατα, με αποτέλεσμα να παραμείνει κοντά στην θέση στην οποία προσγειώθηκε. Αντιθέτως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες το μόριο θα έχει περισσότερη ενέργεια να μεταναστεύσει πάνω στην επιφάνεια σε θέσεις με χαμηλότερη δυναμική ενέργεια, θέσεις που ευνοούν την κρυσταλλική δομή.

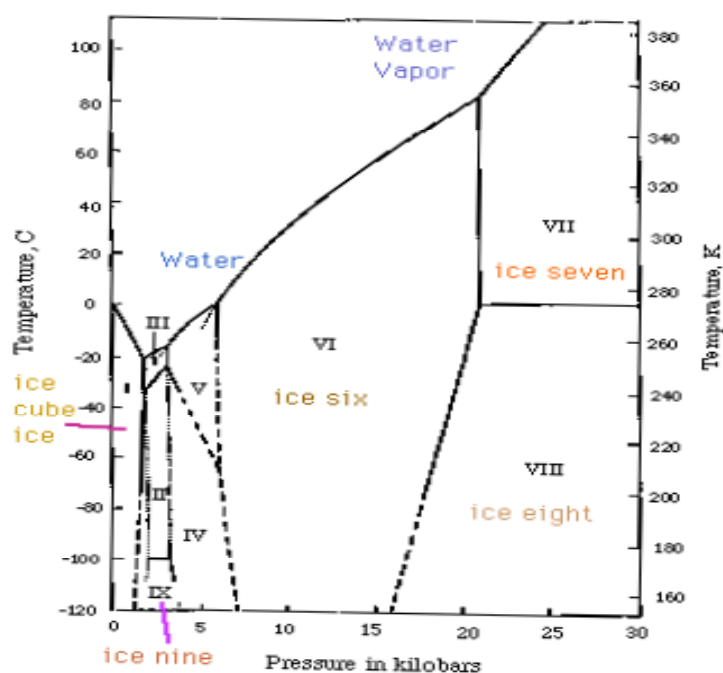
Ο Konig το 1942 πραγματοποίησε πειράματα εναπόθεσης ατμών νερού πάνω σε φωτογραφικό φιλμ, χρησιμοποιώντας μεθόδους περίθλασης ηλεκτρονίων για την μελέτη της δομής των εναποτιθέμενων στερεών. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι σε θερμοκρασίες περίπου  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  σχηματιζόταν μια κυβική μορφή, που μετέπειτα ονομάστηκε κυβικός πάγος,  $I_c$ . Δεκατέσσερα χρόνια μετά, ο Honjo και η ερευνητική του ομάδα διαπίστωσαν τρεις διαφορετικές δομές του πάγου ανάλογα με την θερμοκρασία εναπόθεσης:

1. Σε θερμοκρασίες μέχρι  $-80^{\circ}\text{C}$  σχηματίζεται εξαγωνικός πάγος,  $I_h$ .
2. Στους  $-150^{\circ}\text{C}$  περίπου σχηματίζεται κυβικός πάγος,  $I_c$ .
3. Σε θερμοκρασίες κάτω των  $-160^{\circ}\text{C}$  σχηματίζεται άμορφος πάγος,  $I_a$ .

Επιπρόσθετα, διερεύνησαν τη δομή των μορίων του νερού στον πάγο  $I_c$ . Συμπέραναν λοιπόν, ότι τόσο η απόσταση του δεσμού O-H όσο και η θέση των ατόμων οξυγόνου είναι παρόμοια με αυτή στην εξαγωνική δομή. Η μόνη διαφορά ήταν ότι κάθε ένα από τα διαδοχικά στρώματα είναι μετατοπισμένα σε σχέση με την εξαγωνική διάταξη και εντέλει τα άτομα του οξυγόνου στον κυβικό πάγο έχουν την ίδια διάταξη με τα άτομα του άνθρακα στο διαμάντι.

### 6.3-Γ Στερεές Δομές του Νερού σε Υψηλές Πιέσεις

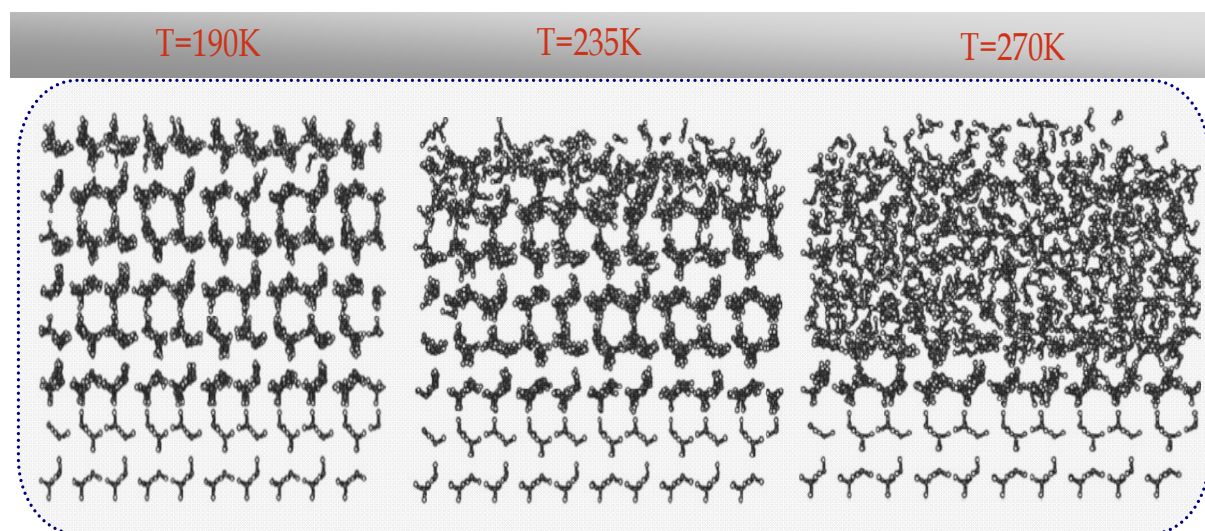
Όταν η ανάπτυξη της επιφάνειας του πάγου γίνεται σε πιέσεις άνω των 2 kbar, τότε τα μόρια του νερού έχουν την δυνατότητα να διαταχθούν σε 8 διαφορετικές δομές ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Σχήμα 6.3-Γ-1). Ο κυβικός και ο υαλώδης πάγος, αλλά και το τριπλό σημείο υγρού, ατμών και στερεού νερού (πάγος  $I_h$ ) δεν εμφανίζονται αφού δημιουργούνται σε χαμηλές πιέσεις που δεν μπορούν να τοποθετηθούν στην κλίμακα του διαγράμματος.<sup>1</sup>



Σχήμα 6.3-Γ-1. Διάγραμμα φάσης των στερεών δομών του πάγου.

## 6.4 Ύπαρξη Ρευστού Στρώματος στον Πάγο

Προηγουμένως περιγράφηκαν οι διαφορετικές δομές που μπορούν να σχηματιστούν όταν μόρια νερού εναποτίθενται σε υπόστρωμα για τον σχηματισμό πάγου. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή του πάγου είναι η θερμοκρασία και η πίεση. Βέβαια η δομή των επιφανειακών στρωμάτων του πάγου δεν είναι η ίδια με αυτή των εσωτερικών στρωμάτων. Το γεγονός αυτό ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα όταν ο Faraday μετά από μια σειρά πειραμάτων, κατέληξε ότι στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πάγου υπάρχει ένα ρευστό στρώμα, το πάχος του οποίου μεγαλώνει σταδιακά καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει το σημείο τήξης. Το στρώμα αυτό αποκαλείται «quasi - liquid like» και συμβολίζεται ως (QL)<sup>2,3</sup>. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε αρκετά χρόνια μετέπειτα, με τη χρήση μιας σειράς πειραματικών τεχνικών<sup>4- 9</sup>, οι οποίες παρείχαν ξεκάθαρα στοιχεία για την κινητικότητα και την αταξία των στρωμάτων του πάγου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 6.4-1).



**Σχήμα 6.4-1.** Δεδομένα έπειτα από μελέτη μοριακής δυναμικής που αναδεικνύει την ύπαρξη του QL στον πάγο.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι ο πάγος έχει διαφορετική δομή στα επιφανειακά του στρώματα συγκριτικά με τα αντίστοιχα στο εσωτερικό του. Για τα περισσότερα στερεά το ασύμμετρο ηλεκτρονικό περιβάλλον των επιφανειακών μορίων, σε σχέση με το περιβάλλον των εσωτερικών μορίων, παρέχει την εναρκτήριο δύναμη για αναδιάταξη των στερεών. Ακόμα και στο NaCl όπου τα ιόντα συγκρατούνται ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα, ένα μικρό ποσοστό αταξίας στην επιφάνεια θεωρείται ότι υπάρχει, μειώνοντας τα υψηλά χημικά δυναμικά των επιφανειακών ιόντων. Ο πάγος είναι ένα στερεό με ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις. Άμεση συνέπεια αυτού είναι τα

μόρια του νερού να είναι εξαιρετικά κινητικά, διευκολύνοντας το λιώσιμο της επιφάνειας και τον σχηματισμό του ρευστού στρώματος.

## 6.5 Τάση Ατμών του Πάγου σε Θερμοκρασιακό Εύρος 170 -250 K

Η τάση ατμών του πάγου κατέχει κεντρικό ρόλο στη γεωφυσική και την αστροφυσική ερευνά. Συγκεκριμένα, η ακριβής γνώση της εξάρτησης της τάσης ατμών του πάγου από τη θερμοκρασία, παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για μια σειρά αστροφυσικών φαινομένων, όπως η κατανόηση της εξαχνωσης των κομητών, η παρατήρηση του πάγου στην ατμόσφαιρα άλλων πλανητών και δορυφόρων, όπου θεωρείται ότι αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά τους. Βέβαια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σημαντικός είναι και ο ρόλος του στην χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας της Γης, αφού αποτελεί συστατικό των συννέφων.

Το 1993 οι James Marti και Konrad Mauersberger μέτρησαν την τάση ατμών του πάγου σε θερμοκρασίες μεταξύ 170-250K. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποίησαν μετρητές πίεσης υψηλής ευαισθησίας (Baratron 390) για μερικές πιέσεις περίπου 20 Pa και φασματομετρία μάζας για μερικές πιέσεις της τάξεως των  $10^{-4}$  Pa<sup>10</sup>. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (Σχήμα 6.5-1) έδειξαν ότι η τάση ατμών του πάγου εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

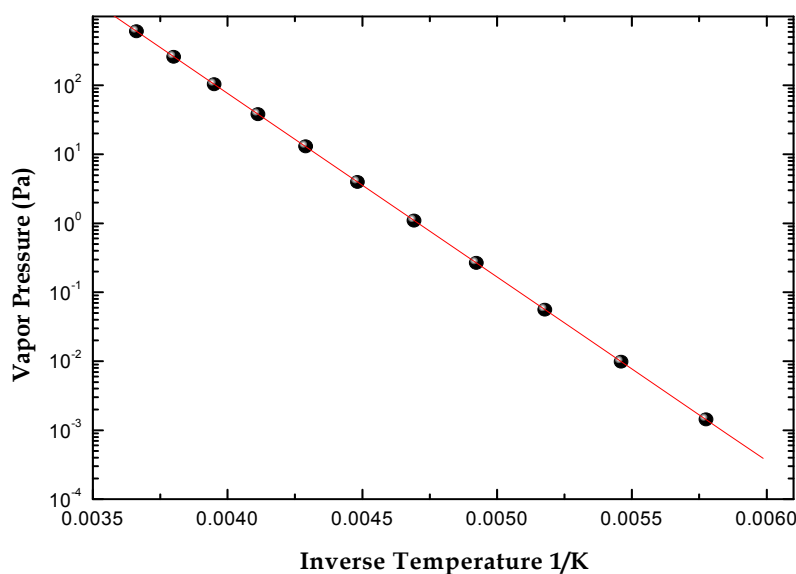
$$\log P = \frac{A}{T} + B \quad [E.6.5.1]$$

$$A = -2663.5 \pm 0.8$$

$$B = 12.537 \pm 0.011$$

Όπου P σε Pascal και T σε Kelvin.

Ο πάγος είναι ένα στέρεο που «αναπνέει». Στους 190 K έχει τάση ατμών  $2.5 \times 10^{-4}$  Torr

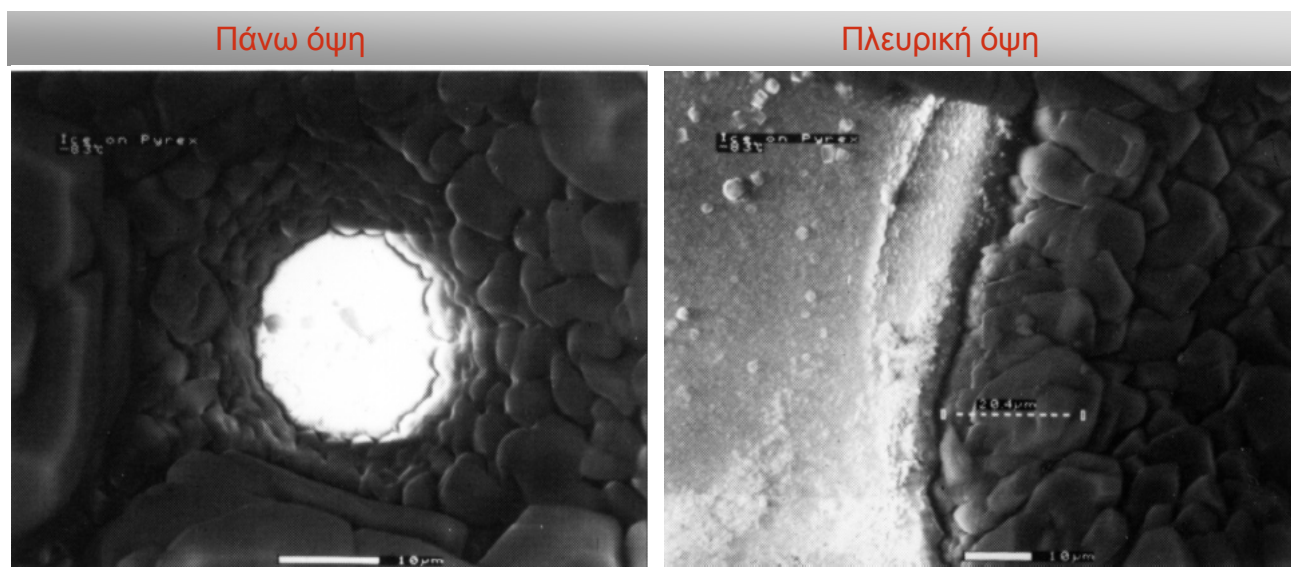


Σχήμα 6.5-1. Μέτρηση της τάσης ατμών του πάγου από τους 170 έως τους 250K.

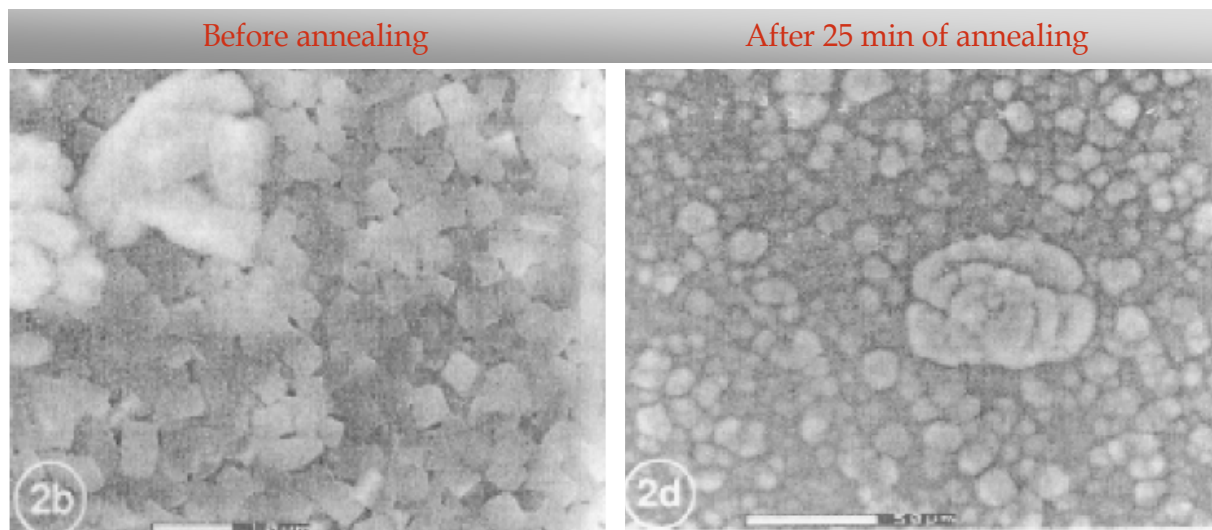


## 6.6 Δομή Επιφάνειας έπειτα από Ανάπτυξη του Πάγου από την Αέρια Φάση

Επιφάνειες πάγου μπορούν να δημιουργηθούν, κατά την εναπόθεση ατμών νερού (Vapor Deposited Ice) πάνω σε κρυστατούμενο υπόστρωμα. Τόσο η δομή, όσο και η διάταξη του πάγου εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα και όχι από τη φύση του υποστρώματος. Μελέτες με τη χρήση οπτικών, αλλά και φασματομετρικών μεθόδων έχουν δείξει ότι ο πάγος που δημιουργείται από μόρια νερού που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι πορώδης. Συγκεκριμένα οι ερευνητικές ομάδες των Keyser<sup>11</sup> και Leu<sup>12</sup> χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ηλεκτρονικής ανάλυσης (ESEM), απέδειξαν ότι τα στρώματα του πάγου που σχηματίστηκαν δεν ήταν επίπεδα και λεία, αντιθέτως ήταν πορώδη και περιείχαν κρυστάλλους πάγου αρκετών μικρομέτρων. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 6.6-1 υπάρχει έντονη ανομοιογένεια του στρώματος, με αποτέλεσμα τελικά, το εμβαδόν της επιφάνειας του πάγου που σχηματίζεται να είναι αρκετά μεγαλύτερο από το γεωμετρικό εμβαδόν του υποστρώματος. Για τη λείανση της επιφάνειας απαιτείται ταχεία εναλλαγή της θερμοκρασίας του πάγου (annealing), θέρμανση-ψύξη, με αποτέλεσμα την εξάτμιση-επανασυμπύκνωση της επιφάνειας, για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (σχήμα 6.6-1).



**Σχήμα 6.6-1.** ESEM φωτογραφίες Vapor Deposited Ice οι οποίες έχουν ληφθεί από τον Leu<sup>12</sup>. Αριστερά: πάγος εναποτιθέμενος σε γυαλί. Η οπή στη μέση δημιουργήθηκε κατά την απομάκρυνση τεμαχίου πάγου για την εμφάνιση της θεμελιώδους δομής. Δεξιά: πλευρική όψη της επιφάνειας αποτελούμενη από πολλούς κόκκους.



**Σχήμα 6.6-2.** Vapor deposited ice σε γυαλί. Αριστερά επιφάνεια του πάγου πριν το annealing. Δεξιά η επιφάνεια του πάγου έπειτα από 25 λεπτά annealing.

## 6.7 Καθορισμός Εμβαδού Επιφάνειας

Το εσωτερικό εμβαδόν πορώδους επιφάνειας μπορεί να καθοριστεί πραγματοποιώντας μετρήσεις B.E.T.<sup>1,13,14</sup> Εν συντομία, μετράται η ισόθερμη προσρόφησης ενός αδρανούς αερίου, άζωτο, αργό, μεθάνιο, κρυπτό, ως συνάρτηση της πίεσης σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο συμπύκνωσης του αερίου, όπου λαμβάνει χώρα πολυστρωματική προσρόφηση και εφαρμόζοντας την ισόθερμη B.E.T. καθορίζεται το συνολικό εμβαδόν της επιφάνειας. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται μετρήσεις που έχουν ληφθεί από μια σειρά ερευνητικών ομάδων<sup>11,12,15,16</sup>. Παρατηρώντας προσεκτικά τα δεδομένα του πίνακα συμπεραίνουμε ότι το εμβαδόν της επιφάνειας είναι μεγαλύτερο όταν η θερμοκρασία ανάπτυξης της επιφάνειας του πάγου είναι χαμηλότερη.

<i>author</i>	$T_{growth}(K)$	$T_{anneal}(K)$	<i>Gas</i>	$d(\mu m)$	$a_i(m^2 g^{-1})$
<i>Adamson</i> <sup>13</sup>	77	<i>na</i>	$N_2$	-	<b>2-12</b>
<i>Leu</i> <sup>12</sup>	77	<i>na</i>	$Kr$	1-50	<b>250-400</b>
<i>Adamson</i> <sup>13</sup>	77	200K	$N_2$	-	<b>0.2-2</b>
<i>Leu</i> <sup>12</sup>	196	<i>na</i>	$Kr$	-	<b>0.2-2</b>
<i>Keyser και Leu</i> <sup>11</sup>	~200	180-260	-	1-20	<b>0.2-1</b>
<i>Keyser και Leu</i> <sup>11</sup>	~200	<i>na</i>	-	-	<b>&lt;10</b>
<i>Henson</i> <sup>15</sup>	85	190-260	$Ar$	1000	<b>8-100</b>


*a<sub>i</sub>: εμβαδόν επιφάνειας όπως καθορίστηκε από B.E.T. μετρήσεις, d: πάχος επιφάνειας, T<sub>growth</sub>: θερμοκρασία εναπόθεσης, T<sub>anneal</sub>: θερμοκρασία θέρμανσης (annealing), g<sub>ass</sub>: αέριο το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των B.E.T. ισοθέρμων, na: δεν θερμάνθηκε η επιφάνεια (not annealed).*

**Πίνακας 6.7.1.** Αναφερόμενες μετρήσεις εμβαδού επιφάνειας πάγου όπως έχουν ληφθεί από μια σειρά ερευνητικών ομάδων, έπειτα από την εφαρμογή της ισόθερμης BET.


## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Hobbs, P. V. *Ice physics*; Clarendon Press: Oxford, 1974.
- <sup>2</sup> Faraday, M. *Athenaeum* **1850**, 640.
- <sup>3</sup> Faraday, M. *Philos. Mag.* **1859**, 17, 162.
- <sup>4</sup> Toubin, C.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Girardet, C.; Demirdjian, B.; Ferry, D.; Suzanne, J. J. *Chem. Phys.* **2001**, 114, 6371.
- <sup>5</sup> Beaglehole, D.; Wilson, P. J. *Phys. Chem.* **1993**, 97, 11053
- <sup>6</sup> Elbaum, M. Lipson, S. G Dash, J. G. J. *Cryst.Growth* **1993**, 129, 491
- <sup>7</sup> Dosch, H.; Lied, A; Bilgram, J. H. *Surf. Sci.* **1995**, 366, 43
- <sup>8</sup> Materer, N.; Starke, U.; Barbieri, A.; VanHove, M. A.; Somorjai, G. A.; Kroes, G. J.; Minot, C. *Surf. Sci.* **1997**, 381, 190.
- <sup>9</sup> Wei, X.; Miranda, P. B. Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86,1554
- <sup>10</sup> James Marti and Konrad Maursberger. *Geoph. Res. Lett.* 1993, 20, 363-366
- <sup>11</sup> Keyser, L. F.; Leu, M. T. *Microsc. Res. Technol.* **1993**, 25, 434
- <sup>12</sup> Leu, M. T.; Keyser, L. F.; Timonen, R. S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6259
- <sup>13</sup> Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces*; John Wiley and Sons: New York, 1990.
- <sup>14</sup> Brunnauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- <sup>15</sup> Henson, B. F.; Wilson, K. W.; Robonson, J. M.; Noble, C. A.; Cason, J. L.; Worsnop, D. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 8468.
- <sup>16</sup> Adamson, A. W.; Dormant, L. M.; Orem, M. J. *Colloid Interface Sci.* **1967**, 25, 206



## *“Κεφάλαιο 7”*



## 7.1 Εισαγωγή

Ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν οι ετερογενείς διεργασίες στην χημεία της ατμόσφαιρας πρωτο-αναδείχτηκε μετά την παρατήρηση της εποχιακής καταστροφής του όζοντος στην Ανταρκτική. Η πλειοψηφία των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν ως επίκεντρο την ετερογενή αλληλεπίδραση νιτρικών και αλογονομένων ενώσεων με επιφάνειες πάγου και σωματιδίων, φαινόμενα τα οποία ουσιαστικά ευθύνονται για την καταστροφή του όζοντος στους πόλους.<sup>1- 18</sup> Εν τούτοις, ελάχιστες ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με την ετερογενή αλληλεπίδραση οργανικών οξέων, με στέρεες επιφάνειες καθαρού πάγου με αποτέλεσμα τα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία κινητικά δεδομένα να είναι ελάχιστα.<sup>19- 22</sup> Όσον αφορά δε, την αντίδραση των οργανικών οξέων με επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$ , καθόσον γνωρίζουμε την δεδομένη στιγμή, δεν υπάρχει καμία μελέτη στη βιβλιογραφία. Τα οργανικά οξέα εξαιτίας του μεγάλου φωτοχημικού χρόνου ζωής τους και της κολλώδους φύσης τους διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας. Κατά την προσρόφησή τους στις επιφάνειες σύννεφων και αερολυμάτων, συμμετέχουν σε σωρεία ετερογενών αντιδράσεων, των οποίων οι μηχανισμοί δεν έχουν έως τώρα αποσαφηνισθεί. *Η διαφαινόμενη σημαντικότητα του ρόλου των οργανικών πτητικών οξέων, μιας κατηγορίας αέριων ενώσεων, με σημαντικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα και έντονη συμμετοχή σε κρίσιμες ετερογενείς διαδικασίες, στη διαμόρφωση του κλίματος, σε συνδυασμό με την καθολική απουσία κινητικών και μηχανιστικών δεδομένων στη βιβλιογραφία αποτέλεσαν το έναυσμα για τη διεξαγωγή της παρούσας διατριβής. Συγκεκριμένα, κατά την παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η απομάκρυνση των οργανικών οξέων μέσω της προσρόφησής τους σε επιφάνειες σύννεφων (cirrus clouds), που αποτελούνται, ως επί το πλείστον, από εκτεταμένες επιφάνειες «καθαρού» πάγου, αλλά και επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με ίχνη  $\text{HNO}_3$ . Το πρόσφορο έδαφος που παρέχουν οι συγκεκριμένες επιφάνειες ενδέχεται να αποτελεί μία σημαντική δεξαμενή οργανικών οξέων, η σπουδαιότητα της οποίας δεν έχει έως τώρα αποτιμηθεί.*

## 7.2 Τα Καρβοξυλικά Οξέα στην Τροπόσφαιρα

Τα καρβοξυλικά οξέα συγκαταλέγονται στην κατηγορία των Οξυγονωμένων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOC) απαρτίζοντας το 25% των μη μεθανικών υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας. Ο ρόλος τους στην χημεία της ατμόσφαιρας αποτελεί αντικείμενο μελέτης τις τελευταίες 2 δεκαετίες. Αποτελούν κύριο συστατικό της ομίχλης<sup>23- 25</sup>, των σύννεφων<sup>26,27</sup>, των αερολυμάτων του χιονιού και του πάγου.<sup>28- 31</sup> Τα έως τώρα δεδομένα, σχετικά με την αφθονία τους, δείχνουν ότι τα μικρού μοριακού βάρους οξέα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Εξαιτίας του μικρού μοριακού βάρους τους και της υψηλής πολικότητας τους, είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις, συνιστώντας σημαντικό τμήμα του συνολικού οργανικού άνθρακα που συναντάται στην ομίχλη και στην βροχή, συνεισφέροντας ισχυρά στην οξύτητα της κατακρήμνισης. Μετρήσεις πεδίου έχουν δείξει ότι τα καρβοξυλικά οξέα συνεισφέρουν το 16% έως και το 35% της ελεύθερης οξύτητας στις Ηνωμένες Πολιτείες<sup>32</sup>, με την συνεισφορά αυτή να ανέρχεται στο 65% σε απομακρυσμένες περιοχές.

Οι πηγές των καρβοξυλικών οξέων ακόμα και σήμερα δεν έχουν αναγνωρισθεί, και η σχετική σημαντικότητα τους δεν έχει πλήρως καθορισθεί σε παγκόσμια ή ακόμα και σε τοπική κλίμακα. Εκτός από τα κετο-οξέα τα οποία φωτολύονται ταχύτατα<sup>33</sup>, τα καρβοξυλικά οξέα παρουσιάζουν χαμηλή δραστικότητα στην ατμόσφαιρα, επομένως η απομάκρυνση τους λόγω αντίδρασης με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας είναι μηδαμινή. Η υγρή και ξηρή εναπόθεση αποτελούν τον κυριότερο μηχανισμό απομάκρυνσης των οξέων από την ατμόσφαιρα.

## 7.2-A Καρβοξυλικά Οξέα στην Αέρια Φάση

Μια εκ των πρώιμων προσπαθειών για την μέτρηση των συγκεντρώσεων τους στην αέρια φάση πραγματοποιήθηκε στο Los Angeles το 1985 από τις ερευνητικές ομάδες των Kawamura και Karlan.<sup>34</sup> Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) οργανικών οξέων, με τις τιμές του μεθανοϊκού και οξικού οξέος να είναι οι υψηλότερες και να κυμαίνονται στην τάξη των μερικών ppbv ενώ έπεται η τιμή της συγκέντρωσης του προπανοϊκού οξέος με συγκεντρώσεις περίπου 0.1 ppbv. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Satsumabayashi<sup>35</sup> στο κέντρο του Τόκιο με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 4-8, 0.3-0.7 και 0.1-0.3 ppbv για το οξικό, προπανοϊκό και των n-βουτυρικών οξέος αντιστοίχως.

Το μεθανοϊκό (HC(O)OH) και το οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>C(O)OH) είναι μακράν τα πιο άφθονα καρβοξυλικά οξέα στην τροπόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις τους έχουν μετρηθεί σε διάφορες περιοχές του πλανήτη με τις τιμές τους να είναι δυο τάξης μεγέθους μικρότερες σε μη ρυπασμένες παράκτιες περιοχές (περίπου 0.05ppbv) σε σχέση με περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα όπου κυμαίνονται στα 10ppbv. Επιπροσθέτως, μελέτες έχουν δείξει ημερήσιες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των καρβοξυλικών οξέων στην τροπόσφαιρα με υψηλότερες συγκεντρώσεις την ημέρα.<sup>36 - 41</sup> Μεγάλες εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση τους παρατηρήθηκαν και στο δάσος του Αμαζονίου<sup>42,43</sup>, όπου οι συγκεντρώσεις του μεθανοϊκού και οξικού οξέος ήταν 4 φορές μεγαλύτερες τη θερινή περίοδο σε σχέση με την χειμερινή. Τέλος, οι μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στη μέση και υψηλότερη τροπόσφαιρα, αναφέρουν ότι οι τιμές του μέσου όρου ανάμιξης των HCOOH και CH<sub>3</sub>COOH είναι 160 και 210 pptv, αντιστοίχως.<sup>44</sup>

## 7.2-B Καρβοξυλικά Οξέα στην Υγρή Φάση

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα καρβοξυλικά οξέα συναντώνται κυρίως στην υγρή φάση, ως συστατικό της βροχής, της ομίχλης και των συννέφων. Μεγάλος αριθμός έχει συλλεχθεί και ανιχνευτεί, κυρίως μονο- και δι-καρβοξυλικών οξέων ( $C_1-C_{30}$ )<sup>45-47</sup>, σε ρυπασμένες και δασικές περιοχές, όπου και σε αυτή την περίπτωση οι ενώσεις με τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία ήταν το  $HC(O)OH$  και το  $CH_3C(O)OH$ , έπειτα από μετρήσεις σε διάφορες περιοχές του κόσμου. Η εποχιακή και γεωγραφική διακύμανση που παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις των οξέων στην αέρια φάση παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη συλλογή δειγμάτων υγρής φάσης. Οι σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν, κυρίως στις αγροτικές και ρυπασμένες περιοχές, με τις τιμές να αυξάνονται μεταβαίνοντας από την χειμερινή περίοδο στην καλοκαιρινή.

## 7.2-Γ Καρβοξυλικά Οξέα στα Αερολύματα

Τα κυρίαρχα είδη στην στερεή φάση είναι τα δι-καρβοξυλικά οξέα αφού η τάση ατμών τους είναι κατά δυο έως και τέσσερις τάξεις μεγέθους χαμηλότερη σε σχέση με τα μόνο-καρβοξυλικά οξέα. Ωστόσο το μεθανοϊκό και το οξικό οξύ, συναντώνται και στα τροποσφαιρικά aerosol με τα επίπεδα των τιμών τους να είναι μια έως δυο τάξεις μεγέθους χαμηλότερα από ότι στην αέρια φάση.

## 7.3 Πηγές των Τροποσφαιρικών Καρβοξυλικών Οξέων

Οι πηγές των τροποσφαιρικών οξέων στην βιβλιογραφία είναι πολυάριθμες παρόλο που η σχετική σημασία τους δεν έχει έως και σήμερα διευκρινισθεί. Η γενική κατηγοριοποίηση των πηγών έχει ως εξής:

1. Πρωτογενείς Ανθρωπογενείς
2. Πρωτογενείς Βιογενείς
3. Δευτερογενείς μέσω φωτοχημικής μεταφοράς πρόδρομων ενώσεων στην υγρή, στερεή, και αέρια φάση.

### 7.3-A Άμεσες Εκπομπές από Ανθρωπογενείς Πηγές

Πολλές ανθρωπογενείς εκπομπές των καρβοξυλικών οξέων έχουν αναφερθεί από την ερευνητική ομάδα του Graedel et al<sup>48</sup>, μερικές εκ των οποίων είναι: ζωικά απόβλητα, καύση πλαστικών, χημικές εκπομπές από τα φυτά, εκπομπές από την κατασκευή βερνικιού, εκπομπές από εργοστάσια αποτέφρωσης απορριμμάτων, καπνός από τσιγάρο. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις πηγές έχουν τοπικά χαρακτηριστικά και η παγκόσμια συνεισφορά τους μπορεί να

θεωρηθεί μηδαμινή. Γι αυτό, από δω και στο εξής θα αναφερθούν μόνο οι πηγές που έχουν σημαντική παγκόσμια συνεισφορά.

### 7.3-A.1 Καύση Βιομάζας

Η πρώτη προσπάθεια μέτρησης και καταγραφής των συγκεντρώσεων των οργανικών οξέων περατώθηκε από την ερευνητική ομάδα του Talbot<sup>49</sup>, πραγματοποιώντας ένα πείραμα καύσης. Ως πηγές «καυσίμων» χρησιμοποιήθηκαν ξεροί κορμοί δέντρων και φρέσκια βλάστηση, καταγράφοντας άμεσα τις εκπομπές των οργανικών οξέων που παράγονται. Οι συγκεντρώσεις του HCOOH ήταν από 300-500 ppbv ενώ αυτές του CH<sub>3</sub>COOH από 3000-5000ppbv. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα, ότι η καύση της βιομάζας αποτελεί σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα γεγονός που επιβεβαιώθηκε δυο χρόνια αργότερα<sup>50</sup>. Η αναλογία εκπομπής CH<sub>3</sub>COOH/HCOOH από τη καύση βιομάζας κυμαινόταν από 2 έως 10.

### 7.3-A.2 Εκπομπές από τις Εξατμίσεις των Οχημάτων

Η ερευνητική ομάδα του Kawamura<sup>46</sup> ανίχνευσε για πρώτη φορά την παρουσία αλειφατικών οξέων από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων στην περιοχή του Los Angeles. Έπειτα από την κατανομή τους παρατηρήθηκε ότι τα κυρίαρχα είδη ήταν το μεθανοϊκό το οξικό και το προπανοϊκό οξύ. Η αναλογία του CH<sub>3</sub>COOH/HCOOH κυμαινόταν από 1.75 έως 2.38.

## 7.3-B Άμεσες Εκπομπές από Βιογενείς Πηγές

### 7.3-B.1 Εκπομπές από τον Μεταβολισμό Βακτηριών στις Σταγόνες Νερού

Ο μεταβολισμός των βακτηριών έχει προταθεί ως πιθανός μηχανισμός άμεσης παραγωγής καρβοξυλικών οξέων<sup>51</sup>. Ωστόσο η πηγή αυτή είναι υπό αμφισβήτηση, ενώ η συνεισφορά της είναι αβέβαιη, παρ' όλο που οι ερευνητικές ομάδες των Kawamura και Karlan πρότειναν ότι τα βακτήρια που βρίσκονται στην βροχή καταναλώνουν C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> καρβοξυλικά οξέα.

### 7.3-B.2 Εκπομπές Μεθανοϊκού Οξέος από τα Μυρμήγκια

Το μεθανοϊκό οξύ οφείλει το όνομά του στον βασικό ξενιστή του, τα μυρμήγκια<sup>52</sup>. Αν και η πηγή αυτή δεν αναμένεται να συνεισφέρει επαρκώς στην παγκόσμια κατανομή είναι πιθανόν να συμβάλει σημαντικά στις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στις τροπικές ηπειρωτικές περιοχές.

### 7.3-B.3 Εκπομπές από το Έδαφος και τη Βλάστηση

Η εκπομπή των οργανικών οξέων από το έδαφος και κυρίως από τη βλάστηση αποτελούν ίσως τις σημαντικότερες βιογενείς πηγές τους, συνδράμοντας σημαντικά στην παγκόσμια



κατανομή τους, κυρίως εξαιτίας της παρουσίας μικροοργανισμών, όπως βακτήρια και μεταβολίτες φυτών, στο έδαφος.<sup>53</sup> Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε έπειτα από μετρήσεις κατακόρυφης κατανομής στην Γερμανία των μονοκαρβοξυλικών οξέων. Η σπουδαιότητα των άμεσων εκπομπών από την επιφάνεια του εδάφους δεν έχει εκτιμηθεί ακόμα. Το γεγονός οφείλεται στις διακυμάνσεις αυτής της πηγής και της εξάρτησης της από πολυάριθμους παράγοντες όπως η φύση του εδάφους, η επικάλυψη από βλάστηση, η θερμοκρασία, αλλά και η υγρασία.

Αντιθέτως, υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στην εκπομπή των καρβοξυλικών οξέων από την βλάστηση. Οι ερευνητικές ομάδες των Keene και Galloway ανέφεραν ότι η οι συγκεντρώσεις του  $\text{HC(O)OH}$  και του  $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$  εμφανίζουν μια εποχιακή διακύμανση. Υψηλές τιμές παρατηρούνται κατά την περίοδο βλάστησης των φυτών ενώ μειώνονται κατακόρυφα τη χειμερινή περίοδο. Άξια αναφοράς είναι η εργασία που πραγματοποίησε η ομάδα του Servant το 1991<sup>54</sup> η οποία ανέδειξε την απελευθέρωση μεθανοϊκού, οξικού και προπανοϊκού οξέος από τα φύλλα των δέντρων, όταν αυτά εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό. Σπουδαία ήταν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις στο δάσος του Αμαζονίου όπου ανέδειξαν ότι η συνεισφορά λόγω βλάστησης αποτελεί περίπου το 25 έως και 50% της συνολικής συγκέντρωσης των οργανικών οξέων που παρατηρείται στην περιοχή της τροπόσφαιρας.

## 7.4 Φωτοχημική Παραγωγή Καρβοξυλικών Οξέων Μέσω Ενδιαμέσων

### 7.4-A Από την Αέρια Φάση

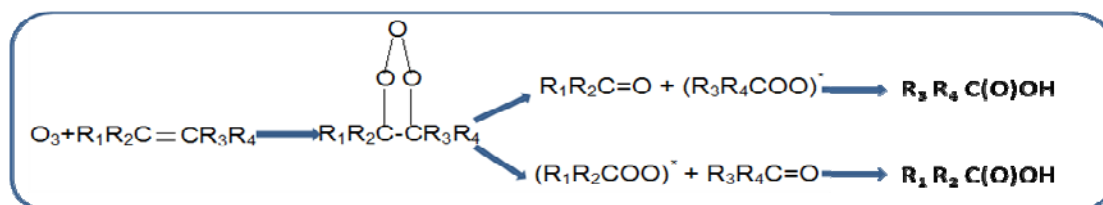
Οι υδρογονάνθρακες και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους είναι τα κυριότερα ενδιάμεσα παραγωγής των οργανικών οξέων στην ατμόσφαιρα στην αέρια φάση και διακρίνονται στις αντιδράσεις α) όζοντος με ολεφίνες και β) περοξυ-ακέτυλο ριζών.

#### 7.4-A.1 Καρβοξυλικά Οξέα ως Προϊόντα Οξειδωσης Ολεφινών

Οι πηγές εκπομπής των ολεφινών στην ατμόσφαιρα είναι πολυάριθμες. Στις ηπειρωτικές περιοχές εκπέμπονται είτε από βιογενείς (κυρίως βλάστηση) είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το ισοπρένιο και σε μικρότερο ποσοστό μονοτερπένια είναι οι κυριότερες ολεφίνες που παράγονται βιογενώς αποτελώντας τις σημαντικότερες πρόδρομες ενώσεις των καρβοξυλικών οξέων. Ανθρωπογενώς, οι ολεφίνες παράγονται από την καύση της βιομάζας, εξατμίσεις οχημάτων αλλά και από βιομηχανικές δραστηριότητες. Η κυριότερη πηγή των οξέων στις παράκτιες περιοχές είναι τα τερπάνια χαμηλού μοριακού βάρους. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που μελέτες σε θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν έχουν δείξει ότι παράγονται σημαντικές

ποσότητες ισοπρενίου, οι μέχρι τώρα μετρήσεις δεν έχουν αποδείξει την παραγωγή τους από τους ωκεανούς.

Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης του όζοντος με τις ολεφίνες δεν έχει μέχρι σήμερα αποσαφηνιστεί. Ωστόσο, ένα γενικό σχήμα της αντίδρασης παρατίθενται Ακολουθώς. Η αντίδραση πραγματοποιείται με την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του όζοντος στον ακόρεστο δεσμό άνθρακα-άνθρακα με αποτέλεσμα την ταχύτατη αποικοδόμηση τους προς καρβονυλικές (αλδεΐδες ή κετόνες) ενώσεις και πλούσιες ενεργειακά C<sub>1</sub> και C<sub>2</sub> δίριζες:



**Σχημα 7.4-A-1.** μηχανισμός της αντίδρασης του όζοντος με τις ολεφίνες Η αντίδραση πραγματοποιείται με την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του όζοντος στον ακόρεστο δεσμό άνθρακα-άνθρακα με αποτέλεσμα την ταχύτατη αποικοδόμηση τους προς καρβονυλικές (αλδεΐδες ή κετόνες) ενώσεις

Οι πλούσιες ενεργειακά δίριζες μπορούν μονομοριακά να διασπαστούν σε μικρά προϊόντα όπως ρίζες, ή να σταθεροποιηθούν και να ισομεριστούν λόγω κρούσεων αποδίδοντας τα αντίστοιχα μονοκαρβοξυλικά οξέα, με τον λόγο διακλάδωσης (branching ratio) αποσύνθεσης /σταθεροποίησης να είναι προφανώς εξαρτώμενος από την πίεση<sup>55</sup>.



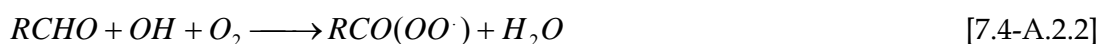
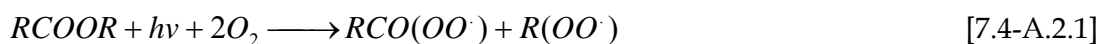
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται λεπτομερώς λίστα ολεφινών, των οποίων η αντίδραση με το όζον αναμένεται να παράγει καρβοξυλικά οξέα.

Ολεφίνες	Συντελεστής ταχύτητας	Αναμενόμενο καρβοξυλικό οξύ
αιθένιο	1,7	Φορμικό (0.37)
Προπένιο	113	Φορμικό (0.185) και Οξικό(0.09)
1-Βουτένιο	11.0	Φορμικό (0.13-0.19) και Προπανοϊκό
1-πεντένιο	10.7	Φορμικό και n-Βουτιρικό
1-εξένιο	11.7	Φορμικό και Βαλερικό
Cis-2 Βουτένιο	130	Οξικό
Trans-2 Βουτένιο	200	Οξικό (0.08-0.10)
Ισο-Βουτένιο	12.0	Φορμικό (0.13-0.17)
Cis-2 πεντένιο	209	Οξικό και Προπανοϊκό
<b>Trans-2 πεντένιο</b>	<b>315</b>	<b>Οξικό και Προπανοϊκό</b>
<b>3-μεθυλ-1 πεντένιο</b>	<b>10.7</b>	<b>Φορμικό και ισοβαλερικό</b>
<b>2-μεθυλ-2 βουτένιο</b>	<b>423</b>	<b>Οξικό (0.08-0.10)</b>
<b>κυκλοεξάνιο</b>	<b>204</b>	<b>Φορμικό και Γλουταρικό</b>
<b>1,3 βουταδιένιο</b>	<b>7.5</b>	<b>Φορμικό (0.08-0.10)</b>
<b>2,μεθυλ-1,3 βουταδιένιο</b>	<b>14.3</b>	<b>Φορμικό, Μεθακρυλικό</b>

**Πίνακας 7.4-A.1.1.** Συντελεστές ταχύτητας k στους 298K για την αντίδραση των ολεφινών με το όζον. Τα αναμενόμενα προϊόντα (R-C(O)OH) σχηματισμού και το ποσοστό απόδοσης τους παρουσιάζεται στην τρίτη στήλη του πίνακα.

## 7.4-A.2 Ατμοσφαιρικές Αντιδράσεις Οργανικών Υπερόξυ Ριζών - Υπερόξυ Άκυλο Ριζών

Οι υπερόξυ-άκυλο ριζες [RCO(OO·)] παράγονται από την τροποσφαιρική αποικοδόμηση των πιητικών οργανικών ενώσεων<sup>5657</sup> είτε από την θερμική αποικοδόμηση του PAN, σύμφωνα με τα παρακάτω σχήματα αντιδράσεων:



Σε μη ρυπασμένες περιοχές, σε περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου είναι χαμηλές, οι ριζες αυτές αντιδρούν με την υδροξυπερόξυ ρίζα (HO<sub>2</sub>) αποτελώντας μια πιθανή πηγή καρβοξυλικών οξέων. Παρακάτω παρατίθενται οι μηχανισμοί παραγωγής του οξικού και προπανοϊκού οξέος έπειτα από την αντίδραση των ακυλ-ριζών με το HO<sub>2</sub>.

## 7.4-A.3 Παραγωγή R-C(O)OH από την Υδρόξυ-μέθυλ-περόξυ-ρίζα

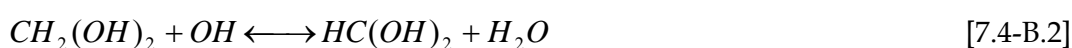
Η αντίδραση της φορμαλδεΐδης HCHO με το HO<sub>2</sub> αποτελεί μια πιθανή πηγή μεθανοϊκού οξέος στην ατμόσφαιρα<sup>58</sup>:



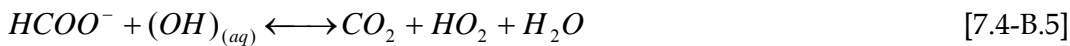
Η περόξυ ρίζα που δημιουργείται απομακρύνεται στην συνέχεια είτε μέσω επαναφοράς στα αρχικά προϊόντα είτε μέσω αντίδρασης της με το HO<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός αυτός παραγωγής του φορμικού οξέος δεν θεωρείται ότι συνεισφέρει σημαντικά αφού η φορμαλδεΐδη φωτολύεται και αντιδρά ταχύτατα με τις ριζες OH την ημέρα και τις νιτρικές ριζες το βράδυ καθιστώντας το προηγούμενο σχήμα αντιδράσεων μικρής σημασίας.

## 7.4-B Παραγωγή R-C(O)OH από την Υγρή Φάση

Η ατμοσφαιρική χημεία υγρής φάσης θεωρείται ότι αποτελεί σημαντική πηγή μόνο για το μόριο του μεθανοϊκού οξέος, μέσω της αντίδρασης της φορμαλδεΐδης με τις ριζες OH<sup>59</sup> σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα αντιδράσεων.



Ανάλογα με το pH του διαλύματος μέρος της διαλυμένης ποσότητας του HC(O)OH αναμένεται να επαναεξατμιστεί στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα τα σύννεφα να αποτελούν μια πηγή HC(O)OH στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο τα σύννεφα αποτελούν και πιθανή αποθήκη του HC(O)OH. Σε υψηλές τιμές pH, μεγαλύτερες του 5, το HCOOH<sub>(aq)</sub> διασπάται σχηματίζοντας το φορμικό ιόν (HCOO<sup>-</sup>) το οποίο στην συνέχεια υφίσταται οξείδωση από το OH<sub>(aq)</sub>



## 7.5 Αποθήκες Καρβόξυλικών Οξέων στην Τροπόσφαιρα

Η κυρίαρχη διαδικασία απομάκρυνσης των καρβοξυλικών οξέων είναι μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης. Η ποσοτικοποίηση αυτών των φαινομένων δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί καθώς οι συγκεντρώσεις των οξέων ποικίλουν με την εποχή, την ώρα της ημέρας, τη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος.

Οι πραγματικοί χρόνοι ζωής στην τροπόσφαιρα δεν έχουν καθοριστεί. Εκτιμώνται από μερικές ώρες έως και εβδομάδες και εξαρτώνται κυρίως από την μεταβαλλόμενη συχνότητα κατακρήμνισης. Εξαιτίας αυτής της αβεβαιότητας που παρουσιάζεται στον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των συγκεκριμένων ενώσεων, η επιρροή τους σε φαινόμενα μεταφοράς μεγάλων αποστάσεων δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως. Από τη στιγμή που στην ανώτερη τροπόσφαιρα, η οριζόντια ταχύτητα των ανέμων είναι ταχύτερη θεωρείται πιθανή η μεταφορά αυτών των ενώσεων σε μεγάλες αποστάσεις.

Συμπερασματικά, οι εκτεταμένες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια επιτρέπουν την καλύτερη κατανόηση της κατανομής των οργανικών οξέων στην ατμόσφαιρα, των πηγών αλλά και των αποθηκών τους. Συγκεκριμένα, κατανοήθηκε ο ρόλος τους στην χημεία των συννέφων και η συνεισφορά τους στην οξύτητα της κατακρήμνισης. Επίσης, διερευνήθηκαν οι κυριότερες πηγές και αποθήκες τους και διευκρινίσθηκε η σπουδαιότητα τους σε τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο. Ωστόσο η αφθονία των πηγών των καρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα, η γεωγραφική κατανομή τους και η πολύπλοκη φωτοχημεία τους δημιουργεί σημαντικά κενά στην ακριβή γνώση των γεωχημικών κύκλων αυτών των ενώσεων.


Συνεπώς, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι οι ετερογενείς διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν τα OVOC είναι ισοσήμαντες ή σε ορισμένες περιπτώσεις σημαντικότερες από τις αντίστοιχες ομογενείς και χρήζουν ενδελεχούς και εκτεταμένης μελέτης, προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους σαν χημικές ενώσεις που διαμορφώνουν το γήινο Κλίμα.

## Βιβλιογραφία


- <sup>1</sup> Henson, B. F.; Wilson, K. W.; Robonson, J. M.; Noble, C. A.; Cason, J. L.; Worsnop, D. R. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 8468
- <sup>2</sup> Barone, S.; Zondlo, M. A.; Tolbert, M. J. *Phys. Chem.* 1999, 103, 9717
- <sup>3</sup> Flu"ckiger, B. Chaix, L. Rossi, M. J. *Phys. Chem. A* 2003, 107, 2768
- <sup>4</sup> Hanson, D. Mauersberger, K. *Geophys. Res. Lett.* 1988, 15 (13), 1507
- <sup>5</sup> Abbatt, J. P. D.; Beyer, K. D.; Fucaloro, A. F.; McMahon, J. R.; Wooldridge, P. J.; Zhang, R.; Molina, M. J. *J. Geophys. Res.* 1992, 97 (D14), 15918
- <sup>6</sup> Foster, K. L.; Tolbert, M. A.; George, S. M. *J. Phys. Chem.* 1997, 101, 4979.
- <sup>7</sup> Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2682
- <sup>8</sup> Sokolov, O.; Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* 2002, 29, 1851 (<http://dx.doi.org/10.1029/2002GL014843>).
- <sup>9</sup> Flu"ckiger, B. Thielmann, A. Gutzwiller, L. Rossi, M. J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* 1998, 102, 915
- <sup>10</sup> Huthwelker, T. Krieger, U. K. Peter, Th. Lanford, W. In *Proceedings of the 17th International conference on the Application of Accelerator in Research and Industry*; Duggan, J. L., Morgan, I. L., Eds.; American Institute of Physics: Melville, NY, 2002; Vol. 680, p 400.
- <sup>11</sup> Lee, S.-H. Leard, D. C. Zhang, R. Z.; Molina, L. T. Molina, M. J. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 315
- <sup>12</sup> Molina, M. J.; Tso, T. L.; Molina, L. T.; Wang, F. C. Y. *Science* 1987, 238, 1253
- <sup>13</sup> Huthwelker, T. Malmstro"m, M. K. Helleis, F. Peter, Th. Moortgat, G. J. *Phys. Chem. A* 2004, 108, 6302
- <sup>14</sup> Flu"ckiger, B. Chaix, L. Rossi, M. J. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 11739
- <sup>15</sup> Hynes, R. G. Mo"ssinger, J. C. Cox, R. A. *Geophys. Res. Lett.* 2001, 28, 2827
- <sup>16</sup> Chu, L. T.; Leu, M. T. Keyser, L. F. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 7779
- <sup>17</sup> Marti, J. Mauersberger, K. Hanson, D. *Geophys. Res. Lett.* 1991, 18 (10), 1861
- <sup>18</sup> Huthwelker, T. *Experimente und Modellierung der Spurengasaufnahme in Eis*. Dissertation, Universita"t Bonn, Cuvillier Verlag Go"ttingen, 1999, ISBN 3-89712-675-3
- <sup>19</sup> Pa"l Jedlovsky, Livia Partay, Paul N. M. Hoang, Sylvain Picaud, Philipp von Hessberg, and John N. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (47), 15300-15309 • DOI: 10.1021/ja065553
- <sup>20</sup> C. D. Hatch, R. V. Gough, and M. A. Tolbert, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4445-4458, 2007
- <sup>21</sup> S. Picaud and P. N. M. Hoang, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 122, 194707, 2005
- <sup>22</sup> O. Sokolov and J. P. D. Abbatt *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 775-782
- <sup>23</sup> Winwarter W., Puxbaum H., Facchini M. C., Orsi G., Beltz N., Enderle K. and Jaeschke W. (1988) Organic acid gas and liquid phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus* 40B, 348-357.
- <sup>24</sup> Post D. and Bridgman H. A. (1991) Fog and rainwater composition in rural SE Australia. *J. Atmos. Chem.* 13, 8345.

- <sup>25</sup> Facchini M. C., Fuzzi S., Lind J. A., Fierlinger-Oberlinninger H., Kalina M., Puxbaum H., Winwarter W., Arends B. G., Wobrock W., Jaeschke W., Berner A. and Krusz C. (1992) Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog. *Tellus* 44B, 533-544.
- <sup>26</sup> Lacaux J. P., Loemba-Mdembi J., Lefeuvre B., Cros B. and Delmas R. (1992b) Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atmospheric Environment* 26A, 541-551.
- <sup>27</sup> Weathers K. C., Likens G. E., Bormann F. H., Bicknell S. H., Bormann B. T., Daube Jr. B. C., Eaton J. S., Galloway J. N., Keene W. C., Kimball K. D., McDowell W. H., Siccama T. G., Smiley D. and Tarrant R. A. (1988) Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Envir. Sci. Technol.* 22, 1018-1026.
- <sup>28</sup> Legrand M. and De Angelis M. (1995) Origin of light carboxylic acids in polar precipitation. *J. geophys. Res.* 100, 1445-1462.
- <sup>29</sup> Maupetit F. and Delmas J. D. (1994) Carboxylic acids in high-elevation glacier snow. *J. geophys. Res.* 99, 16,491-16,500.
- <sup>30</sup> Gunz D. W. and Hoffmann M. R. (1990) Field investigation on the snow chemistry in central and southern California II. Carbonyls and carboxylic acids. *Atmospheric Environment* 16, 969-981.
- <sup>31</sup> Legrand M. and Saigne C. (1988) Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: some geochemical implications. *Atmospheric Environment* 22, 1011-1017.
- <sup>32</sup> Keene W. C. and Galloway J. N. (1984) Organic acidity of precipitation of North America. *Atmospheric Environment* 18, 2491-2497.
- <sup>33</sup> Grosjean D. (1983) Atmospheric reactions of pyruvic acid. *Atmospheric Environment* 17, 2379-2382.
- <sup>34</sup> Kawamura K. and Kaplan I. R. (1985) Determination of organic acids (CrC10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. *Envir. Sci. Technol.* 19, 1082-1086.
- <sup>35</sup> Satsumabayashi H., Kurita H., Yokouchi Y. and Ueada H. (1990) Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. *Atmospheric Environment* 24A, 1443-1450.
- <sup>36</sup> Hartmann W. R., Sar~tana M., Hermoso M., Andreae M. O. and Sanhueza E. (1991) Diurnal cycles of formic and acetic acids in northern part of Guyana Shield, Venezuela. *J. atmos. Chem.* 13, 63-73.
- <sup>37</sup> Khwaja H. A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment* 29, 127-139.
- <sup>38</sup> Helas G., Bingemer H. and Andreae M. O. (1992) Organic acids over equatorial Africa: results from DECAFE 88. *J. geophys. Res.* 97, 6187-6193.
- <sup>39</sup> Grosjean D. (1989) Organic acids in Southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, *in-situ* formation and removal processes. *Envir. Sci. Technol.* 23, 1506-1514.
- <sup>40</sup> Puxbaum H., Rosemberg C., Lanzersorfer C., Ober E. and Winwarter W. (1988) Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment* 22, 2841-2850.
- <sup>41</sup> Talbot R. W., Andreae M. O., Berressein H., Jacob D. J. and Beecher K. M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. *J. geophys. Res.* 95~ 16,799-16,881.

- <sup>42</sup> Talbot R. W., Andreae M. O., Berressein H., Jacob D. J. and Beecher K. M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. *J. geophys. Res.* 95~ 16,799-16,881.
- <sup>43</sup> Andreae M. O., Talbot R. W., Andreae T. W. and Harris R. C. (1988) Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J. geophys. Res.* 93, 1616-1624.
- <sup>44</sup> Talbot R. W., Beeche:: K. M., Harris R. C. and Corer W. R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *J. geophys. Res.* 93, 1638-1652.
- <sup>45</sup> Keene W. C., Galloway J. N. and Holden J. D. (1983) Measurement of weak acidity in precipitation from remote areas of the world. *J. geophys. Res.* 88, 5122-5130.
- <sup>46</sup> Kawamura K. and Kaplan I. R. (1985) Determination of organic acids (CrC10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. *Envir. Sci. Technol.* 19, 1082-1086.
- <sup>47</sup> Lunde G., Gether J., Gjos N. and Lande M. B. S. (1977) Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmospheric Environment* 11, 1007-1014.
- <sup>48</sup> Graedel T. E., Hawkins D. T. and Claxton L. D. (1986) Carboxylic acids. In *Atmospheric Chemical Compounds: Occurrence and Bioassay*, pp. 342-357. Academic, Orlando, FL.
- <sup>49</sup> Talbot R. W., Beeche:: K. M., Harris R. C. and Corer W. R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *J. geophys. Res.* 93, 1638-1652.
- <sup>50</sup> Hartmann W. R. (1990) Carboxylic acids in the atmosphere. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg Universitat, Mainz (German).
- <sup>51</sup> Rozycki H. and Stzelezyk E. (1986) Organic acids production by streptomyces spp. isolated from soil, rhizosphere and mycorrhizosphere of pine (*Pinus sylvestris* L). *Plant. Soil.* 96, 337-345.
- <sup>52</sup> Graedel T. E. and Eisner T. (1988) Atmospheric formic acid from formicine ants: a preliminary assessment. *Tellus 40B*, 335-339.
- <sup>53</sup> Sanhueza E. and Anrae M. O. (1991) Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geophys. Res. Lett.* 18, 1707-1710.
- <sup>54</sup> Servant J., Kouadio G., Cros B. and Delmas R. (1991) Carboxylic monoacids in the air of Mayombe forest (Congo): role of the forest as source or sink. *J. atmos. Chem.* 12, 367-380.
- <sup>55</sup> Hatakeyama S., Kobayashi H. and Akimoto (1984) Gasphase oxidation of SO<sub>2</sub> in the ozone-olefin reactions. *J. phys. Chem.* 88, 4736-4739.
- <sup>56</sup> Atkinson R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 24A, 1-41.
- <sup>57</sup> Atkinson R. and Lloyd A. C. (1984) Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Refi Data* 13, 315-444.
- <sup>58</sup> Atkinson R., Baulch D. L, Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A. and Troe J. (1989) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III. *J. phys. Chem.* 18, 881-1097.
- <sup>59</sup> Chameides W. L. and Davis D. D. (1983) Aqueousphase source of formic acid in clouds. *Nature* 304, 427-429.



## *“Κεφάλαιο 8”*





## 8.1 Στόχος Διατριβής

Στόχο της παρούσας μελέτης αποτελεί η Κινητική Διερεύνηση της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Πτητικών Οργανικών Οξέων με Επιφάνειες καθαρού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ) πάγου, διεργασίες με καθοριστικό ρόλο για την χημεία στην Περιοχή της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Κατώτερης Στρατόσφαιρας (UTLS), αλλά και γενικότερα για την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τη διαμόρφωση του Κλίματος.

Για τη διεκπεραίωση της προτεινόμενης μελέτης, τροποποιήθηκε κατάλληλα ο Knudsen αντιδραστήρας της υπάρχουσας πειραματικής διάταξης (Very Low Pressure Reactor, VLPR), ώστε να επιτρέπει τη μελέτη ετερογενών διεργασιών. Η περιγραφή της τεχνικής και του αντιδραστήρα περιγράφονται ακολούθως, στο κεφάλαιο 9. Για το σύνολο των προκαταρκτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 2 είδη διαφορετικών υποστρωμάτων πάγου που προετοιμάστηκαν καταλλήλως:

- Επιφάνειες καθαρού πάγου, έπειτα από συμπύκνωση υδρατμών ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με νιτρικό οξύ ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ), με διαφορετικές, κατά βάρος, αναλογίες (1.96%wt, 7.69%wt, 53.8%wt  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ).

Τα προκύπτοντα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η σημαντικότητα και χρηστικότητα τους συνοψίζονται ακολούθως:

1. *Ο προσδιορισμός των αρχικών συντελεστών κατακράτησης των οργανικών οξέων ( $\gamma_{init}$ ), και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία του υποστρώματος και τη συγκέντρωση του υπερκείμενου οργανικού οξέος.*

Η γνώση των συγκεκριμένων συντελεστών κατακράτησης προϋποτίθεται προκειμένου να καθοριστεί ο χρόνος ζωής των προς μελέτη πτητικών οργανικών οξέων βάσει της ετερογενούς ατμοσφαιρικής τους αποικοδόμησης. Επιπροσθέτως, η χρησιμοποίησή τους σε θεωρητικά φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης ατμοσφαιρικών διεργασιών εκτιμάται ότι θα συνδράμει στη διαφώτιση της σημασίας και του ρόλου της ετερογενούς χημείας στην ατμόσφαιρα.

2. *Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου  $N_s$  συναρτήσει του χρόνου αλληλεπίδρασης, της θερμοκρασία του υποστρώματος και της συγκέντρωσης του υπερκείμενου οργανικού οξέος.*

Ο καθορισμός των προσροφημένων μορίων παρέχει σημαντικά συμπεράσματα για την κατανόηση του μηχανισμού της υπό μελέτη αντίδρασης.

3. *Η μέτρηση των διαθέσιμων θέσεων ( $N_{max}$ ) των επιφανειών που θα χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα.*

Η συγκεκριμένη ποσότητα είναι θεμελιώδης παράμετρος για την ποσοτικοποίηση ετερογενών αλληλεπιδράσεων, καθώς αποτελεί κριτήριο εγκυρότητας των αποτελεσμάτων και σημείο αναφοράς κατά τη σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα άλλων μελετών.


4. Η κινητική και μηχανιστική διερεύνηση της αλληλεπίδρασης οξέων και μίγματα αυτών, με υποστρώματα  $H_2O$  και  $H_2O/HNO_3$ , μέσω της συνεχούς καταγραφής και ανάλυσης αντιδρώντων και πιθανών πτητικών προϊόντων, με φασματομετρία μαζών.

Η επέκταση της προτεινόμενης μελέτης σε διεργασίες που συντελούνται μεταξύ μιγμάτων πτητικών οξέων με δισυστατικές επιφάνειες θα συνδράμει στην πληρέστερη και ακριβέστερη περιγραφή των ετερογενών διεργασιών υπό πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η ποσοτικοποίηση των ανωτέρω μετρούμενων ποσοτήτων (βλέπε 1, 2 και 3) θα συνδράμει στη διασαφήνιση του μηχανισμού και στην κατανόηση των ετερογενών διεργασιών και της σημαντικότητάς τους.


5. Ο Υπολογισμός κινητικών συντελεστών προσρόφησης και θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$ ), μέσω της εφαρμογής κατάλληλου θεωρητικού μοντέλου περιγραφής των διαδικασιών προσρόφησης.

Οι συγκεκριμένες παράμετροι αναμένεται να παρέχουν επιπλέον πληροφορίες που θα χρησιμοποιηθούν επικουρικά στη διερεύνηση του μηχανισμού των αντιδράσεων.

Τα πεδία που θα διαφωτίσει η παρούσα μελέτη είναι μείζονος σημασίας, καθώς οι συγκεκριμένες ενώσεις αποτελούν συστατικό των αερολυμάτων και των συννέφων και η αποτίμηση του ρόλου των ετερογενών διεργασιών στην ατμοσφαιρική τους αποικοδόμηση αποτελεί παρθένο επιστημονικά πεδίο έρευνας.



## *“Κεφάλαιο 9”*



## 9.1 Εισαγωγή

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

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

Για την υπερκέραση των εμποδίων αυτών το 1978 η ερευνητική ομάδα του Sidney Benson ανέπτυξε την τεχνική της πυρόλυσης σε πολύ χαμηλές πιέσεις (Very Low Pressure Pyrolysis VLPP)<sup>1,2</sup> αποσκοπώντας στη μελέτη μονομοριακών αντιδράσεων.

Στο εργαστήριο φωτοχημείας και χημικής κινητικής αναπτύχθηκε η τεχνική του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης VLPR, η οποία αποτελεί εξέλιξη της VLPP. Η συγκεκριμένη διάταξη έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στο παρελθόν για τη μελέτη αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών OH (δραστικά συστατικά της ατμόσφαιρας), με πτητικές οργανικές ενώσεις ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, στην αέρια φάση.<sup>3,4,5,6</sup> Οι χαμηλές πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (~2mTorr), καθώς επίσης και η δυνατότητα ρύθμισης του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων μορίων στο εσωτερικό του, καθιστά το VLPR μια ισχυρή τεχνική για την κινητική και μηχανιστική μελέτη αντιδράσεων, παρέχοντας επίσης σχεδόν πλήρη έλεγχο των δευτερογενών διεργασιών. Όντας μια εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική, τα τελευταία χρόνια έχει τροποποιηθεί καταλλήλως με σκοπό την πρότυπη χρήση της για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών με στερεά υποστρώματα πάγου.

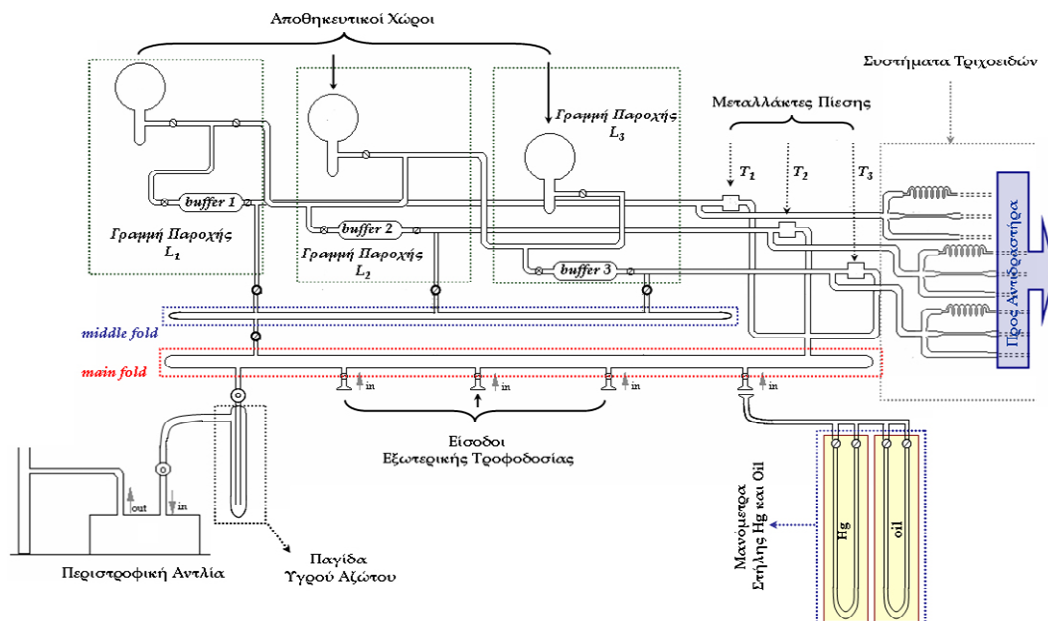
## 9.2 Οργανολογία Τεχνικής VLPR

Η οργανολογία του συστήματος V.L.P.R-QMS έχει περιγραφεί εκτενώς σε προηγούμενες διατριβές.<sup>7-10</sup> Για το λόγο αυτό στην παρούσα φάση θα αναφερθεί περιληπτικά. Ωστόσο, για τη μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων απαιτήθηκε η τροποποίηση του αντιδραστήρα της διάταξης, οπότε αυτό το τμήμα θα αναλυθεί εκτενώς.

Η διάταξη του VLPR αποτελείται από τέσσερα διαφορετικά τμήματα, άρρηκτα συνδεδεμένα μεταξύ τους, η ορθή λειτουργία των οποίων εξασφαλίζει έγκυρες και αξιόπιστες μετρήσεις συντελεστών ταχύτητας. Αποτελεί σύστημα συνεχούς ροής, συνεπώς απαιτείται η συνεχής τροφοδότηση αλλά και η συνεχής άντληση του αντιδραστήρα της διάταξης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για την διεξαγωγή ενός πειράματος κινητικής απαιτείται η εξασφάλιση κατάλληλων συνθηκών για την απομόνωση της υπό μελέτη αντίδρασης αλλά και η ακριβής γνώση των συγκεντρώσεων των ενώσεων μέσα στον αντιδραστήρα, καθοριστικές παράμετροι που διέπουν την διάταξη.

### 9.2-A Σύστημα Ροής

Το αρχικό τμήμα της διάταξης είναι το σύστημα παροχής των αντιδρώντων μορίων το οποίο τροφοδοτεί συνεχώς και σταθερά, μέσω κατάλληλων τριχοειδών σωλήνων τον αντιδραστήρα, που αποτελεί το δεύτερο τμήμα της διάταξης. Το σύστημα ροής είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένο από γυαλί αποτελούμενο κυρίως από ειδικούς αποθηκευτικούς χώρους φύλαξης των αερίων. Η ροή των μορίων προς τον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται λόγω διαφοράς πίεσης που επικρατεί μεταξύ της περιοχής του συστήματος τροφοδοσίας και της περιοχής χαμηλής πίεσης μετά τον τριχοειδή σωλήνα. Η μέτρηση απόλυτων συντελεστών ταχύτητας απαιτεί την ακριβή μέτρηση της πίεσης των αντιδρώντων αερίων, για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ειδικοί μεταλλάκτες πίεσης (Validine), η ρύθμιση και ο έλεγχος των οποίων γίνεται καθημερινά, χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς μανόμετρο στήλης υδραργύρου και ένα βαθμονομημένο μανόμετρο στήλης λαδιού.



Σχήμα 9.2-A-1. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ροής.

## 9.2-B Σύστημα Αντίδρασης

Ο αντιδραστήρας στην V.L.P.R διάταξη αποτελεί το βασικότερο και πιο κρίσιμο τμήμα της τεχνικής, καθώς στο εσωτερικό του επιτυγχάνεται η ανάμιξη των αντιδρώντων και συντελείται η, υπό μελέτη, αντίδραση.

Ένας τυπικός αντιδραστήρας μελέτης ετερογενών διεργασιών είναι κατασκευασμένος από πυρίμαχο γυαλί και στο ανώτερο τμήμα του, βρίσκονται οι εισοδοί παροχής των αερίων αντιδρώντων. Εσωτερικά, ο αντιδραστήρας επιστρώνεται, με ένα εξαιρετικά λεπτό, ομογενές υμενικό πολύ-φθοριωμένο πολυμερές (type 121A 55% Teflon, Dupont),<sup>11</sup> το οποίο έχει αποδειχθεί ότι περιορίζει επιτυχώς ανεπιθύμητες ετερογενείς διεργασίες επί των ενεργών υάλινων τοιχωμάτων. Το ενδιάμεσο τμήμα είναι κατασκευασμένο εξολοκλήρου από Teflon συνδεδεμένο με το ανώτερο μέσο ενός ειδικά προσαρτημένου ελαστομερούς δακτυλίου. Ο ρόλος του ενδιάμεσου αυτού μέρους είναι διττός:

- I. Αποτελεί το συνδετικό κρίκο μεταξύ του ανώτερου τμήματος και της κρυοστατούμενης επιφάνειας
- II. Είναι κατασκευασμένο από Teflon για τη μείωση της μεταφοράς της θερμότητας από την κρύα επιφάνεια στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα.

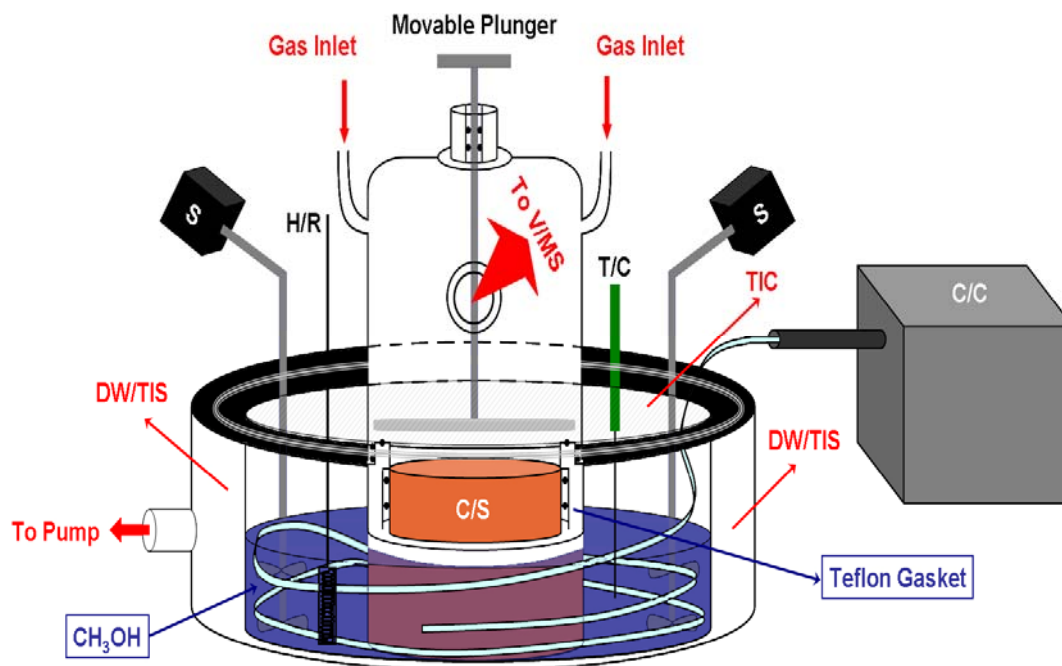
Η διατήρηση της ομοιογένειας της θερμοκρασίας είναι κρίσιμη παράμετρος σε έναν αντιδραστήρα Knudsen. Για το λόγο αυτό, το ανώτατο και το μεσαίο τμήμα του αντιδραστήρα θερμοστατούνται συνεχώς σε θερμοκρασία 50°C, μέσω ηλεκτρικά θερμαινόμενου συστήματος το οποίο πλαισιώνει τον αντιδραστήρα.

Το κατώτατο μέρος του αντιδραστήρα αποτελεί μια μεταλλική επιφάνεια κατασκευασμένη από χαλκό, συνδεδεμένη με το ενδιάμεσο τμήμα μέσω ελαστικών δακτυλίων. Το τέταρτο και τελευταίο μέρος του αντιδραστήρα είναι ένα έμβολο απομόνωσης (isolating plunger), καθιστώντας δυνατή την έκθεση ή απομόνωση της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο.

Προκειμένου να διασφαλιστεί η ψύξη και θερμοστάτηση της μεταλλικής επιφάνειας, το χάλκινο τμήμα του αντιδραστήρα εμβαπτίζεται εντός διπλότοιχου δοχείου (όγκου 3lt) το οποίο εμπεριέχει το ψυκτικό υγρό (μεθανόλη). Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη μελέτη των ετερογενών διεργασιών επιτυγχάνονται έπειτα από τη θερμική μόνωση του συστήματος ψύξης από τον περιβάλλοντα χώρο μέσω:

1. πολυστρωματικής επικάλυψης των εξωτερικών τοιχωμάτων του δοχείου με θερμομονωτική αυτοκόλλητη ταινία (πάχος 3mm).
2. συνεχούς άντλησης του ενδιάμεσου όγκου στο διπλότοιχο δοχείο ( $10^{-2}$  Torr), χρησιμοποιώντας περιστροφική αντλία ελαίου (Alcatel 2012A,  $12\text{m}^3/\text{h}$ ).

Η θερμοκρασία και η ακριβής ρύθμισή της αποτελούν κρίσιμης σημασίας παραμέτρους στη μελέτη ετερογενών διεργασιών και για το λόγο αυτό η μεθοδολογία διασφάλισής τους περιγράφεται αναλυτικά. Συγκεκριμένα, η ψύξη της μεθανόλης επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικής ψυκτικής μονάδας δυο υποθαλάμων με βέλτιστη ικανότητα ψύξης τους  $-90^\circ\text{C}$  (2-stage Haake EK 90 refrigerator), η οποία ψύχει συνεχώς το διάλυμα της μεθανόλης. Η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας διασφαλίζεται με τη χρήση ενός ρυθμιστή θερμοκρασίας (Proportional-Integral-Derivative controller, PID SR91), ο οποίος χρησιμοποιεί ένα θερμόμετρο υψηλής ακρίβειας  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  (θερμόμετρο πλατίνας, Pt 100, αντίσταση  $100\ \Omega$  στους  $0^\circ\text{C}$ ,  $138.4\ \Omega$  στους  $100^\circ\text{C}$ ) για την καταγραφή της θερμοκρασίας και μια ειδικά κατασκευασμένη αντίσταση για την περιοδική θέρμανση της μεθανόλης διατηρώντας τη θερμοκρασία στα επιθυμητά επίπεδα. Υπό αυτές τις συνθήκες το σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας είναι  $\Delta T \sim \pm 0.15^\circ\text{C}$ . Πρέπει να επισημανθεί ότι η ομοιογένεια της θερμοκρασίας σε όλο τον εσωτερικό όγκο του δοχείου εξασφαλίζεται με τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος της μεθανόλης με τη χρήση δύο ηλεκτρικών αναδευτήρων.



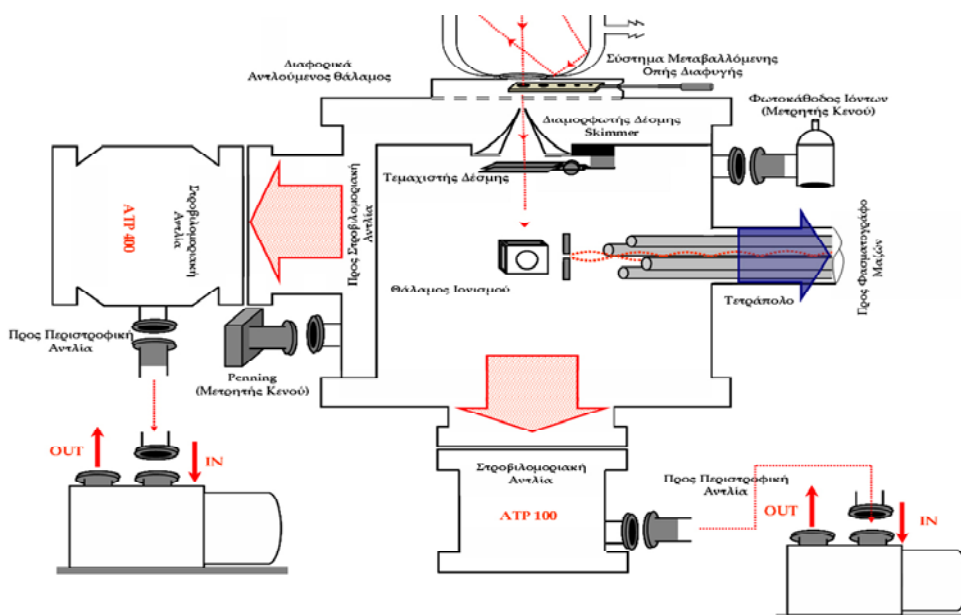
**Σχήμα 9.2-B-1.** Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα Knudsen όπως χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των ετερογενών αλληλεπιδράσεων. Η ανάπτυξη των επιστρωμάτων πάγου πραγματοποιήθηκε σε χάλκινη μεταλλική επιφάνεια, (C/S). Ως ψυκτικό υγρό χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Η ψύξη της μεθανόλης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψυκτικής μονάδας (C/C), με βέλτιστη ικανότητα ψύξης τους  $-90^\circ\text{C}$ . 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 θερμομέτρου πλατίνας υψηλής ευαισθησίας (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):

## 9.2-Γ Σύστημα Εκκένωσης

Το σύστημα εκκένωσης στην V.L.P.R διάταξη χωρίζεται σε δυο υποθάλαμους, τον πλευρικό και τον οριζόντιο υποθάλαμο. Η πλειονότητα των μορίων που διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, αντλούνται εγκάρσια από μια στροβιλομοριακή αντλία (Alcatel, ATP 400). Τα εναπομένοντα μόρια εισέρχονται στον οριζόντιο θάλαμο αντλούμενα από μια δεύτερη στροβιλομοριακή αντλία κενού (Balzers, TPU 240) και διαμορφώνονται σε μοριακή δέσμη με τη βοήθεια κωνικής κατασκευής (skimmer). Ως μοριακή, χαρακτηρίζεται η δέσμη στην οποία τα μόρια κινούνται με παράλληλα διανύσματα ταχυτήτων χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, εξασφαλίζοντας την αμιγή σύστασή τους από τον αντιδραστήρα στο θάλαμο υψηλού κενού. Στη συνέχεια, οι λεπίδες ενός μηχανικού τεμαχιστή δέσμης, διαμορφώνουν τη δέσμη των μορίων ημιτονοειδώς με συχνότητα 200Hz, δημιουργώντας πακέτα μορίων τα οποία οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού για την ανίχνευση τους. Η συχνότητα του σήματος του φασματογράφου μαζών και η συχνότητα του σήματος του τεμαχιστή οδηγούνται σε έναν ηλεκτρονικό επιλογέα-ενισχυτή (Lock-in-Amplifier SR830 DSP), αναλύονται και τελικά επιλέγεται και ενισχύεται μόνο το διαμορφωμένο, με συχνότητα 200 Hz, ηλεκτρονικό σήμα του φασματογράφου μαζών. Ο συνδυασμός των τριών



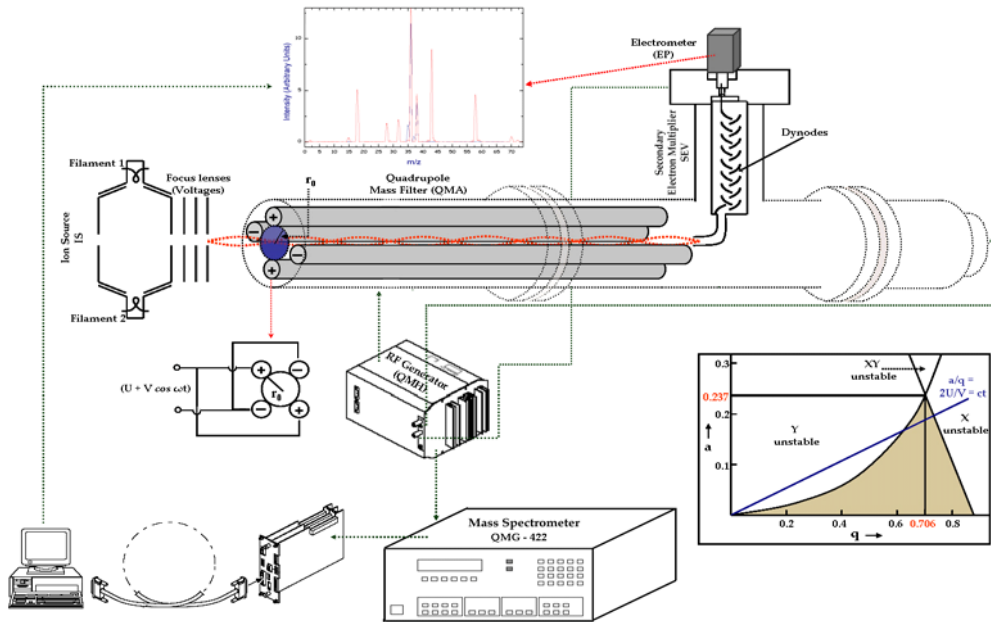
αυτών οργάνων (Chopper, Mass spectrometer, Lock-in-Amplifier) εξασφαλίζει την ανίχνευση αποκλειστικά των μορίων που προέρχονται από τον αντιδραστήρα και όχι των μορίων που κινούνται τυχαία μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού.



Σχήμα 9.2-Γ-1. Περιγραμμάτικη απεικόνιση του συστήματος εκκένωσης της διάταξης.

## 9.2-Δ Σύστημα Ανίχνευσης

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα προς τον θάλαμο υψηλού κενού, μέσω μιας οπής μεταβλητής διαμέτρου (1mm έως 5mm), οδηγούμενα στον αναλυτή για την ανίχνευση τους. Ως ανιχνευτική τεχνική χρησιμοποιείται η τετραπολική φασματομετρία μαζών (QMA 410 mass analyser)<sup>12</sup>, παρέχοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης αντιδρώντων και προϊόντων μορίων αλλά και τη διερεύνηση του μηχανισμού μιας αντίδρασης.



Σχήμα 9.2-Δ-1. Απεικόνιση του συνολικού συστήματος ανάλυσης του αντιδρώντος μίγματος με την προσαρμοσμένη φασματομετρία μαζών και των λειτουργικών “φίλτρων” (Skimmer, Chopper, Lock-in Amplifier), για τη λήψη, ενίσχυση και αποθήκευση των δεδομένων.

### 9.3 Αρχές Λειτουργίας

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

✚ **Συνθήκες στάσιμης κατάστασης:** Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα συντελούνται τρεις συναγωνιστικές διαδικασίες, η σταθερή παροχή των αντιδρώντων μορίων, η αντίδραση τους και η σταθερή διαφυγή τους. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία σταθερών συγκεντρώσεων όλων των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα (στάσιμη κατάσταση) ως συνάρτηση του χρόνου, το οποίο επιβεβαιώνεται πειραματικά με τη σταθερή ένταση των κορυφών τους στο φασματογράφο μαζών. Με αυτό τον τρόπο, εξαλείφεται ο παράγοντας του χρόνου, όντας μια δυσχερής παράμετρος για τη μαθηματική επίλυση των κινητικών εξισώσεων.

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \Rightarrow \frac{\text{Αριθμός μορίων ππο εισέρχονται}}{\text{χρόνος} \times \text{όγκος}} = u_{\text{escape}} + u_{\text{reaction}} \quad [\text{E.9.3.1}]$$

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

στον αντιδραστήρα είναι ο αριθμός Knudsen<sup>13</sup> όπου  $\lambda$  η μέση ελεύθερη διαδρομή και  $d$  η διάμετρος του σωλήνα:

$$L = \frac{\lambda}{d} \quad [\text{E.9.3.2}]$$

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

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

### 9.3-A Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Η πίεση στο σύστημα τροφοδοσίας κυμαίνεται από τα 1 έως 30 Torr με αποτέλεσμα να επικρατούν συνθήκες ιξώδους ροής, ενώ μέσα στον αντιδραστήρα η συνολική πίεση δεν ξεπερνάει τα 10 m Torr. Η ροή των αντιδρώντων μορίων από το σύστημα τροφοδοσίας προς το σύστημα αντίδρασης οφείλεται στη μεγάλη διαφορά πίεσης που επικρατεί μεταξύ τους. Η ταχύτητα ροής  $Q$  ορίζεται ως το γινόμενο της πίεσης με το ρυθμό μεταβολής του όγκου σύμφωνα με την έκφραση:

$$Q = p \frac{dV}{dt} \quad [\text{E.9.3-A.1}]$$

Από την προηγούμενη σχέση προκύπτουν οι μονάδες ροής  $\text{m Torr dm}^3 \text{s}^{-1}$ . Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση των αερίων και συνδυάζοντας τη με τη προηγούμενη σχέση προκύπτει η έκφραση:

$$Q = kT \frac{dN}{dt} \quad [\text{E.9.3-A.2}]$$

Όπου  $k$  η σταθερά του Boltzmann  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $\frac{dN}{dt}$  ο ρυθμός ροής των μορίων σε  $\text{molecule s}^{-1}$ .

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

$$Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad [\text{E.9.3-A.3}]$$

Όπου  $Q$  η ροή των μορίων σε ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $a$  η ακτίνα του τριχοειδούς σε ( $\text{cm}$ ),  $n$  το ιξώδες του αερίου ( $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $P_a$  ο μέσος όρος της πίεσης των  $P_f$  και  $P_b$ ,  $P_f$  η πίεση μπροστά από το τριχοειδές,  $P_b$  η πίεση πριν το τριχοειδές.

Ωστόσο, η εφαρμογή της εξίσωσης Poiseuille απαιτεί την οριοθέτηση τεσσάρων υποθέσεων-προσεγγίσεων:

- I. Το αέριο να είναι ασυμπίεστο.
- II. Η ροή κατά μήκος του σωλήνα να είναι ομοιόμορφη, δηλαδή όλα τα μόρια να έχουν σταθερή ταχύτητα ροής.
- III. Να μην παρατηρούνται φαινόμενα τυρβώδους ροής (turbulent flow).
- IV. Η ταχύτητα ροής στα τοιχώματα του σωλήνα να είναι μηδέν.

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

Μετατρέποντας την εξίσωση Poiseuille ώστε να είναι πιο εύχρηστη η διαχείριση των μονάδων της ροής σε  $\text{molecule s}^{-1}$ :

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad [\text{E.9.3-A.4}]$$

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

$$P_f - P_b \cong -P_b \text{ και } P_a = \frac{P_b + P_f}{2} \cong \frac{P_b}{2} \quad [\text{E.9.3-A.5}]$$

Η εξίσωση Poiseuille μετατρέπεται τελικά στη σχέση:

$$F = \frac{dN}{dt} = \left[ \frac{N_A \pi a^4}{RT 16nl} \right] P_b^2 \quad [\text{E.9.3-A.6}]$$

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

$$F = A_F P_b^2 \quad [\text{E.9.3-A.7}]$$

Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αερίων η σχέση [E.9.3-A.6] μετατρέπεται σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης:

$$\frac{dP}{dt} = \left[ \frac{1}{V_{buf}} \frac{\pi a^4}{16nl} \right] P_b^2 \quad [\text{E.9.3-A.8}]$$

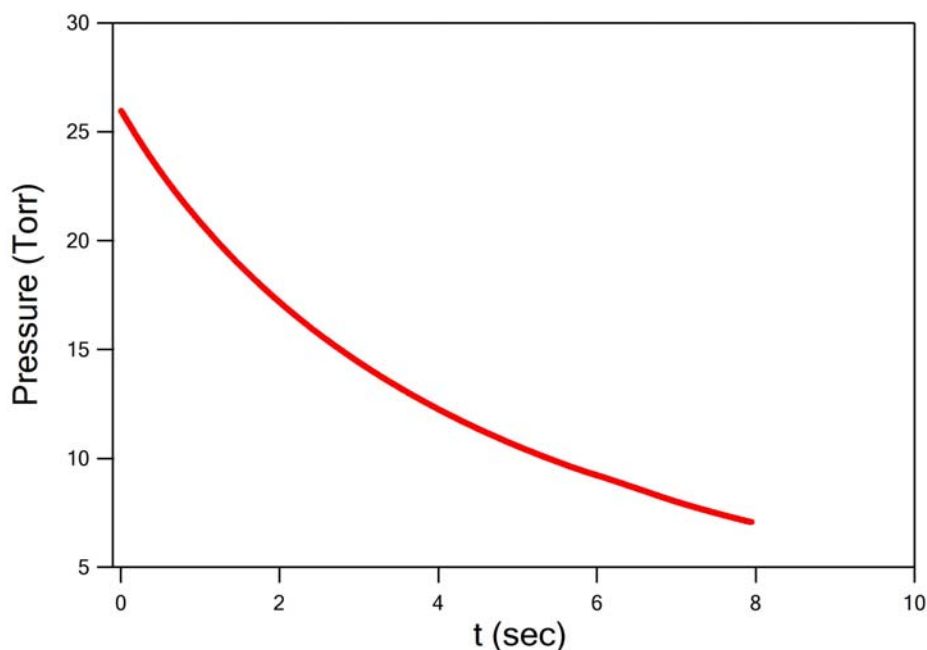
όπου  $V_{buf}$  είναι ο όγκος του δοχείου μέσα από το οποίο ρέει το αέριο μέχρι τον τριχοειδή σωλήνα. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η σχέση που συνδέει το  $A_F$  και  $q_F$  είναι:

$$A_F = q_F \frac{N_A V_{buf}}{RT} \quad [E.9.3-A.9]$$

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη σχέση για το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των μετρήσεων της πίεσης προκύπτει η εξίσωση:

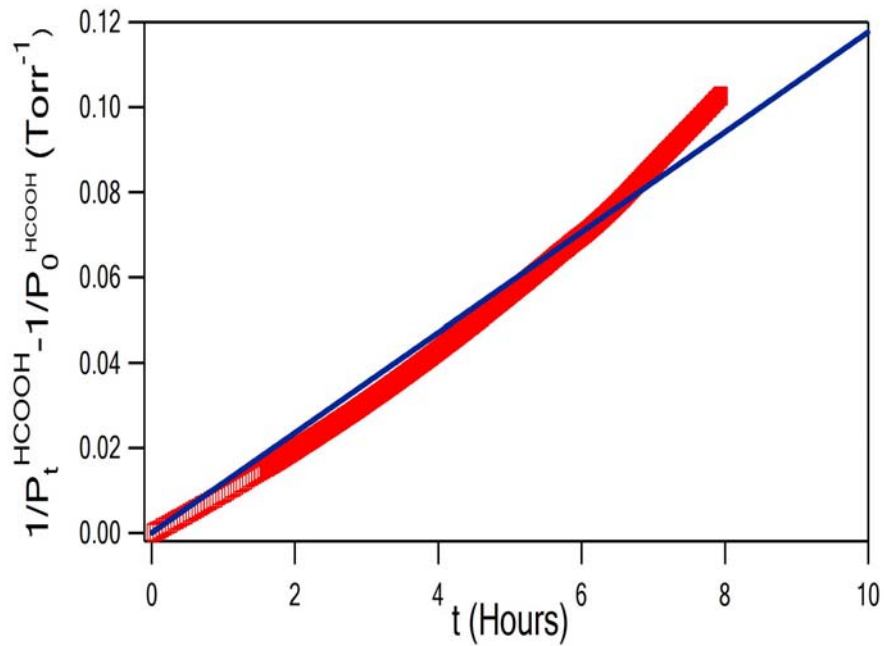
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt \quad [E.9.3-A.10]$$

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής,  $A_F$  και  $q_F$ , πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα όπου αρχικά τοποθετείται πίεση αερίου στη γραμμή τροφοδοσίας, συνήθως στο εύρος των πιέσεων που πραγματοποιούνται και τα πειράματα προσδιορισμού των κινητικών συντελεστών. Έπειτα, καταγράφεται η πτώση της πίεσης ως συνάρτηση του χρόνου (**Σχήμα 9.3-A.1**) ψηφιακά μέσω κάρτας μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (analog-digital card).



**Σχήμα 9.3-A-1.** Πείραμα πτώσης της πίεσης συναρτήσεως του χρόνου για το  $\text{HC(O)OH}$ . Τα σημεία έχουν συλλεχθεί κάθε 30 δευτερόλεπτα.

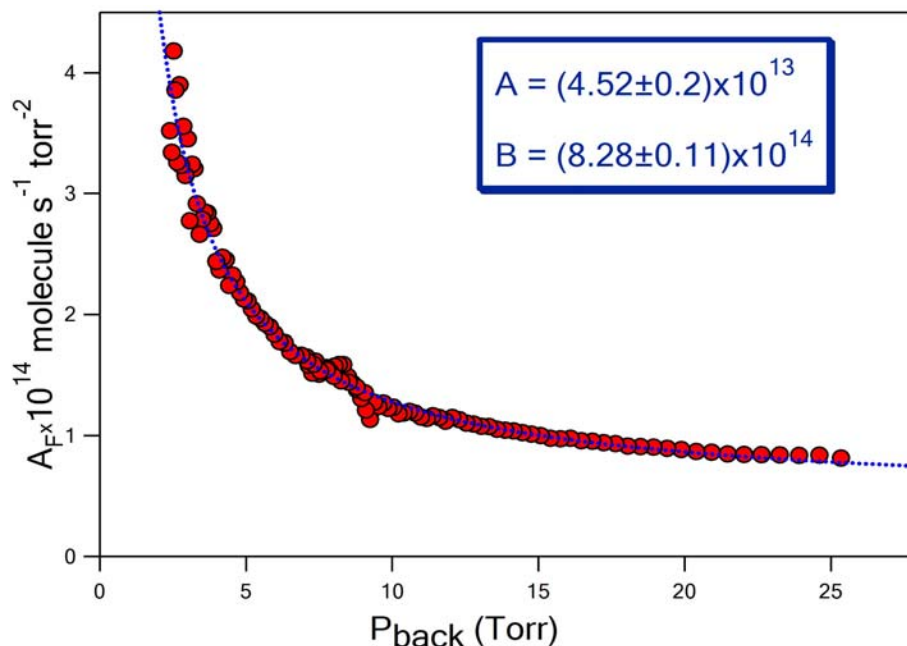
Σύμφωνα με την εξίσωση [E.9.3-A.10], κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα των ανάστροφων πιέσεων συναρτήσεως του χρόνου (**Σχήμα 9.3-A-2**), προκύπτει μια ευθεία η κλίση της οποίας δίνει την αριθμητική τιμή του παράγοντα  $q_F$  και κατ' επέκταση τον συντελεστή ροής  $A_F$ .



**Σχήμα 9.3-A-2.** Διάγραμμα της αντίστροφης πίεσης συναρτήσει του χρόνου για τον προσδιορισμό του  $q_F$ , για HCOOH.

Ωστόσο, παρατηρείται μια συστηματική απόκλιση του  $q_F$  από την ευθεία (Σχήμα 9.3-A.2), γεγονός που υποδηλώνει και την εξάρτηση του παράγοντα  $A_F$  από την πίεση, επομένως την απόκλιση της ροής των μορίων από την ιδανική συμπεριφορά Poiseuille. Όπως έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά για την πλειοψηφία των μορίων που έχουν μελετηθεί, ο συντελεστής ροής εξαρτάται από την πίεση τροφοδοσίας, τα χαρακτηριστικά του τριχοειδούς σωλήνα και τα χαρακτηριστικά του αερίου. Ποσοτικοποιώντας αυτή την εξάρτηση, κατασκευάζεται διάγραμμα του συντελεστή ροής ως συνάρτηση της πίεσης (Σχήμα 9.7) και τελικά προσαρμόζονται τα σημεία του με τη βέλτιστη συνάρτηση:

$$A_F = A + \frac{B}{P} \quad [E.9.3-A.11]$$



Σχήμα 9.3-A-3. Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής  $A_F$ , για το μεθανοϊκό οξύ από την πίεση.

### 9.3-B Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής

Η επόμενη διαδικασία που πρέπει να ποσοτικοποιηθεί σε έναν αντιδραστήρα Knudsen είναι ο συντελεστής διαφυγής των μορίων ( $k_{esc}$ ), ουσιαστικά ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες εξισώσεις που προκύπτουν από την κινητική θεωρία των αερίων αλλά και την θεωρία κρούσεων, δύναται να μετρηθούν και άλλες χρήσιμες παράμετροι όπως ο αριθμός των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα ενός αντιδραστήρα Knudsen ( $Z_w$ ). Ο ρυθμός με τον οποίο διαφεύγουν τα μόρια από τον αντιδραστήρα (σε καθορισμένη θερμοκρασία και συγκεκριμένο όγκο αντιδραστήρα) ισούται με το γινόμενο της αριθμητικής πυκνότητας των σωματιδίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα και το εμβαδόν της οπής διαφυγής:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \bar{u} A_h (n_i) \quad [E.9.3-B.1]$$

Η μέση μονομοριακή ταχύτητα ισούται:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm s}^{-1} \quad [E.9.3-B.2]$$

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

$$k_{esc} = \underbrace{3.637 \times 10^3}_{A_{esc}} \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [E.9.3-B.3]$$

Η σταθερά  $A_{esc}$  αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο της διαφυγής των μορίων και εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και το εμβαδόν της οπής διαφυγής. Ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στον αντιδραστήρα είναι ίσος με το ανάστροφο του συντελεστή διαφυγής

$$\tau = \frac{1}{k_{esc}} \quad [E.9.3-B.4]$$

Ο αριθμός των κρούσεων των σωματιδίων με τα τοιχώματα εξαρτάται από το εμβαδόν των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα  $A_r$ , προς το εμβαδόν της οπής διαφυγής  $A_h$  και δίνεται από τη σχέση:

$$Z_w = \frac{A_r}{A_h} \quad [E.9.3-B.5]$$

Ο ρυθμός διαφυγής των μορίων από έναν Knudsen αντιδραστήρα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, δηλαδή η συγκέντρωση του μορίου που διαφεύγει μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{dM}{dt} = k_{esc}^M [M] \quad [E.9.3-B.6]$$

Για αντιδραστήρα κυλινδρικού σχήματος ο συντελεστής διαφυγής περιγράφεται από τη σχέση:

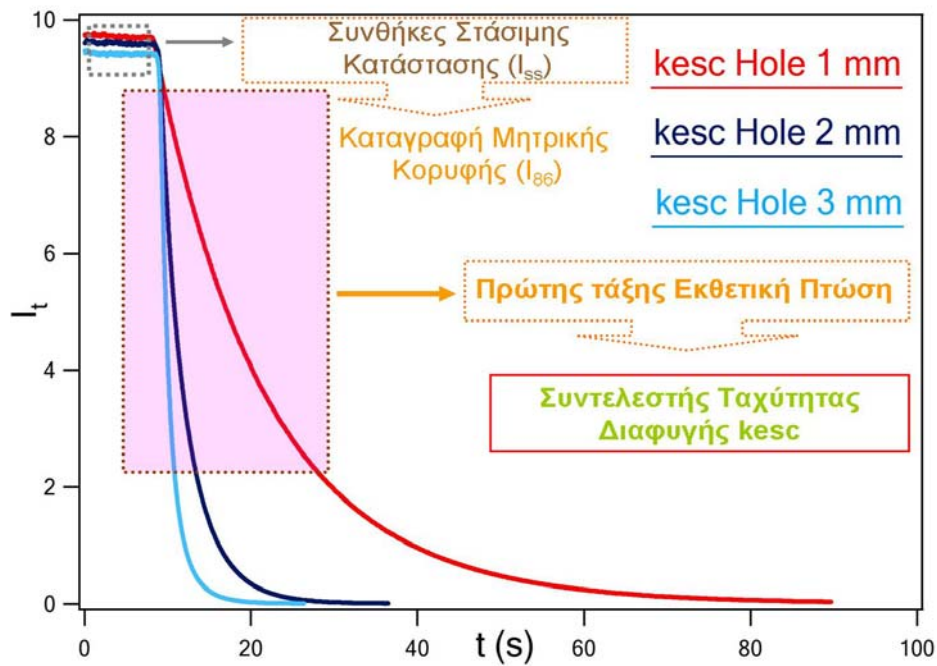
$$k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [E.9.3-B.7]$$

Συνεπώς προσδιορίζοντας το  $A_{esc}$ , για κάθε συνδυασμό του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα με την εκάστοτε οπή εξόδου, είναι δυνατόν να μετρηθεί ο συντελεστής διαφυγής  $k_{esc}^M$ , για οποιοδήποτε μόριο μάζας  $M$ , σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Για την πειραματική μέτρηση του  $k_{esc}^M$ , επιλέγεται μεγάλος αριθμός μορίων διαφορετικών μαζών και διεξάγονται πειράματα απότομης διακοπής παροχής τους στον αντιδραστήρα, ενώ συγχρόνως παρακολουθείται η ένταση επιλεγμένης κορυφής τους, μέσω του συστήματος ανίχνευσης του φασματογράφου μαζών. Συγκεκριμένα, υπό σταθερή ροή μορίου, σταθερή θερμοκρασία του αντιδραστήρα και εφόσον διασφαλιστεί ότι επικρατούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (σταθερή ένταση σήματος στο φασματογράφο), διακόπτεται απότομα η ροή του αερίου, και καταγράφεται η πτώση του σήματος της επιλεγμένης έντασης, συναρτήσει του χρόνου. Επιλύοντας την πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση 7.16, με ολοκλήρωση σε όλο το χρονικό διάστημα που συντελείται το φαινόμενο

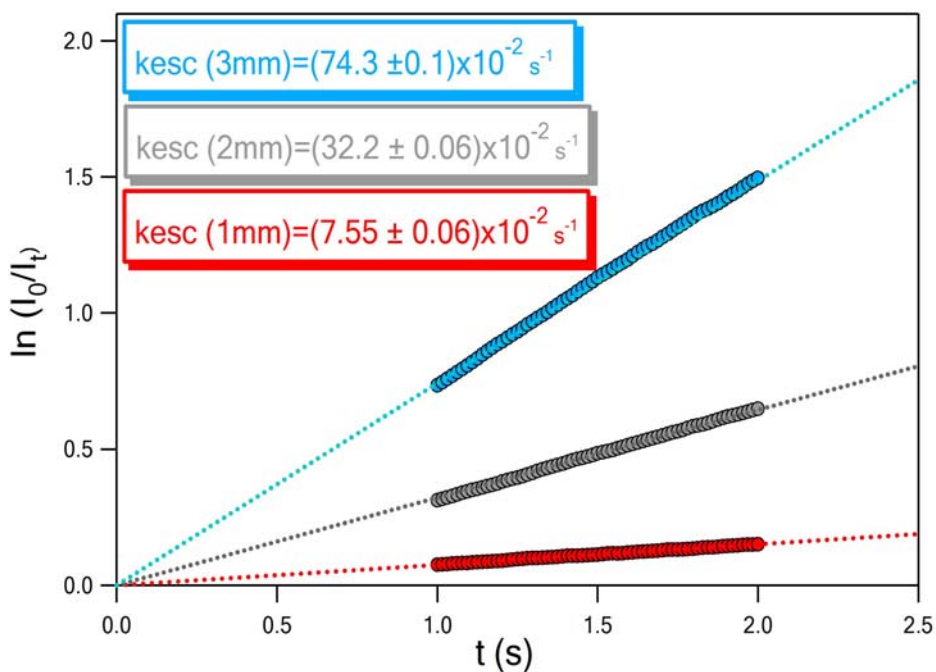
$$I_t = I_0 \exp(-k_{esc}^M t) \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = k_{esc}^M t \quad [E.9.3-B.8]$$



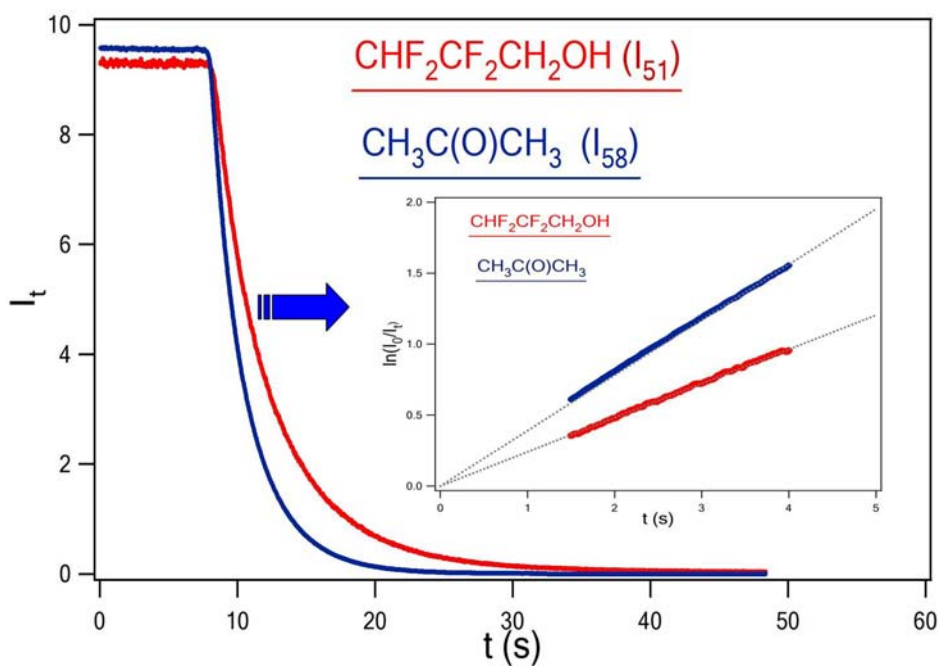
Η σχέση αυτή προκύπτει επειδή στη διάταξη του VLPR η αναλογία των εντάσεων του φασματογράφου είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα, εφόσον προσδιοριστεί το  $k_{esc}^M$ , για σειρά μορίων, κατασκευάζεται διάγραμμα του  $k_{esc}^M$  συναρτήσει του  $\sqrt{\frac{T}{M}}$ . Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων (Σχήμα 9.3-B-1.) προκύπτει η σταθερά διαφυγής  $A_{esc}$ . Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ταχύτητας διαφυγής όλων των αέριων συστατικών του αντιδρώντος μίγματος, χωρίς να χρειάζεται η ανεξάρτητη μέτρηση καθενός από αυτά.



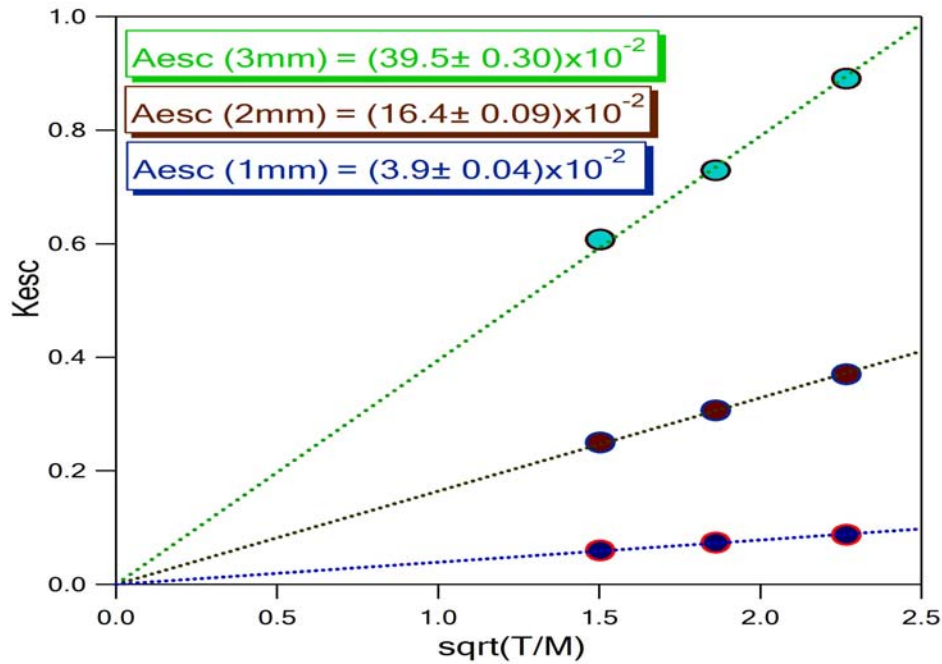
**Σχήμα 9.3-B-1.** Αναπαράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας διαφυγής του εξανίου από την οπή διαφυγής. Για την καταγραφή της εκθετικής πτώσης της έντασης χρησιμοποιήθηκε η μητρική κορυφή του μορίου  $m/z=86$  στο φασματογράφο μαζών.



Σχήμα 9.3-B-2. Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του φυσικού λογάριθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου για διάφορες οπές διαφυγής



Σχήμα 9.3-B-3. Αναπαράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας διαφυγής από τη μάζα των μορίων.



Σχήμα 9.3-B-4. Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς διαφυγής  $A_{esc}$ , χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα, όγκου  $440 \text{ cm}^3$ , σε 3 διαφορετικές οπές διαφυγής διαμέτρου 1, 2, 3 mm.

### 9.4 Βαθμονόμηση Έντασης Συγκέντρωσης

Ο προσδιορισμός της στάσιμης συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα συντελείται με τη χρήση της φασματομετρίας μαζών, εφόσον αρχικά συσχετισθεί η ένταση του σήματος, που λαμβάνεται τελικώς από τον επιλογέα - ενισχυτή, με τη συγκέντρωση τους στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα στο οποίο συντελούνται μόνο οι δυο φυσικές διαδικασίες, η σταθερή παροχή των μορίων και η σταθερή διαφυγή τους.

$$\frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{ss} \quad [E.9.4.1]$$

Όπου  $F_M = A_F P_b^2$ ,  $k_{esc}$  ο συντελεστής διαφυγής των μορίων και  $[M]_{ss}$  η στάσιμη συγκέντρωση μέσα στον αντιδραστήρα.

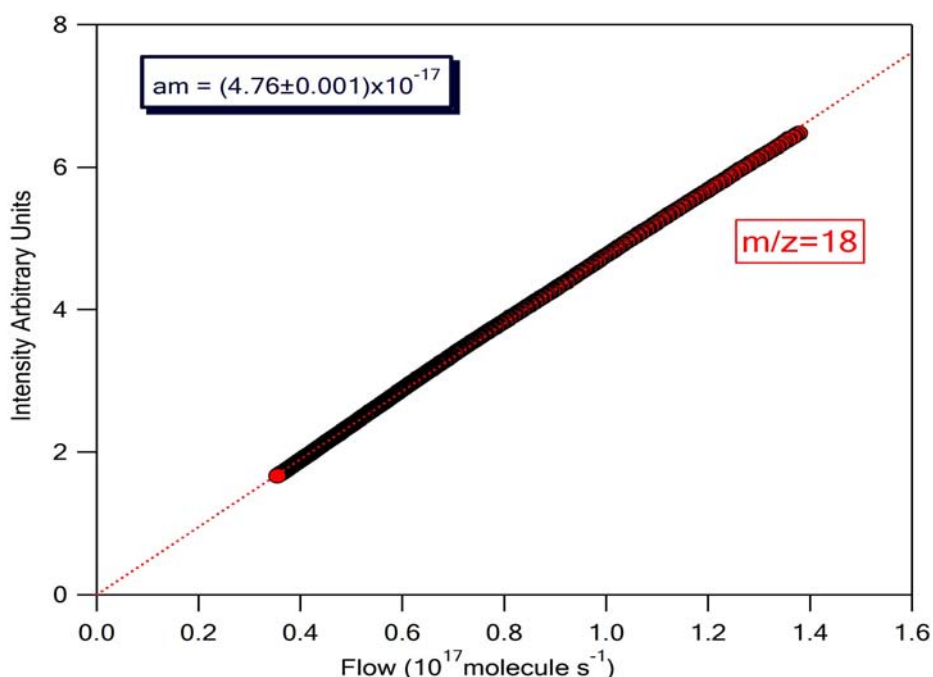
Όπως προαναφέρθηκε, η διασφάλιση της στάσιμης κατάστασης των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα είναι απόρροια, τόσο της σταθερής παροχής τους σε αυτόν, όσο και της σταθερής διαφυγής τους, από αυτόν. Διατηρώντας, λοιπόν, σταθερή την πίεση του αερίου στο χώρο τροφοδοσίας επιτυγχάνεται σταθερή ροή αντιδρώντων και προϊόντων προς το θάλαμο κενού και υπό συνθήκες σταθερής εκκένωσης εξασφαλίζεται επίσης, η αμετάβλητη ροή τους προς τον θάλαμο ιονισμού. Επομένως, η ανίχνευση των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος από το φασματογράφο μάζας και τελικά, η μετρούμενη ένταση του σήματος για τα αντίστοιχα μόρια ενδιαφέροντος  $M$ , αναμένεται να είναι ανάλογη με τη ροή των σωματιδίων  $M$  που φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού και να περιγράφεται από την έκφραση:

$$I_M = a_M F_M \quad [E.9.4.2]$$

Όπου  $I_M$  η ένταση στο φασματογράφο και  $a_M$  ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης συγκέντρωσης. Συνδυάζοντας τις δυο τελευταίες σχέσεις επιτυγχάνεται η συσχέτιση της έντασης-συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα:

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M V_R k_{esc}^M} \quad [E.9.4.3]$$

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



**Σχήμα 9.4-1.** Γραφική παράσταση πειράματος βαθμονόμησης έντασης – ροής του  $H_2O$ , στο οποίο η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων έχει γίνει ψηφιακά.

## 9.5 Πειραματική Διαδικασία

### 9.5-A Δημιουργία Επιφάνειας Πάγου

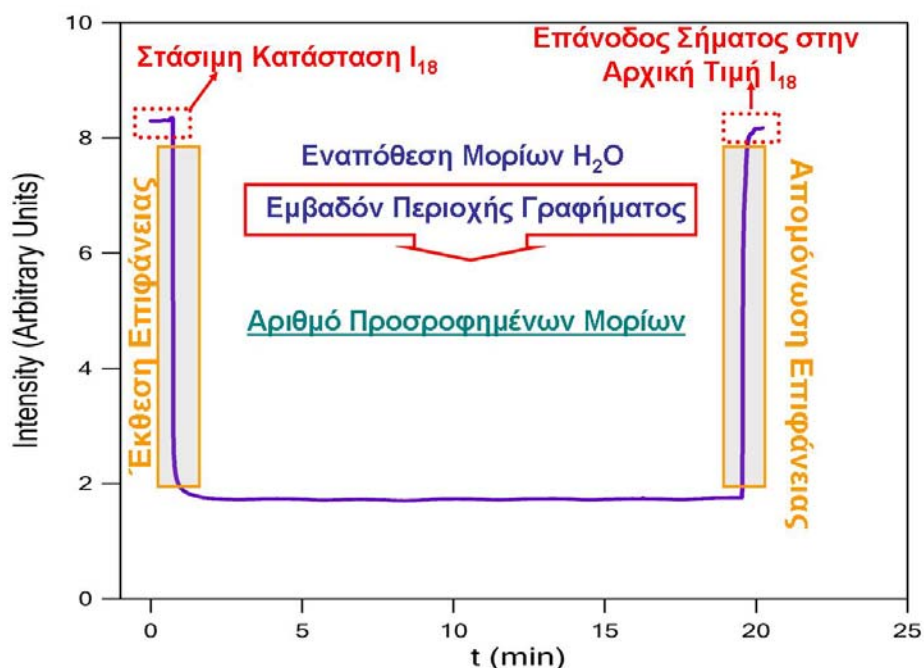
Το πρώτο στάδιο για τη μελέτη μιας αντίδρασης στη διάταξη του VLPR, περιλαμβάνει την προετοιμασία των επιλεγμένων ενώσεων στο σύστημα τροφοδοσίας. Για το σχηματισμό των δειγμάτων του πάγου χρησιμοποιήθηκε υψηλής καθαρότητας  $H_2O$  (κατόπιν απόσταξης και απαέρωσης), το οποίο φυλασσόταν σε φιαλίδιο αποθήκευσης. Στη συνέχεια, ψύχεται η μεταλλική επιφάνεια του αντιδραστήρα, η οποία βρίσκεται εμβαπτισμένη σε διάλυμα μεθανόλης, σε θερμοκρασία  $-67^\circ C$  ( $207K$ ). Η επιλογή της συγκεκριμένης θερμοκρασίας έγινε για τρεις λόγους:

i) Την εξασφάλιση της εξαγωνικής δομής του πάγου ( $I_h$ ). Μελέτες έχουν αποδείξει ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $-80^{\circ}\text{C}$ , τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν την εξαγωνική διευθέτηση<sup>14</sup>.

ii) Στις θερμοκρασιακές αυτές συνθήκες, παρατηρείται ικανοποιητική προσρόφηση των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  στην επιφάνεια του χαλκού, όσον αφορά τη χρονική διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.

iii) Όταν η εναπόθεση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σχηματίζονται τραχιές και πορώδης επιφάνειες, δημιουργώντας «νησίδες» πάγου, με αποτέλεσμα τη μερική γεωμετρική επικάλυψη του μεταλλικού υποστρώματος και την εισαγωγή σφαλμάτων στις μετρήσεις.

Ακολουθώς, αφού έχει ρυθμιστεί η επιθυμητή θερμοκρασία των  $207\text{K}$ , κατέρχεται το έμβολο, απομονώνεται η κρυοστατούμενη επιφάνεια και μέσω τριχοειδούς σωλήνα εισάγονται μέσα στον αντιδραστήρα ατμοί νερού. Η σταθερή παροχή των μορίων του νερού αλλά και η σταθερή διαφυγή τους εξασφαλίζει συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη σταθερότητα της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του  $\text{H}_2\text{O}$  στο φασματογράφο μαζών  $m/z = 18$  (Σχήμα 9.5-A-1). Κατόπιν, ανυψώνοντας το έμβολο απομόνωσης, εκτίθεται η κρύα επιφάνεια και τα μόρια του νερού εναποτίθενται, με αποτέλεσμα την πτώση της έντασης της κορυφής με λόγο μάζας προς φορτίο,  $m/z = 18$ . Η διαδικασία εναπόθεσης των ατμών ολοκληρώνεται, απομονώνοντας την επιφάνεια ξανά, εφόσον έχει δημιουργηθεί η επιθυμητή ποσότητα του πάγου. Ως εκ τούτου, η ένταση του σήματος στο φασματογράφο επανέρχεται στην αρχική της τιμή.



Σχήμα 9.5-A-1. Χαρακτηριστικό γράφημα ροής μορίων νερού και εναπόθεσης τους στη μεταλλική επιφάνεια.

Για την προετοιμασία των εμπλουτισμένων υποστρωμάτων ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ), απαιτήθηκε ταυτόχρονη ροή μορίων  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{O}$  μέσω κατάλληλα επιλεγμένων τριχοειδών σωλήνων για την δημιουργία της επιθυμητής κατά βάρος αναλογίας  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (1.96%wt, 7.69%wt, 53.8%wt), στην δεδομένη θερμοκρασία των 207K.

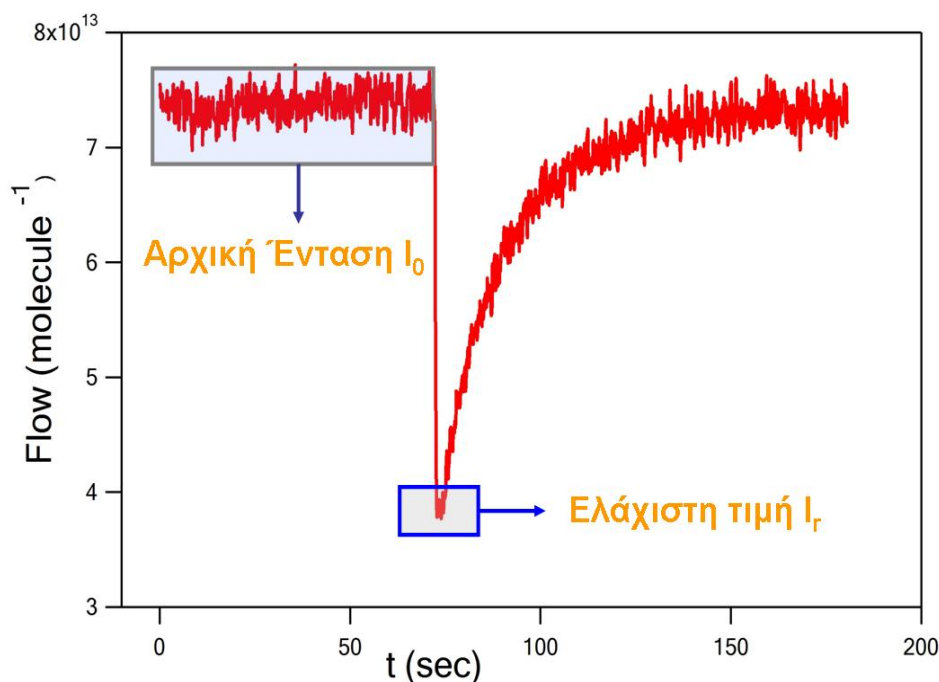
Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων απαιτεί τη διατήρηση της επιφάνειας του πάγου σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συνεπώς, κατά τη μελέτη της αντίδρασης των οργανικών οξέων, εισάγεται μέσα στον αντιδραστήρα συγκεκριμένη πίεση  $\text{H}_2\text{O}$ , ίση με την τάση ατμών του πάγου στη δεδομένη θερμοκρασία.

Ο προσδιορισμός της τάσης ατμών του πάγου στην επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, πραγματοποιείται καθημερινώς, με δυο τρόπους, παράγοντας ταυτόσημα αποτελέσματα:

✓ Εφόσον έχει επιτευχθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία, εισάγεται στον αντιδραστήρα συγκεκριμένη πίεση νερού από τη γραμμή τροφοδοσίας και καταγράφεται η σταθερή ένταση της κορυφής  $I_{18}$  στο φασματογράφο μαζών καθώς το έμβολο απομονώνει ή εκθέτει την επιφάνεια του πάγου. Απώτερος σκοπός είναι η διατήρηση της σταθερής έντασης του σήματος καθώς η επιφάνεια εκτίθεται. Το γεγονός αυτό σηματοδοτεί ότι ο ρυθμός της προσρόφησης και ο ρυθμός της εκρόφησης των μορίων του  $\text{H}_2\text{O}$  είναι σε ισορροπία, διατηρώντας με αυτόν τον τρόπο σταθερή την ποσότητα της επιφάνειας. Η μερική πίεση του νερού που απαιτείται για τη διατήρηση του υποστρώματος αντιστοιχεί στην τάση ατμών του πάγου στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

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

Προσδιορίζοντας την τάση ατμών του πάγου και εφαρμόζοντας τη σχέση (E.5.1) είναι εφικτή η μέτρηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Ακολούθως, καθώς η επιφάνεια του πάγου είναι απομονωμένη, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται σταθερά και συνεχώς με την επιθυμητή ποσότητα του προς μελέτη μορίου. Ανυψώνοντας το έμβολο, τα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου και καταγράφεται η πτώση του σήματος ως συνάρτηση του χρόνου. Αφότου ολοκληρωθεί η διαδικασία της προσρόφησης, το έμβολο μετακινείται απομονώνοντας και πάλι το δείγμα του πάγου. Το **Σχήμα 9.5-A-2** είναι ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που προκύπτει από την καταγραφή της έντασης του  $\text{HC(O)OH}$  στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου.



Σχήμα 9.5-A-2. Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζών ως συνάρτηση του χρόνου σε πείραμα προσρόφησης HC(O)OH στην επιφάνεια του πάγου.

## 9.5-B Μέθοδος Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων

Για την περιγραφή της εξαγωγής των κινητικών παραμέτρων ως χαρακτηριστικό παράδειγμα θα χρησιμοποιηθεί το μόριο του μεθανοϊκού οξέος. Η μέτρηση των αρχικών συντελεστών κατακράτησης (initial uptake coefficients) απαιτεί την εφαρμογή στάσιμης κατάστασης για τις δύο διαφορετικές θέσεις του εμβόλου. α) Θέση απομόνωσης επιφανείας (Θέση I), όπου η στάσιμη κατάσταση επιτυγχάνεται από τη σταθερή παροχή ( $F_{in}^{HCOOH}$ ) και σταθερή διαφυγή των μορίων ( $k_{esc}^{HCOOH}$ ) από τον αντιδραστήρα και β) Θέση Έκθεσης Επιφανείας (Θέση II), όπου πέρα των δύο ανώτερων διεργασιών στη συνθήκη στάσιμης κατάστασης υπεισέρχεται επίσης, η αλληλεπίδραση του υπερκείμενου αερίου με την εκτεθειμένη επιφάνεια.

Συγκεκριμένα, στη θέση I ισχύει:

$$\frac{F_{in}^{HCOOH}}{V_R} = \frac{F_{out}^{HCOOH}}{V_R} = k_{esc}^{HCOOH} [HCOOH]_0 \quad [E.9.5-B.1]$$

Όπου  $V_R$  είναι ο όγκος του αντιδραστήρα σε  $cm^3$ ,  $k_{esc}^{HCOOH}$  η σταθερά διαφυγής των μορίων και  $[HCOOH]_0$  η συγκέντρωση του HCOOH απουσία αντίδρασης.

ενώ στη θέση II η στάσιμη κατάσταση τροποποιείται:

$$\frac{F_{in}^{HCOOH}}{V_R} = \frac{F_{out}^{HCOOH}}{V_R} = k_{esc}^{HCOOH} [HCOOH]_r + K_{upt}^{HCOOH} [HCOOH]_r \quad [E.9.5-B.2]$$

Όπου  $K_{upt}^{HCOOH}$  είναι η μια σταθερά που δηλώνει την προσρόφηση των μορίων στην επιφάνεια και  $[HCOOH]_r$  η συγκέντρωση του φορμικού οξέος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Εξισώνοντας τις δυο αυτές σχέσεις, και επειδή στην διάταξη VLPR ο λόγος των συγκεντρώσεων των μορίων αντιστοιχεί στο λόγο των χαρακτηριστικών τους εντάσεων στο φασματογράφο μαζών προκύπτει η σχέση:

$$k_{esc}^{HCOOH} I_0 = k_{esc}^{HCOOH} I_r + K_{upt}^{HCOOH} I_r \quad [E.9.5-B.3]$$

η οποία με κατάλληλη τροποποίηση καταλήγει:

$$K_{upt}^{HCOOH} = k_{esc}^{HCOOH} \frac{(I_0 - I_r)}{I_r} \quad [E.9.5-B.4]$$

Ο συντελεστής  $K_{upt}^{HCOOH}$  είναι μια σταθερά, η οποία εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης των μορίων στην επιφάνεια του πάγου. Η συχνότητα των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα, με την επιφάνεια του πάγου, επί τω προκειμένω, σε ένα Knudsen αντιδραστήρα περιγράφεται από την έκφραση:

$$\omega = \frac{\bar{u} A_s}{4V_R} \quad [E.9.5-B.5]$$

Όπου  $\bar{u}$  η μέση ταχύτητα των μορίων,  $A_s$  το εμβαδόν της επιφάνειας του πάγου. Γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής προσρόφησης ( $\gamma$ ) εκφράζεται από τη σχέση:

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

Αριθμός Μορίων που Απομακρύνονται Από τη Στερεή Φάση

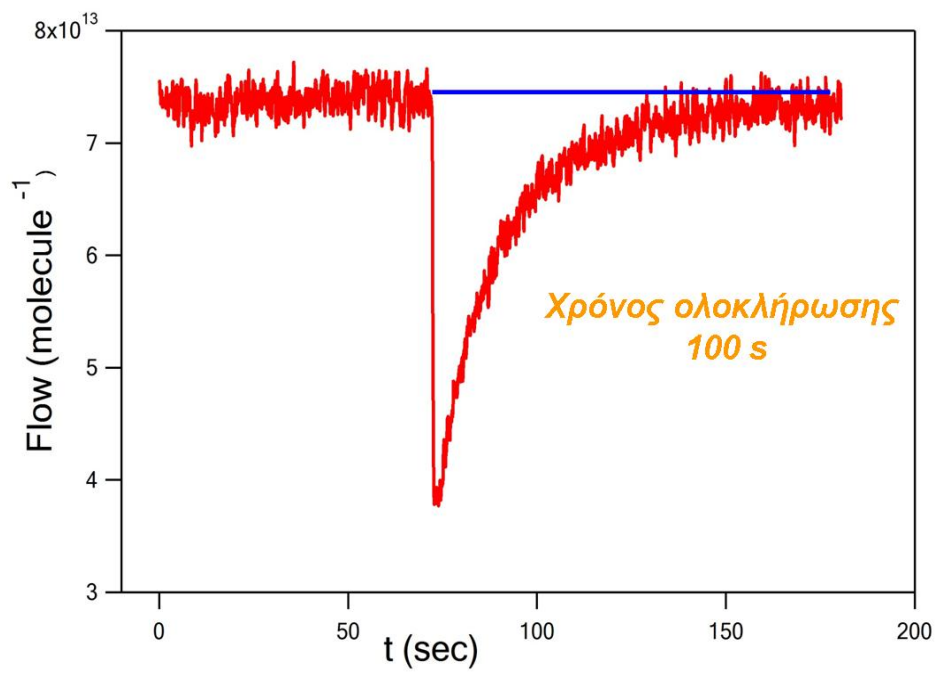
Συμπεραίνουμε ότι από τον συνδυασμό των προηγούμενων σχέσεων εξάγεται ο συντελεστή προσρόφησης,  $\gamma$ :

$$\gamma^{HCOOH} = \frac{K_{upt}^{HCOOH}}{\omega^{HCOOH}} = \frac{4V_R k_{esc}^{HCOOH} (I_0 - I_r)}{u A_s I_r} \quad [E.9.5-B.6]$$

### 9.5-Γ Μέθοδος Μέτρησης Αριθμού Προσοφημένων Μορίων στην Επιφάνεια

Ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια προσδιορίζεται με ολοκλήρωση της περιοχής ενός τυπικού διαγράμματος ροής μορίων HC(O)OH συναρτήσεως του χρόνου (Flow vs time), (Σχήμα 9.5-Γ-1). Εφόσον η προσρόφηση του HC(O)OH είναι μια χρονοεξαρτημένη διαδικασία, ο αριθμός των μορίων HC(O)OH που δεσμεύονται στην επιφάνεια εξαρτάται από τον εκάστοτε χρόνο ολοκλήρωσης. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, το σύστημα επέρχεται σε ισορροπία κατόπιν παρόδου 100 δευτερολέπτων. Το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα αποτελεί το χρόνο ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του αριθμού των προσροφημένων μορίων.






**Σχήμα 9.5-Γ-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης HC(O)OH. Ο χρόνος επαναφοράς του σήματος στην αρχική του τιμή είναι περίπου 100s.

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Benson, S. W.; Spokes, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2525
- <sup>2</sup> Golden, D. M.; Spokes, G. N. Benson, S. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 534
- <sup>3</sup> Kampanis, K. G. Lazarou, Y.G. Papagiannakopoulos, P., *Int.J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 343.
- <sup>4</sup> Kampanis, K. G Lazarou, Y.G Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 8620
- <sup>5</sup> Papadimitriou, V. C.; Prosmiris, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P. *J. Phys. Chem. A.*; 2003 107, 3733-3740.
- <sup>6</sup> Papadimitriou, V. C., Papanastasiou, D. K., Stefanopoulos, V. G., Zaras, A. M., Lazarou, Y.G. *Papagiannakopoulos, P. J. Phys. Chem. A.* 2007 111 11608-11617
- <sup>7</sup> Βασίλης Παλαδημητρίου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικευσης, 2001, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- <sup>8</sup> Βασίλης Παλαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- <sup>9</sup> Δημήτρης Παλαναστασιού, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικευσης, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- <sup>10</sup> Βασίλης Στεφανόπουλος, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικευσης, 2004, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- <sup>11</sup> World Wide Web, <http://www.teflon.com>
- <sup>12</sup> World Wide Web, <http://www.pfeiffer-vacuum.de>, Brochure Mass spectrometry.
- <sup>13</sup> Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 1909, 28, 75, 999. 1911, 35, 389
- <sup>14</sup> Hobbs, P. V. *Ice physics*; Clarendon Press: Oxford, 1974.



*“Κεφάλαιο 10”*



## 10.1 Δημιουργία και Χαρακτηρισμός Υποστρώματος Πάγου

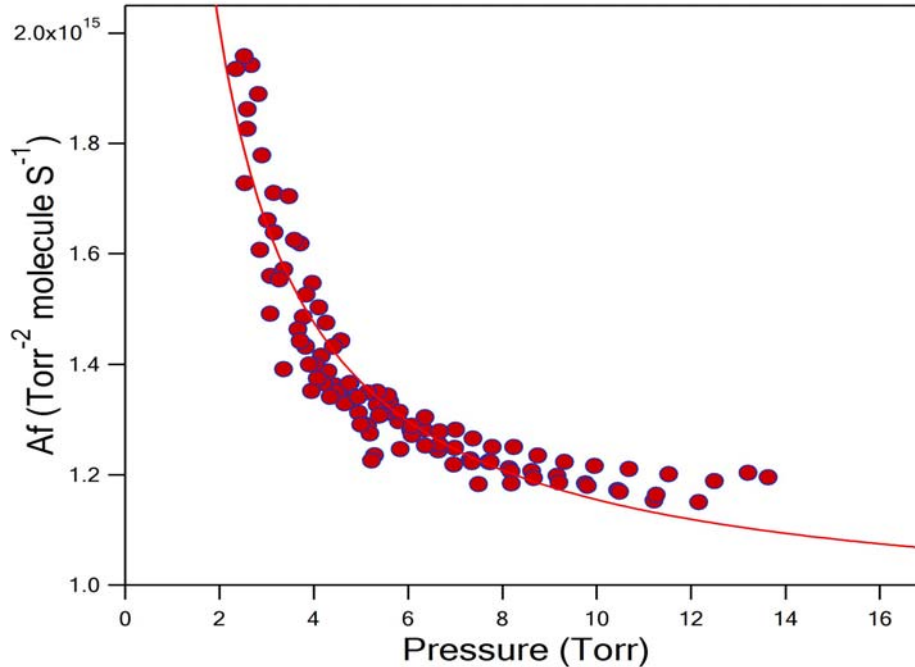
Παρά το εστιασμένο πλέον ενδιαφέρον της περιβαλλοντικής επιστημονικής κοινότητας στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρας, η πολυπλοκότητα των συγκεκριμένων διεργασιών καθιστά την ποιοτική, αλλά κυρίως την ποσοτική πειραματική μελέτη τους ένα δύσβατο αλλά εξαιρετικά προκλητικό πεδίο έρευνας. Οι δυσκολίες δε, εντείνονται κατά τη μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης ιχνών αερίων με επιφάνειες του απλού χημικά ( $H_2O$ ), αλλά εξαιρετικά ιδιόμορφου, φυσικοχημικά, πάγου. Η προσαύξηση της δυσκολίας έγκειται στο γεγονός ότι οι επιφάνειες πάγου αποτελούν ένα δυναμικά τροποποιούμενο σύστημα και όχι ένα στερεό με καθορισμένες ιδιότητες και σχήμα. Αντιθέτως, η δομή και το σχήμα της επιφάνειας του, εξαρτώνται από την θερμοκρασία, τον τρόπο δημιουργίας του και την επικρατούσα πίεση περιβάλλοντος. Δεδομένου συνεπώς, του στόχου της παρούσας διατριβής, που ήταν να συνδράμει στην κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται στις ετερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα, αλλά και στην ποσοτικοποίησή τους, ώστε να αποτελέσουν μέσο αξιολόγησης της επίδρασής τους στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και στο Κλίμα, στην παρούσα διατριβή, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών δημιουργίας επιφανειών πάγου. Στα συγκεκριμένα πλαίσια, αποπειράθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός κρίσιμων μεγεθών και ιδιοτήτων των επιφανειών πάγου, προκειμένου να ελέγχεται η επαναληψιμότητα της μεθόδου δημιουργίας του και να υπάρχει ενιαίο σημείο αναφοράς και σύγκρισης των αποτελεσμάτων. Με τη διαδικασία που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη δύναται η δημιουργία εξαιρετικά λεπτών επιφανειών πάγου (μερικά νανόμετρα). Ωστόσο, το σημαντικότερο πλεονέκτημα της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας είναι ότι η πρόκειται για εξαιρετικά επαναλαμβανόμενη και απόλυτα ελεγχόμενη διαδικασία σχηματισμού υμενίων πάγων.

### 10.1-A Προσδιορισμός Πάχους Επιφάνειας Πάγου

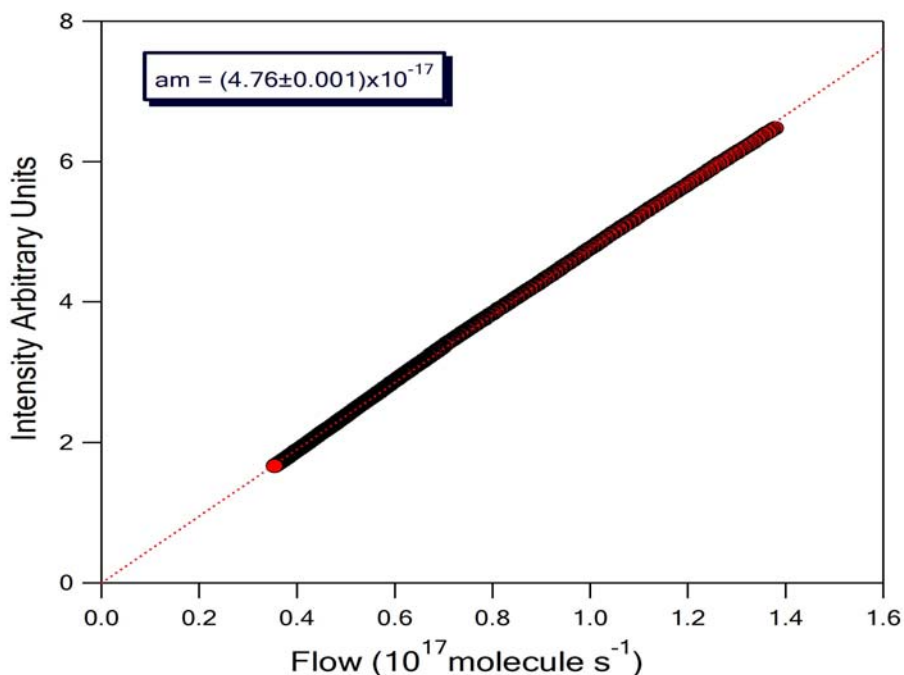
Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στο σύνολο των πειραμάτων έχει περιγραφεί εκτενώς στο κεφάλαιο 9. Οι επιφάνειες των υποστρωμάτων του πάγου δημιουργήθηκαν κατά την εναπόθεση ατμών νερού σε κρυοστατούμενη χάλκινη επιφάνεια στην θερμοκρασία των 206K. Για το σχηματισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε υψηλής καθαρότητας  $H_2O$  (κατόπιν απόσταξης και απαέρωσης), το οποίο φυλασσόταν σε φιαλίδιο αποθήκευσης. Η ροή του από το σύστημα τροφοδοσίας προς τον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε μέσω κατάλληλου τριχοειδούς σωλήνα. Ο προσδιορισμός του αριθμού των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου, απαιτεί αρχικά τη μέτρηση των παραμέτρων ροής  $q_F$  και  $A_F$  των μορίων  $H_2O$  διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα (Σχήμα 10.1-A-1). Επιπρόσθετα, για την άμεση μετατροπή της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του νερού  $I_{18}$  σε ροή μορίων μέσα στον αντιδραστήρα

πραγματοποιείται ανεξάρτητο πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής, σύμφωνα με τη σχέση  $I_{18} = a_M F$  (Σχήμα 10.1-A-2).

Οι τιμές των παραμέτρων ροής του νερού που μετρήθηκαν ήταν:  $A = (9.42 \pm 0.20) \times 10^{14}$  molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-2</sup>,  $B = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{15}$  molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-1</sup>.

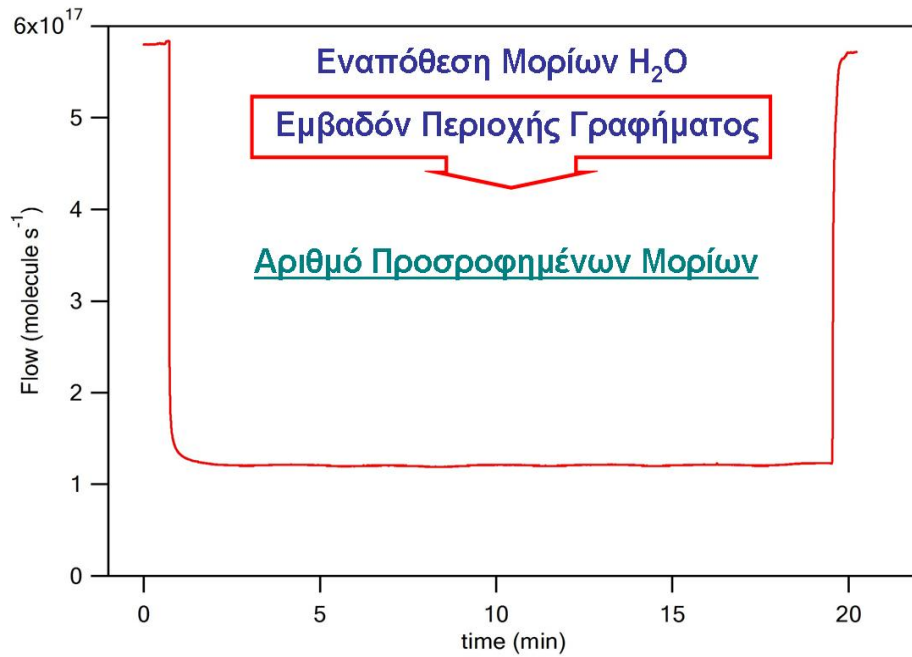


**Σχήμα 10.1-A-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (κόκκινοι κύκλοι) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων  $A$  και  $B$  που προσδιορίστηκαν ήταν  $A = (9.42 \pm 0.2) \times 10^{14}$  molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-2</sup> και  $B = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{15}$  molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 10.1-A-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του H<sub>2</sub>O στην χαρακτηριστική κορυφή με m/z=18. Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 είχε ρυθμιστεί στα 70eV και η ένταση του ρεύματος στο 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης  $I=am \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης am, προσδιορίζεται από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων η οποία καθορίζεται σύμφωνα με την σχέση  $F=A_F \times P^2$ .

Για τον προσδιορισμό του αριθμού των μορίων του νερού που εναποτίθενται στην επιφάνεια του πάγου και συνεπώς τον καθορισμό του πάχους της επιφάνειάς του, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα εναπόθεσης υδρατμών στην κρυοστατούμενη επιφάνεια. Η διαδικασία εκκινείται με καταγραφή της έντασης των υδρατμών (στάσιμη κατάσταση), υπό συνθήκες σταθερής παροχής νερού (διατήρηση της πίεσης πίσω από τα τριχοειδή σταθερή,  $P \sim 12.5$  Torr) και απότομη έκθεση της κρυοστατούμενης επιφάνειας του χαλκού σε περιβάλλον υδρατμών (Μετακίνηση του εμβόλου). Κατά τη συνολική διάρκεια έκθεσης της επιφάνειας η μετρούμενη ένταση των υδρατμών μετατρέπεται σε ροή μορίων (molecule s<sup>-1</sup>), μέσω της έκφρασης  $I = a(\text{H}_2\text{O}) \times F$ , όπου I, η μετρούμενη ένταση των υδρατμών (m/z: 18), a(H<sub>2</sub>O) ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης - ροής και F, η ροή των μορίων. Ακολούθως, κατόπιν παρόδου του επιθυμητού χρονικού διαστήματος, το έμβολο απομονώνει ξανά την επιφάνεια και το σήμα του νερού επανέρχεται στην αρχική του ένταση στάσιμης κατάστασης. Το ολοκλήρωμα της περιοχής, για το χρονικό διάστημα έκθεσης της κρυοστατούμενης επιφάνειας σε περιβάλλον υδρατμών παρέχει τον αριθμό των μορίων νερού που έχουν εναποτεθεί (Σχήμα 10.1-A-3). Η διαδικασία διατήρησης σταθερού του αριθμού των μορίων νερού που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια περιγράφεται στην παράγραφο 9.4.1.



**Σχήμα 10.1-A-3.** Ενδεικτικό διάγραμμα ροής ως συνάρτηση του χρόνου. Από την ολοκλήρωση της γραμμοσκιασμένης περιοχής καθορίζεται ο συνολικός αριθμός των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου.

Η θερμοκρασία κατά την οποία σχηματίστηκαν τα υποστρώματα του πάγου, καθιστά ικανό τον προσδιορισμό της δομής του, απουσία φασματοσκοπικής ή οπτικής μεθόδου, καθώς στις θερμοκρασιακές αυτές συνθήκες, τα μόρια του νερού διευθετούνται κατάλληλα σχηματίζοντας εξαγωνική διάταξη (πάγος  $I_h$ ). Η μοναδιαία κυψελίδα του πάγου  $I_h$  αποτελείται από 4 μόρια νερού και ο όγκος που καταλαμβάνει η κάθε κυψελίδα είναι της τάξεως των  $(1.31 \times 10^{-22})\text{cm}^3$ .

Το αρχικό στάδιο της διαδικασίας εκτίμησης του πάχους των δειγμάτων περιλαμβάνει την εύρεση του αριθμού των μοναδιαίων κυψελίδων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου. Για το σκοπό αυτό διαιρείται ο αριθμός των εναποτιθέμενων μορίων νερού, με τον αριθμό των μορίων που σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα:

$$\# \text{ of unit cells} = \frac{\# \text{ of deposited H}_2\text{O molecules}}{4} = \frac{2.1 \times 10^{20}}{4} = 5.25 \times 10^{19} \text{ unit cells}$$

Ακολούθως, δεδομένου ότι ο όγκος μιας μοναδιαίας κυψελίδας είναι  $(1.31 \times 10^{-22})\text{cm}^3$  προσδιορίζεται ο όγκος της σχηματιζόμενης επιφάνειας:

$$\text{Ice Volume} = (5.29 \times 10^{19}) \times (1.31 \times 10^{-22}) = 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Η διαίρεση του προκύπτοντος όγκου με το γεωμετρικό εμβαδόν της επιφάνειας εναπόθεσης παρέχει το πάχος του υποστρώματος:

$$\text{ice thickness} = \frac{\text{ice Volume (cm}^3\text{)}}{\text{ice Area (cm}^2\text{)}} = \frac{7 \times 10^{-3}}{12.56} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ (cm)} = 5.5 \mu\text{m}$$

Θεωρώντας ότι η επιφάνεια του πάγου αποτελείται από συστοιχία λεπτών στοιβάδων και ότι το κάθε μονοστοιβαδικό υμένιο (monolayer), αποτελείται από  $(1 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})$  είναι εφικτός ο

προσδιορισμός των monolayers την αποτελούν. Μια τυπική επιφάνεια πάχους 5  $\mu\text{m}$  αποτελείται, προσεγγιστικά, από  $\sim 16700$  monolayers. Συνεπώς, η συγκεκριμένη διαδικασία επίστρωσης της κρυοστατούμενης επιφάνειας με πάγο είναι απόλυτα επιλεκτική, επαναλήψιμη και ελεγχόμενη. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία σχηματισμού υποστρωμάτων πάγου ακολουθήθηκε στο σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή και δεν θα αναφερθεί στο εξής.

Αποσκοπώντας στην άμεση σύγκριση και συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων, το πάχος των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση των οργανικών οξέων ήταν στην πλειοψηφία των πειραμάτων το ίδιο και κυμαινόταν από 4 έως 6  $\mu\text{m}$ . **Πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν και σε επιφάνειες μεγαλύτερου πάχους ( $\sim 15\mu\text{m}$ ) για τον προσδιορισμό πιθανής εξάρτησης της προσρόφησης των οξέων από το πάχος του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπήρχε καμία τέτοια εξάρτηση.**



## 10.2-A Προσρόφηση Μεθανοϊκού Οξέος σε Καθαρές Επιφάνειες Πάγου

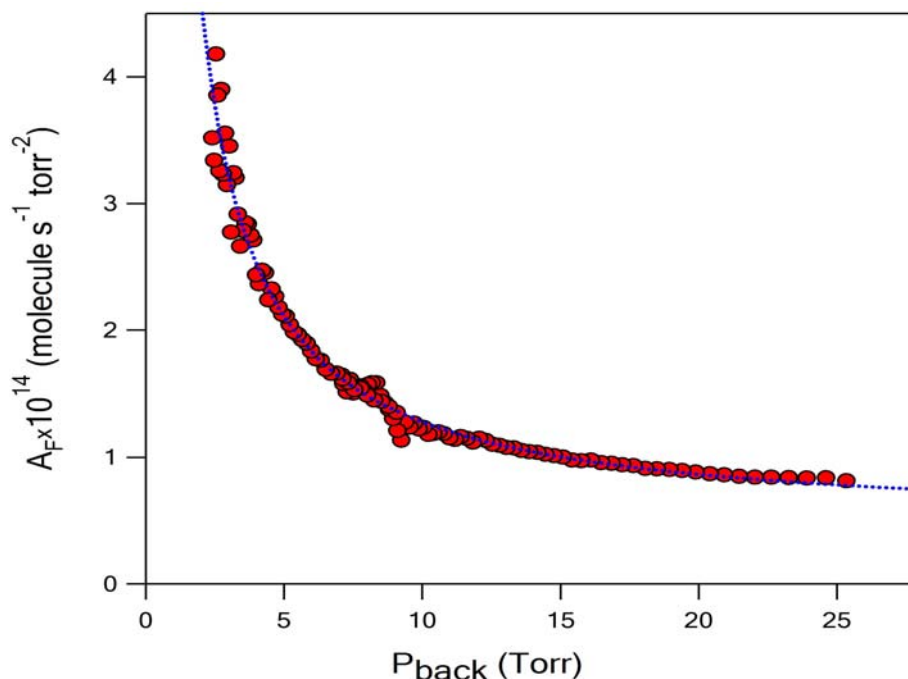
Η μελέτη της προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου πραγματοποιήθηκε στη διάταξη VLPR-MS, η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 9. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος: 196 – 209 K, σε αντιδραστήρα όγκου 535 cm<sup>3</sup>. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται χαρακτηριστικές παράμετροι του συστήματος που χρησιμοποιήθηκαν.

Παράμετροι Συστήματος	Τιμές
Όγκος αντιδραστήρα V <sub>R</sub>	(535 ± 2.2) cm <sup>3</sup>
Εμβαδόν μεταλλικής επιφάνειας A <sub>s</sub>	(12.56 ± 0.06) cm <sup>2</sup>
k <sub>esc</sub> <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.69 s <sup>-1</sup>
Ανίχνευση μάζας H <sub>2</sub> O	m/e= 18
Δυναμικό ιονισμού	70eV
Θερμοκρασία Σχηματισμού επιστρωμάτων πάγου	206K
Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειραμάτων	209, 207K, 204K, 202K, 199K, 196K

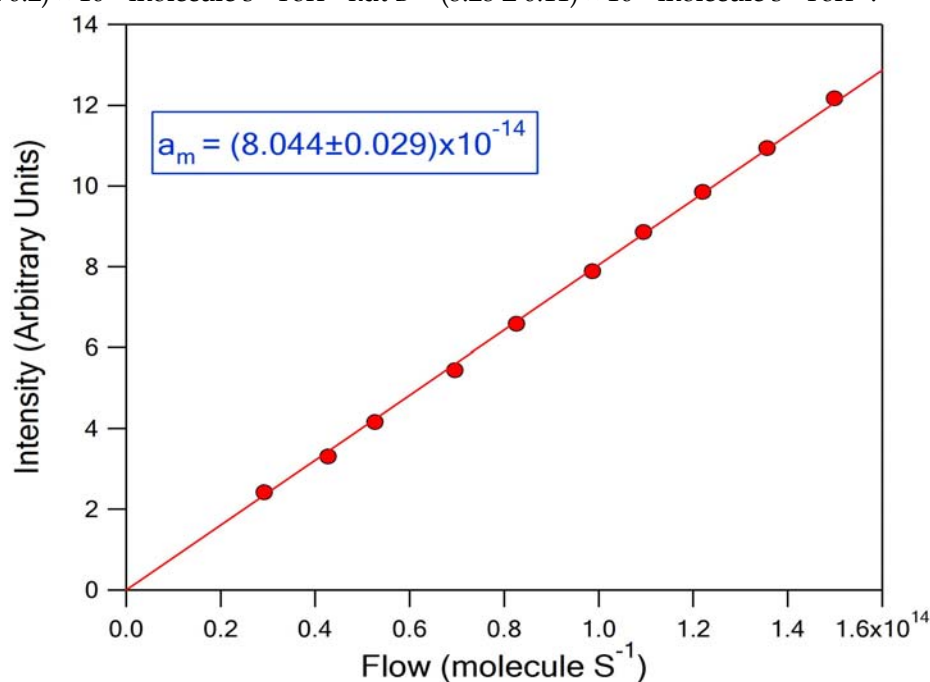
**Πίνακας 10.2-A-1.** Χαρακτηριστικές παράμετροι του συστήματος που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HC(O)OH με επιφάνειες πάγου.

Το πρώτο στάδιο μελέτης μιας αντίδρασης, το συνιστούν η προμήθεια και προετοιμασία των πρόδρομων ενώσεων και των αντιδρώντων. Το μεθανοϊκό οξύ (HC(O)OH) προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma Aldrich και ήταν αναγραφόμενης καθαρότητας 99.8%. Έπειτα από κλασματική απόσταξη και απαέρωση μεταφέρθηκε και αποθηκεύτηκε σε ειδικό φιαλίδιο. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων το μεθανοϊκό οξύ χρησιμοποιήθηκε σε μίγματα του, 0.72% και 0.62%, σε ήλιο (HC(O)OH/He). Η ανάμιξη και αποθήκευση τους, έγινε σε ειδικούς αποθηκευτικούς χώρους του συστήματος τροφοδοσίας.

Ακολουθώς, προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του HC(O)OH που εισέρχεται στον αντιδραστήρα απαιτείται η μέτρηση των παραμέτρων ροής A<sub>F</sub> και q<sub>F</sub> (Σχήμα 10.2-A-1), αλλά και του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης συγκέντρωσης του (Σχήμα 10.2-A-2). Η ποσοτική μέτρηση όλων των μετρούμενων χαρακτηριστικών παραμέτρων της ετερογενούς αλληλεπίδρασης ιχνών αερίων με επιφάνειες πάγου, στην VLPR τεχνική, προϋποθέτει την ακριβή γνώση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, τόσο τα πειράματα ροής, όσο και τα πειράματα βαθμονόμησης, έντασης – ροής πραγματοποιούνται σε καθημερινή βάση, προκειμένου να ελεγχθεί και να διασφαλιστεί, αφενός η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, και αφετέρου η σωστή λειτουργία της διάταξης. **Χαρακτηριστικά Οι τιμές των παραμέτρων ροής που μετρήθηκαν για μίγμα 0.72% HC(O)OH/He ήταν: A = (4.52 ± 0.20) × 10<sup>13</sup> molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-2</sup>, B = (8.28 ± 0.11) × 10<sup>14</sup> molecule s<sup>-1</sup> Torr<sup>-1</sup>.**



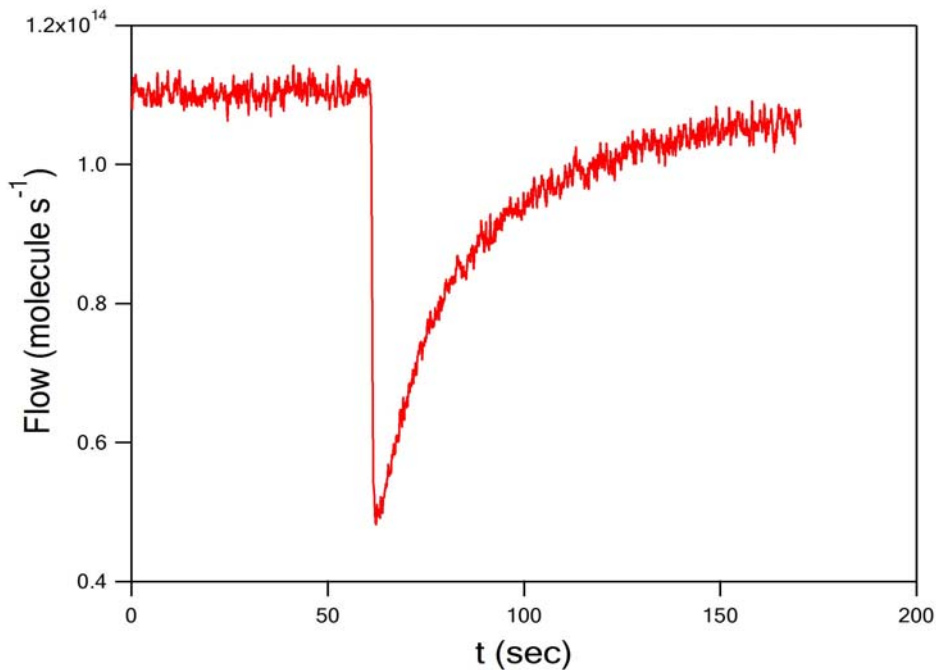
**Σχήμα 10.2-A-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (κόκκινοι κύκλοι) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων A και B που προσδιορίστηκαν ήταν  $A = (4.52 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και  $B = (8.28 \pm 0.11) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .



**Σχήμα 10.2-A-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του  $\text{HC(O)OH}$  στην χαρακτηριστική κορυφή με  $m/z=46$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 είχε ρυθμιστεί στα 70eV και η ένταση του ρεύματος στο 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης  $I = a_m \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίζεται από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων η οποία καθορίζεται σύμφωνα με την σχέση  $F = A_F \times P^2$ . το συγκεκριμένο γράφημα αποτελεί τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης.

### 10.2-A-1 Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων ( $N_s$ )

Μία εκ των κρίσιμων και χαρακτηριστικών παραμέτρων για την αλληλεπίδραση ιχνών αερίων με επιφάνειες είναι η επικάλυψη  $\theta$  της επιφάνειας. **Φυσικοχημικά, η επικάλυψη περιγράφει την ένταση της αλληλεπίδρασης του αερίου με το υπόστρωμα.** Ως εκ τούτου, για τον προσδιορισμό της, απαιτείται η γνώση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας και του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ . Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου επιτυγχάνεται με ολοκλήρωση της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής HC(O)OH, από τη στιγμή έκθεσής της στο υπερκείμενο αέριο μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, που επέρχεται από το συναγωνισμό προσρόφησης-εκρόφησης. Στην περίπτωση του μεθανοϊκού οξέος το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης, που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100 sec, αφού τόσος χρόνος απαιτείται, ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία. Ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης του HC(O)OH στην θερμοκρασία των 196K παρατίθεται στο ακόλουθο σχήμα:

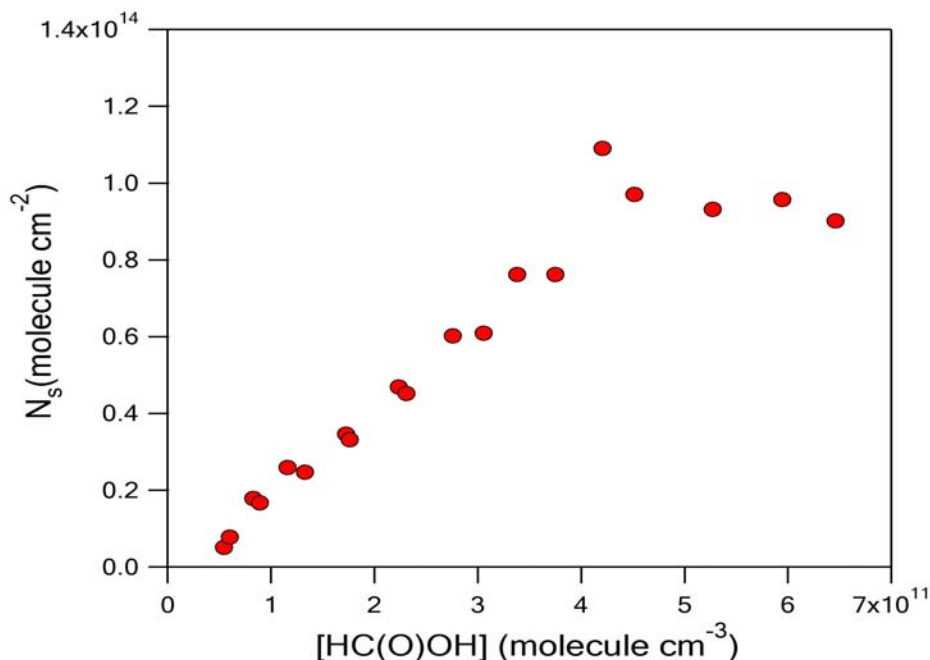


**Σχήμα 10.2-A-1-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης HC(O)OH στους 196K. Από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ . Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης ήταν  $\Delta t=100$  sec.

### 10.2-A-2 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου

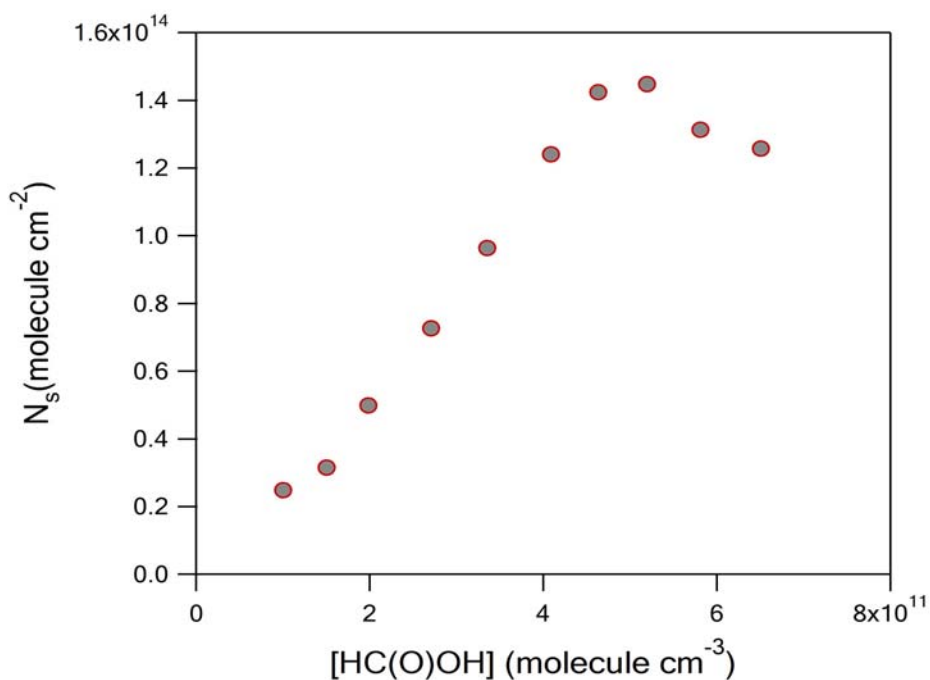
Προκειμένου να μελετηθεί το φαινόμενο της προσρόφησης διεξοδικά προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η αλληλεπίδραση του HC(O)OH με τις επιφάνειες του πάγου. Στα συγκεκριμένα πλαίσια μελετήθηκε η εξάρτηση της

προσρόφησης από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου HC(O)OH, υπό σταθερή θερμοκρασία. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εύρος συγκεντρώσεων, από  $4 \times 10^{10}$  έως  $1 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . Ακολουθώς παρατίθεται χαρακτηριστικό γράφημα της ισόθερμης προσρόφησης του HC(O)OH, σε επιφάνεια πάγου στους 199K.

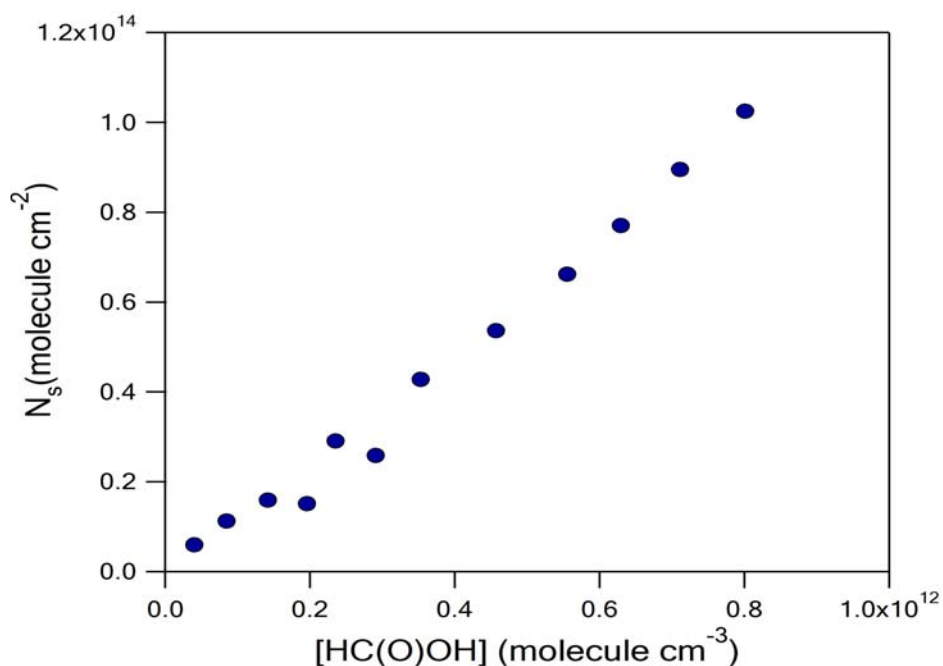


**Σχήμα 10.2-A-2-1.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 199K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο για συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου  $>5 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  οδηγεί το σύστημα σε «πλατό».

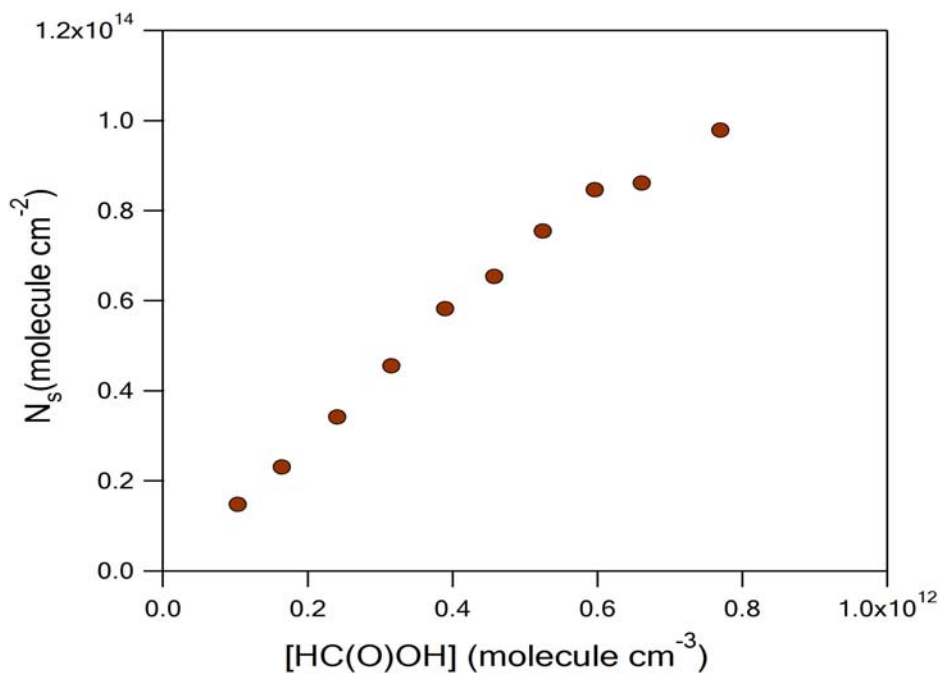
Όπως παρατηρείται, η αύξηση της συγκέντρωσης του φορμικού οξέος επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις του μορίου στην αέρια φάση, η επιπρόσθετη αύξησή της δεν έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση των μορίων που προσδένονται στον πάγο, οδηγώντας το σύστημα σε 'πλατό'. Το παρατηρούμενο αυτό γεγονός δηλώνει το οριακό σημείο κορεσμού της επιφάνειας. Αξίζει να επισημανθεί ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο κορεσμός επέρχεται γρηγορότερα (σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου HC(O)OH). Η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτελεί προϋπόθεση εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου Langmuir βάσει του οποίου ο κορεσμός, σαν τάση, συνιστά σαφή ένδειξη του γεγονότος ότι η προσρόφηση του HC(O)OH λαμβάνει χώρα σε μια μονοστοιβάδα (προσρόφηση ενός monolayer). Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τις υπόλοιπες πέντε θερμοκρασίες, στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα.



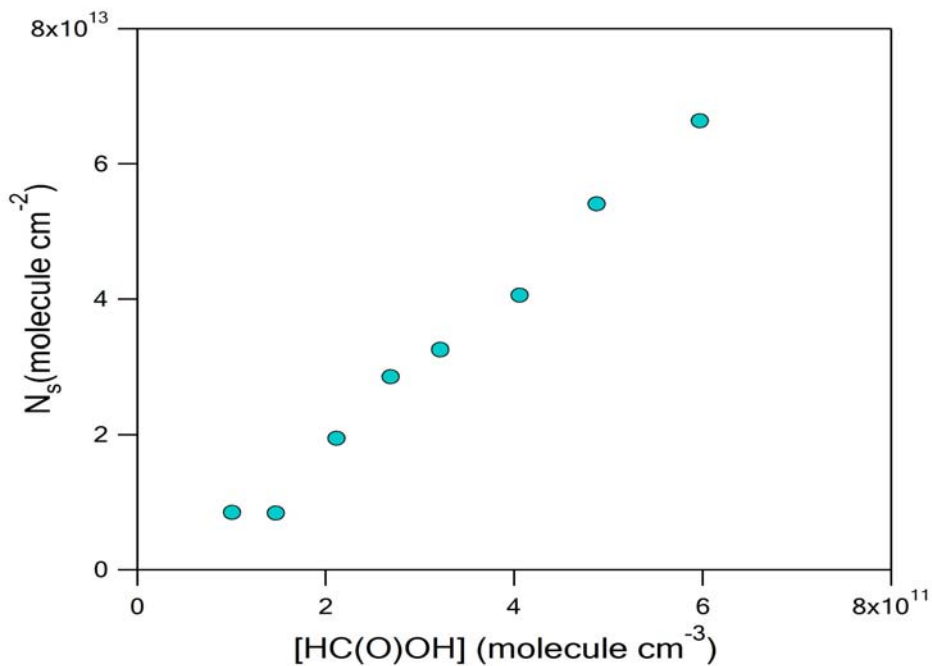
**Σχήμα 10.2-A-2-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 196K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο για συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου  $>5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  οδηγεί το σύστημα σε «πλατό».



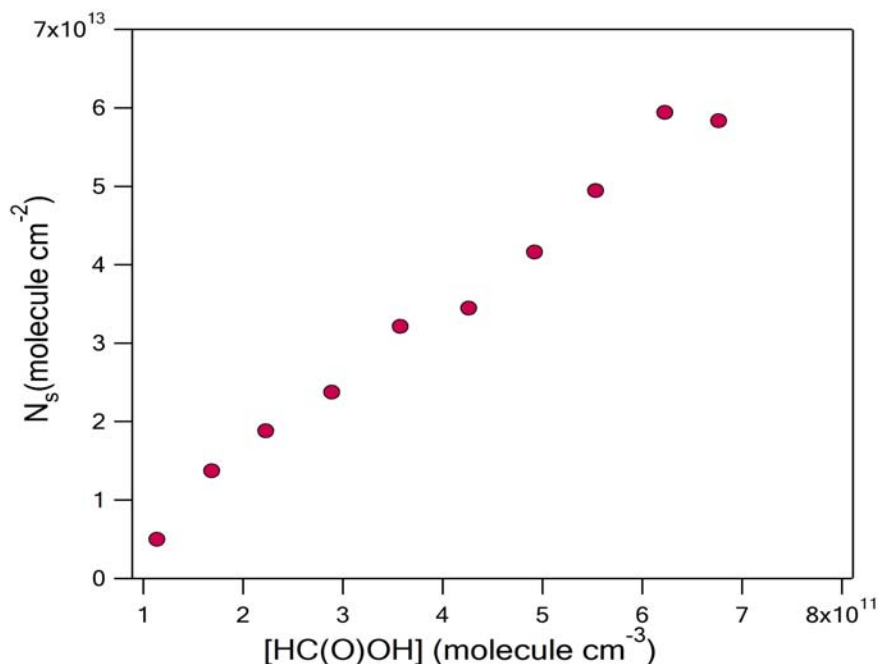
**Σχήμα 10.2-A-2-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 202K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.2-A-2-4.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



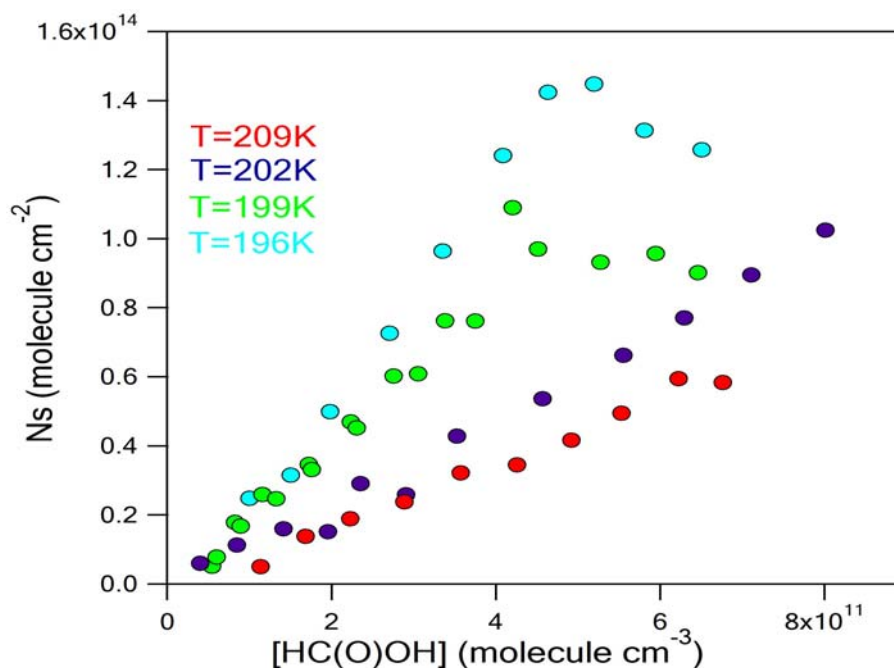
**Σχήμα 10.2-A-2-5.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 207K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.2-A-2-6.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 209K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

### 10.2-A-3 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος

Μία από τις κρισιμότερες παραμέτρους που επιδρά ποικιλοτρόπως στην ομογενή και την ετερογενή χημεία είναι η θερμοκρασία. Ο καθορισμός και η ποσοτικοποίηση της εξάρτησης χαρακτηριστικών σταθερών των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη φύση, από τη θερμοκρασία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες τόσο για το μηχανισμό εξέλιξης ενός χημικού συστήματος, όσο και για τη σημαντικότητα της επίδρασής τους σε πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία του υποστρώματος αποτέλεσε το δεύτερο κατά σειρά αντικείμενο διερεύνησης στην παρούσα διατριβή. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε έξι (6) διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Ενδεικτικά στο (Διάγραμμα 10.2-A-3-1) αποτυπώνεται η εξάρτηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ , από τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 10.2-A-3-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στις 4 από τις 6 θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει και αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Όπως παρατηρείται η ελάττωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος προκαλεί αύξηση του αριθμού των μορίων HC(O)OH που προσροφώνται στην στερεή φάση. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δυο κύριους λόγους:

1. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, τόσο καλύτερα διοχετεύει την ενέργειά του το προσροφών μόριο, καθώς αλληλεπιδρά με τη στερεή φάση. Ουσιαστικά, η επιφάνεια του στερεού δρα ως 'σφουγγάρι που απορροφάει' την κινητική ενέργεια του μορίου (χαμηλώνει το ενεργειακό περιεχόμενο των μεταφορικών βαθμών ελευθερίας) εγκλωβίζοντάς το στο εσωτερικό του. Άμεσο αποτέλεσμα αυτής της μείωσης είναι η αύξηση του χρόνου αλληλεπίδρασης του μορίου με το υπόστρωμα, προσαυξάνοντας συγχρόνως την πιθανότητα προσκόλλησης του.
2. Η διαδικασία της εκρόφησης, συνήθως, χαρακτηρίζεται από μη μηδενικά ενεργειακά φράγματα. Συνεπώς, ο συντελεστής ταχύτητας εκρόφησης των μορίων  $k_{des}$  από την επιφάνεια, μειώνεται με την ταπείνωση της θερμοκρασίας. Κατά την εκρόφηση, το απαιτούμενο ενεργειακό περιεχόμενο, προκειμένου να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα, παρέχεται είτε από αλληλεπιδράσεις των προσροφούμενων μορίων με γειτνιάζοντα μόρια, είτε μέσω μεταβίβασης ενέργειας, κατά την κρούση τους με μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν μόλις 11 βαθμοί παρατηρείται σαφής αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφονται, στην ίδια συγκέντρωση HC(O)OH, ελαττώνοντας τη θερμοκρασία.



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

## 10.2-A-4 Προσαρμογή Πειραματικών Αποτελεσμάτων Μεθανοϊκού Οξέος

### 10.2-A-4-1 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir αποτελεί το πρώτο μοντέλο που περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ποσότητας του αερίου που προσροφάται και της πίεσης, σε σταθερή πάντα θερμοκρασία. Οι παραδοχές και προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή του αναφέρονται εκτενώς στην παράγραφο 3.4-A. Μαθηματικά, η επικάλυψη της επιφάνειας,  $\theta$ , περιγράφεται μέσω της έκφρασης:

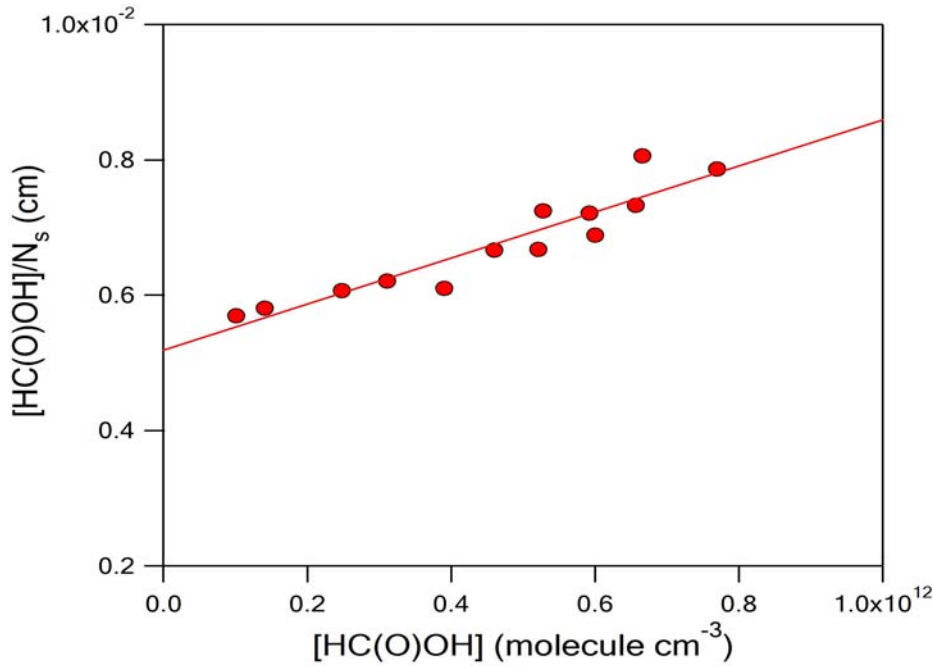
$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{K_{Lang} [HC(O)OH]}{1 + K_{Lang} [HC(O)OH]} \quad [E.3.4-A.1.4]$$

Όπου  $\theta$ , η επικάλυψη,  $N_s$ , ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας,  $N_{\max}$ , ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας,  $K_{Lang}$ , η σταθερά ισορροπίας του συστήματος και  $[HC(O)OH]$ , η συγκέντρωση του φορμικού οξέος στην αέρια φάση

Η μαθηματική επίλυση της προηγούμενης σχέσης οδηγεί στην έκφραση:

$$\frac{[HC(O)OH]}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K_{Lang}} + [HC(O)OH] \frac{1}{N_{\max}} \quad [E.3.4-A.1.6]$$

Από την γραμμική προσαρμογή του πρώτου όρου με τη συγκέντρωση του φορμικού οξέος  $[HC(O)OH]$  προσδιορίζονται οι διαθέσιμες θέσεις του υποστρώματος,  $N_{\max}$ , και συνεπώς ο μέγιστος αριθμός μορίων HC(O)OH που δύναται να προσροφηθούν. Στα συγκεκριμένα πειράματα, το  $N_{\max}$  μετρήθηκε στη θερμοκρασία των 204 K, όπου διεξήχθη ο μεγαλύτερος όγκος πειραμάτων και τα αποτελέσματα που παράχθηκαν εμπειρείχαν τη μικρότερη αβεβαιότητα. Αξίζει να επισημανθεί ωστόσο, ότι πειράματα προσδιορισμού του  $N_{\max}$ , που διεξήχθησαν στις υπόλοιπες θερμοκρασίες δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις (Σχήμα 10.2-A-4-1-1).



**Σχήμα 10.2-A-4-1-1.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 204K με τη χρήση της εξίσωσης  $\frac{[HC(O)OH]}{N_s} = \frac{1}{N_{max} K_{Lang}} + [HC(O)OH] \frac{1}{N_{max}}$ . Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά  $K_{Lang}$  ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας.

Για την περίπτωση της αλληλεπίδρασης του φορμικού οξέος με επιφάνειες καθαρού πάγου, θεωρώντας τη διαδικασία ως μονοστρωματική, τα  $N_{max}$  και  $K_{Lang}$  που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη, ήταν:

$$N_{max}(204K) = (2.93 \pm 0.67) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}, \text{ όσο και η σταθερά ισορροπίας } K_{Lang}(204K) = (56.56 \pm 0.75) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}.$$

Τα αναφερόμενα όρια σφάλματος είναι το 2σ (95 % επίπεδο εμπιστοσύνης) που προκύπτει από την προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης Langmuir και δεν εμπεριέχει συστηματικά σφάλματα.

Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι όσο μικρότερη η θερμοκρασία του υποστρώματος τόσο καταλληλότερη είναι για τον υπολογισμό των διαθέσιμων θέσεων,  $N_{max}$ , καθώς η κινητικότητα των μορίων που συγκροτούν την επιφάνεια είναι η πλέον περιορισμένη. Ως εκ τούτου, η δομή και το σχήμα της είναι καθορισμένα, εν συγκρίσει με υψηλότερες θερμοκρασίες, στις οποίες είναι πιθανόν να υπάρχουν φαινόμενα αταξίας στα επιφανειακά στρώματα. Ωστόσο, επειδή το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν πολύ μικρό (και το διάγραμμα φάσης του πάγου στο συγκεκριμένο εύρος είναι γνωστό) μπορεί ασφαλώς να θεωρηθεί ότι ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων δεν μεταβάλλεται αισθητά και συμπεριλαμβάνεται στο πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων.

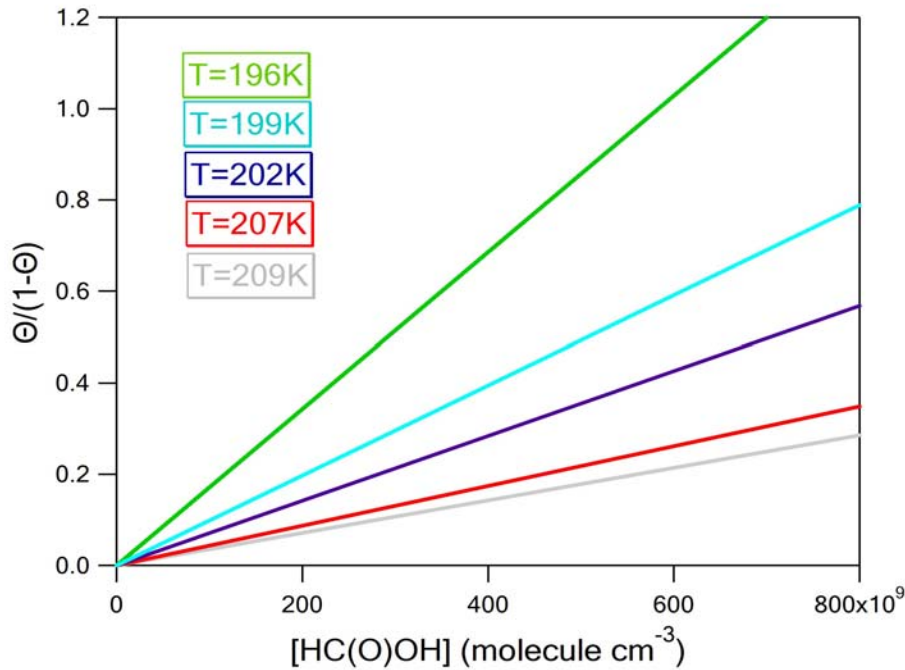
Χρησιμοποιώντας την τιμή του  $N_{\max}$  που υπολογίστηκε στους 204K για το σύνολο του εύρους των θερμοκρασιών που διεξήχθησαν τα πειράματα και μετασχηματίζοντας κατάλληλα την εξίσωση [E.3.4-A.1.4] προσδιορίζεται η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία.

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_{\text{Lang}}(T)[HC(O)OH] \quad [E.10.1]$$

Η εξίσωση είναι της μορφής  $Y=a \times X$  και από την γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει η σταθερά  $K_{\text{Lang}}$ . Στο σχήμα (Σχήμα 10.2-A-4-1-2) αναπαρίσταται η εξάρτηση των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  από τη θερμοκρασία. Ακολούθως στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές των σταθερών Langmuir όπως προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Θερμοκρασία (K)	[HC(O)OH] $\times 10^{11}$ (molecule $\text{cm}^{-3}$ )	$N_{\max} \times 10^{14}$ (molecule $\text{cm}^{-2}$ )	$K_{\text{Lang}} \times 10^{-13}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ )
196	1.00-6.51	-	(23.2 $\pm$ 1.64)
199	0.547-5.27	-	(11.4 $\pm$ 0.87)
202	0.331-6.59	-	(7.84 $\pm$ 0.46)
204	1.01-7.70	(2.94 $\pm$ 0.67)	(6.56 $\pm$ 0.06)
207	1.00-5.97	-	(5.40 $\pm$ 0.27)
209	1.14-6.76	-	(4.18 $\pm$ 0.20)

**Πίνακας 10.2-A-4-1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.



**Σχήμα 10.2-A-4-1-2.** Αναπαράσταση της εξάρτησης των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[HC(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας. 1) Πράσινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 196K 2) Γαλάζιο συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 199K 3) μπλε συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 202K 4) Κόκκινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 207K 5) καφέ συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 196K.

Συνολικά, φαίνεται ότι η σταθερά ισορροπίας  $K_{Lang}$  παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, καθόσον σε θερμοκρασιακό εύρος 13 K αυξάνεται κατά μια τάξη μεγέθους. Κατασκευάζοντας διάγραμμα του  $\ln(K_{Lang})$  συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι Van't Hoff προσαρμόζοντας γραμμικά τα σημεία του (Σχήμα 10.2-A-4-1-3).

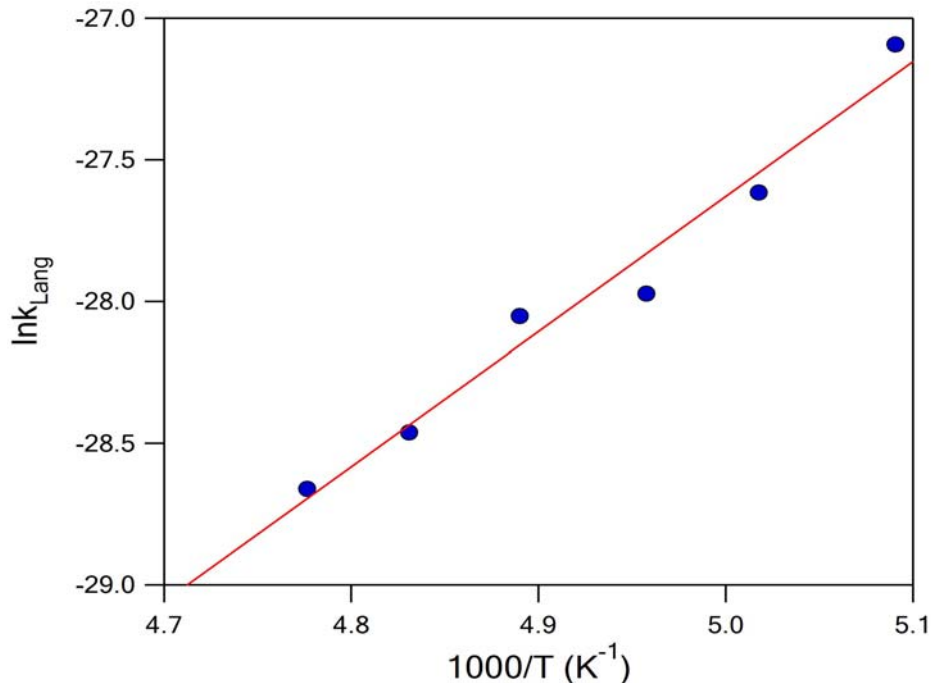
Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας Langmuir από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικότερα από την έκφραση:

$$K_{Lang} = (4.43 \pm 0.25) \times 10^{-23} \exp\left(\frac{4763 \pm 420}{T}\right) \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$$

με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A = (4.433 \pm 0.25) \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ και } \Delta H_{ads} = (-39.6 \pm 3.5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα.



**Σχήμα 10.2-A-4-1-3.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς  $k_{Lang}$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε έξι διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\}$ . Από την κλίση της ευθείας εξαγάγει η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας  $A$ .

### 10.2-A-4-2 Ισόθερμη BET

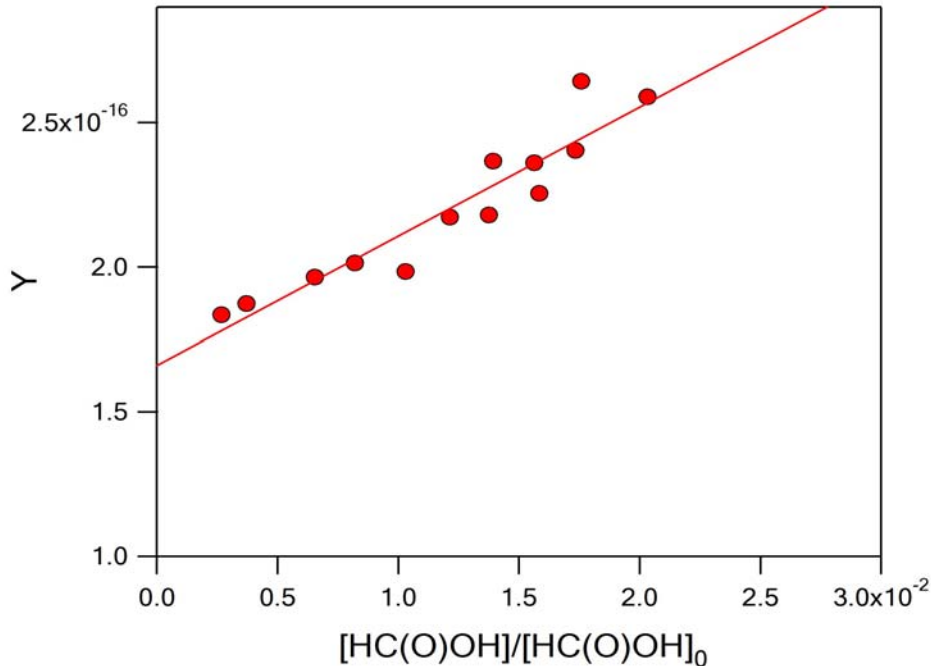
Εναλλακτικό μοντέλο περιγραφής της αλληλεπίδρασης αερίων με επιφάνειες αποτελεί η ισόθερμη BET. Θεωρείται ως το ιδανικό μοντέλο προσδιορισμού των διαθέσιμων θέσεων μιας επιφάνειας,  $N_{max}$ , εξαιτίας της ικανότητας του να προσομοιώνει διαδικασίες που συντελούνται σε μονοστρωματικό και πολυστρωματικό επίπεδο. Για λόγους σύγκρισης με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ισόθερμη Langmuir, σχετικά με το  $N_{max}$ , το μοντέλο της BET χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικά για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 204 K. Η ισόθερμη BET περιγράφεται από την έκφραση:

$$Y = \frac{[HC(O)OH]}{N_s ([HC(O)OH]_0 - [HC(O)OH])} = \frac{1}{N_{max} C} + \frac{(C-1)}{N_{max} C} \times \frac{[HC(O)OH]}{[HC(O)OH]_0} \quad [E.3.4-B.1]$$

Η συγκέντρωση του φορμικού οξέος ( $[HC(O)OH]_0$ ), προσδιορίστηκε από την τάση ατμών του στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων εφαρμόζοντας την εξίσωση Antoine. Η γραμμική προσαρμογή του πρώτου όρου της εξίσωσης  $Y$  με τον λόγο του  $[HC(O)OH]/[HC(O)OH]_0$  παρέχει

την ποσότητα  $\frac{(C-1)}{N_{max} C}$  ως κλίση της ευθείας προσαρμογής των σημείων, ενώ η τεταγμένη επί του

άξονα  $Y'Y$  παρέχει την ποσότητα  $\frac{1}{N_{\max} C}$  από την οποία δύναται να προσδιοριστούν οι διαθέσιμες θέσεις της επιφάνειας, αλλά και η τιμή της αδιάστατης παραμέτρου  $C$  (Σχήμα 10.2-A-4-2-1). Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων  $N_{\max}$  που προέκυψε από την εφαρμογή της ισόθερμης BET είναι:  $N_{\max}(204\text{ K})=(2.65\pm 0.4)\times 10^{14}\text{ molecule cm}^{-2}$ .



Σχήμα 10.2-A-4-2-1. Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 204K με τη χρήση της ισόθερμης BET. Η γραμμική προσαρμογή του πρώτου όρου της εξίσωσης [E.3.14]  $Y$  με τον λόγο του  $[\text{HC}(\text{O})\text{OH}]/[\text{HC}(\text{O})\text{OH}]_0$  παρέχει την ποσότητα  $\frac{(C-1)}{N_{\max} C}$  ως κλίση της ευθείας προσαρμογής των σημείων, ενώ η τεταγμένη επί του άξονα  $Y'Y$  παρέχει την ποσότητα  $\frac{1}{N_{\max} C}$ .

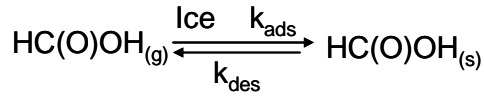
Όπως παρατηρείται, ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων του πάγου που προσδιορίστηκαν με τη χρήση των δυο θεωρητικών μοντέλων είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους και βρίσκεται εντός των ορίων εμπιστοσύνης των μετρήσεων. Η θεωρητική πρόβλεψη του  $N_{\max}$  αναμενόταν να είναι μικρότερη, από την αντίστοιχη πειραματική, γεγονός από οφείλεται σε ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της ισόθερμης BET, που είναι η υποτίμηση της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, με συνακόλουθη υποτίμηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων του υποστρώματος. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
<b>T = 209 K</b>		<b>T=207K</b>	
1.13	0.499	1.00	0.848
1.69	1.37	1.47	0.836
2.23	1.88	2.11	1.94
2.89	2.37	2.69	2.86
3.58	3.21	3.22	3.25
4.26	3.45	4.05	4.05
4.92	4.16	4.88	5.41
5.53	4.94	5.97	6.64
6.23	5.94	-	-
6.77	5.84	-	-
<b>T = 204 K</b>		<b>T=202K</b>	
1.04	1.48	0.331	0.593
1.64	2.31	0.698	1.12
2.41	3.42	1.17	1.59
3.16	4.55	1.61	1.51
3.90	5.82	1.93	2.91
4.57	6.54	2.39	2.58
5.25	7.54	2.90	4.28
5.96	8.47	3.76	5.36
6.61	8.61	4.56	6.62
7.70	9.79	5.18	7.70
-	-	5.85	8.95
-	-	6.59	10.2
<b>T = 199 K</b>		<b>T=196K</b>	
0.547	0.508	1.00	2.48
0.602	0.775	1.51	3.15
0.831	1.78	1.98	4.99
0.896	1.67	2.71	7.26
1.16	2.59	3.36	9.64
1.32	2.47	4.09	12.4
1.73	3.46	4.64	14.2
1.76	3.31	5.20	14.5
2.24	4.69	5.81	13.1
2.31	4.52	6.51	12.6
2.76	6.02	-	-
3.06	6.09	-	-
3.38	7.62	-	-
3.75	7.61	-	-
4.21	10.9	-	-
4.52	9.70	-	-
5.27	9.31	-	-
5.95	9.57	-	-
6.46	9.01	-	-

Πίνακας 10.2-Α. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

## 10.2-B Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients)

Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων της ετερογενούς αντίδρασης με γενικό σχημα

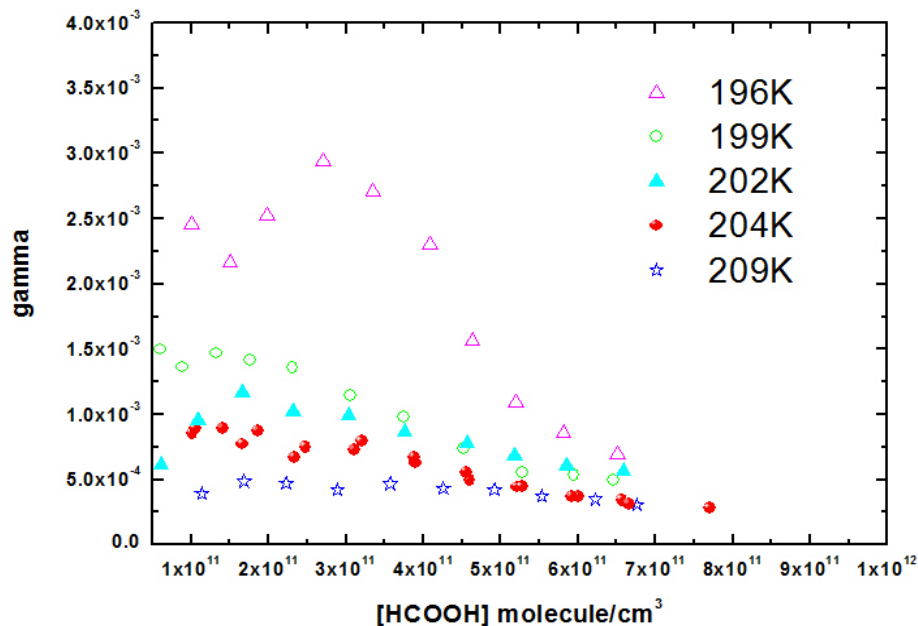


απαιτεί, αρχικά τη διεξαγωγή πειράματος προσρόφησης του HC(O)OH με ταυτόχρονη καταγραφή των εντάσεων χαρακτηριστικών ιόντων του φορμικού οξέος  $m/z : 46$ ,  $[\text{HC(O)OH}]^+$  ή  $m/z : 45$ ,  $[\text{C(O)OH}]^+$  στο φασματογράφο μαζών και συλλογή, αποθήκευση και επεξεργασία των δεδομένων. Η έκφραση που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των αρχικών συντελεστών κατακράτησης είναι:

$$\gamma^{\text{HCOOH}} = \frac{K_{\text{upt}}^{\text{HCOOH}}}{\omega^{\text{HCOOH}}} = \frac{4V_R k_{\text{esc}}^{\text{HCOOH}} (I_0 - I_r)}{uA_s I_r} \quad [\text{E.9.5-B.6}]$$

Όπως φαίνεται, για τον προσδιορισμό των  $\gamma$  απαιτείται ο καθορισμός των μεγεθών α)  $\frac{(I_0 - I_r)}{I_r}$  β)

της ταχύτητας διαφυγής  $k_{\text{esc}}$ . Τα υπόλοιπα φυσικά μεγέθη που υπεισέρχονται στην έκφραση είτε αποτελούν χαρακτηριστικές σταθερές της πειραματικής διάταξης, όπως ο όγκος του αντιδραστήρα  $V_R$  και το εμβαδόν της μεταλλικής επιφάνειας  $A_s$ , είτε παραμένουν σταθερά για δεδομένες πειραματικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπως η μέση ταχύτητα  $u$  των μορίων. Στο γράφημα που ακολουθεί (Σχήμα 10.2-B-1) παρατίθενται συγκεντρωτικά οι συντελεστές κατακράτησης που προέκυψαν στις 5 από τις 6 θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

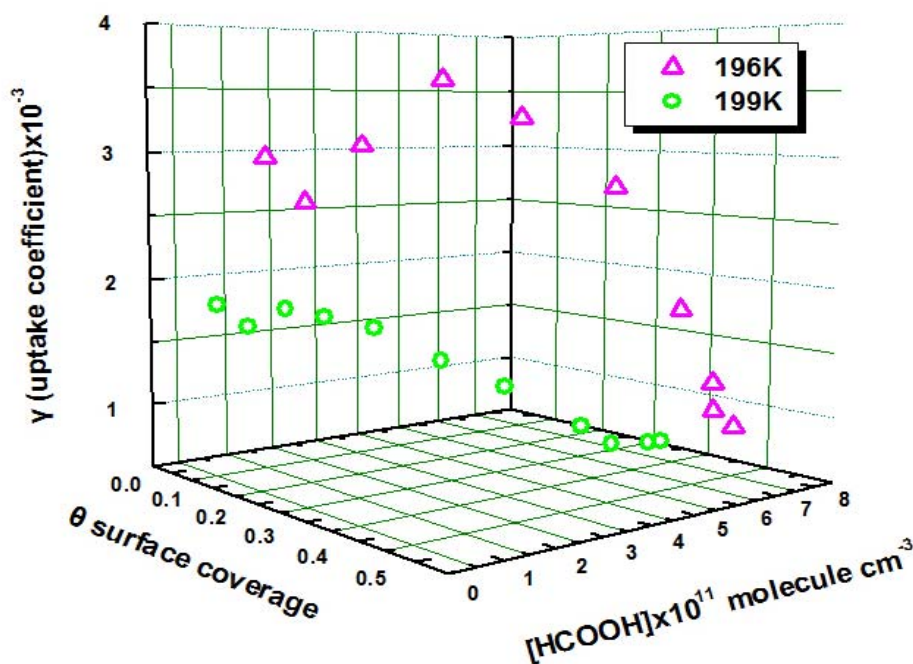


Σχήμα 10.2-B-1. Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος.



Αξίζει να επισημανθεί ότι ο συντελεστής κατακράτησης αυξάνεται με σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Το συγκεκριμένο φαινόμενο γίνεται εντονότερο στους 196K όπου οι τιμές του  $\gamma$  σχεδόν διπλασιάζονται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της αποτελεσματικότητας των κρούσεων των μορίων HC(O)OH με την επιφάνεια του πάγου, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του υποστρώματος.

Ωστόσο, εξάρτηση δεν παρατηρείται μόνο από την θερμοκρασία, αλλά και από την συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου. Όταν η συγκέντρωση του μεθανοϊκού οξέος είναι μεγαλύτερη από  $5 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  οι τιμές των συντελεστών προσρόφησης ελαττώνονται ραγδαία. Η συγκεκριμένη τάση είναι και σε αυτήν την περίπτωση εντονότερη στη χαμηλότερη θερμοκρασία του υποστρώματος. Επιθυμώντας την διεξοδική μελέτη του φαινομένου διερευνήθηκε η εξάρτηση των συντελεστών προσρόφησης από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας,  $\theta$ . Δημιουργήθηκε τριοδιάστατο γράφημα στους 196K και 199K στο οποίο παρουσιαζόταν ταυτόχρονα οι τιμές του  $\gamma$  συναρτήσει του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας στις διαφορετικές συγκεντρώσεις HC(O)OH, όπου διεξήχθησαν τα πειράματα (Σχήμα 10.2-B-1).

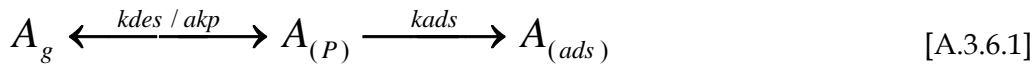


Σχήμα 10.2-B-2. Τριοδιάστατο γράφημα καταγραφής της εξάρτησης των συντελεστών κατακράτησης από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. όπως παρατηρείται όταν η επικάλυψη της επιφάνειας υπερβεί το 50% οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης μειώνονται ραγδαία.

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα είναι σαφές ότι το  $\gamma$  μειώνεται καθώς το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας αυξάνεται. Το «παράδοξο» αυτό φαινόμενο έχει παρατηρηθεί κυρίως στην προσρόφηση ενώσεων σε επιφάνειες μετάλλων (π.χ.  $\text{N}_2$  σε επιφάνεια βολφραμίου)<sup>1</sup>

και έχει ερμηνευτεί λεπτομερώς στην παράγραφο 3.5. Ουσιαστικά, το συγκρουόμενο μόριο δεν εισέρχεται αμέσως στην κατάσταση της χημειορόφησης αλλά κινείται πάνω από την επιφάνεια έως ότου συναντήσει μια κενή θέση. Συνεπώς η προσρόφηση πραγματοποιείται με τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου, μιας «ενδιάμεσης κατάστασης». Αν το μόριο συγκρουστεί με την επιφάνεια σε μια κατειλημμένη θέση δεν ανακλάται απαραίτητα στην αέρια φάση. Αντιθέτως, σχηματίζει ασθενής δεσμούς van der Waals (ενδιάμεσο προσρόφησης) και διαχέεται για ελάχιστο χρονικό διάστημα, χάνοντας ένα μέρος της ενέργειας του, έως ότου συναντήσει και τοποθετηθεί σε μια κενή θέση.

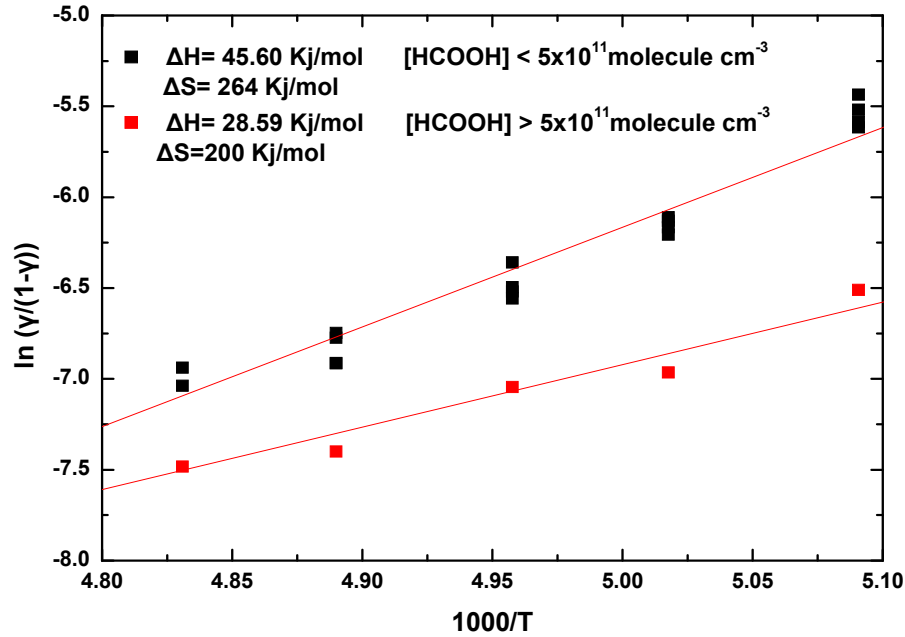
Εφόσον η προσρόφηση του μεθανοϊκού οξέος λαμβάνει χώρα μέσω μετασταθούς ενδιάμεσου για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το θεωρητικό μοντέλο προσρόφησης μέσω ενδιάμεσου που αναφέρθηκε στη παράγραφο 3.6, ώστε να εξαχθούν χρήσιμες θερμοδυναμικές παράμετροι και να συγκριθούν με τις τιμές που προέκυψαν από το μοντέλο Langmuir.



Βάσει αυτού χρησιμοποιήθηκε η έκφραση:

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \quad [E.3.6.5]$$

Ακολούθως κατασκευάστηκε αντίστοιχο Van't Hoff γράφημα, με αυτό που προέκυψε από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, από το οποίο εξήχθησαν, τόσο η ενθαλπία, όσο και η εντροπία του συστήματος. Γνωρίζοντας ότι η προσρόφηση του HC(O)OH εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, η σχέση [E.3.24] εφαρμόστηκε σε δυο ξεχωριστές περιοχές συγκεντρώσεων HC(O)OH (Σχήμα 10.21).



**Σχήμα 10.2-B-3.** Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του πρώτου όρου της σχέσης  $\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας σε δυο διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων. Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία του συστήματος  $\Delta H_{obs}$  ενόν από την τεταγμένη επί τι αρχή ο εντροπικός παράγοντας  $\Delta S_{obs}$ .

Όπως παρατηρείται υπάρχει σαφής μείωση της ενθαλπίας προσρόφησης του φορμικού οξέος καθώς το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας αυξάνεται. **Η γενεσιουργός αιτία του φαινομένου είναι οι απωστικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HC(O)OH.**

Συνοπτικά, το συγκεκριμένο τμήμα των αποτελεσμάτων αναφέρεται στον προσδιορισμό a) των παραμέτρων που καθορίζουν την προσρόφηση του μεθανοϊκού οξέος στις επιφάνειες καθαρού πάγου. b) των συντελεστών κατακράτησης και του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια. c) κατόπιν διεξοδικής μελέτης του φαινομένου, προέκυψε σαφής εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αεριού και του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας. όχι όμως και από το πάχος της.

Ακολούθως, η φυσική ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων και η εφαρμογή κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων οδήγησε στη συλλογή πολύτιμων πληροφοριών για το μηχανισμό της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του HC(O)OH εξελίσσεται μέσω μιας διαδικασίας 2 βημάτων, η οποία περιλαμβάνει την αρχική παγίδευση και εντέλει την προσρόφηση του μορίου στην επιφάνεια. Χρήσιμες πληροφορίες λήφθηκαν επίσης για τη στερεή φάση, αφού προσδιορίστηκε ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών προσρόφησης, που προέκυψαν κατά την μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του μεθανοϊκού οξέος με καθαρές επιφάνειες πάγου.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
<b>T = 209 K</b>		<b>T=207K</b>	
1.14	5.78	1.01	5.62
1.69	7.19	1.47	8.77
2.23	6.97	2.11	9.69
2.89	6.22	2.69	11.9
3.57	6.92	3.21	12.6
4.26	6.37	4.06	12.3
4.92	6.26	4.87	12.8
5.53	5.50	5.97	12.8
6.23	5.17		
6.77	4.57		
$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
<b>T = 204 K</b>		<b>T=202K</b>	
1.01	12.7	0.611	9.12
1.05	13.1	1.09	14.2
1.41	13.2	1.66	17.3
1.67	11.4	2.32	15.1
1.86	12.9	3.04	14.7
2.34	9.93	3.76	12.8
2.48	11.1	4.57	11.5
3.11	10.8	5.18	10.2
3.20	11.7	5.85	9.00
3.89	9.94	6.59	8.43
3.90	9.26		
4.55	8.25		
4.60	7.33		
5.21	6.53		
5.28	6.57		
5.92	5.51		
6.00	5.49		
6.57	5.10		
6.66	4.65		
7.70	4.13		
<b>T = 199 K</b>		<b>T=196K</b>	
0.602	22.2	1.00	36.3
0.894	20.1	1.50	32.0
1.33	21.7	1.99	37.4
1.76	21.0	2.71	43.4
2.31	20.0	3.35	40.0
3.06	16.9	4.09	33.9
3.75	14.4	4.64	23.1
4.52	10.9	5.20	16.2
5.27	8.26	5.81	12.7
5.95	7.91	6.51	10.3
6.46	7.31		

Πίνακας 10.2-Β. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών προσρόφησης του HC(O)OH έπειτα από πειράματα σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.3-A Προσρόφηση Μεθανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Πάγου Εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub>

Στόχο της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η διεξοδική μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων των οργανικών οξέων και η διερεύνηση του καθοριστικού ρόλου τους στη χημεία στην Περιοχή της Ανώτερης Τροπόσφαιρας/Κατώτερης Στρατόσφαιρας (UTLS), αλλά και γενικότερα για την ποιότητα της ατμόσφαιρας και τη διαμόρφωση του κλίματος. Το νερό είναι μια από τις πιο άφθονες ενώσεις που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Αποτελεί κυρίαρχο συστατικό των σύννεφων και των αερολυμάτων, τα οποία παρέχουν το πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση σωρείας ετερογενών διεργασιών. Ωστόσο, η ατμόσφαιρα είναι ένα πολυφασικό σύστημα, στο οποίο οι τρεις φάσεις της ύλης, στερεή, υγρή και αέρια βρίσκονται σε διαρκή αλληλεπίδραση. Πολικές ενώσεις όπως το HNO<sub>3</sub> αλληλεπιδρούν ισχυρά με το H<sub>2</sub>O, στη στερεή φάση, εμπλουτίζοντας τις επιφάνειες των σύννεφων και των αερολυμάτων και περιπλέκοντας ακόμα περισσότερο το μηχανισμό εξέλιξης των ετερογενών φαινομένων.

Η κρισιμότητα του ρόλου που διαδραματίζει το νιτρικό οξύ στην χημεία της ατμόσφαιρας και η σημαντική μεταβολή που προκαλεί στη δραστηριότητα των επιφανειών σωματιδιακού πάγου, έδωσε το έναυσμα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του HC(O)OH με επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub>.

Για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων σχηματίστηκαν 3 είδη επιφανειών με διαφορετική κατά βάρος αναλογία HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O:

1. 1.96%, HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O
2. 7.69%wt, HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O
3. 53.8%wt HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O

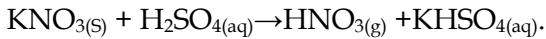
### 10.3-B Δημιουργία Εμπλουτισμένων με HNO<sub>3</sub> Επιφανειών Πάγου

Ο σχηματισμός των εμπλουτισμένων με HNO<sub>3</sub> επιφανειών έγινε με παρεμφερή τρόπο, όπως ο αντίστοιχος για το σχηματισμό καθαρού πάγου, δηλαδή, με σύγχρονη τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ατμούς H<sub>2</sub>O και HNO<sub>3</sub> από δυο ξεχωριστούς τριχοειδείς σωλήνες. Η εναπόθεση των ατμών έγινε στους 206K, καταγράφοντας την ένταση των μητρικών κορυφών τους I<sub>18</sub> και I<sub>46</sub> για το H<sub>2</sub>O και HNO<sub>3</sub> αντίστοιχως, στο φασματογράφο μαζών.

Για την παρασκευή του νιτρικού οξέος ακολουθήθηκαν δυο διαφορετικές διαδικασίες:

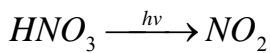
1. Αφυδάτωση 67% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, παρουσία πυκνού θειικού οξέος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και συλλογή των ατμών μέσω απόσταξης (fractional distillation) σε φιαλίδιο εμβαπτισμένο σε υγρό άζωτο (77K), το οποίο αρχικά είχε εκκενωθεί στην γραμμή τροφοδοσίας.

2. Αντίδραση του Νιτρικού καλίου με πυκνό θειικό οξύ, σύμφωνα με το ακόλουθο σχημα αντίδρασης:

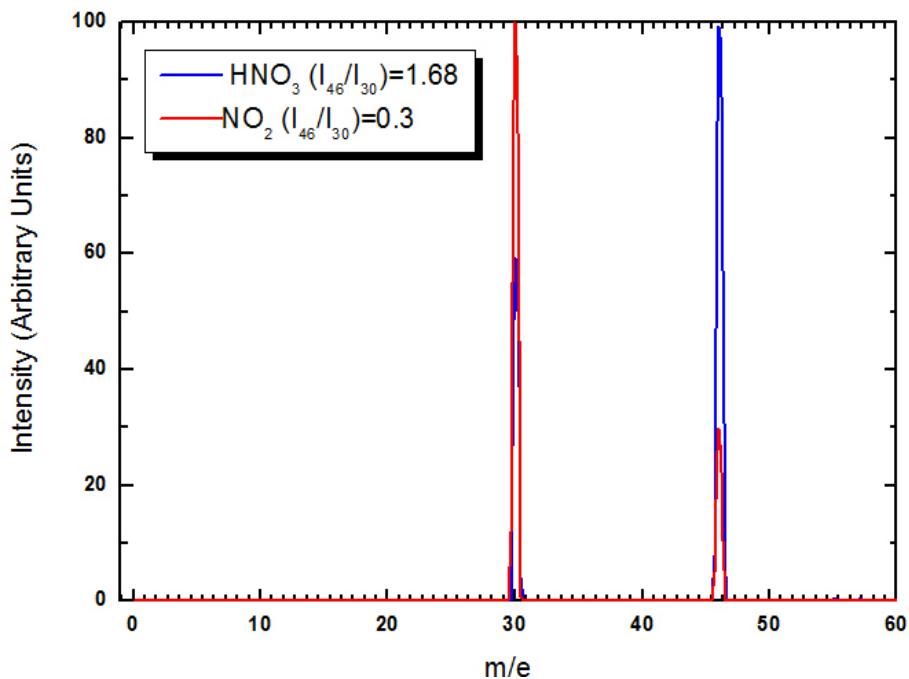


Η συλλογή των ατμών έγινε σε φιαλίδιο αποθήκευσης, σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Ακολούθως, τα δείγματα απαερώθηκαν με επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-εκκένωσης-θέρμανσης για την απομάκρυνση του αέρα, αλλά και πιθανών πτητικών προσμίξεων. Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν μίγματα με διαφορετικές αναλογίες HNO<sub>3</sub>/He και αποθηκεύτηκαν σε όγκο 6.5 λίτρων, στο σύστημα τροφοδοσίας.

Το νιτρικό οξύ αποτελεί μια ιδιαίτερη φωτοευαίσθητη ένωση. Απορροφώντας ηλιακή ακτινοβολία αποσυντίθενται σε διοξείδιο του αζώτου:



Για το λόγο αυτό, διασφαλίστηκε στο σύνολο των φιαλιδίων αποθήκευσης, αλλά και των όγκων στη γραμμή τροφοδοσίας η πλήρης συσκότιση τους. Στο ακόλουθο γράφημα παρατίθενται τα φάσματα μάζας του HNO<sub>3</sub> και του NO<sub>2</sub> όπως λήφθηκαν στο φασματογράφο μαζών. Όπως φαίνεται, και οι δυο ενώσεις δίνουν χαρακτηριστικά θραύσματα με λόγους μάζας προς φορτίο 30 και 46, αλλά με διαφορετική μεταξύ τους αναλογία. Για το HNO<sub>3</sub>, η αναλογία των κορυφών I<sub>46</sub>/I<sub>30</sub> είναι περίπου 1.68 ενώ για το NO<sub>2</sub> 0.3.



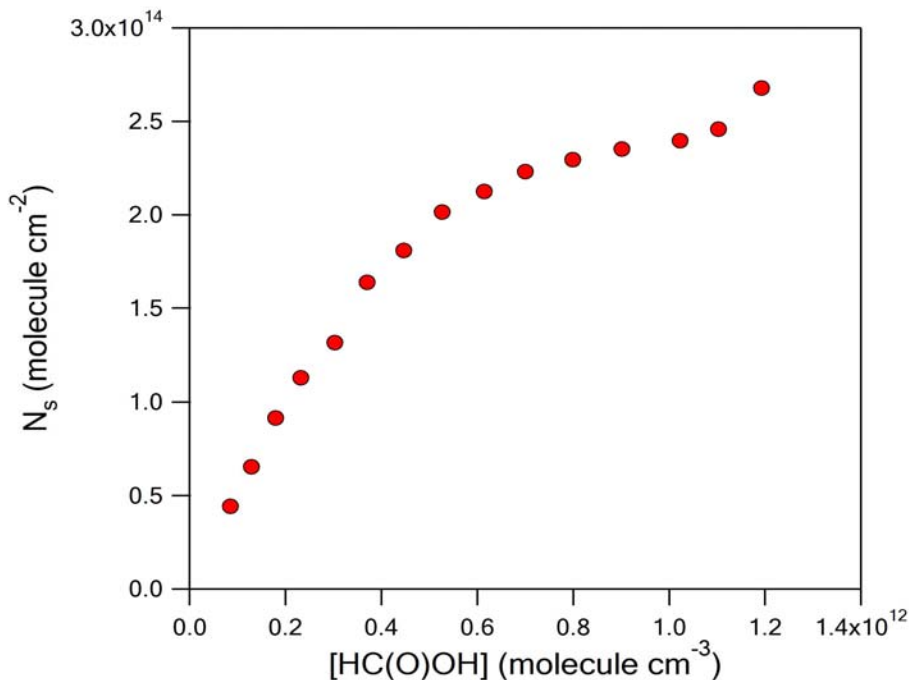
**Σχήμα 10.3-B-1.** Συγκριτικά φάσματα μαζών HNO<sub>3</sub> (μπλε γραμμή) και NO<sub>2</sub> (κόκκινη γραμμή) όπως λήφθηκαν στο εργαστήριο στα 70eV, χρησιμοποιώντας τον φασματογράφο QMG 422. Η αναλογία των κορυφών για το HNO<sub>3</sub> είναι (I<sub>46</sub>/I<sub>30</sub>) = 1.67 ενώ για το NO<sub>2</sub> ο λόγος των κορυφών είναι (I<sub>46</sub>/I<sub>30</sub>)=0.3.

Ο έλεγχος του μίγματος του νιτρικού οξέος για πιθανή πρόσμιξη σε NO<sub>2</sub> πραγματοποιούνταν καθημερινά, καταγράφοντας τον λόγο των χαρακτηριστικών τους εντάσεων στο φασματογράφο μαζών.

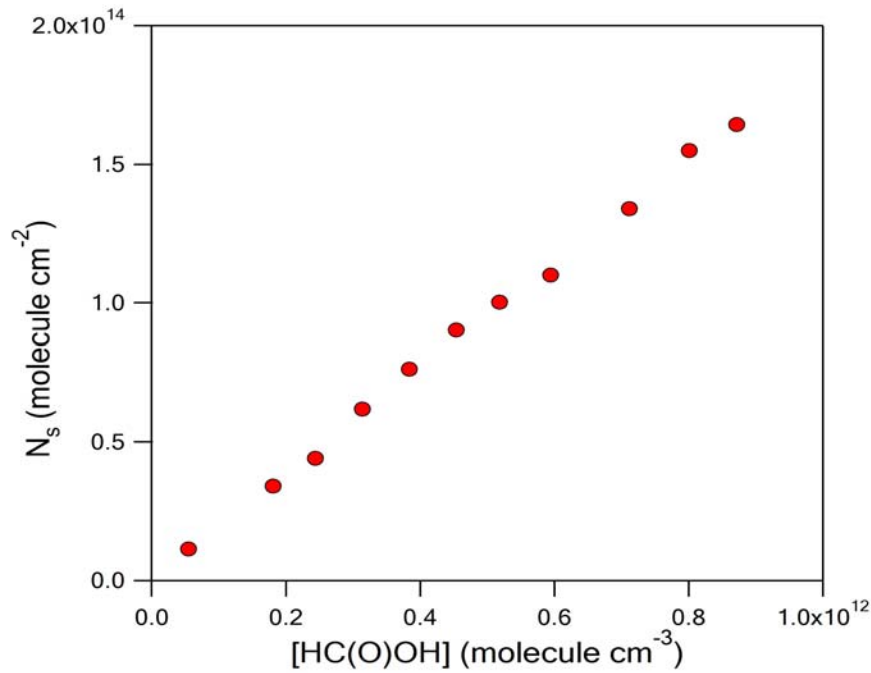
## 10.4 Προσρόφηση σε Εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> Επιφανειών Πάγου(1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O).

### 10.4-A-1 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Συγκέντρωση του Υπερκείμενου Αερίου

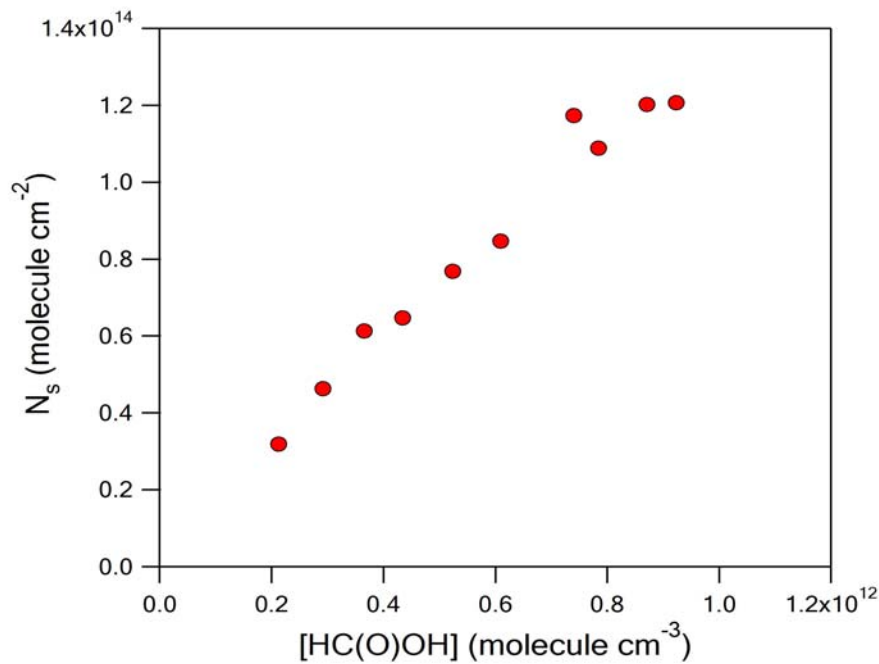
Τα πειράματα ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HC(O)OH με εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες πάγου πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό αντιδραστήρα όγκου 535cm<sup>3</sup>, χρησιμοποιώντας σπή διαφυγής d=2mm. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, 204, 202 και 196 K. Ακολουθώς παρατίθενται τα γραφήματα των ισοθέρμων προσρόφησης που προέκυψαν.



**Σχήμα 10.4-A-1-1.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 196K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο για συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου >7x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup> οδηγεί το σύστημα σε «πλατό».



**Σχήμα 10.4-A-1-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 202K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων  $\text{HC(O)OH}$  επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



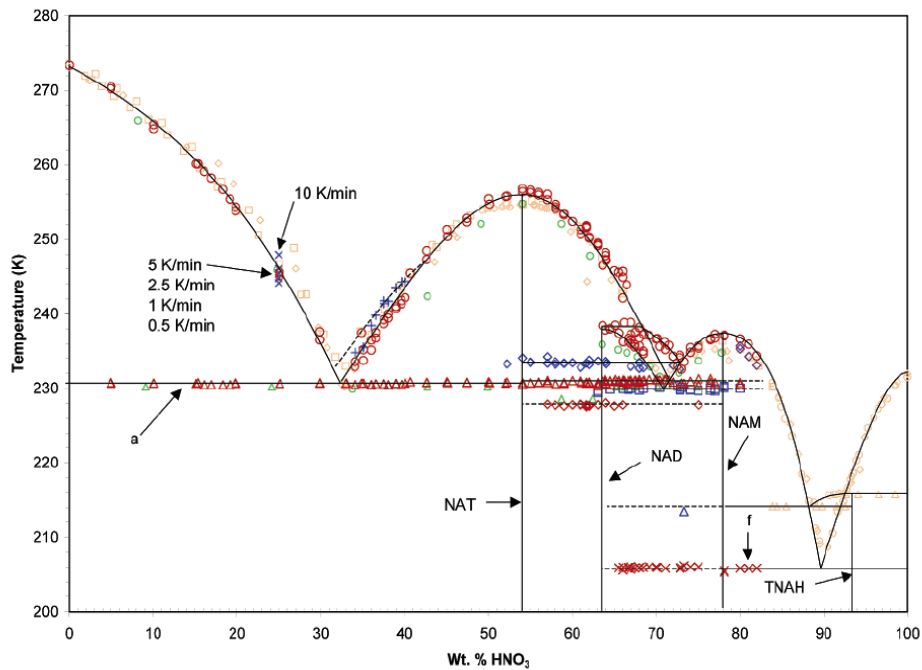
**Σχήμα 10.4-A-1-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων  $\text{HC(O)OH}$  επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Όπως προκύπτει από τα προηγούμενα διαγράμματα, παρατηρείται σαφής αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια  $N_s$ , με αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{HC(O)OH}$  στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο κορεσμός της επιφάνειας εμφανίζεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από  $1 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , στη θερμοκρασία των 196K. Επομένως, σε



πλήρη αναλογία με την περίπτωση καθαρού πάγου, στο εύρος των συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών όπου μελετήθηκε το φαινόμενο η προσρόφηση του  $\text{HC(O)OH}$  στην περίπτωση εμπλουτισμένων επιφανειών πάγου με αναλογία 1.96%,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  είναι επίσης μονοστρωματική διαδικασία.

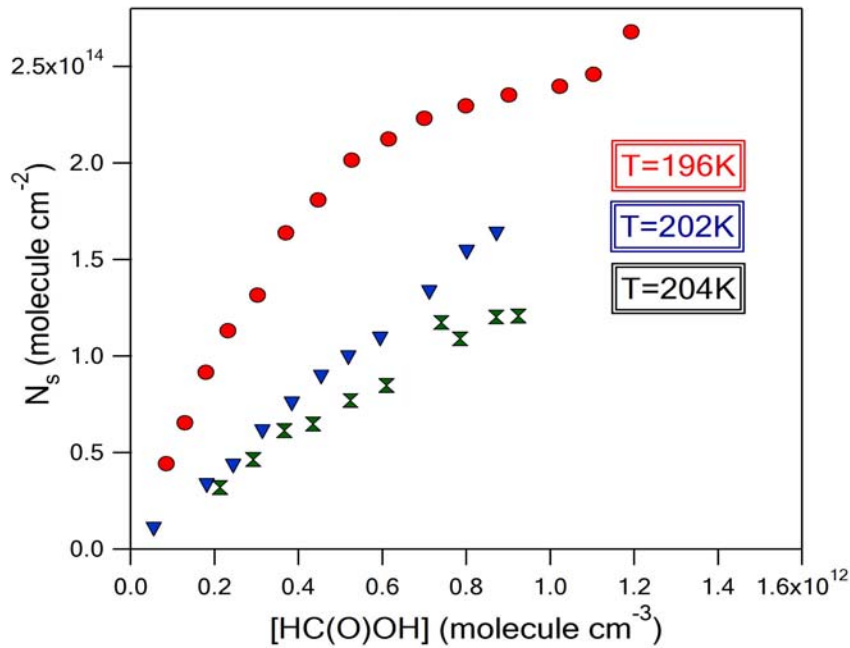
**Το αξιοσημείωτο που προέκυψε από το συγκεκριμένο τμήμα των αποτελεσμάτων είναι η αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφονται στην εμπλουτισμένη επιφάνεια εν συγκρίσει με τον αριθμό των μορίων που προσροφονται στις «καθαρές» επιφάνειες πάγου (συγκριτικό συγκεντρωτικό διάγραμμα της προσρόφησης σε όλες τις κατά βάρος αναλογίες και στις καθαρές επιφάνειες πάγου παρατίθενται στο σχήμα 10.4-Δ-1-3). Γιατί όμως συμβαίνει αυτό; Έχει προταθεί ότι όταν το  $\text{HNO}_3$  αλληλεπιδρά με τον πάγο και δημιουργεί πόρους στο εσωτερικό του υποστρώματος. Οι πόροι αυτοί εκτός του γεγονότος ότι δημιουργούν νέες, διαθέσιμες για προσρόφηση θέσεις, προσαυξάνουν επίσης τον αριθμό των μορίων που αλληλεπιδρούν με ένα μόριο της αέριας φάσης. Το νιτρικό οξύ δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με τα μόρια του νερού επιφέροντας αλλαγή στη δομή και στο πορώδες της επιφάνειας σχηματίζοντας υδρίτες νιτρικού οξέος. Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  που δημιουργούν δεσμό με το  $\text{HNO}_3$  διακρίνονται σε μονοϋδρίτες (NAM), διϋδρίτες NAD και τριϋδρίτες (NAT). Η φύση της αλληλεπίδρασης των μορίων του  $\text{HNO}_3$  με την επιφάνεια του πάγου, συνεπώς και το είδος των ιδρυτών νιτρικού οξέος που θα σχηματιστούν εξαρτάται ισχυρά από την πίεση, τη θερμοκρασία και την κατά βάρος αναλογία τους (%wt  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ). Το εκάστοτε στέρεο υπόστρωμα που θα προκύψει θα έχει διαφορετικές ιδιότητες και δομή. Οι ιδιότητες αυτές θα καθοριστούν από το διάγραμμα φάσης του  $\text{HNO}_3$  με το  $\text{H}_2\text{O}$ . Στο σχήμα που ακολουθεί παρατίθεται το διάγραμμα φάσης του  $\text{HNO}_3$ .<sup>2</sup> Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως ο ακριβής μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του νερού και του νιτρικού οξέος.**



Σχήμα 10.4-A-1-4. Διάγραμμα φάσης του HNO<sub>3</sub> ως συνάρτηση της %wt αναλογίας HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το είδος των υδρυτών που σχηματίζονται εξαρτάται από τις εκάστοτε θερμοκρασιακές συνθήκες.

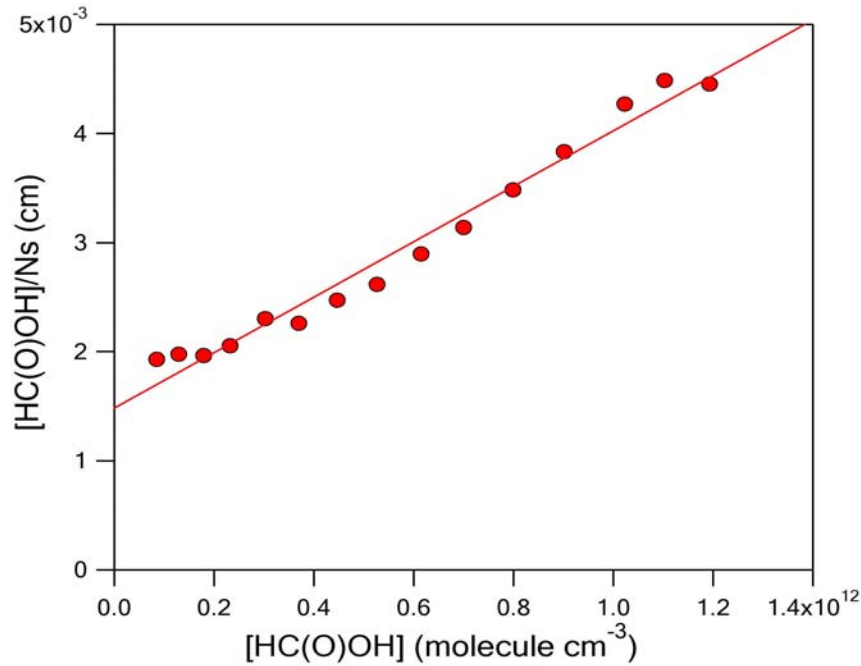
## 10.4-A-2 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος

Η διεξοδική κινητική μελέτη μιας αντίδρασης είτε στην αέρια είτε στη στερεή φάση προϋποθέτει το καθορισμό των κινητικών παραμέτρων και την ποσοτικοποίηση της εξάρτησής τους από τη θερμοκρασία. Στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του HC(O)OH στις εμπλουτισμένες επιφάνειες για 3 διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 10.4-A-2-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στις 3 θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει και αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Όπως αναμενόταν, η ελάττωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια. Ο καθορισμός των διαθέσιμων θέσεων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου και των κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου Langmuir. Αρχικά προσαρμόστηκαν τα πειραματικά δεδομένα με την έκφραση [E.3.4-A.1.4], για τη θερμοκρασία των 196K (Σχήμα 10.4-A-2-1). Κατά πλήρη αναλογία με τα αντίστοιχα πειράματα σε επιφάνειες καθαρού πάγου, από την κλίση της ευθείας προέκυψε η τιμή του  $N_{max}$ , ενώ από την τεταγμένη επί την αρχή η σταθερά ισορροπίας  $K_{lang}$  για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία.



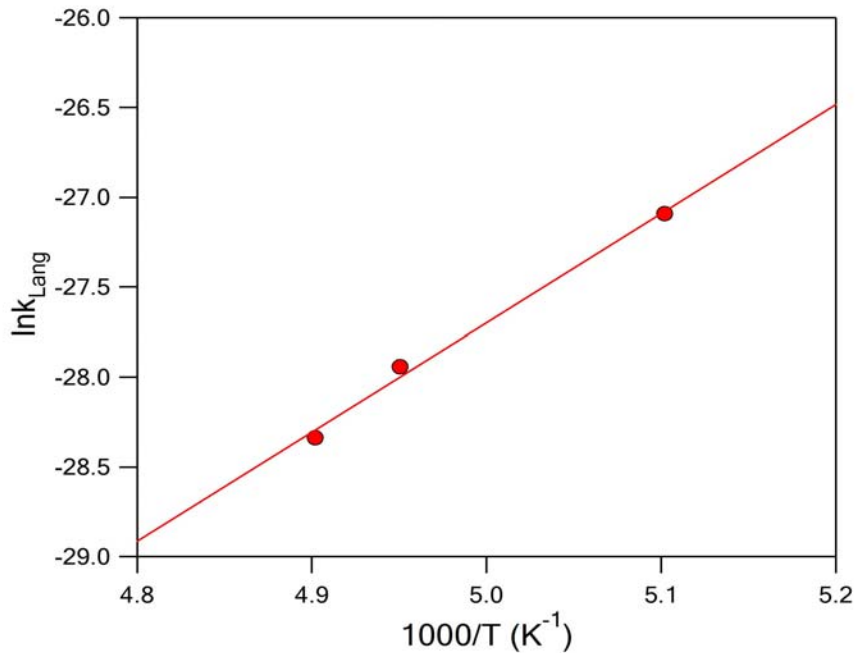
**Σχήμα 10.4-A-2-2.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 196K με τη χρήση της εξίσωσης [E.3.4-A.1.4]. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά  $K_{Lang}$  ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας.

Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων και η σταθερά ισορροπίας ήταν  $N_{max}(196K)=(3.93\pm 0.34)\times 10^{14}$  **molecule cm<sup>-2</sup>** και  $K_{Lang}(196K)=(1.71\pm 0.17)\times 10^{-12}$  **cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>** αντιστοίχως. Τα αναφερόμενα σφάλματα είναι το 2σ που προέκυψε από την προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης [E.3.4-A.1.4] και δεν περιέχουν συστηματικά σφάλματα. Χρησιμοποιώντας την τιμή του  $N_{max}$  που μετρήθηκε στους 196 K και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, προσδιορίστηκε η εξάρτηση της  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία. Αναλυτικά οι τιμές των  $N_{max}$  και  $K_{Lang}$  για την περίπτωση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης HC(O)OH με εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> πάγο, που προσδιορίστηκαν σε όλες τις θερμοκρασίες παρατίθενται στον *πίνακα 10.4-A-2-1*.

Θερμοκρασία (K)	[HC(O)OH] x10 <sup>11</sup> (molecule cm <sup>-3</sup> )	$N_{max}$ x10 <sup>14</sup> (molecule cm <sup>-2</sup> )	$K_{Lang}$ x10 <sup>-13</sup> (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )
196	0.851-11.9	(3.93±0.34)	(17.1±0.17)
202	0.550-8.52	-	(7.33±0.26)
204	2.13-9.24	-	(4.93±0.26)

**Πίνακας 10.4-A-2-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Από τις σταθερές ισορροπίας  $K_{Lang}$  που εξήχθησαν στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων κατασκευάστηκε διάγραμμα του  $\ln K_{Lang}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας, εξίσωση 10.4 και με γραμμική προσαρμογή των σημείων προσδιορίστηκαν οι παράμετροι Van't Hoff (Σχήμα 10.4-A-2-3).



**Σχήμα 10.4-A-2-3.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς  $K_{Lang}$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με κατά βάρος αναλογία 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε έξι διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\}$ . Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας A.

Παρόλο που ο αριθμός των σημείων είναι περιορισμένος η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε βασιστήκε σε αυτές τις τιμές. Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικότερα από την έκφραση:

$$K_{Lang} = (5.94 \pm 0.54) \times 10^{-26} \exp\left(\frac{6073}{T}\right) \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$$

με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A = (5.94 \pm 0.54) \times 10^{-26} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \quad \Delta H_{ads} = - (50.5 \pm 4.1) \text{kJ mol}^{-1}$$

Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η ενθαλπία της αντίδρασης, σχεδόν, διπλασιάστηκε σε σχέση με την αντίστοιχη που προέκυψε κατά την προσρόφηση του HC(O)OH σε καθαρή επιφάνεια πάγου. Συνεπώς, διαφαίνεται ότι τουλάχιστον θερμοχημικά, η παρουσία του HNO<sub>3</sub> στις επιφάνειες του πάγου λειτουργεί ενισχυτικά για την πρόσδεση των μορίων στην επιφάνεια. Επιπρόσθετα προκαλεί μείωση του προεκθετικού παράγοντα, ενδεικνύοντας μείωση των στερικών παρεμποδισμών (μειώθηκε σχεδόν 4 τάξεις μεγέθους).

Συμπερασματικά, στο παρόν τμήμα των αποτελεσμάτων μελετήθηκε η εξάρτηση των παραγόντων που επηρεάζουν την προσρόφηση του HC(O)OH σε επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες

με HNO<sub>3</sub>. Σαφής εικόνα για τον τρόπο και το μηχανισμό που η παρουσία του HNO<sub>3</sub> επιταχύνει την αντίδραση δεν συνάχθηκε. Ωστόσο, είναι πιθανόν η προσρόφηση του HNO<sub>3</sub> στο εσωτερικό του πάγου να μεταβάλλει τη δομή, το σχήμα και το πορώδες του, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα στέρεο με διαφορετική συσταση και δομή και επομένως με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες.

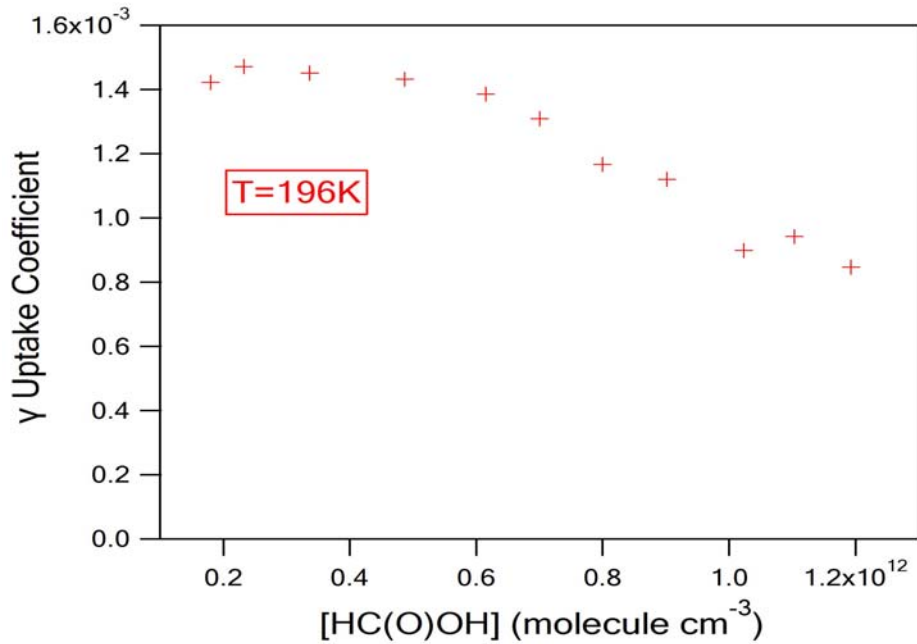
$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
$T = 204 K$		$T=202K$	
2.13	3.18	0.550	1.14
2.92	4.63	1.81	3.40
3.66	6.13	2.44	4.40
4.35	6.47	3.14	6.19
5.24	7.68	3.84	7.62
6.10	8.47	4.54	9.02
7.41	11.7	5.18	10.0
7.85	10.9	5.94	11.0
8.71	12.0	7.12	13.4
9.24	12.1	8.01	15.5
		8.72	16.4

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
$T = 196 K$			
0.851	4.41	6.15	21.2
1.29	6.54	7.00	22.3
1.80	9.15	7.99	22.9
2.32	11.3	9.02	23.5
3.03	13.2	10.2	24.0
3.70	16.4	11.0	24.6
4.47	18.1	11.9	26.8
5.27	20.1		

**Πίνακας 10.4-A-2-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

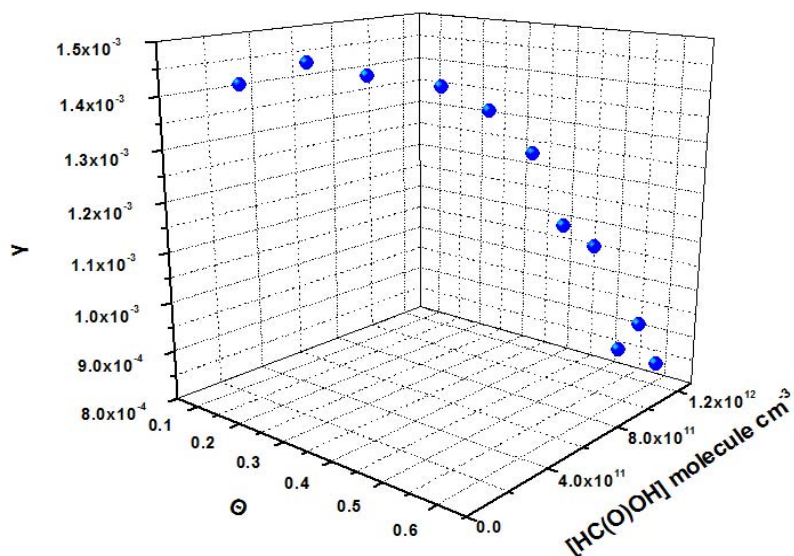
### 10.4-A-3 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients)

Ο συντελεστής κατακράτησης αποτελεί την μοναδική, άμεσα μετρήσιμη, κινητική παράμετρο που εξάγεται από ένα πείραμα ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίων με επιφάνειες. Η μέτρηση τους προϋποθέτει το συνδυασμό ενός ταχέως συστήματος ανίχνευσης και ανάλυσης των μετρήσεων με την δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την εξέλιξη του φαινομένου. Το ακόλουθο διάγραμμα είναι χαρακτηριστικό των συντελεστών προσρόφησης στις εμπλουτισμένες επιφάνειες του πάγου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος στους 196K.



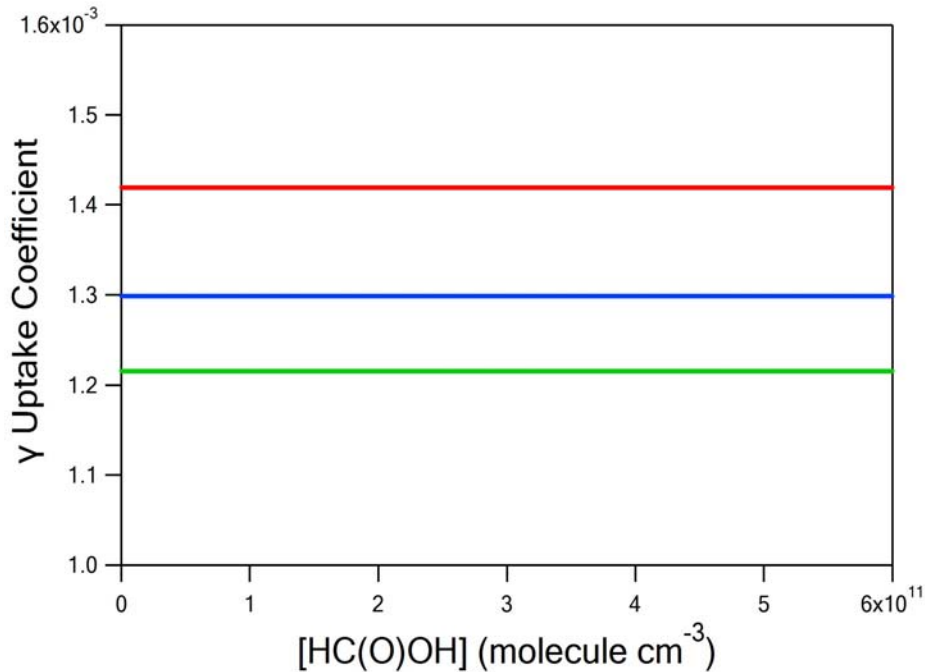
**Σχήμα 10.4-A-3-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος.

Όπως παρατηρείται, σε χαμηλές συγκεντρώσεις HC(O)OH, ο συντελεστής κατακράτησης είναι σχεδόν αμετάβλητος. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση υπερβεί τα  $6 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup> παρατηρείται απότομη μείωση. Η σημαντική αυτή μείωση στους συντελεστές κατακράτησης μπορεί και σε αυτή την περίπτωση να ερμηνευτεί βάσει της αύξησης της επικάλυψης της επιφάνειας του πάγου, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα του Σχήματος 10.4-A-3-2. Συνεπώς, η αντίδραση συμβαίνει μέσω μηχανισμού ενδιάμεσης προσθήκης, όπου αρχικά το μόριο του φορμικού οξέος παγιδεύεται και στη συνέχεια προσροφάται στην επιφάνεια ή επιστρέφει στην αέρια φάση.



**Σχήμα 10.4-A-3-2.** Τριδιάστατο γράφημα καταγραφής της εξάρτησης των συντελεστών κατακράτησης από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. όπως παρατηρείται όταν η επικάλυψη της επιφάνειας υπερβεί το 50% οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης μειώνονται ραγδαία.

Στο διάγραμμα του επόμενου σχήματος αναπαρίσταται η εξάρτηση των γραμμικών προσαρμογών των συντελεστών κατακράτησης, συναρτήσει της θερμοκρασίας για συγκεντρώσεις έως  $6 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 10.4-A-3-3.** Αναπαράσταση της γραμμική προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες του υποστρώματος. Για τη γραμμική προσαρμογή των σημείων εφαρμόστηκε η ευθεία της μορφής  $Y=B$  αφού οι τιμές των συντελεστών παραμένουν αμετάβλητες για συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου  $< 6 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
$T = 204 K$		$T = 202 K$	
2.92	11.9	2.82	12.7
3.66	12.5	2.79	13.1
4.35	12.1	4.54	13.1
5.24	11.6	5.18	13.6
6.10	11.9	5.94	12.9
7.41	12.3	7.12	12.4
7.85	12.8	8.01	12.2
8.71	11.6	8.72	11.3
9.24	11.8		



$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$\frac{[HC(O)OH]/10^{11}}{11}$	$\gamma/10^{-4}$
$T=196K$			
1.80	14.2	7.99	11.7
2.32	14.7	9.02	11.2
3.36	14.5	10.2	8.98
4.87	14.3	11.0	9.42
6.15	13.9	11.9	8.47
7.00	13.1		

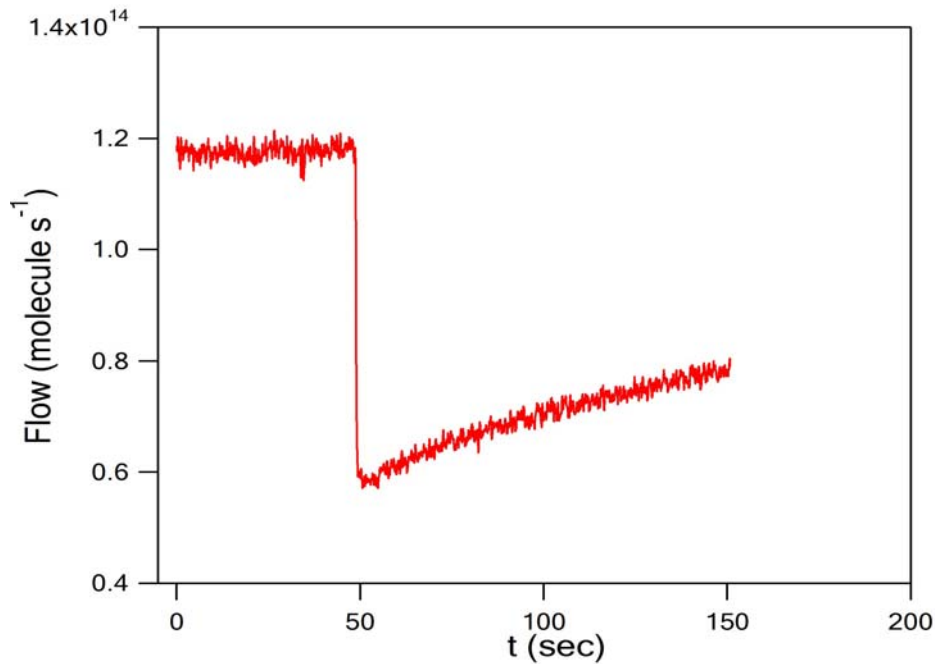
**Πίνακας 10.4-A-3-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.4-B-1 Προσρόφηση HC(O)OH σε Εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> Επιφανειών Πάγου (7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O)

Το επόμενο στάδιο ελέγχου της επίδρασης του εμπλουτισμού της επιφάνειας πάγου κατά την ετερογενή τους αλληλεπίδραση με μεθανοϊκό οξύ στην αέρια φάση ήταν η αύξηση της περιεκτικότητας του HNO<sub>3</sub> στο υπόστρωμα του πάγου. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν εμπλουτισμένες επιφάνειες HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O με κατά βάρος αναλογία 7.69%. Σε πλήρη αντιστοιχία με τα προηγούμενα πειράματα οι μετρήσεις και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 196K, 202K και 204K, χρησιμοποιώντας τον ίδιο αντιδραστήρα.

### 10.4-B-2 Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων (N<sub>s</sub>)

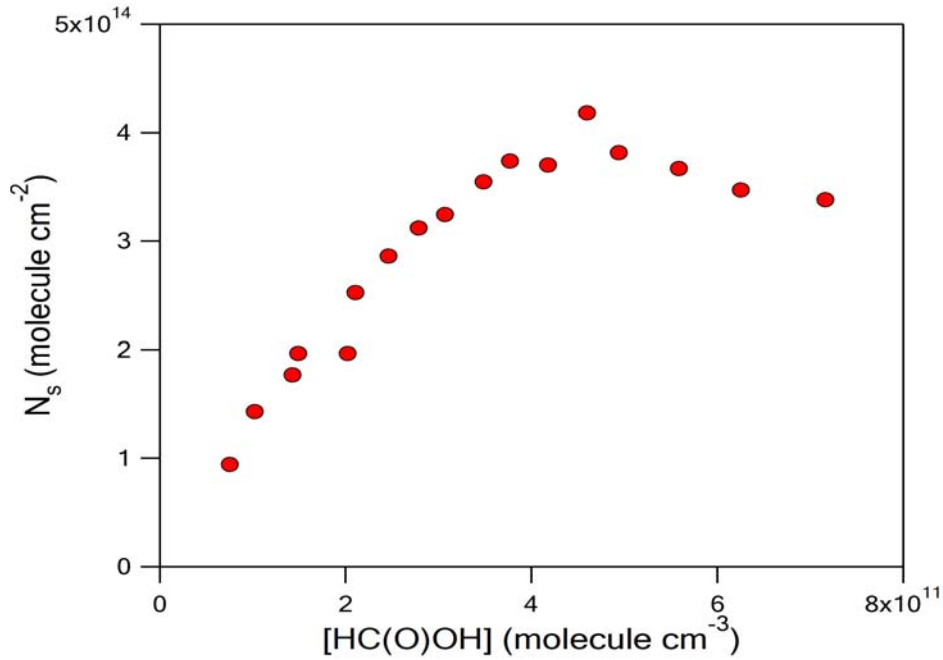
Η μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου επιτυγχάνεται κατόπιν ολοκλήρωσης της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής HC(O)OH, συναρτήσει του χρόνου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην παράγραφο 10.2-A-1. Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης και σε αυτή την περίπτωση ήταν 100sec, προκειμένου να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ακολούθως παρατίθενται τυπικό διάγραμμα πειράματος προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην εμπλουτισμένη επιφάνεια. Όπως παρατηρείται στο χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης, το φαινόμενο βρίσκεται σε εξέλιξη και δεν έχει φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας.



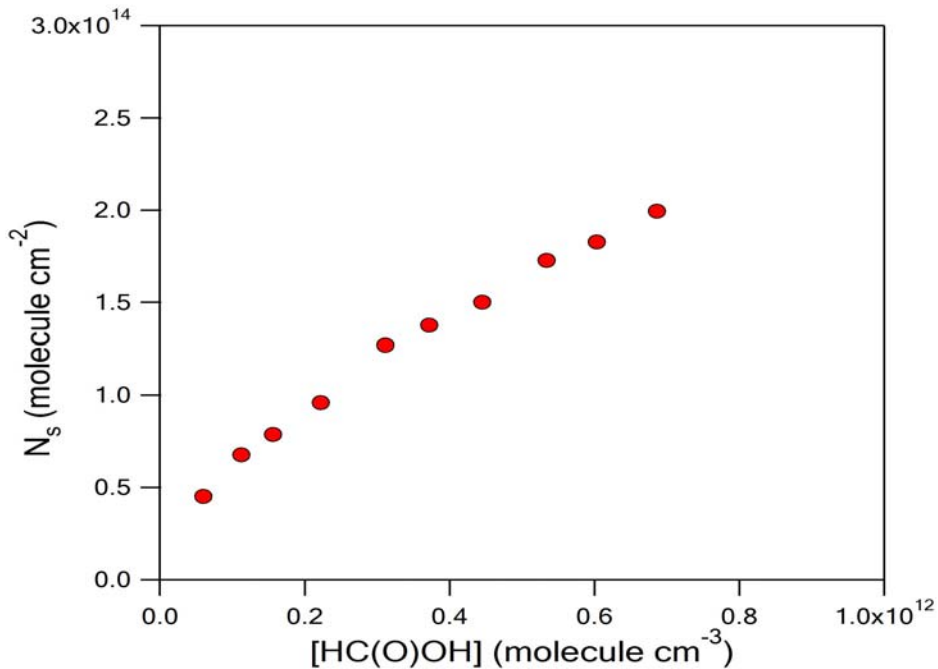
**Σχήμα 10.4-B-2-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης HC(O)OH στους 196K. Από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό, N<sub>s</sub>. Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης ήταν Δt=100 sec. Στο χρονικό αυτό παράθυρο το φαινόμενο βρίσκεται σε εξέλιξη και δεν έχει επέλθει ισορροπία στο σύστημα.

### 10.4-B-3 Εξάρτηση από τη Συγκέντρωση

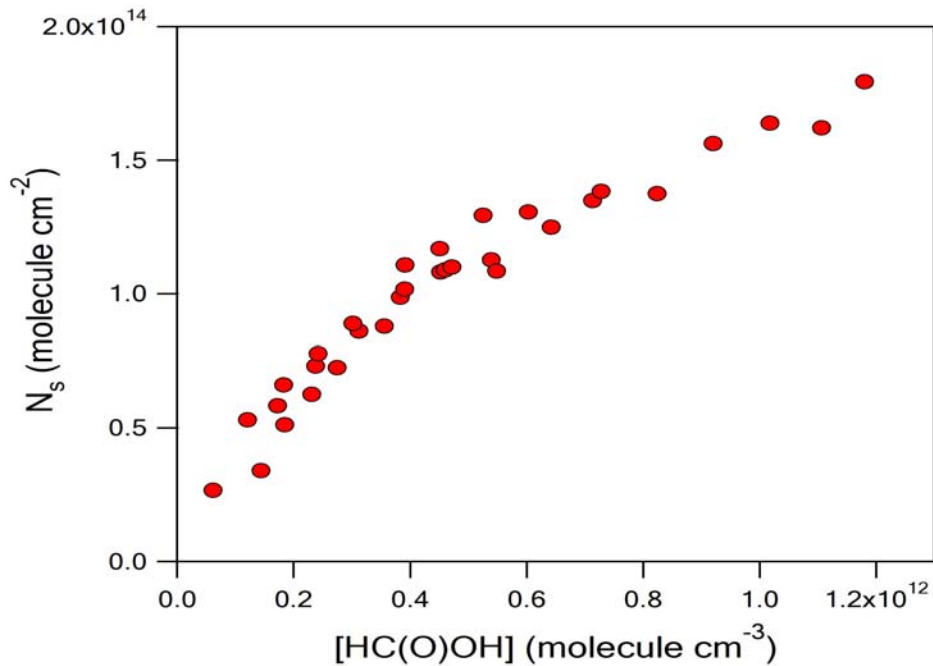
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων ( $5 \times 10^{10}$  -  $1.2 \times 10^{12}$  molecule cm<sup>-3</sup>). Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων παρουσίασε σαφή εξάρτηση από την συγκέντρωση του μεθανοϊκού οξέος. Στη θερμοκρασία των 196K παρατηρείται κορεσμός της επιφάνειας, γεγονός που πιστοποιείται από την μη περαιτέρω αύξηση του αριθμού των μορίων με σύγχρονη αύξηση της συγκέντρωσης. Ακολούθως, παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης του HC(O)OH στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, που διεξήχθησαν τα πειράματα.



**Σχήμα 10.4-B-3-1.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 196K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 7.69%HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Ωστόσο για συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου >5x10<sup>11</sup>molecule cm<sup>-3</sup> οδηγεί το σύστημα σε «πλατό».



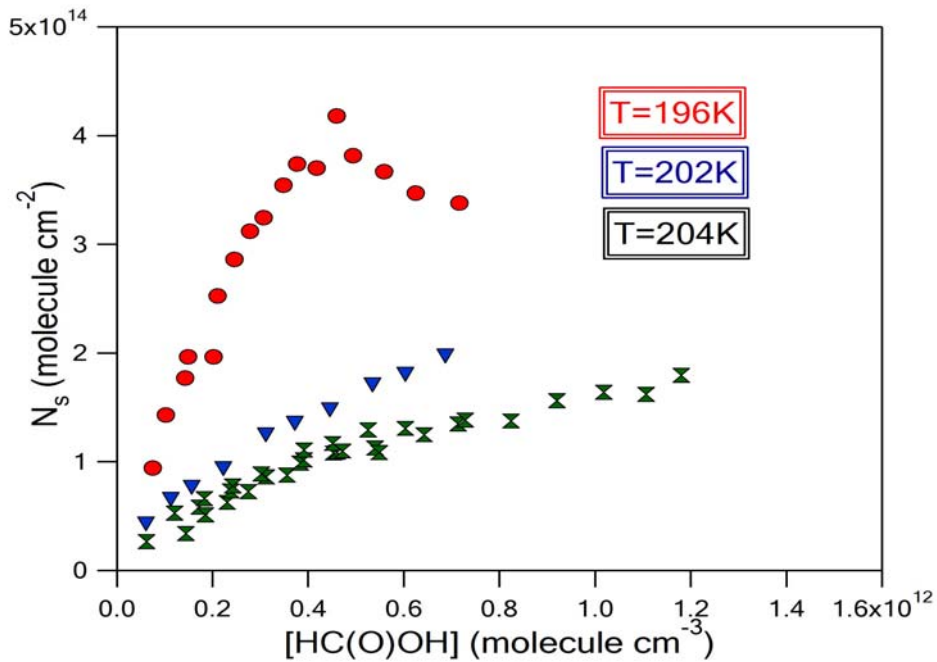
**Σχήμα 10.4-B-3-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 202K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 7.69%HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.4-B-3-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 7.69%HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

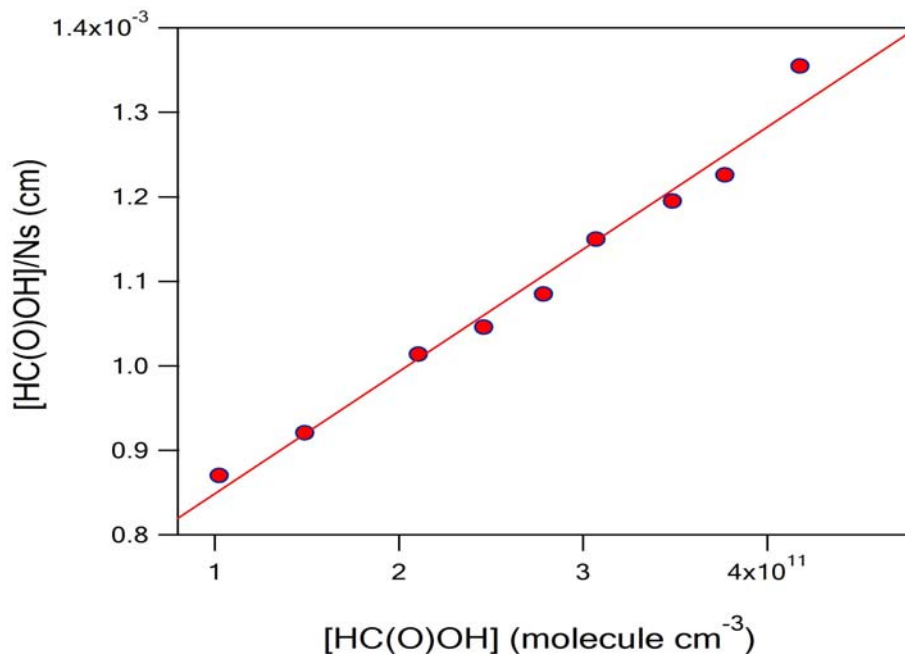
#### 10.4-B-4 Εξάρτηση από τη Θερμοκρασία

Η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μορίων HC(O)OH που προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου. Η αλληλεπίδραση είναι τόσο ισχυρά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, που σε εύρος 6K στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα, ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται σχεδόν διπλασιάστηκε.



**Σχήμα 10.4-B-4-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες με 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O αναλογία, στις 3 θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων.

Η γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir στους 196K παρουσιάζεται στο διάγραμμα 10.4-B-4-2. Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η τιμή του  $N_{\max}$  ενώ από την τεταγμένη επί την αρχή, η σταθερά ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$ , για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία.



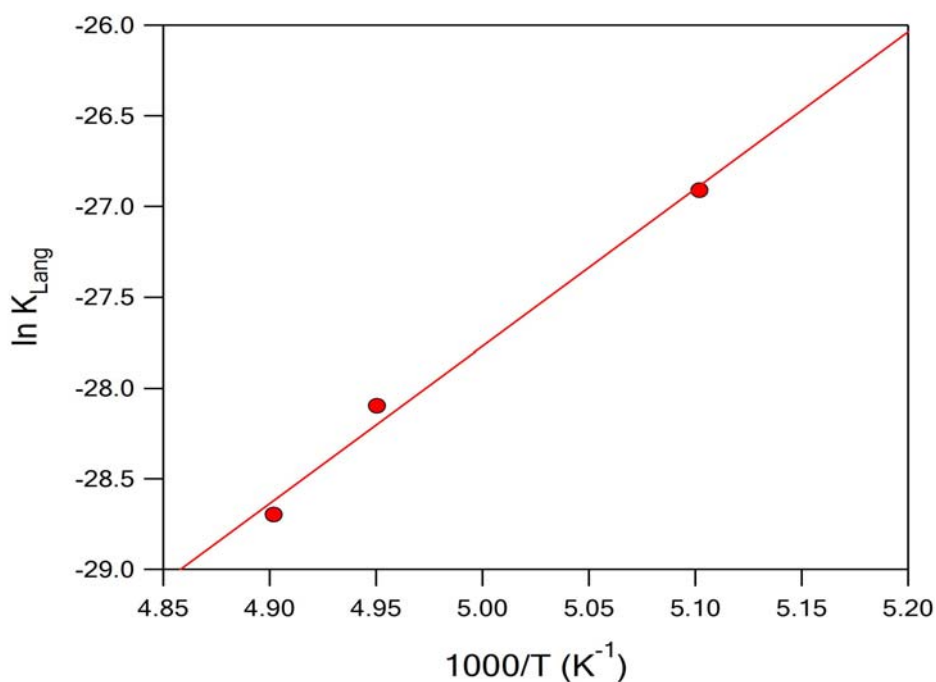
**Σχήμα 10.4-B-4-2.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 204K με τη χρήση της εξίσωσης [E.3.9]. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά  $K_{\text{Lang}}$  ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας.

Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων και η σταθερά ισορροπίας που προσδιορίστηκαν ήταν  $N_{\max}(196\text{K})=(6.91\pm 0.76)\times 10^{14}$  molecule cm<sup>-2</sup> και  $K_{\text{Lang}}(196\text{K})=(2.05\pm 0.13)\times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> αντιστοίχως. Τα αναφερόμενα σφάλματα είναι τα 2σ από την προσαρμογή των σημείων του γραφήματος με το μοντέλο Langmuir και δεν εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα. Γνωστού του  $N_{\max}$ , προσδιορίστηκε η εξάρτηση της σταθερά ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  από τη θερμοκρασία για τις συνθήκες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Τα αποτελέσματα αναλυτικά παρατίθενται στον *πίνακα 10.4-B-4-1*.

Θερμοκρασία (K)	[HC(O)OH] ×10 <sup>11</sup> (molecule cm <sup>-3</sup> )	$N_{\max}$ ×10 <sup>14</sup> (molecule cm <sup>-2</sup> )	$K_{\text{Lang}}$ ×10 <sup>-13</sup> (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )
196	0.752-8.13	(6.91±0.76)	(20.5±0.13)
202	0.603-6.87	-	(6.27±0.40)
204	0.616-11.8	-	(3.44±0.22)

**Πίνακας 10.4-B-4-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Ακολούθως κατασκευάστηκε διάγραμμα του  $\ln K_{\text{Lang}}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι Van't Hoff, από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων του (*Σχήμα 10.4-B-4-2*).



**Σχήμα 10.4-B-4-2.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς  $K_{\text{Lang}}$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με κατά βάρος αναλογία 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff. Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας A.

Η έκφραση Arrhenius που προέκυψε είναι:

$$K_{Lang} = 1.31 \pm 0.16 \times 10^{-31} \exp\left(\frac{8672 \pm 885}{T}\right) \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$$

Με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A=(1.31 \times 10 \pm 0.16)^{-31} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \quad \Delta H_{ads} = (-72.1 \pm 7.36) \text{kJ mol}^{-1}$$

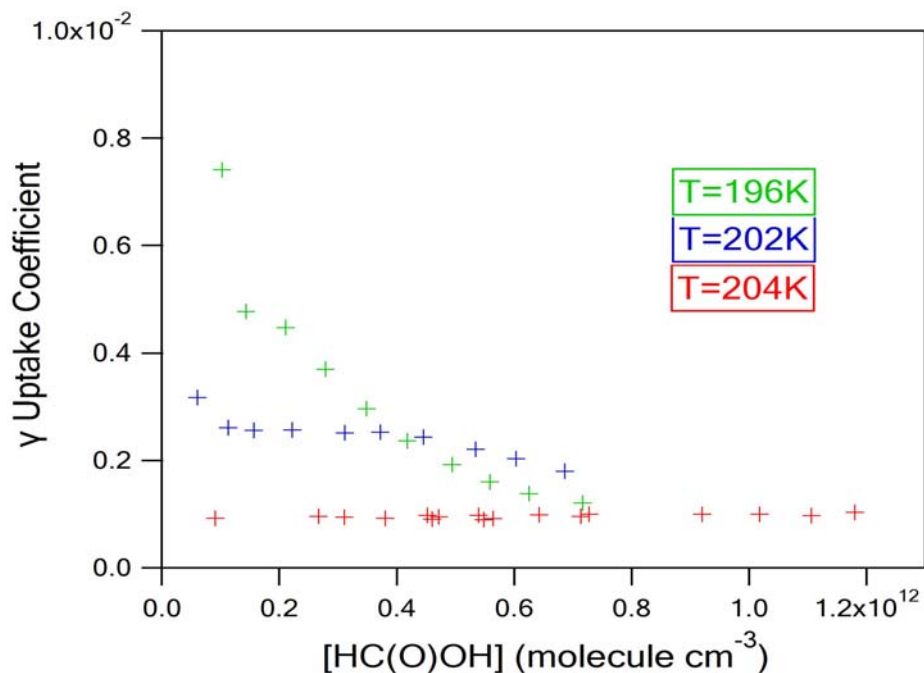
Αναλυτικά παρακάτω παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας στο εμπλουτισμένο με HNO<sub>3</sub> υπόστρωμα πάγου, στο χρονικό παράθυρο των 100 s, για το οποίο ολοκληρώθηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
<b>T = 204 K</b>			
0.616	2.66	4.51	11.7
1.21	5.30	4.52	10.8
1.44	3.40	4.61	10.9
1.73	5.83	4.71	11.0
1.83	6.61	5.26	12.9
1.85	5.12	5.40	11.3
2.31	6.26	5.49	10.8
2.38	7.32	6.03	13.1
2.42	7.78	6.42	12.5
2.75	7.25	7.13	13.5
3.02	8.89	7.28	13.8
3.13	8.60	8.22	13.7
3.56	8.79	9.21	15.6
3.83	9.87	10.2	16.4
3.91	10.2	11.1	16.2
3.91	11.1	11.8	17.9
$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
<b>T = 196 K</b>		<b>T = 202 K</b>	
0.752	9.42	0.603	4.51
1.02	14.3	1.13	6.76
1.46	18.7	1.56	7.87
2.06	22.4	2.22	9.59
2.46	28.6	3.12	12.7
2.79	31.2	3.72	13.8
3.07	32.4	4.45	15.0
3.49	35.4	5.34	17.3
3.77	37.4	6.04	18.3
4.38	39.4	6.87	19.9
5.19	42.3		
6.64	59.1		
8.13	73.0		

**Πίνακας 10.4-B-4-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.4-B-5 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients)

Η μέτρηση των συντελεστών προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες καταγράφοντας την πτώση της χαρακτηριστικής του κορυφής με λόγο m/z: 45 [C(O)OH]<sup>+</sup>, στον φασματογράφο μαζών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον ίδιο αντιδραστήρα όγκου 535 cm<sup>3</sup>, ενώ επιλέχθηκε οπή διαφυγής 2mm. Κρίσιμης σημασίας παράμετρος για την καταγραφή του φαινομένου της προσρόφησης αποτελεί ο χρόνος δειγματοληψίας και συλλογής των πληροφοριών από το φασματογράφο μαζών. Το χρονικό παράθυρο εξέλιξης του φαινομένου είναι πολύ μικρό και συνεπώς, για την καταγραφή του απαιτείται η ταχύτερη ανίχνευση και ανάλυση. Για το λόγο αυτό ο χρόνος δειγματοληψίας του φασματογράφου μαζών είχε ρυθμιστεί στα 180ms και το σήμα που συλλεγόταν καταγραφόταν μέσω μιας κάρτας πρόσκτησης και μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Analog-Digital Card) σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξάρτηση του συντελεστή κατακράτησης από τη θερμοκρασία του υποστρώματος και τη συγκέντρωση αέριας φάσης του φορμικού οξέος.



**Σχήμα 10.4-B-5-1.** Συγκεντρωτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος.

Όπως προαναφέρθηκε, η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συντελεστών κατακράτησης. Έντονη εξάρτηση από την συγκέντρωση παρατηρείται μόνο στους 196 K, όπου οι τιμή του ελαττώνεται ραγδαία με την αύξηση του αριθμού των μορίων HC(O)OH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η τάση αυτή είναι σαφώς μικρότερη στους 202K, ενώ στους 204 εξαλείφεται πλήρως. Όπως έχει αναλυθεί και προηγουμένως, η ελάττωση του  $\gamma$  στους



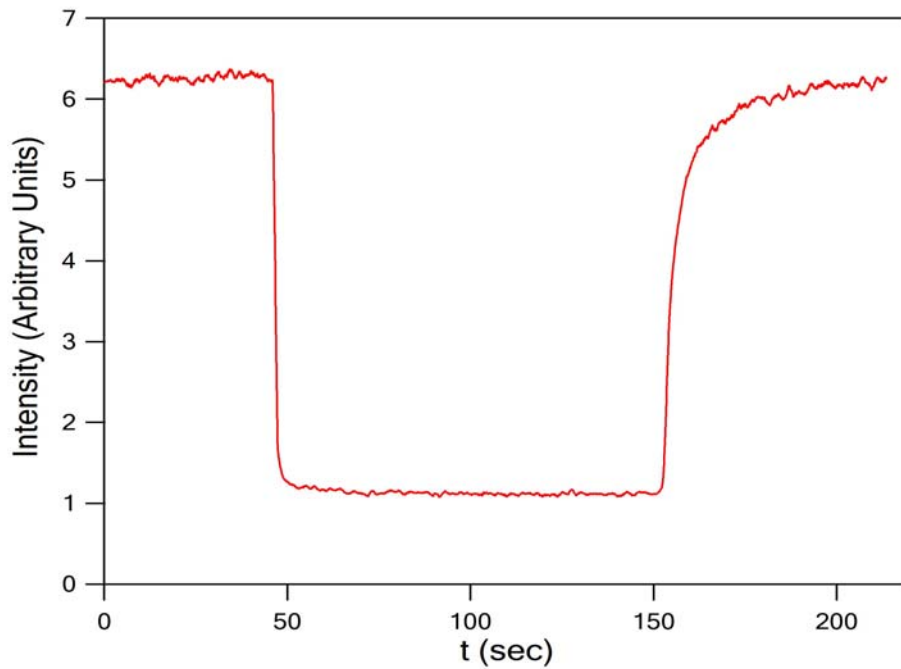
196K φέρεται να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας. Ακολούθως, παρατίθενται οι συγκεντρωτικοί πίνακες όπου παρουσιάζεται το σύνολο των αποτελεσμάτων μέτρησης των συντελεστών κατακράτησης.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
<b>204K</b>			
0.911	9.20	5.49	8.96
2.67	9.60	5.64	9.15
3.11	9.44	6.42	9.88
3.80	9.20	7.13	9.60
4.52	9.79	7.28	10.0
4.60	9.08	9.20	9.97
4.72	9.45	10.2	9.98
5.39	9.78		
<b>T = 202 K</b>		<b>T=196K</b>	
0.602	31.8	1.02	74.1
1.13	26.1	1.43	47.6
1.56	25.6	2.11	44.7
2.22	25.7	2.78	37.0
3.11	25.2	3.48	29.7
3.72	25.3	4.18	23.7
4.45	24.4	4.94	19.3
5.34	22.1	5.59	16.0
6.03	20.3	6.25	13.8
6.86	18.0		

**Πίνακας 10.4-B-5-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

#### 10.4-Γ-1 Προσρόφηση HC(O)OH σε Εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> Επιφάνειες Πάγου (53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O)

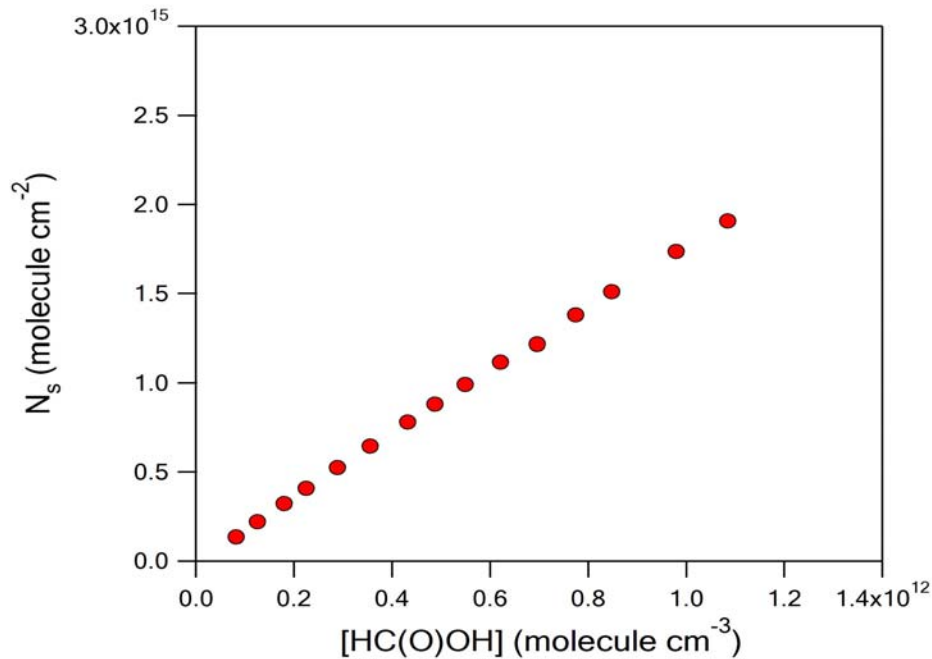
Το επόμενο στάδιο της μελέτης το αποτέλεσε η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των εμπλουτισμένων με HNO<sub>3</sub> επιφανειών πάγου. Συγκεκριμένα, συνετέθησαν υποστρώματα πάγου σε 53.8% κατά βάρος αναλογία HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, 196, 204 και 212K. Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της κορυφής του φορμικού οξέος με λόγο m/z: 45 ([C(O)OH]<sup>+</sup>) στο φασματογράφο μαζών παρατίθενται ακολούθως. Αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του μίγματος στο διαβρωτικό HNO<sub>3</sub> και του συνακόλουθου κινδύνου πρόκλησης σοβαρών ζημιών στην διάταξη του VLPR, τα πειράματα με χρήση του συγκεκριμένου υποστρώματος περιορίστηκαν στη μελέτη του HC(O)OH και όχι στο σύνολο των οργανικών οξέων της διατριβής.



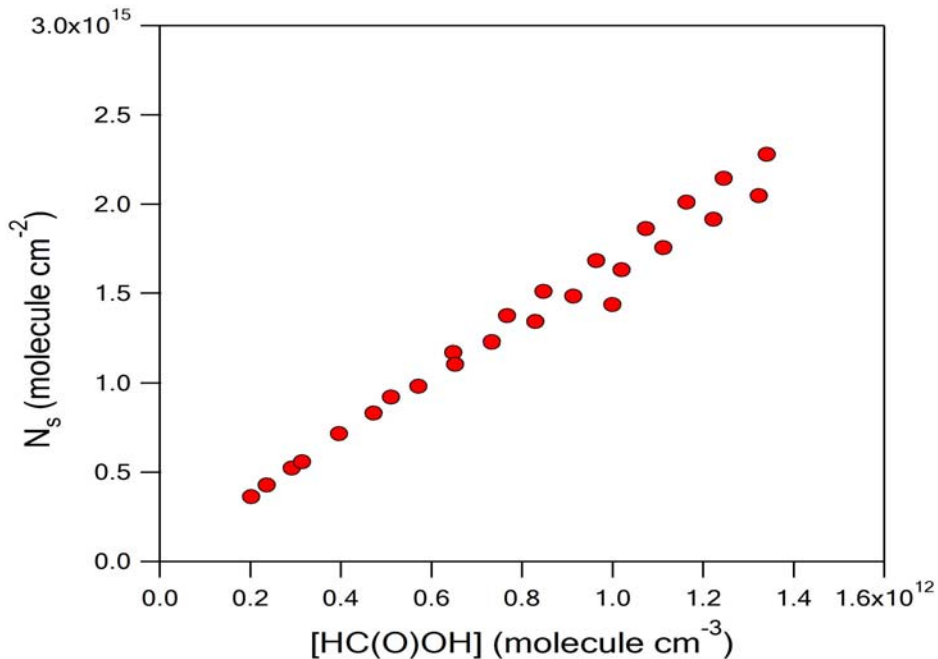
**Σχήμα 10.4-Γ-1-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης  $\text{HC(O)OH}$  στους 196K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου ( $53.8\% \text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ). Από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξαγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ . Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης ήταν  $\Delta t=100$  sec. Στο χρονικό αυτό παράθυρο το φαινόμενο βρίσκεται σε εξέλιξη και δεν έχει επέλθει ισορροπία στο σύστημα.

Όπως παρατηρείται, κατά την έκθεση της επιφάνειας ( $t \sim 50$  sec) το σήμα του φασματογράφου μαζών μειώνεται ραγδαία και δεν εμφανίζει τάση επαναφοράς στην αρχική του τιμή, καθώς το φαινόμενο εξελίσσεται. Αυτό συμβαίνει διότι το μεθανοϊκό οξύ διαχέεται συνεχώς στο εσωτερικό της επιφάνειας, χωρίς να επέρχεται κορεσμός στο σύστημα. Το μόριο του  $\text{HC(O)OH}$  προσροφάται σε μια επιφάνεια που έχει «άπειρες» διαθέσιμες θέσεις σε σχέση με τον αριθμό των μορίων που προσροφούνται σε αυτήν. Ουσιαστικά το υπόστρωμα του πάγου δρα ως μια άπειρης χωρητικότητας δεξαμενή, που αντλεί συνεχώς τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση. Κατόπιν απομόνωσης της επιφάνειας ( $t \sim 150$  sec), η ένταση του σήματος επανέρχεται στην αρχική, στάσιμη κατάσταση, τιμή της.

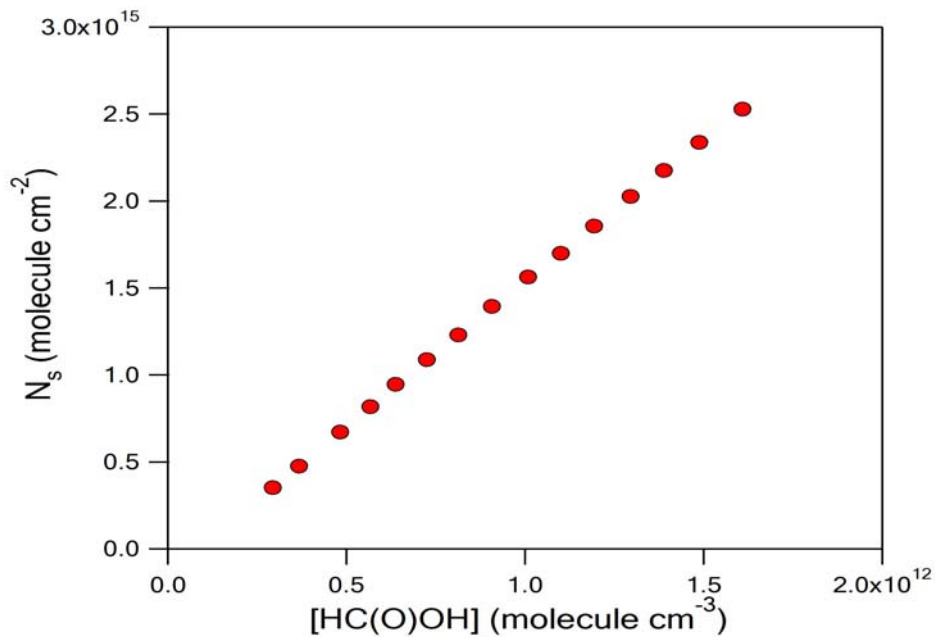
Ακολουθώντας στα επόμενα διαγράμματα παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία είναι σχεδόν γραμμική και όπως ήταν αναμενόμενο δεν διαφαίνεται καμία τάση κορεσμού του υποστρώματος.



**Σχήμα 10.4-Γ-1-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 53.8%HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

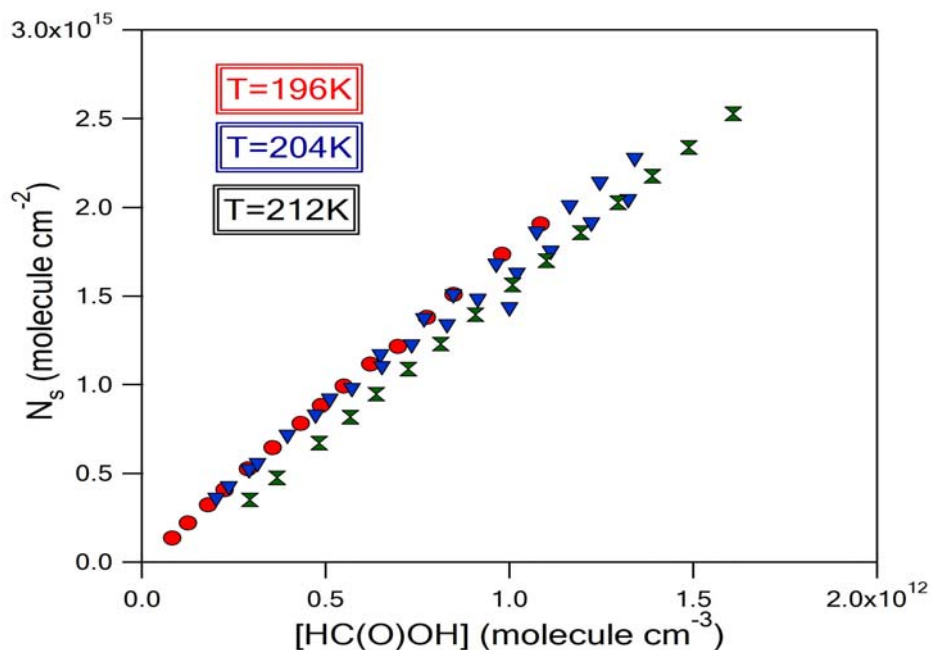


**Σχήμα 10.4-Γ-1-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 53.8%HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων HC(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



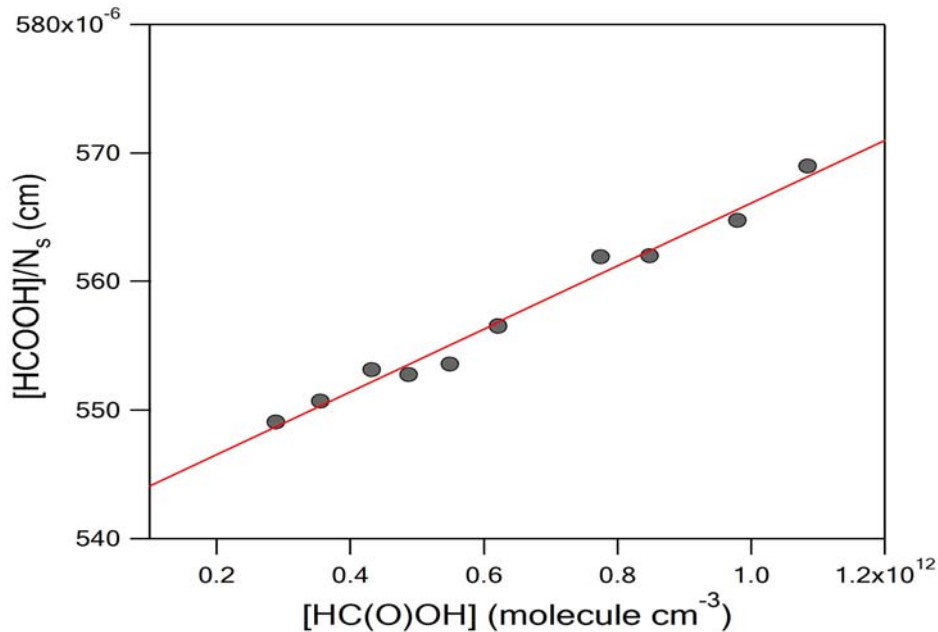
**Σχήμα 10.4-Γ-1-4.** Ισοθερμη προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 212K σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρος αναλογία 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι δεν παρατηρείται σαφής εξάρτηση του φαινομένου από την θερμοκρασία υποστρώματος, στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Το φαινόμενο αυτό ενισχύει την αρχική μας θέση ότι η μεγάλη περιεκτικότητα του υποστρώματος σε HNO<sub>3</sub>, μετατρέπει την παγωμένη επιφάνεια σε μια άπειρης χωρητικότητας δεξαμενή, που αντλεί συνεχώς τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση.



**Σχήμα 10.4-Γ-1-5.** Συγκεντρωτικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες με 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O αναλογία, στις 3 θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων.

Το θεωρητικό μοντέλο Langmuir δύνανται να περιγράψει ικανοποιητικά φαινόμενα στα οποία δεν παρατηρείται κορεσμός της επιφάνειας. Κατά αυτό, η εξάρτηση της συγκέντρωσης με το N<sub>s</sub> είναι γραμμική αρκεί το γινόμενο K<sub>Lang</sub>\*[HC(O)OH] να είναι πολύ μικρότερο του 1. Προσαρμόζοντας λοιπόν τη σχέση [E.3.4-A.1.6] στα αποτελέσματα στους 196K προσδιορίστηκε η σταθερά K<sub>Lang</sub> και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας, N<sub>max</sub>.



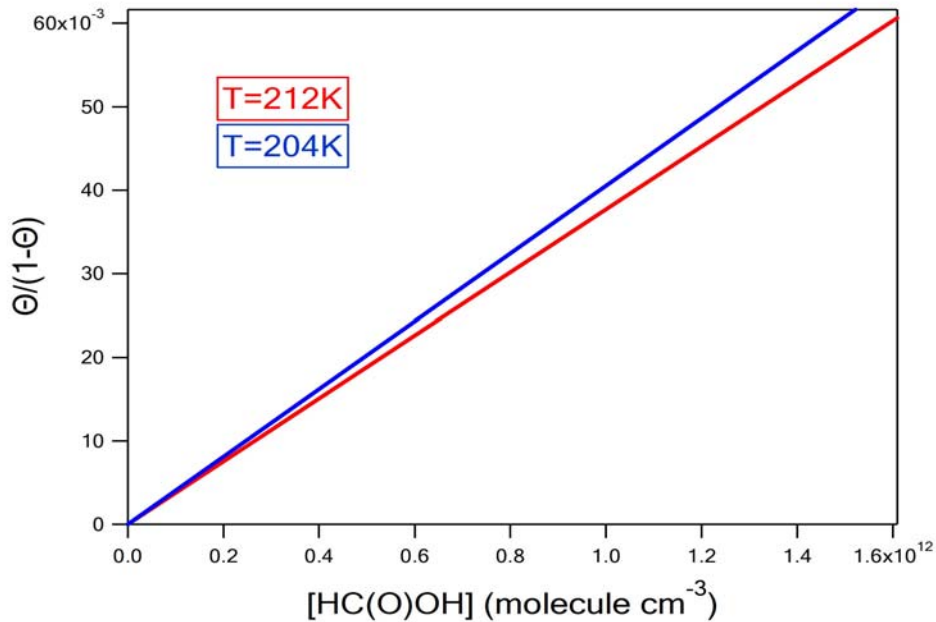
**Σχήμα 10.4-Γ-1-6.** Διάγραμμα προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 204K με τη χρήση της εξίσωσης [E.3.9]. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων είναι ικανοποιητική. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά K<sub>Lang</sub> ενώ από την τεταγμένη επί τη αρχή ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας.

Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων και η σταθερά ισορροπίας που προσδιορίστηκαν με χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου ήταν  $N_{max}(196K)=(4.10\pm 0.4)\times 10^{16}$  molecule cm<sup>-2</sup> και  $K_{Lang}(196K)=(4.51\pm 0.01)\times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> αντιστοίχως. Τα προς αναφορά σφάλματα είναι το 2σ της γραμμικής προσαρμογής βάσει του μοντέλου Langmuir και δεν εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα. Δεδομένου του N<sub>max</sub>, προσδιορίστηκε η εξάρτηση του K<sub>Lang</sub> από τη θερμοκρασία, στο εύρος των συνθηκών που διεξήχθησαν τα πειράματα. Ακολούθως, παρατίθενται το N<sub>max</sub> και η σταθερές ισορροπίας K<sub>Lang</sub>, που προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα για τις διάφορες θερμοκρασίες.

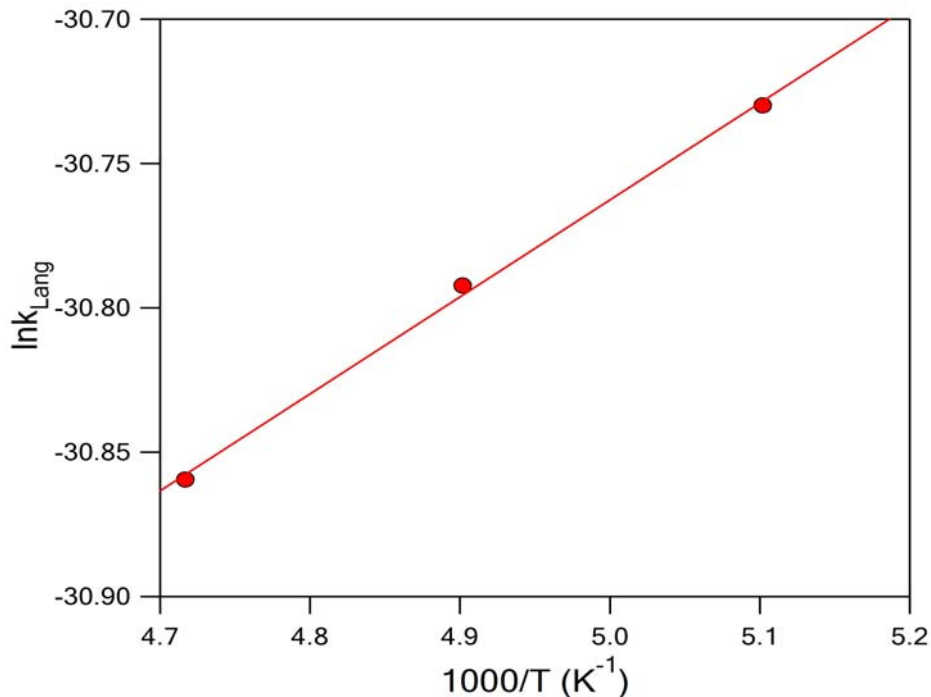
Θερμοκρασία (K)	[HC(O)OH] ×10 <sup>11</sup> (molecule cm <sup>-3</sup> )	N <sub>max</sub> ×10 <sup>16</sup> (molecule cm <sup>-2</sup> )	K <sub>Lang</sub> ×10 <sup>-13</sup> (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )
196	0.752-8.13	(4.10±0.4)	(0.451±0.001)
202	0.603-6.87	-	(0.424±0.005)
212	0.616-11.8	-	(0.396±0.004)

**Πίνακας 10.4-Γ-1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας K<sub>Lang</sub> όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος των συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Χρησιμοποιώντας σταθερό N<sub>max</sub> προσδιορίστηκαν οι τιμές των σταθερών ισορροπίας K<sub>Lang</sub> και προσδιορίστηκε η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 10.4-Γ-1-7.** Αναπαράσταση της εξάρτησης των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας K<sub>Lang</sub> από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[HC(O)OH] \cdot 1$  μπλε συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 204K 2) Κόκκινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 212K.



**Σχήμα 10.4-Γ-1-8.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς K<sub>Lang</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με κατά βάρος αναλογία 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{ \ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \}$ .

Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  προσδιορίστηκε ότι ακολουθεί την έκφραση:

$$K_{Lang} = 8.13 \pm 0.04 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{337 \pm 15}{T}\right) \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$$

Με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A=(8.13\pm 0.04)\times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \quad \Delta H_{ads}= (-2.80\pm 0.12)\text{kJ mol}^{-1}$$

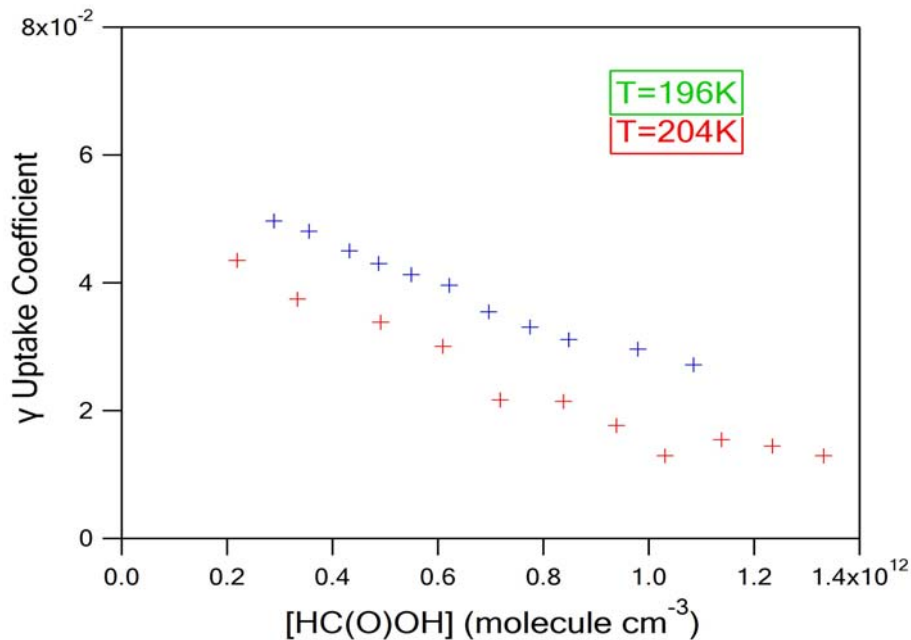
Αξίζει να σημειωθεί ότι για να επέλθει η ισορροπία στο σύστημα απαιτείται η πάροδος τουλάχιστον 13 ωρών, αφού η τιμή του  $N_{max}$  ήταν περίπου  $5 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-2}$  και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξεως των  $1 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ . Ακολούθως κατασκευάστηκε διάγραμμα Van't Hoff προσαρμόζοντας γραμμικά το  $\ln K_{Lang}$  με την αντίστροφη θερμοκρασία. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσροφώνται, ανά μονάδα επιφάνειας στην εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου, σε χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης 100 s.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
<b>T = 212 K</b>		<b>T=196K</b>	
2.94	35.1	0.820	13.5
3.67	47.5	1.25	22.0
4.82	67.1	1.80	32.3
5.67	81.7	2.25	40.8
6.37	94.6	2.89	52.6
7.25	109	3.55	64.5
8.13	123	4.32	78.1
9.07	139	4.87	88.2
10.1	156	5.49	99.2
11.0	170	6.21	112
11.9	186	6.96	122
13.0	203	7.75	138
13.9	218	8.48	151
14.9	234	9.80	173
16.1	253	10.8	191
<b>T = 204 K</b>			
$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
2.02	36.3	8.47	151
2.36	42.8	9.14	148
2.91	52.4	9.64	168
3.14	55.8	9.99	144
3.96	71.7	10.2	163
4.72	83.2	10.7	186
5.11	92.2	11.1	176
5.71	98.2	11.6	201
6.48	117	12.2	191
6.53	110	12.5	214
7.34	123	13.2	205
7.67	137	13.4	228
8.30	134		

**Πίνακας 10.4-Γ-1-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.4-Γ-2 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients)

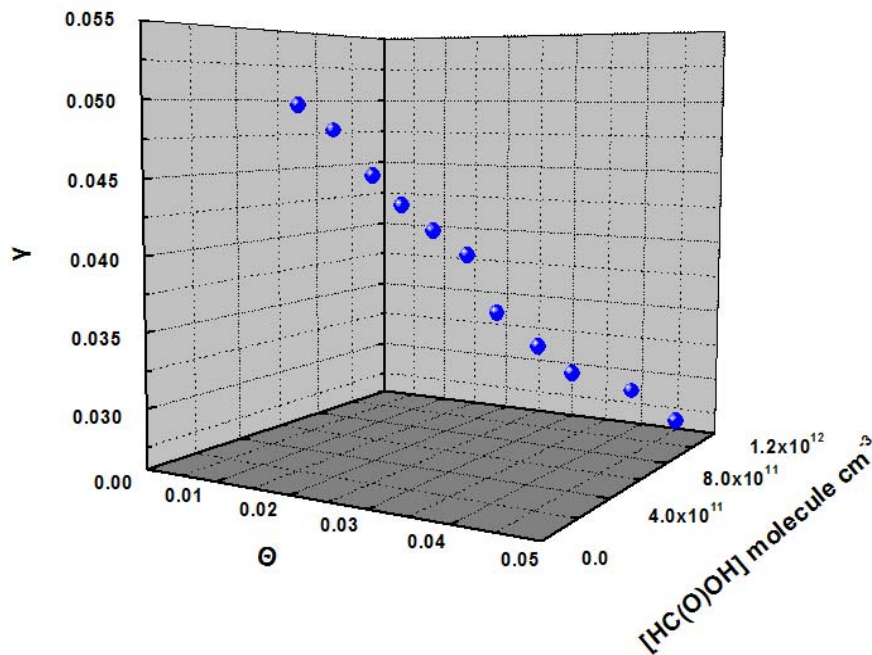
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για των σχηματισμών των επιφανειών με περιεκτικότητα 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O απαιτήθηκε η ροή αρκετά μεγάλων συγκεντρώσεων νιτρικού οξέος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Είναι γνωστό ότι το HNO<sub>3</sub> χαρακτηρίζεται για την ικανότητά του να αντιδρά με όλα σχεδόν τα μέταλλα, προκαλώντας τη διάβρωση τους. Προς αποφυγήν εκτεταμένων προβλημάτων και ζημιών στην πειραματική διάταξη, τα πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή κατακράτησης πραγματοποιήθηκαν σε δυο θερμοκρασίες. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι συντελεστές κατακράτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του HC(O)OH. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε σημείο του διαγράμματος αντιστοιχεί στη μέση τιμή τουλάχιστον 2 μετρήσεων.



**Σχήμα 10.4-Γ-2-1.** Συγκεντρωτικό συγκριτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος.

Η παρατηρούμενη τάση μείωσης του συντελεστή κατακράτησης, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του μεθανοϊκού οξέος είναι κοινή και στις δυο θερμοκρασίες και είναι χαρακτηριστική αντιδράσεων, όπου η προσρόφηση εξαρτάται από την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας. Ακολούθως παρατίθενται τρισδιάστατο γράφημα των συντελεστών κατακράτησης συναρτήσει της επικάλυψης της επιφάνειας και της συγκέντρωσης του HC(O)OH στην αέρια φάση.





**Σχήμα 10.4-Γ-2-2.** Τριδιάστατο γράφημα καταγραφής της εξάρτησης των συντελεστών κατακράτησης από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου. Όπως παρατηρείται όταν η επικάλυψη της επιφάνειας αυξάνεται οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης μειώνονται ραγδαία.

Όπως φαίνεται, η εξάρτηση του συντελεστή κατακράτησης από την επικάλυψη της επιφάνειας είναι σχεδόν γραμμική με αντίστροφη τάση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η συγκεκριμένη εξάρτηση είναι αρκετά ισχυρή εφόσον σε ποσοστό επικάλυψης 5% η τιμή του συντελεστή προσρόφησης υποδιπλασιάζεται. Το σύνολο των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[HC(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
$T = 204\text{ K}$		$T = 196\text{ K}$	
2.19	435	2.89	497
3.34	374	3.55	480
4.92	338	4.32	450
6.10	301	4.87	430
7.18	217	5.49	413
8.38	214	6.21	396
9.39	177	6.96	355
10.3	129	7.75	331
11.4	154	8.48	311
12.3	144	9.80	296

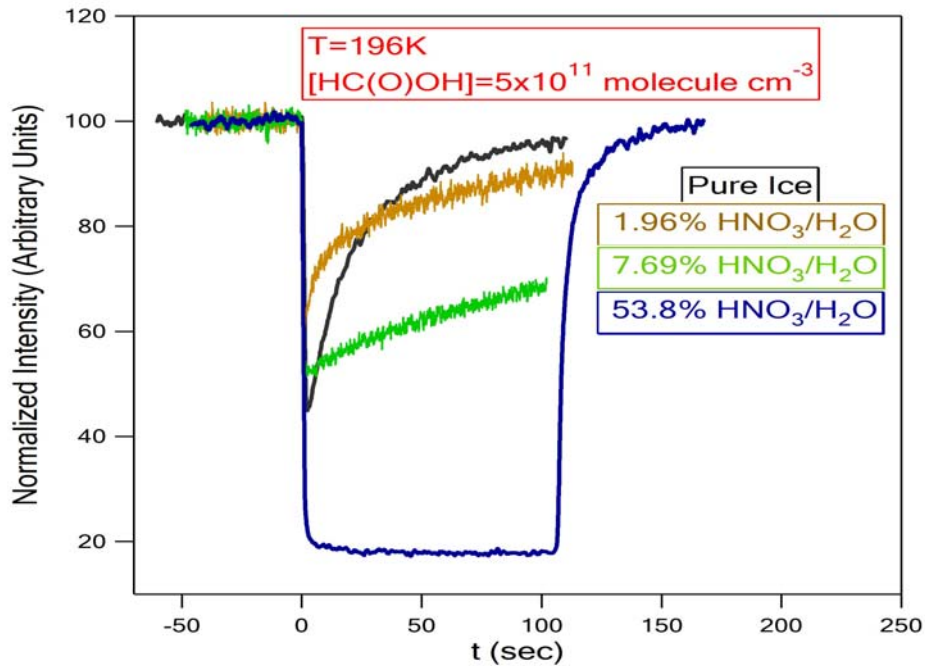
**Πίνακας 10.4-Γ-2-1.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.4-Δ-1 Σύγκριση-Σχολιασμός Αποτελεσμάτων που Προέκυψαν κατά την Αλληλεπίδραση του HC(O)OH στις Καθαρές Επιφάνειες Πάγου και στις Εμπλουτισμένες

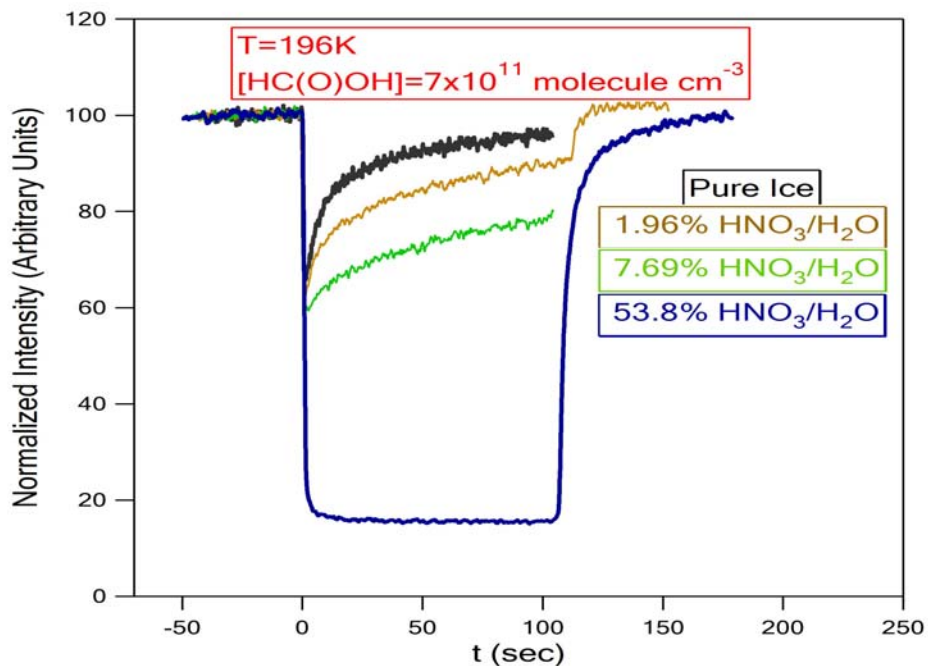
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του μεθανοϊκού οξέος, με τις επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με HNO<sub>3</sub> πάγου, καταδεικνύουν τον δυνητικά κρίσιμο ρόλο της ετερογενούς χημείας στις ατμοσφαιρικές διεργασίες και την επιβεβλημένη, κατά περίπτωση ρυπαντή, αξιολόγηση της επίδρασής τους στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Η μελέτη της προσρόφησης του HC(O)OH πραγματοποιήθηκε σε 4 διαφορετικά στέρεα υποστρώματα πάγου:

1. Καθαρή επιφάνεια πάγου
2. Επιφάνεια πάγου εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ σε κατά βάρος αναλογία 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.
3. Επιφάνεια πάγου εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ σε κατά βάρος αναλογία 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O
4. Επιφάνεια πάγου εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ σε κατά βάρος αναλογία 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O

Στα ακόλουθα συγκριτικά διάγραμμα παρατίθενται ενδεικτικά πειράματα προσρόφησης στα 4 διαφορετικά υποστρώματα πάγου που χρησιμοποιήθηκαν, στην ίδια θερμοκρασία επιφάνειας, για δυο διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων, **μικρότερες από  $5 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>** και **μεγαλύτερες από  $7 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>**. Στα συγκεκριμένα πειράματα καταγράφεται η ένταση χαρακτηριστικών κορυφών του HC(O)OH συναρτήσει του χρόνου και καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός του αριθμού των μορίων που προσδένονται στο υπόστρωμα, ανά μονάδα επιφάνειας, καθώς επίσης και οι συντελεστές κατακράτησης, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό τη δυναμική να διερευνηθούν συνδυαστικά οι εκάστοτε τάσεις στο σύνολο των αποτελεσμάτων. Προκειμένου να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων, στο διάγραμμα 10.4-Δ-1-1 αποτυπώνεται η κανονικοποιημένη χαρακτηριστική ένταση του HC(O)OH θεωρώντας ως χρονική στιγμή  $t = 0$  τη στιγμή μετακίνησης του εμβόλου και έκθεσης της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο (HC(O)OH).



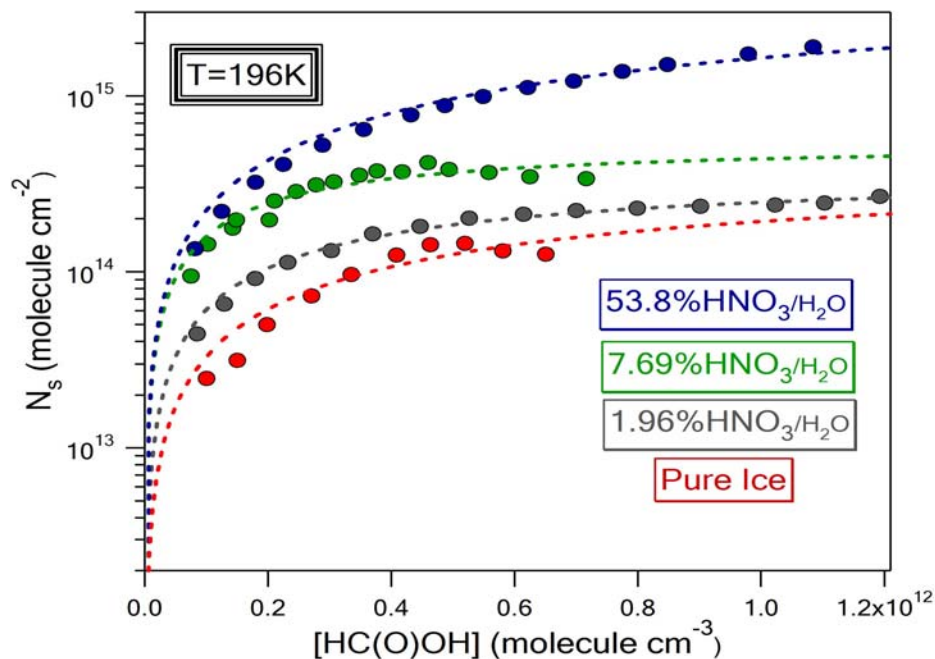
**Σχήμα 10.4-Δ-1-1.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα τυπικών πειραμάτων στους 196K σε συγκέντρωση μικρότερη από  $5 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . 1) Μαύρη γραμμή πείραμα σε καθαρή επιφάνεια πάγου 2) καφέ γραμμή πείραμα σε 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 3) πράσινη γραμμή πείραμα σε 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 4) Μπλε γραμμή πείραμα σε 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος.



**Σχήμα 10.4-Δ-1-2.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα τυπικών πειραμάτων στους 196K σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από  $7 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . 1) Μαύρη γραμμή πείραμα σε καθαρή επιφάνεια πάγου 2) καφέ γραμμή πείραμα σε 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 3) πράσινη γραμμή πείραμα σε 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 4) Μπλε γραμμή πείραμα σε 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος.

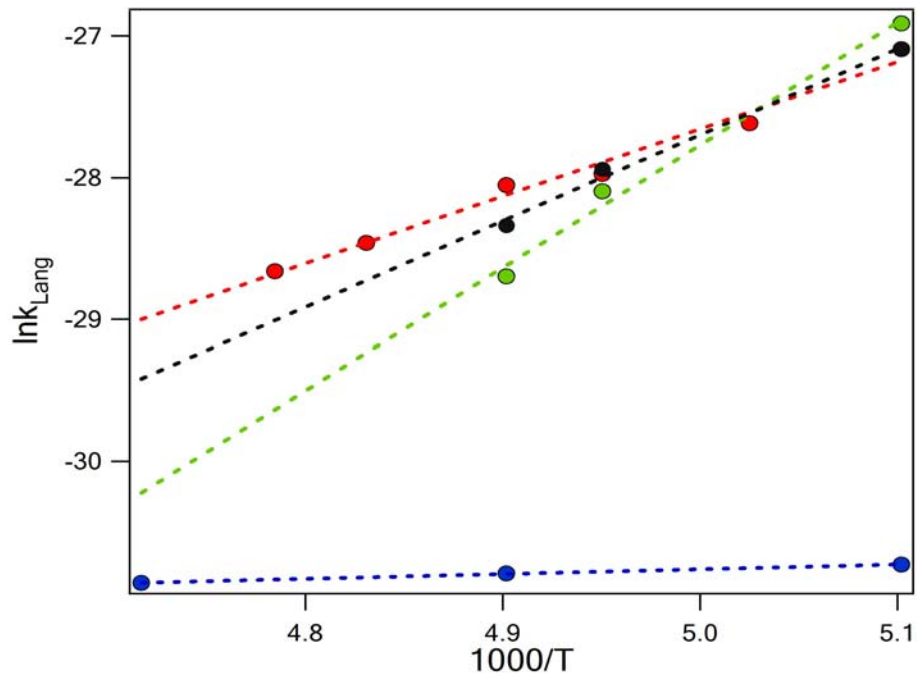
Όπως παρατηρείται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της επιφάνειας του πάγου σε HNO<sub>3</sub>, τόσο μειώνεται η ικανότητα του συστήματος να φτάσει σε ισορροπία. Στην περίπτωση δε, της πλέον περιεχτικής σε HNO<sub>3</sub> επιφάνειας πάγου (53.8%), η ισορροπία δεν εμφανίζει καμία τάση

επανόδου. Η αλληλεπίδραση ενός στέρεου με ένα αέριο περιλαμβάνει το συνδυασμό 3 φαινομένων: α) της προσρόφησης, β) της διάχυσης και γ) της εκροφησης. Η παρουσία του HNO<sub>3</sub> ενισχύει, κυρίως, το φαινόμενο της διάχυσης. **Ως εκ τούτου αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων  $N_{max}$  της επιφάνειας και συνακόλουθα ο αριθμός των μορίων που προσδένονται σε αυτήν  $N_s$ .** Στη συνέχεια, παρατίθεται το συγκριτικό-συγκεντρωτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων κατά την μέτρηση του αριθμού των μορίων  $N_s$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης για τα διαφορετικά είδη υποστρώματος στους 196K. Η προσαρμογή των σημείων έχει γίνει χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο Langmuir.



**Σχήμα 10.4-Δ-1-3.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ισοθέμων στους 196K συναρτήσει της επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας σε νιτρικό οξύ. 1) Κόκκινοι κύκλοι ισόθερμη προσρόφησης του HC(O)OH σε καθαρή επιφάνεια πάγου 2) καφέ κύκλοι ισόθερμη προσρόφησης του HC(O)OH σε 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 3) πράσινη κύκλοι ισόθερμη προσρόφησης του HC(O)OH σε 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος 4) Μπλε κύκλοι ισόθερμη προσρόφησης του HC(O)OH πείραμα σε 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O κατά βάρος. Οι διακεκομμένες γραμμές με τα αντίστοιχα χρώματα αναπαριστούν τη προσαρμογή της κάθε ισόθερμης με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir.

Από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir λήφθηκαν χρήσιμες θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι, όπως η ενθαλπία της προσρόφησης και η σταθερά ισορροπίας  $K_{Lang}$ . Ακολούθως παρατίθεται το διάγραμμα Van't Hoff που προέκυψε για τα 4 διαφορετικά είδη υποστρωμάτων.



**Σχήμα 10.4-Δ-1-4.** van 't Hoff διάγραμμα της σταθεράς  $K_{Lang}$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στις καθαρές και εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες πάγου, 1) Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με αναλογία 53.8% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 2) Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης μεθανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου 3) Οι Πράσινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με αναλογία 7.69% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. 4) Οι μαύροι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του μεθανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με αναλογία 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Οι διακεκομμένες γραμμές εκφράζουν τη γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff

$$\{ \ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \}.$$

Η ενθαλπία προσρόφησης μειώνεται ραγδαία με την αύξηση της επί τοις εκατό κατά βάρος αναλογίας HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, με εξαίρεση τα πιο πυκνά υποστρώματα όπου η ενθαλπία εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζεται από την παρουσία HNO<sub>3</sub> στο υπόστρωμα είναι ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση κατά 2 τάξεις μεγέθους με σύγχρονη αύξηση της περιεκτικότητας του HNO<sub>3</sub>. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των  $K_{Lang}$ ,  $N_{max}$  και  $\Delta H_{ads}$  για τις εμπλουτισμένες και καθαρές επιφάνειες πάγου, που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα εναπόθεσης.

Θερμοκρασία (K)	$N_{max}$ (molecule cm <sup>-2</sup> )	$\Delta H_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Pure Ice	$(2.94 \pm 0.67) \times 10^{14}$	$-39.6 \pm 3.5$
1.96% HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	$(3.93 \pm 0.34) \times 10^{14}$	$-50.5 \pm 4.1$
7.69% HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	$(6.91 \pm 0.34) \times 10^{14}$	$-72.1 \pm 7.36$
53.8% HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	$(4.10 \pm 0.4) \times 10^{16}$	$-2.80 \pm 0.12$

**Πίνακας 10.4-Δ-1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{max}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Όπως φαίνεται, η αύξηση της περιεκτικότητας της επιφάνειας σε HNO<sub>3</sub> οδηγεί σε σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια των υποστρωμάτων. Εντούτοις, δεν παρατηρείται η ίδια τάση στην περίπτωση των συντελεστών κατακράτησης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις HC(O)OH - μικρότερες από  $5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  - οι συντελεστές κατακράτησης του μεθανοϊκού οξέος στον καθαρό πάγο είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τους αντίστοιχους για εμπλουτισμένες επιφάνειες, με εξαίρεση και σε αυτή την περίπτωση, τα πειράματα που διεξήχθησαν στην επιφάνεια με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε HNO<sub>3</sub> (Σχήμα 10.4-Δ-1-1). Ωστόσο, η περαιτέρω αύξηση στη συγκέντρωση του μεθανοϊκού οξέος στην αέρια φάση - άνω των  $7 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  - επιφέρει αύξηση στις τιμές των συντελεστών κατακράτησης σε σχέση με τις αντίστοιχες του καθαρού πάγου (Σχήμα 10.4-Δ-1-2). Η σαφής εξήγηση για την φαινομενικά παράδοξη αυτή συμπεριφορά δεν έχει προσδιοριστεί με απόλυτο τρόπο. Εντούτοις, ενδέχεται να μην είναι εφικτή η άμεση σύγκριση μεταξύ των κινητικών παραμέτρων της ετερογενούς αλληλεπίδρασης, όπως το  $\gamma$ , όταν η προς αναφορά επιφάνεια έχει διαφορετική σύσταση. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί αν ληφθεί υπόψη, ότι οι τιμές των αρχικών συντελεστών κατακράτησης προκύπτουν από την επεξεργασία του αρχικού τμήματος της πτώσης της έντασης της χαρακτηριστική κορυφής του HC(O)OH, 0.5-2 s, χρονικό διάστημα στο οποίο η επικάλυψη των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας είναι μικρότερη από 1%. Σε αυτό το χρονικό παράθυρο το φαινόμενο της διάχυσης των μορίων, το οποίο είναι άμεσα εξαρτώμενο από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας και εντείνεται παρουσία HNO<sub>3</sub>, δεν αναμένεται να είναι τόσο έντονο, με αποτέλεσμα η αύξηση της περιεκτικότητας της επιφάνειας πάγου σε νιτρικό οξύ να μην επιφέρει μεταβολή στους συντελεστές κατακράτησης των μορίων. Συνεπώς, ενδέχεται, η μείωση που παρατηρείται να οφείλεται σε αλλοίωση της δομής της επιφάνειας σε σχέση με τις καθαρές επιφάνειες πάγου, σχηματίζοντας ένα στερεό με εντελώς διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες.

Ωστόσο συγκρίνοντας τους συντελεστές κατακράτησης που προέκυψαν για την ετερογενή αλληλεπίδραση του HC(O)OH με τις εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες πάγου παρατηρείται αύξησή τους για μεγαλύτερες περιεκτικότητες των υποστρωμάτων σε νιτρικό οξύ. Επιπροσθέτως, η τάση μείωσης των αρχικών συντελεστών καθώς αυξάνει η επικάλυψη της επιφάνειας, στο σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν, καταδεικνύει ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης και στα 4 διαφορετικά είδη υποστρώματος εξελίσσεται μέσω ενδιάμεσης προσθήκης.

## 10.4-Δ-2 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Το μεθανοϊκό οξύ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα οργανικά οξέα που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται σε αρκετά υψηλά επίπεδα της τάξεως των ppbv, παρουσιάζοντας έντονη γεωγραφική κατανομή. Εξαιτίας της πολικότητας του αλληλεπιδρά

ισχυρά με την υγρή και αέρια φάση ρυθμίζοντας την οξύτητα της υγρής και ξηρής κατακρήμνισης. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του με στέρεες επιφάνειες καθαρού πάγου και εμπλουτισμένων με  $\text{HNO}_3$  επιφανειών. Καθορίστηκε η εξάρτηση του φαινομένου από την συγκέντρωση, τη θερμοκρασία, το πάχος, και του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας. Μετρήθηκε ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στη επιφάνεια του πάγου και για πρώτη φορά οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης του στις επιφάνειες του πάγου. Παράλληλα, διερευνήθηκε και αποσαφηνίστηκε ο μηχανισμός μέσω του οποίου εξελίσσεται η αντίδραση αναδεικνύοντας ότι η αλληλεπίδραση του  $\text{HC(O)OH}$  προχωράει μέσω ενδιάμεσου. Εφαρμόζοντας κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα προσδιορίστηκαν κινητικές και θερμοδυναμικές ποσότητες,  $K_{\text{Lang}}$ ,  $\Delta H_{\text{ads}}$ , και μετρήθηκε ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων που αποτελούν την εκάστοτε επιφάνεια  $N_{\text{max}}$ .

Παρότι η ατμοσφαιρική χημεία του μεθανοϊκού οξέος διαφαίνεται να είναι πολύ σημαντική τα μοναδικά βιβλιογραφικά διαθέσιμα αποτελέσματα που αφορούν την αλληλεπίδραση του  $\text{HC(O)OH}$  με επιφάνειες καθαρού πάγου προέρχονται από την ερευνητική ομάδα του John Crowley<sup>3</sup>. Ο αριθμός των διαθέσιμων για προσρόφηση θέσεων  $N_{\text{max}}$  είναι σχεδόν ταυτόσημος και στις δυο μελέτες ωστόσο οι τιμές των σταθερών ισορροπίας  $K_{\text{lang}}$  αποκλίνουν έως και δυο τάξεις μεγέθους, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Σαφής εξήγηση για αυτή την ασυμφωνία δεν υπάρχει. Πιθανώς να οφείλεται στην προσαρμογή των σημείων με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir. Η προσαρμογή των αποτελεσμάτων της ερευνητικής ομάδας του Crowley et al πραγματοποιήθηκε σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου (έως  $2 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ ) σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. (έως  $1 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ ). Ωστόσο, έπειτα από τη διεξοδική μελέτη της προσρόφησης του  $\text{HC(O)OH}$  αποδείχθηκε ότι η ενθαλπία προσρόφησης του εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας, μειώνεται καθώς το ποσοστό επικάλυψης αυξάνεται. Επομένως είναι απόλυτα λογικό οι τιμές του  $\Delta H_{\text{acs}}$  και εντέλει των σταθερών  $K_{\text{Lang}}$  να είναι μικρότερες στη παρούσα μελέτη αφού τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σχεδόν σε μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου συνεπώς για μεγαλύτερο ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας.

Τέλος, η παρούσα εργασία είναι η μοναδική διαθέσιμη στην βιβλιογραφία που παρέχει τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Όσο αφορά την προσρόφηση του  $\text{HC(O)OH}$  με εμπλουτισμένες επιφάνειες σε νιτρικό οξύ, από όσο γνωρίζουμε δεν υπάρχει καμία άλλη μελέτη για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας.

## 10.5-A-1 Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Καθαρές Επιφάνειες Πάγου.

Το προπανοϊκό οξύ ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στα προϊόντα αποικοδόμησης της ζάχαρης από τον Johann Gottlieb το 1844. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται σε υγρή μορφή. Το σημείο τήξης του είναι 252K. Ανήκει στην κατηγορία των καρβοξυλικών οξέων και εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τα οξέα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, όπως το μεθανοϊκό και το οξικό οξύ. Εκπέμπεται βιογενώς και ανθρωπογενώς με τις συγκεντρώσεις του να κυμαίνονται στα 700 pptv παρουσιάζοντας έντονη εποχιακή και γεωγραφική διακύμανση. Απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω υγρή και ξηρή εναπόθεσης-κατακρήμνισης, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας του.

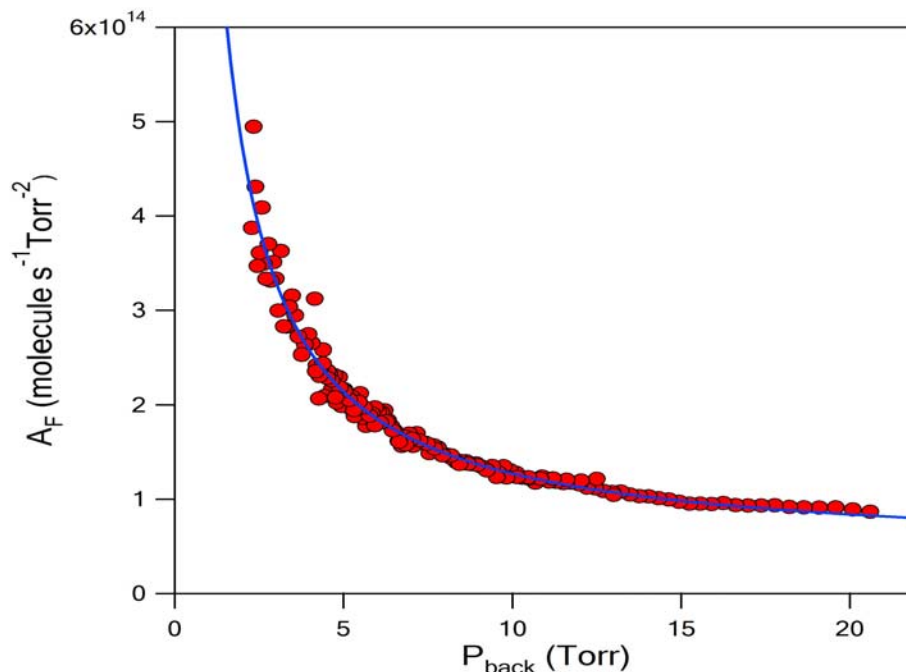
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διατριβής, το προπανοϊκό οξύ προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma Aldrich και ήταν υψηλής αναγραφόμενης καθαρότητας (>99.5%). Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μεταφέρθηκε σε κατάλληλα σχεδιασμένη φιάλη, που προσαρτείται σε οποιαδήποτε από τις τρεις γραμμές παροχής αερίων του συστήματος τροφοδοσίας της VLPR διάταξης. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, το δείγμα  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  υποβάλλεται σε αλληπάλληλους κύκλους ψύξης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K, εμβαπτίσει του φιαλιδίου σε υγρό άζωτο), εκκένωσης του φιαλιδίου μέσω προσαρτημένης βαλβίδας και φυσιολογικής του επαναφοράς σε θερμοκρασία δωματίου (ψύξη/εκκένωση/επαναφορά). Κατά τη διαδικασία αυτή, όλος ο αέρας που υπάρχει στο φιαλίδιο, αλλά και ο μερικώς διαλυμένος εκκενώνεται πλήρως. Το πέρας της διαδικασίας διαπιστώνεται κατά την εκκένωση του φιαλιδίου, όταν πλέον το απότομο άνοιγμα της βαλβίδας δεν προκαλεί στιγμιαία αύξηση της πίεσης. Στη συνέχεια δημιουργήθηκε μίγμα του προπανοϊκού οξέος σε Ήλιο περιεκτικότητας 0.49%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  /He. Η αποθήκευση του μίγματος έγινε σε υάλινη φιάλη προσαρτημένη στην γραμμή τροφοδοσίας συνολικού όγκου 6350 cm<sup>3</sup>.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό αντιδραστήρα όγκου 535 cm<sup>3</sup> χρησιμοποιώντας οπή διαφυγής 2mm. Η ροή των μορίων προς τον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε μέσω τριχοειδούς σωλήνα μήκους 10 εκατοστών. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μητρική κορυφή του προπανοϊκού οξέος με λόγο μάζας προς φορτίο m/e: 74 ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$ ).

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στις επιφάνειες του πάγου απαιτείται ο ακριβής προσδιορισμός του αριθμού των μορίων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται ανεξάρτητα πειράματα προσδιορισμού των παραμέτρων ροής του προπανοϊκού οξέος, αλλά και καθημερινά πειράματα βαθμονόμησης

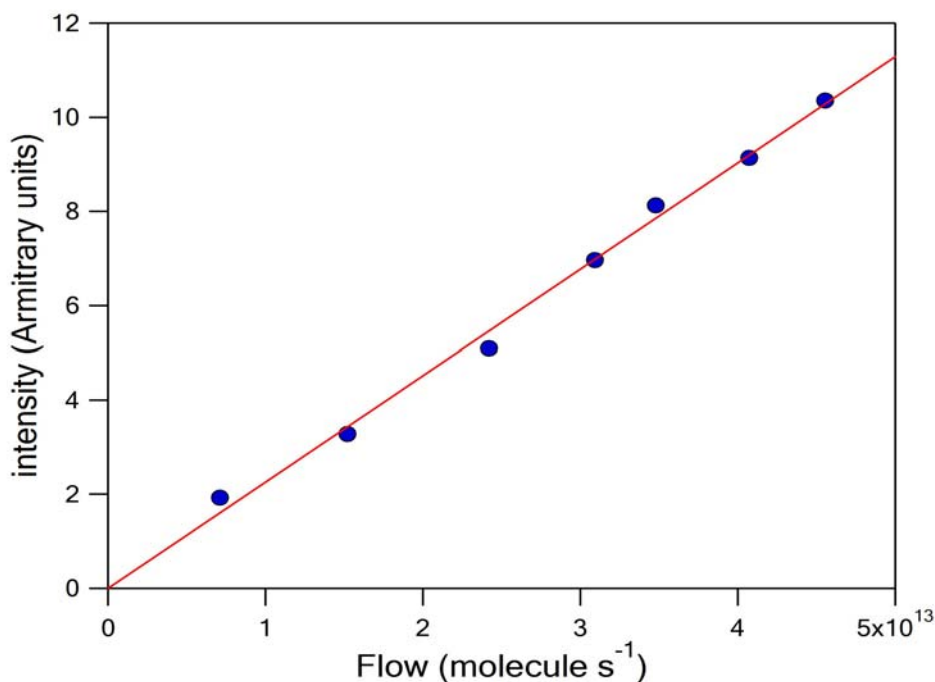


έντασης-ροής, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των πειραματικών αποτελεσμάτων, της σταθερότητας του μίγματος και της καλής λειτουργίας του φασματογράφου μαζών. Ακολούθως παρατίθενται τυπικά διαγράμματα προσδιορισμού των παραμέτρων ροής και του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής του μορίου.



**Σχήμα 10.5-A-1-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (κόκκινοι κύκλοι) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων A και B που προσδιορίστηκαν ήταν  $A = (4.04 \pm 0.24) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και  $B = (8.68 \pm 0.13) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .

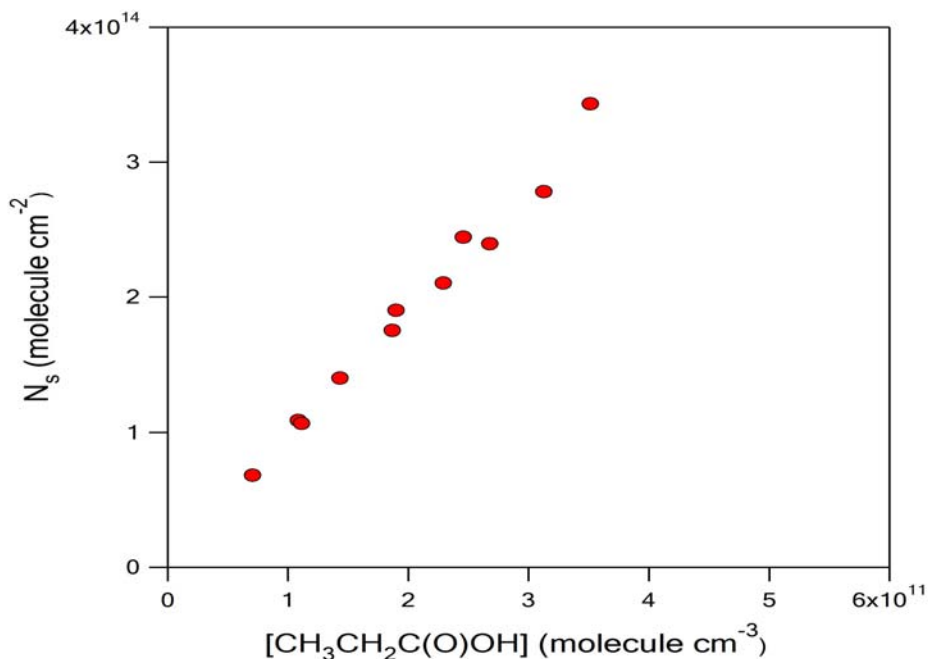
*Οι τιμές των παραμέτρων ροής που μετρήθηκαν για μίγμα 0.49%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}/\text{He}$  ήταν:  $A = (4.04 \pm 0.24) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ ,  $B = (8.68 \pm 0.13) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .*



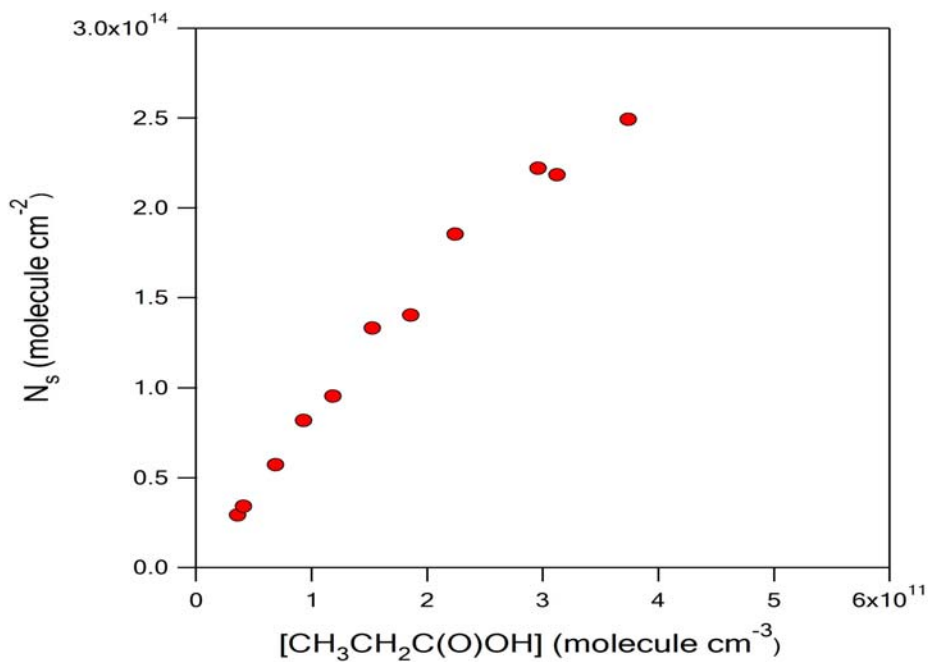
**Σχήμα 10.5-A-1-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην χαρακτηριστική κορυφή με  $m/z=74$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 είχε ρυθμιστεί στα 70eV και η ένταση του ρεύματος στο 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης  $I=am \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίζεται από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων η οποία καθορίζεται σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση  $F=A_F \times P$

### 10.5-A-2 Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων ( $N_s$ )

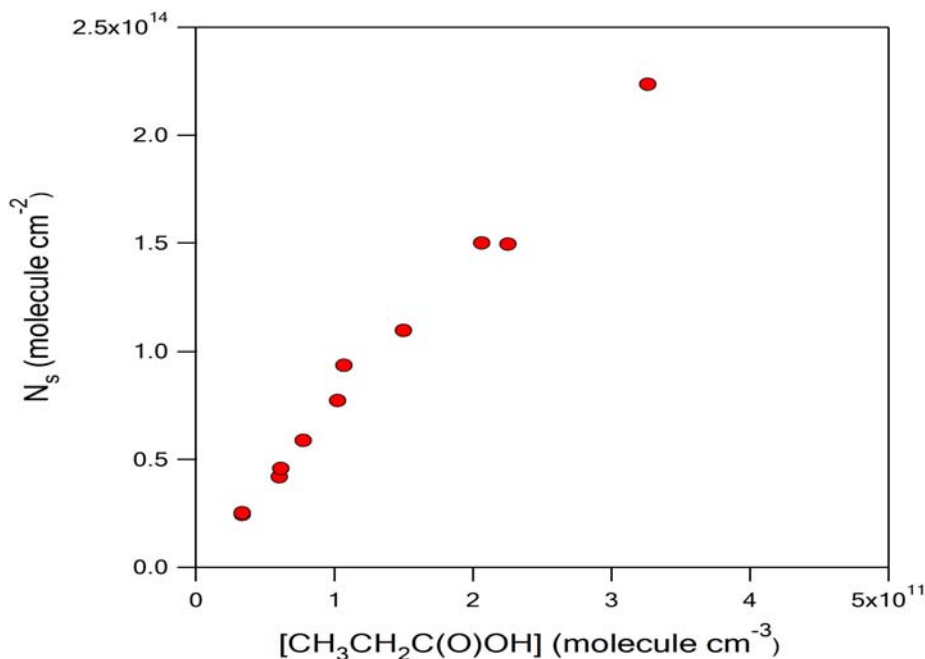
Η αλληλεπίδραση του προπανοϊκού οξέος με καθαρές επιφάνειες πάγου μελετήθηκε σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Η ανάπτυξη των υποστρωμάτων πάγου πραγματοποιήθηκε έπειτα από την εναπόθεση ατμών νερού σε κρυοστατούμενη χάλκινη επιφάνεια διαμέτρου  $12.56\text{cm}^2$  στους 206K. Ο αριθμός των μορίων  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  που κατακρατούνται στην επιφάνεια του πάγου μετρήθηκε ολοκληρώνοντας χρονικά το σήμα της κορυφής του προπανοϊκού οξέος, για το χρονικό διάστημα από την έκθεση της επιφάνειας πάγου στο περιβάλλον του αερίου μέχρι τη θεωρούμενη στιγμή αποκατάστασης (αργή μεταβολή) της δυναμικής ισορροπίας κατά το συναγωνισμό προσρόφησης-εκρόφησης  $\Delta t = 100\text{ s}$ . Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης για τις 6 διαφορετικές υποστρωματικές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.



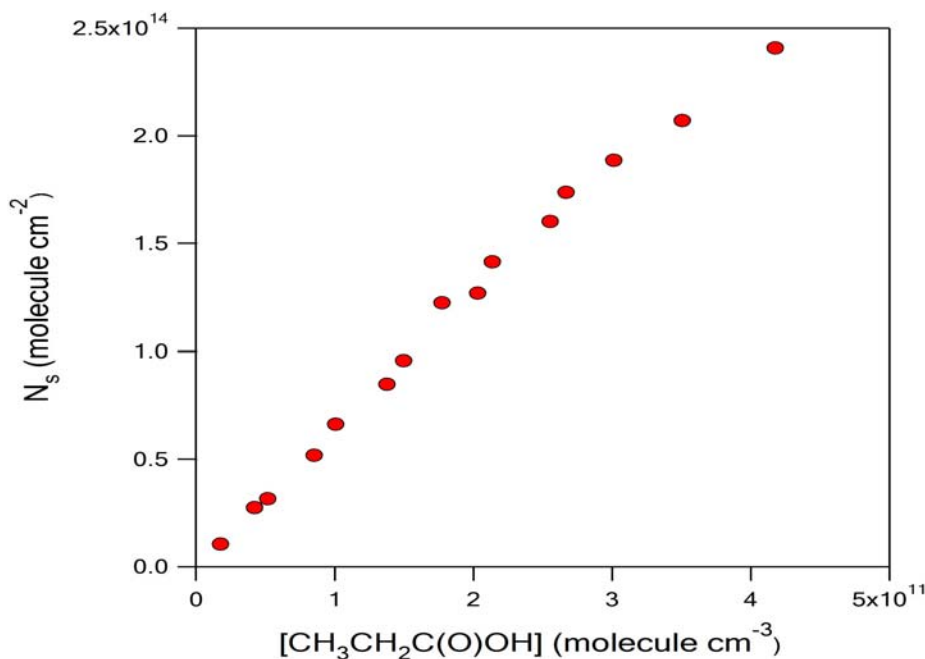
**Σχήμα 10.5-A-2-1.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 196K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



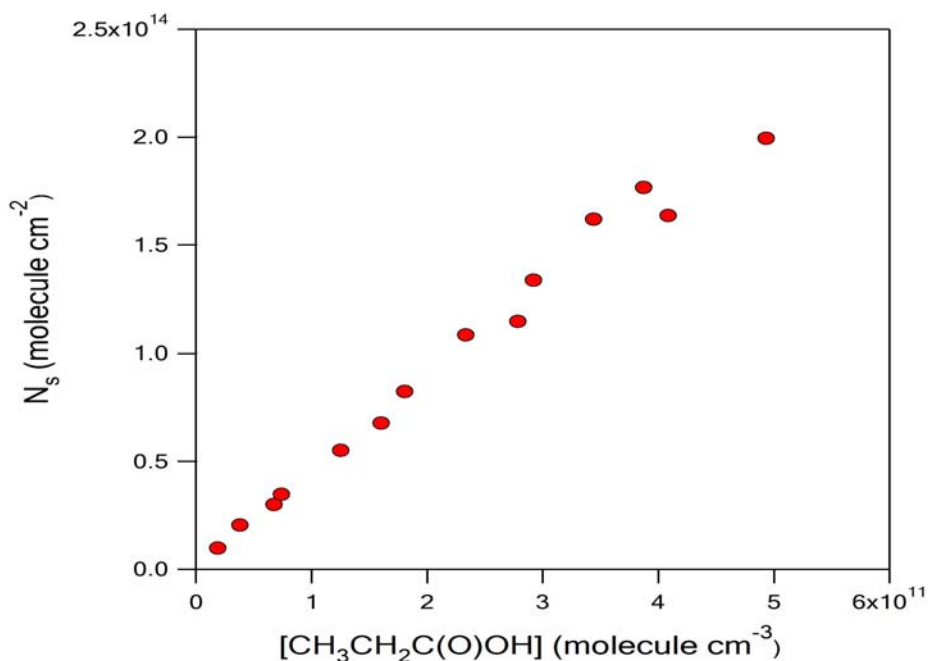
**Σχήμα 10.5-A-2-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 199K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου. Το κάθε σημείο αντιπροσωπεύει το μέσο όρο 3 τουλάχιστον μετρήσεων.



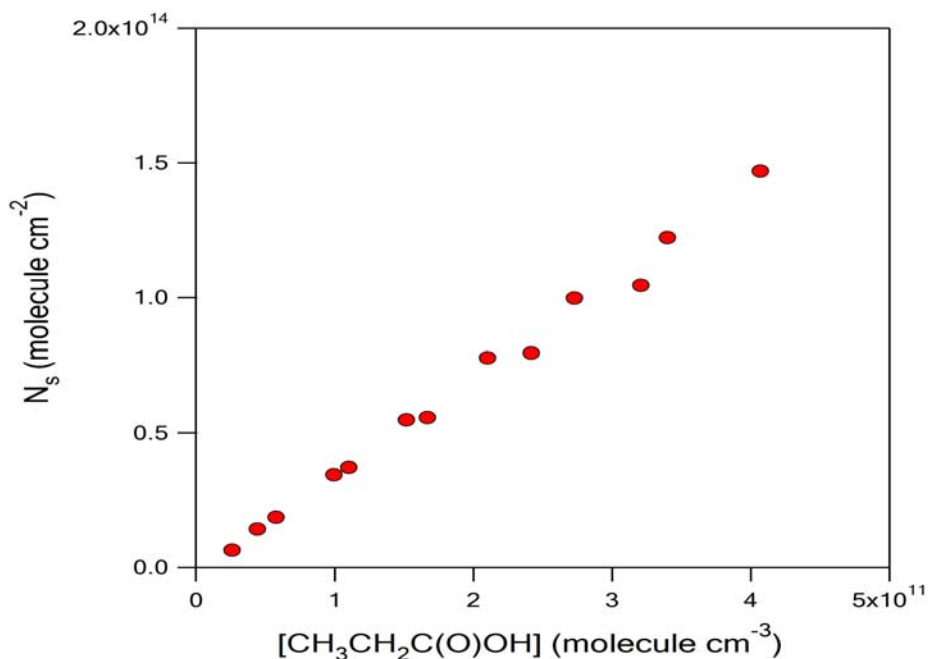
**Σχήμα 10.5-A-2-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 202K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.5-A-2-4.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

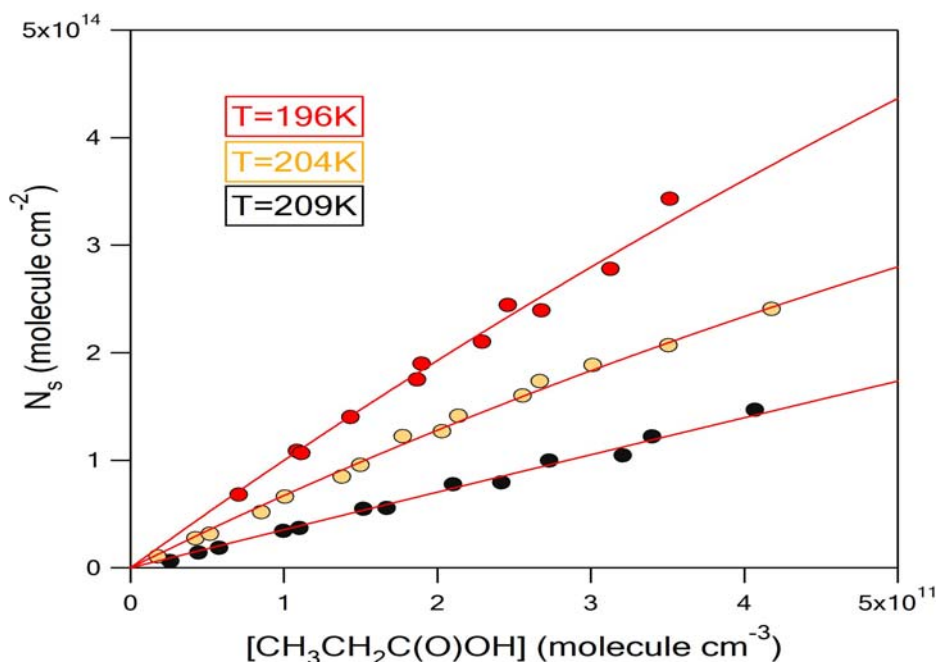


**Σχήμα 10.5-A-2-5.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 207K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.5-A-2-6.** Ισόθερμη προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 209K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Ακολούθως παρατίθεται ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα των 3 από τις 6 θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.



**Σχήμα 10.5-A-2-7.** Χαρακτηριστικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου, στις 3 από τις 6 θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Η προσαρμογή των σημείων έχει γίνει χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο Langmuir.

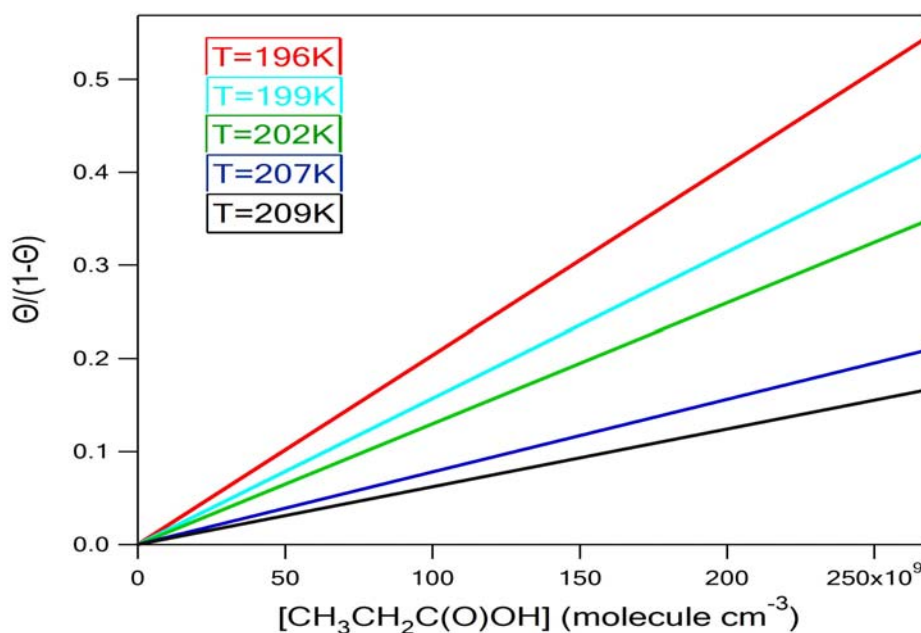
Όπως παρατηρείται στο προηγούμενο γράφημα η προσρόφηση του προπανοϊκού οξέος εξαρτάται ισχυρά από την συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου και τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Πρέπει να επισημανθεί ότι για κάθε θερμοκρασία έχουν διεξαχθεί επαναληπτικά πειράματα, με τυχαία σειρά στη θερμοκρασιακή κλίμακα, ώστε να περιοριστούν ενδεχόμενα συστηματικά σφάλματα.

### 10.5-A-3 Ισόθερμη Langmuir

Για τη προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το θεωρητικό μοντέλο Langmuir. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο ήταν αυτή των 204 K [E.3.4-A.1.6], στην οποία υπάρχει το καλύτερο στατιστικό δείγμα καθώς εκεί διεξήχθησαν τα περισσότερα πειράματα. Από την κλίση της ευθείας καθορίστηκε ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας  $N_{\max}$  και από την τεταγμένη επί τι αρχή η σταθερά δυναμικής ισορροπίας  $K_{\text{Lang}}$ . Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων και η σταθερά ισορροπίας που προσδιορίστηκαν ήταν:

$N_{\max}(204 \text{ K})=(6.73\pm 0.61)\times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$  και  $K_{\text{Lang}}(204 \text{ K})=(9.89\pm 0.52)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$  αντιστοίχως. Τα αναφερόμενα όρια σφάλματος είναι το  $2\sigma$  (95 % επίπεδο εμπιστοσύνης) που προκύπτει από την προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης Langmuir και δεν εμπεριέχει συστηματικά σφάλματα. Χρησιμοποιώντας την τιμή του  $N_{\max}$  που προσδιορίστηκε στους 204 K και

στις υπόλοιπες θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, εξήχθησαν οι σταθερές  $K_{Lang}$  και για το σύνολο των υποστρωματικών θερμοκρασιών που διεξήχθησαν πειράματα. Αναλυτικά η διαδικασία προσδιορισμού των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας,  $N_{max}$  και των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  περιγράφεται στην παράγραφο 10.2-A-4-1. Στο ακόλουθο διάγραμμα για λόγους ευκρίνειας αναπαρίσταται οι γραμμικές προσαρμογές των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος (Σχήμα 10.5-A-3-1). Αναλυτικά, τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που εξήχθησαν από την ισόθερμη Langmuir, για τις τιμές του  $N_{max}$  και  $K_{Lang}$  παρατίθενται στον πίνακα 10.5-A-3-1.

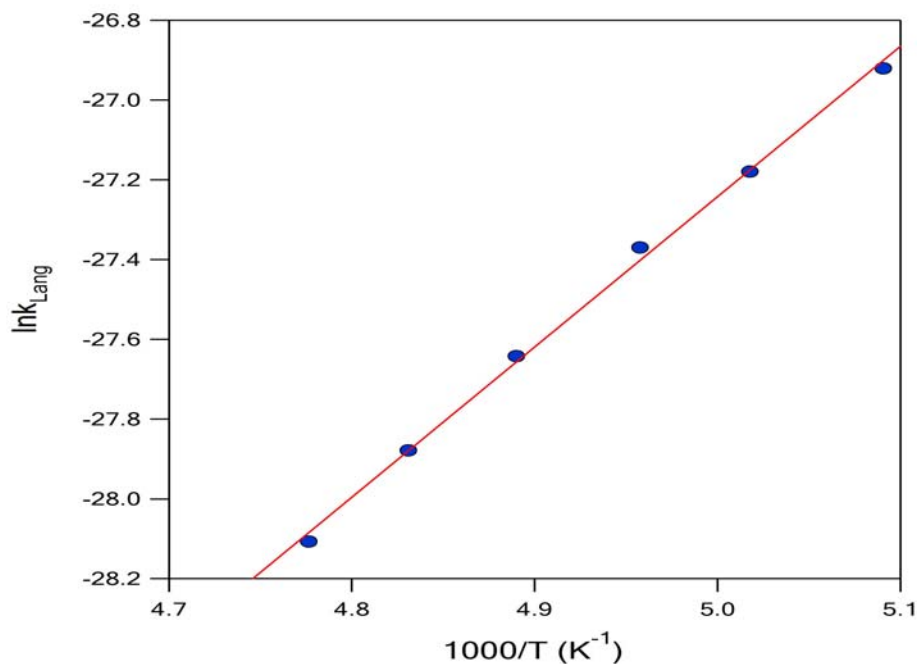


**Σχήμα 10.5-A-3-1.** Αναπαράσταση της εξάρτησης των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[HC(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας. 1) Κόκκινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 196K 2) Γαλάζιο συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 199K 3) Πράσινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 202K 4) Μπλε συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 207K 5) Μαύρη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 209K.

Θερμοκρασία (K)	$[CH_3CH_2C(O)OH] \times 10^{11}$ (molecule $cm^{-3}$ )	$N_{max} \times 10^{14}$ (molecule $cm^{-2}$ )	$K_{Lang} \times 10^{-13}$ ( $cm^3$ molecule $^{-1}$ )
196	0.705-2.67		(20.4±0.59)
199	0.361-3.74		(15.7±0.27)
202	0.335-1.50		(12.9±0.43)
204	0.177-2.55	(6.73±0.61)	(9.89±0.52)
207	0.189-2.92		(7.81±0.19)
209	0.260-4.06		(6.21±0.16)

**Πίνακας 10.5-A-3-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Εφόσον προσδιοριστούν οι τιμές της σταθεράς  $K_{Lang}$  στις έξι θερμοκρασίες υποστρώματος πάγου που διεξήχθησαν τα πειράματα, κατασκευάζεται διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$ ,  $\ln K_{Lang}$ , συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (Σχήμα 10.5-A-3-2). Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προσδιορίζονται οι παράμετροι Van't Hoff.



**Σχήμα 10.5-A-3-2.** Van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. 1) Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου. Η διακεκομμένη συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{ \ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \}$ . Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας  $A$ .

Η έκφραση Van't Hoff που προέκυψε για τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι:

$$k = (9.5954 \pm 0.18) \times 10^{-21} \exp\left(-\frac{3770 \pm 175}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

Με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A = (9.59 \pm 0.18) \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ και } \Delta H_{ads} = (-31.3 \pm 1.5) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται  $N_s$  στην επιφάνεια για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν πειράματα.



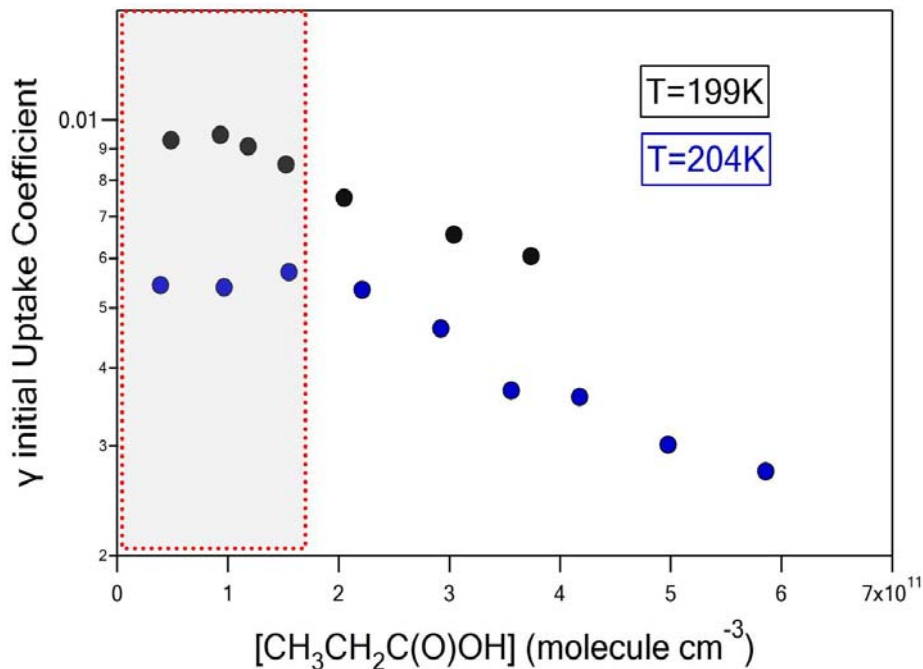
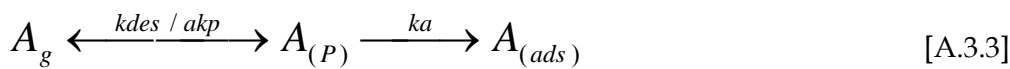
Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Πάγου

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
$T = 209 \text{ K}$		$T = 207 \text{ K}$	
0.260	0.635	0.188	0.974
0.442	1.42	0.381	2.04
0.577	1.86	0.675	3.00
0.995	3.44	0.740	3.47
1.10	3.71	1.25	5.51
1.52	5.48	1.60	6.77
1.67	5.57	1.81	8.24
2.10	7.77	2.34	10.8
2.42	7.95	2.79	11.5
2.73	9.98	2.92	13.4
3.21	10.4	3.44	16.2
3.40	12.2	3.87	17.7
4.07	14.7	4.08	16.4
		4.93	20.0
$T = 204 \text{ K}$		$T = 202 \text{ K}$	
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
0.177	1.05	0.335	2.44
0.423	2.75	0.335	2.52
0.853	5.18	0.602	4.19
1.38	8.48	0.615	4.57
1.77	12.2	0.775	5.87
2.14	14.1	1.02	7.73
2.67	17.4	1.07	9.36
3.01	18.9	1.50	10.9
3.51	20.7	2.06	15.0
4.18	24.1	2.25	14.9
0.517	3.16	3.26	22.4
1.01	6.63	4.40	28.6
1.50	9.57		
2.03	12.7		
2.55	16.0		
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
$T = 199 \text{ K}$		$T = 196 \text{ K}$	
0.361	2.92	0.705	6.82
0.411	3.41	1.08	10.9
0.688	5.71	1.11	10.7
0.932	8.19	1.43	14.0
1.18	9.54	1.87	17.5
1.53	13.3	1.90	19.0
1.86	14.0	2.29	21.0
2.24	18.5	2.46	24.4
2.96	22.2	2.68	24.0
3.12	21.8	3.13	27.8
3.74	24.9	3.51	34.3

Πίνακας 10.5-A-3-2. Συγκεντρωτικός πίνακας του αριθμού των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια του καθαρού πάγου στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

### 10.5-A-4 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (initial uptake coefficients)

Αναλυτικά η διαδικασία προσδιορισμού των συντελεστών αρχικής κατακράτησης περιγράφεται στη παράγραφο 10.2-B-1. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συντελεστές κατακράτησης για τις υποστρωματικές θερμοκρασίες των 199K και 204K. Όπως φαίνεται στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης του προπανοϊκού οξέος με επιφάνειες πάγου, παρατηρείται εξάρτηση από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η προσρόφηση του προπανοϊκού οξέος πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού σχηματισμού ενδιάμεσου όπως ακριβώς συνέβαινε και στο μεθανοϊκό οξύ σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα αντίδρασης:



**Σχήμα 10.5-A-4-1.** Συγκριτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του προπανοϊκού οξέος, σε καθαρές επιφάνειες πάγου .α) οι μαύρες κουκίδες αναπαριστούν τον μέσο όρο 2 μετρήσεων β) μπλε κουκίδες, μέσος όρος 5 μετρήσεων.

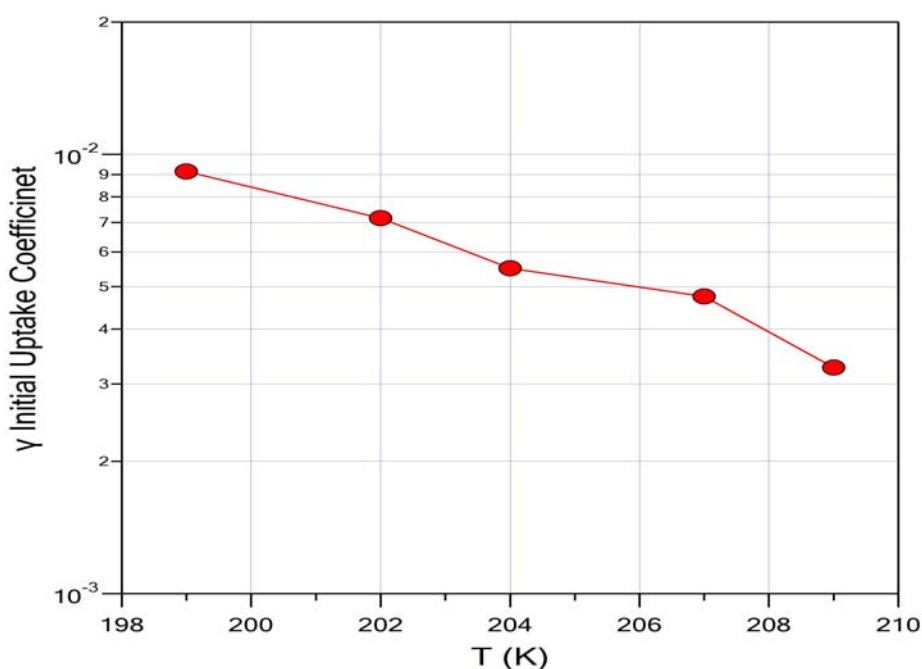
Ωστόσο όπως φαίνεται στο προηγούμενο γράφημα, για συγκεντρώσεις προπανοϊκού οξέος μικρότερες από  $2 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>, οι τιμές των συντελεστών κατακράτησης παραμένουν σταθερές και αμετάβλητες με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου (γραμμοσκιασμένη περιοχή γραφήματος 10.5-A-4-1). Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί παράδοξο. Στο εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν και για χρόνο 2 sec όπου αποτελεί το χρονικό παράθυρο στο οποίο λαμβάνεται η τιμή των συντελεστών κατακράτησης, μόνο το 0.1%

των διαθέσιμων θέσεων του υποστρώματος έχει καταληφθεί. Κατά το συγκεκριμένο διάστημα μπορεί ασφαλώς να θεωρηθεί ότι, υπό πρακτικά αμελητέα επικάλυψη της επιφάνειας, η προσρόφηση κυριαρχεί της εκρόφησης και συνεπώς σχετικά με τη διαφυγή των μορίων μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης  $\gamma$ .

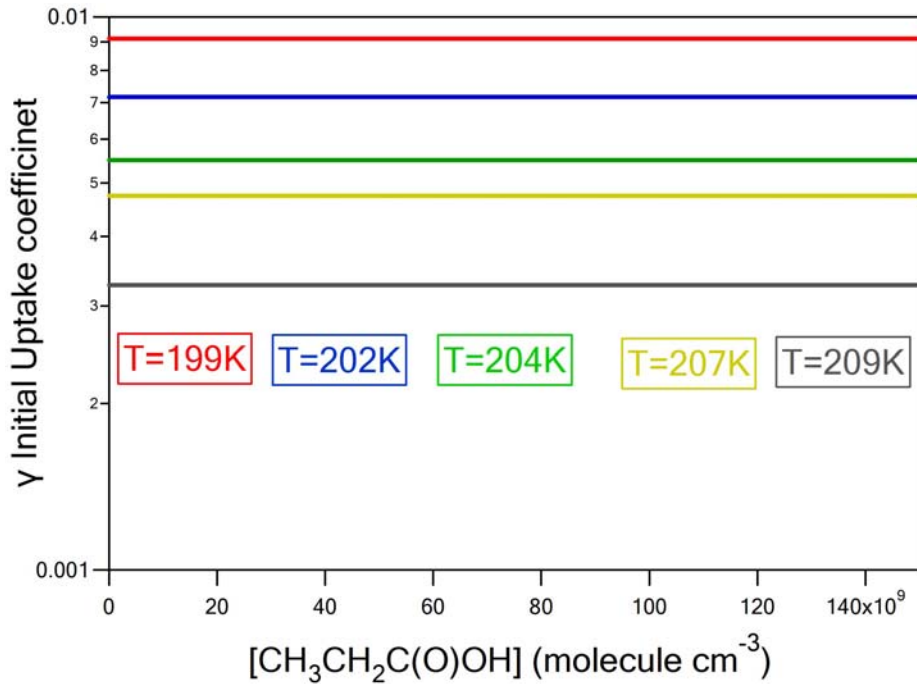
Θερμοκρασία (K)	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}] \times 10^{11} \text{ (molecule cm}^{-3}\text{)}$	Αριθμός Μετρήσεων	$\gamma / 10^{-4}$
199	0.649-1.52	6	91.39
202	0.733-1.50	7	71.6
204	0.392-1.55	19	55.0
207	0.189-1.85	5	47.5
209	0.260-1.57	4	32.7

**Πίνακας 10.5-A-4-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των αρχικών συντελεστών κατακράτησης ( $\gamma$ ) στις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα για συγκεντρώσεις  $< 2 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ .

Στα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφεται σχηματικά η εξάρτηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης από τη θερμοκρασία του υποστρώματος (*Σχήμα 10.5-A-4-1*) για συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου όπου οι τιμές τους παραμένουν σταθερές. ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}] < \text{από } 2 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ ) (*Σχήμα 10.5-A-4-2*).



**Σχήμα 10.5-A-4-1.** Χαρακτηριστικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης ( $\gamma$ ) από τη θερμοκρασία. Μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει αύξηση των τιμών των συντελεστών κατακράτησης. Τα σημεία του διαγράμματος παριστάνουν το μέσο όρο των μετρήσεων έπειτα από μια σειρά πειραμάτων σε συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου μικρότερες από  $2 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ .

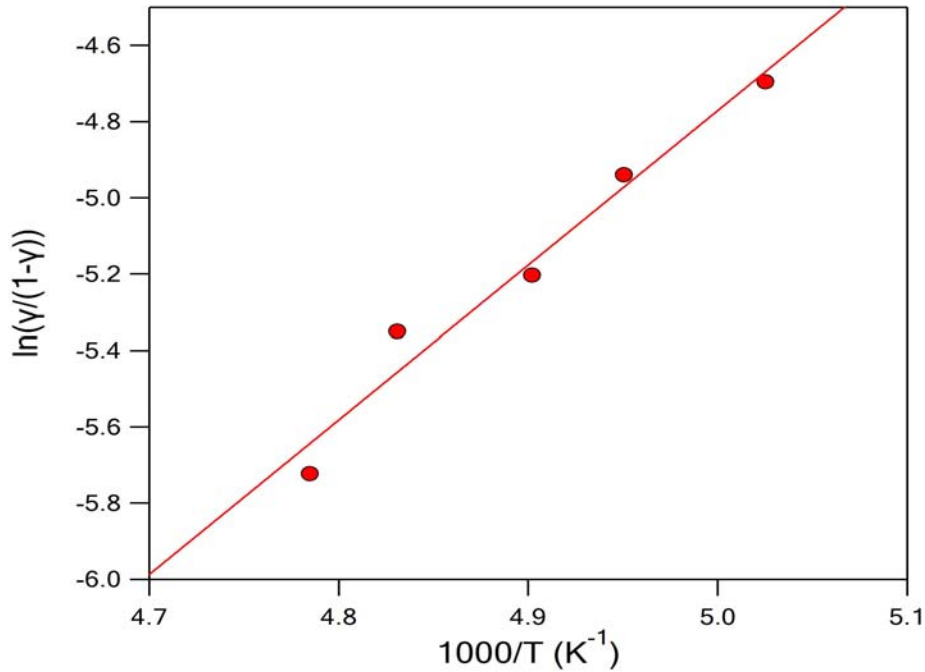


**Σχήμα 10.5-A-4-2.** Αναπαράσταση της γραμμική προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης στις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες του υποστρώματος σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 10.5-A-4-1. Για τη γραμμική προσαρμογή των σημείων εφαρμόστηκε η ευθεία της μορφής  $Y=B$  αφού οι τιμές των συντελεστών κατακράτησης για συγκεντρώσεις υπερκείμενου μορίου  $<$  από  $2 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , παραμένουν αμετάβλητες με την συγκέντρωση του υπερκείμενου αεριού.

Εφόσον η προσρόφηση του προπανοϊκού οξέος λαμβάνει χώρα μέσω μηχανισμού μετασταθούς ενδιάμεσου, τα δεδομένα που προέκυψαν κατά την μέτρηση των συντελεστών κατακράτησης  $\gamma$ , αναλύθηκαν βάσει του θεωρητικού μοντέλου προσρόφησης ενδιάμεσου, που αναφέρθηκε στη παράγραφο 3.6. Η συγκεκριμένη ανάλυση οδήγησε στον προσδιορισμό χρήσιμων θερμοδυναμικών παραμέτρων καθιστώντας εφικτή τη σύγκριση τους με τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν με βάση το μοντέλο Langmuir. Η έκφραση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η εξής:

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \quad [E.3.24]$$

Τέλος, κατασκευάστηκε διάγραμμα του πρώτου όρου της εξίσωσης με το αντίστροφο της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 10.5-A-4-3.** Τύπου van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του πρώτου όρου της εξίσωσης

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \text{ με το αντίστροφο της θερμοκρασίας συγκεντρώσεις του υπερκείμενου}$$

αερίου  $<5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$  συγκεντρώσεων. Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$  επιφάνειες. Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση προηγούμενη εξίσωση. Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο εντροπικός παράγοντας  $\Delta S$ .

Από την κλίση της ευθείας εξάγεται η ενθαλπία προσρόφησης του οξέος και από την τεταγμένη επί την αρχή ο εντροπικός παράγοντας  $\Delta S$

$$\Delta H_{ads} = (-33.71 \pm 3.58) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ και } \Delta S_{ads} = (208.23 \pm 17.27)$$

Τα αναφερόμενα όρια σφάλματος είναι το  $2\sigma$  (95 % επίπεδο εμπιστοσύνης) που προκύπτει από την προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης Langmuir και δεν εμπεριέχει συστηματικά σφάλματα.

**Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης είναι ταυτόσημες με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir.**

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται οι μέσες τιμές (στατιστική ανάλυση περισσότερων από 120 μετρήσεις) των συντελεστών κατακράτησης που προσδιορίστηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

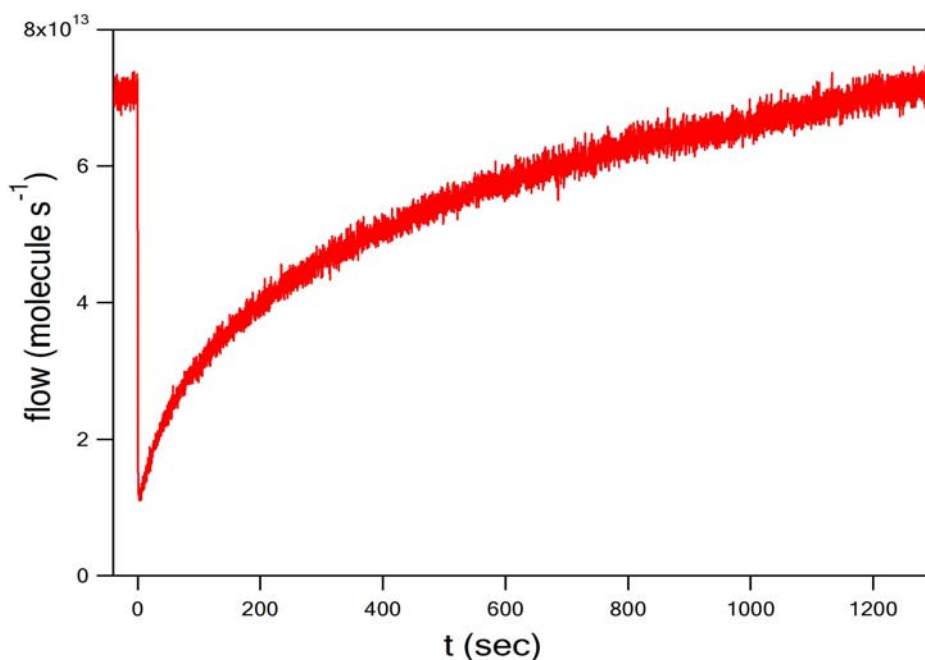
Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Πάγου

$[CH_3CH_2C(O)OH]/10^{11} \quad \gamma/10^{-4}$			
$T = 209 K$			
1.52			46.2
2.10			44.1
2.57			35.7
3.30			32.0
4.07			30.8
$T = 207 K$		$T = 204 K$	
$[CH_3CH_2C(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[CH_3CH_2C(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
0.285	56.4	0.393	54.3
0.707	54.5	0.966	53.8
1.43	48.8	1.55	57.0
2.31	41.8	2.21	53.4
3.98	33.9	2.92	46.3
3.76	32.8	3.56	36.8
		4.18	36.0
		4.98	30.1
		5.86	27.3
$T = 202 K$		$T=199K$	
0.335	62.9	0.487	92.7
0.602	67.6	0.932	94.6
0.615	47.3	1.18	90.7
0.775	77.4	1.53	84.8
1.02	88.0	2.05	75.0
1.07	82.0	3.04	65.5
1.50	75.9	3.74	60.4
2.06	87.2		
2.25	64.7		
3.26	62.0		
4.40	49.6		

Σχήμα 10.5-A-4-2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αρχικών συντελεστών προσρόφησης του  $CH_3CH_2(O)OH$  έπειτα από πειράματα σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.5-B-1 Προσρόφηση Προπανοϊκού Οξέος σε Εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> Επιφάνειες Πάγου.

Προσβλέποντας στη διεξοδική μελέτη του ρόλου που διαδραματίζει το HNO<sub>3</sub> στην αλληλεπίδραση του προπανοϊκού οξέος με τις επιφάνειες πάγου, μελετήθηκε επιπλέον η ετερογενής αλληλεπίδραση προπανοϊκού οξέος με επιφάνειες πάγου εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub>, περιεκτικότητας 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα συνεχώς με μίγμα CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH/He περιεκτικότητας 0.49%. Στο **Σχήμα 10.5-B-1-1** παρατίθενται η χρονική μεταβολή της έντασης χαρακτηριστικής κορυφής του προπανοϊκού οξέος σε ένα τυπικό πείραμα εναπόθεσης των μορίων του προπανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες πάγου. Όπως παρατηρείται, απαιτούνται περίπου 1200sec ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ των διαδικασιών προσρόφησης, διάχυσης και εκρόφησης των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH στην επιφάνεια. Ωστόσο, το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης για την εύρεση του αριθμού των μορίων που προσροφονται, και σε αυτή την περίπτωση ήταν τα πρώτα 100sec από την έκθεση της επιφάνειας, θεωρώντας ότι από το σημείο αυτό και μετά η μεταβολή της δυναμικής ισορροπίας είναι εξαιρετικά βραδεία. Για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ισόθερμης Langmuir.

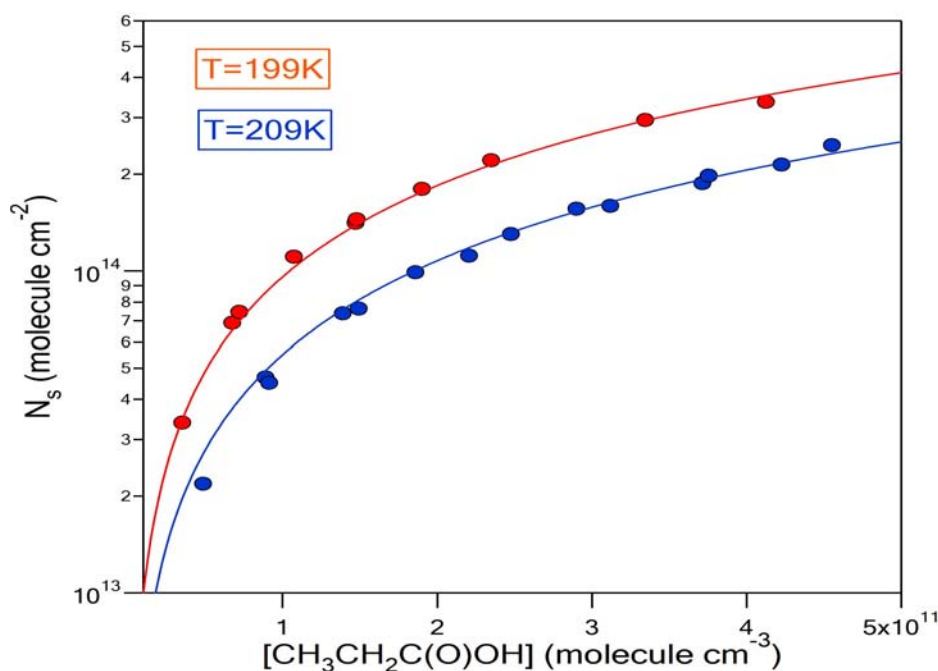


**Σχήμα 10.5-B-1-1.** Χαρακτηριστικό πείραμα προσρόφησης CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH σε εμπλουτισμένη με HNO<sub>3</sub> επιφάνεια (1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O). Από το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό, N<sub>s</sub>. Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης ήταν Δt=100 sec. Το φαινόμενο της προσρόφησης βρίσκεται σε εξέλιξη. Ισορροπία επέρχεται στο σύστημα έπειτα από 1200 sec.

Η διαδικασία προσαρμογής των ισοθέρμων και οι μαθηματικές εκφράσεις που πλαισιώνουν την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων βάσει του μοντέλου Langmuir περιγράφονται αναλυτικά στις παραγράφους 10.2-A-3 και 10.2-A-4-1, αντιστοίχως. Στα σχήματα που ακολουθούν παρατίθενται ενδεικτικά διαγράμματα προσαρμογής της ισόθερμης Langmuir στα μετρούμενα πειραματικά αποτελέσματα. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τιμών των σταθερών Langmuir που προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στον πίνακα 10.5-B-1-1.

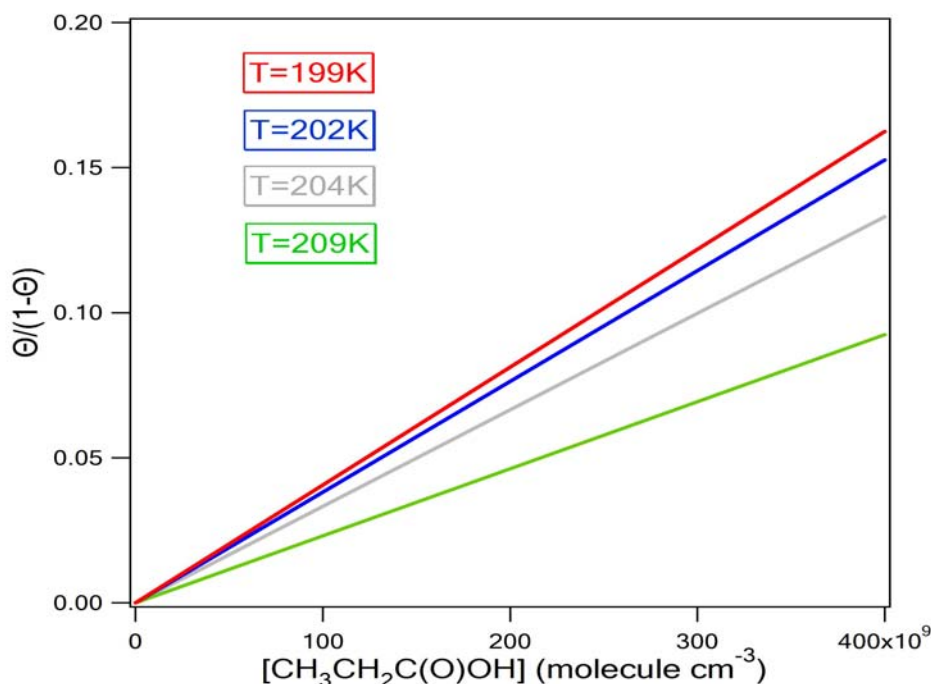
Θερμοκρασία (K)	[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (O)OH] x10 <sup>11</sup> (molecule cm <sup>-3</sup> )	N <sub>max</sub> x10 <sup>15</sup> (molecule cm <sup>-2</sup> )	K <sub>Lang</sub> x10 <sup>-13</sup> (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )
196	(0.263-3.26)	(2.44 ±0.56)	(4.87±0.14)
199	(0.353-2.35)		(4.06±0.06)
202	(0.600-1.58)		(3.82±0.01)
204	(0.177-4.18)		(3.33±0.06)
209	(0.487-4.55)		(2.31±0.03)

**Πίνακας 10.5-B-1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας K<sub>Lang</sub> όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.



**Σχήμα 10.5-B-1-2.** Χαρακτηριστικό γράφημα των ισοθέρμων προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου, στις 2 από τις 5 θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Η προσαρμογή των σημείων έχει γίνει χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο Langmuir.

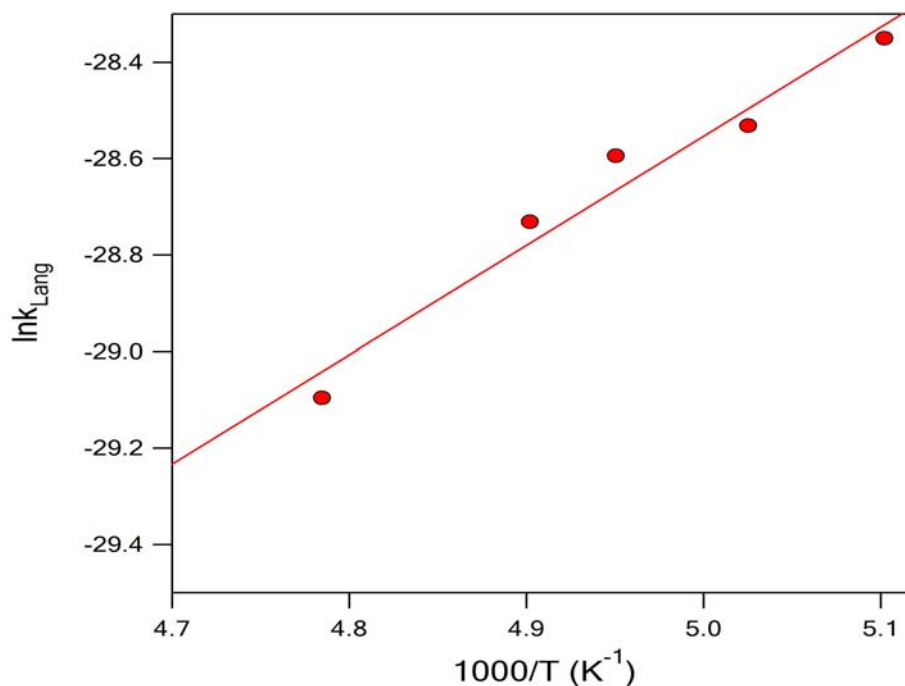




**Σχήμα 10.5-B-1-3.** Αναπαράσταση της εξάρτησης των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[HC(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας. 1) Πράσινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 209K 2) Γκρι συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 204K 3) μπλε συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 202K 4) Κόκκινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 199K.

Το πείραμα προσρόφησης του σχήματος 10.5-B-1-1 πραγματοποιήθηκε στους 196K με συγκέντρωση προπανοϊκού οξέος  $5 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup> την μεγαλύτερη αριθμητικά που χρησιμοποιήθηκε. Ολοκληρώνοντας την περιοχή σε όλη την έκταση του πειράματος ο αριθμός μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό είναι ταυτόσημος με τις διαθέσιμες θέσεις του υποστρώματος. Συνεπώς, παρόλο που δεν έχει μελετηθεί το φαινόμενο σε όλη του την έκταση αλλά σε ένα μικρό τμήμα του, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir δύναται να ληφθούν πολύτιμες πληροφορίες στο σύνολο του πειράματος προσρόφησης. Ουσιαστικά το μοντέλο Langmuir περιγράφει εξαιρετικά τα αποτελέσματα καθώς πείραμα και θεωρία βρίσκονται σε πλήρης συμφωνία.

Κατόπιν προσδιορισμού της σταθεράς δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$  στις πέντε θερμοκρασίες υποστρώματος που διεξήχθησαν πειράματα, κατασκευάστηκε διάγραμμα του  $\ln K_{Lang}$  συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (Σχήμα 10.5-B-1-4) προκειμένου να προσδιοριστεί η εξάρτησή του  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων του διαγράμματος οδηγεί στον προσδιορισμό των παραμέτρων Van't Hoff.



**Σχήμα 10.5-B-1-4.** Van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης προπανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες. Οι διακεκομμένες συνεχείς γραμμές εκφράζουν την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\}$ . Από την κλίση της ευθείας εξαγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας A.

Η έκφραση Van't Hoff που προέκυψε για τη συγκεκριμένη αντίδραση ήταν:

$$k = (4.77 \pm 0.36) \times 10^{-18} \exp\left(-\frac{2266 \pm 262}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A = (4.77 \pm 0.36) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ και } \Delta H_{ads} = -(18.84 \pm 2.17) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ και εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν.

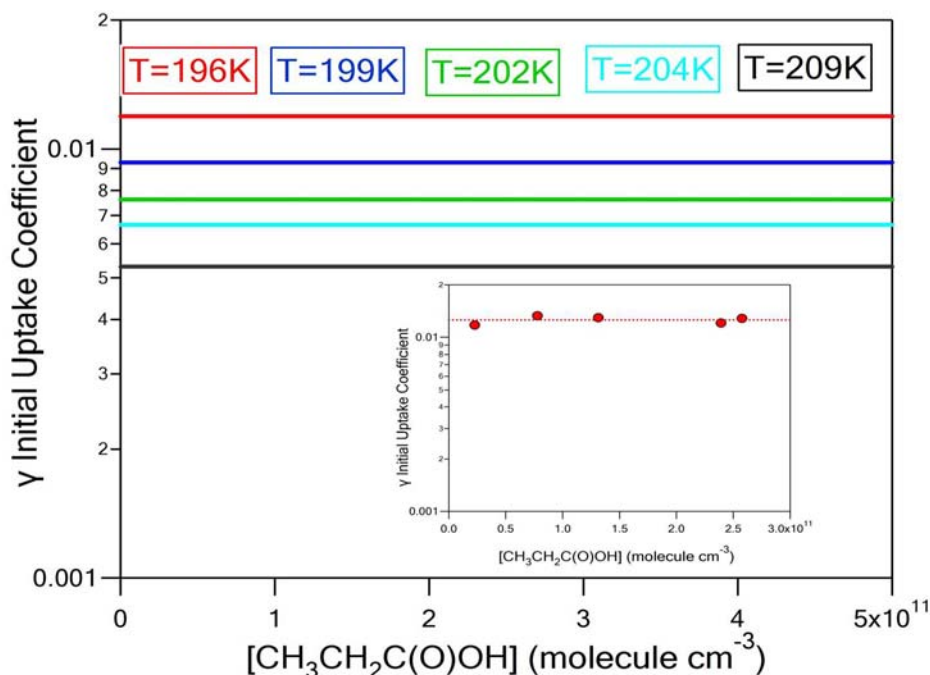
$[CH_3CH_2(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[CH_3CH_2(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
$T = 209 \text{ K}$			
0.487	2.19	2.48	13.0
0.890	4.68	2.90	15.6
0.914	4.50	3.12	16.0
1.39	7.38	3.71	18.7
1.49	7.64	3.75	19.8
1.86	9.90	4.23	21.4
2.21	11.1	4.55	24.6

<i>T = 204 K</i>		<i>T = 202 K</i>	
0.177	1.05	0.600	4.53
0.423	2.75	1.03	8.14
0.853	5.18	1.48	11.8
1.38	8.48	1.94	14.9
1.77	12.2	2.38	17.6
2.14	14.1	1.58	14.5
2.67	17.4		
3.01	18.9		
3.51	20.7		
4.18	24.1		
<i>T = 199 K</i>		<i>T=196K</i>	
0.353	3.39	0.263	2.53
0.675	6.90	0.292	2.80
0.721	7.45	0.818	7.47
1.07	11.1	1.08	10.3
1.47	14.1	1.60	14.5
1.48	14.5	2.56	23.2
1.90	18.0	3.13	27.5
2.35	22.1	3.26	27.2
3.34	29.5	3.91	33.1
4.13	33.6	4.70	38.1

**Πίνακας 10.5-B-1-2.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.5-B-2 Μέτρηση Συντελεστών Αρχικής Κατακράτησης

Η μέτρηση των συντελεστών προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες καταγράφοντας τη χρονική μεταβολή της μητρικής κορυφής του μορίου με λόγο m/z: 74 στον φασματογράφο μαζών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον ίδιο αντιδραστήρα όγκου 535 cm<sup>3</sup>, ενώ επιλέχθηκε οπή διαφυγής 2mm. Στο εύρος των συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν πειράματα δεν παρατηρήθηκε ουδεμία συστηματική εξάρτηση του  $\gamma$ , από τη συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου ή του ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας. Ωστόσο, έντονη ήταν η εξάρτηση τους από τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η προσαρμογή των προκύπτοντων αποτελεσμάτων για τις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων, με την χρήση της συνάρτησης σταθερής ευθείας  $Y=B$ .



**Σχήμα 10.5-B-2-1.** Αναπαράσταση της γραμμική προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης στις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες του υποστρώματος σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 10.5-A-4-1. Για τη γραμμική προσαρμογή των σημείων εφαρμόστηκε η ευθεία της μορφής  $Y=B$  αφού οι τιμές των συντελεστών κατακράτησης για συγκεντρώσεις υπερκείμενου μορίου  $<$  από  $2 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , παραμένουν αμετάβλητες με την συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου.

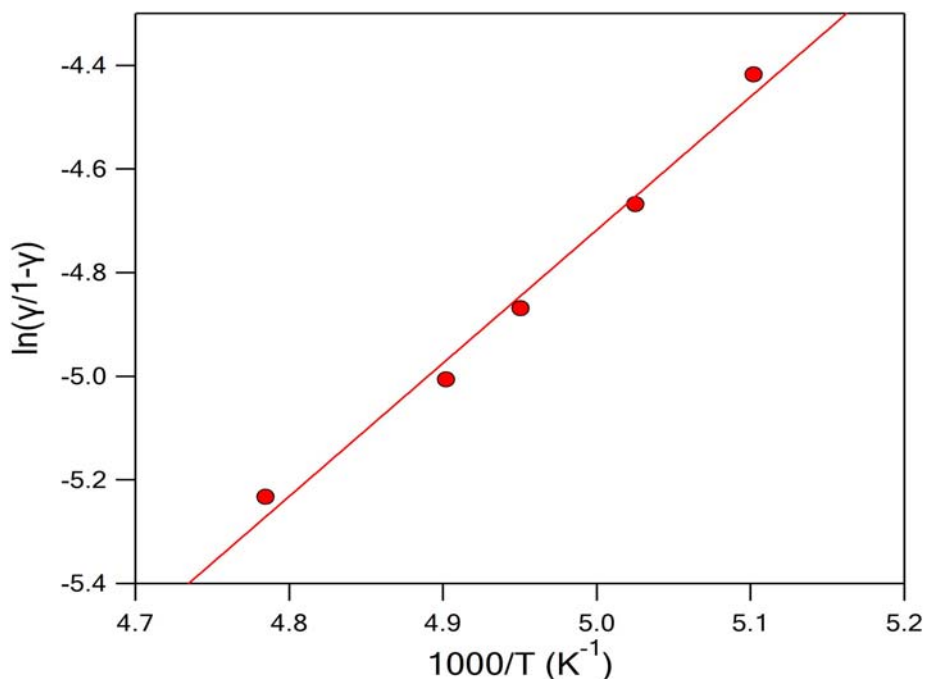
Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τιμών των συντελεστών αρχικής κατακράτησης, στο εύρος των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα.

Θερμοκρασία (K)	[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH] $\times 10^{11}$ (molecule $\text{cm}^{-3}$ )	Αριθμός Μετρήσεων	$\gamma/10^{-4}$
196	0.504-14.9	5	119.22
199	0.333-10.6	10	93.02
202	0.439-2.97	10	76.22
204	0.725-4.59	12	66.5
209		14	53.1

**Πίνακας 10.5-B-2-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των αρχικών συντελεστών κατακράτησης ( $\gamma$ ) στις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα για συγκεντρώσεις  $<$   $2 \times 10^{11}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .

Ακολούθως, κατασκευάζοντας διάγραμμα του πρώτου όρου της σχέσης [E.3.6.5] με το αντίστροφο της θερμοκρασίας, δύναται να προσδιοριστεί η ενθαλπία προσρόφησης από την κλίση της ευθείας και η εντροπία του συστήματος από την τεταγμένη επί τη αρχή. Στο σχημα που ακολουθεί παρατίθενται η γραμμική προσαρμογή των μετρούμενων συντελεστών αρχικής κατακράτησης για τις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν πειράματα.

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \quad [E.3.6.5]$$



**Σχήμα 10.5-B-2-2.** Τύπου van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του πρώτου όρου της εξίσωσης

$$\ln\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right) = \left(\frac{-\Delta G_{obs}^+}{RT}\right) = \frac{-\Delta H_{obs}}{RT} + \frac{\Delta S_{obs}}{T} \text{ με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Οι κόκκινοι κύκλοι}$$

αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες Η συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση προηγούμενη εξίσωση. Από την κλίση της ευθείας εξαγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο εντροπικός παράγοντας ΔS.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων οδήγησε στις ακόλουθες τιμές:  $\Delta H_{ads} = (-21.4 \pm 1.4) \text{ kJ mol}^{-1}$  και  $\Delta S_{ods} = (146 \pm 17)$ .

**Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης είναι ταυτόσημες με τις αντίστοιχες που προέκυψαν κατά την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir.**

Ακολούθως στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται αναλυτικά τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των μετρήσεων των συντελεστών κατακράτησης για τις 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

<i>T = 209 K</i>		<i>T = 204 K</i>	
<i>[CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>C(O)OH]/10<sup>11</sup></i>	<i>γ/10<sup>-4</sup></i>	<i>[CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>C(O)OH]/10<sup>11</sup></i>	<i>γ/10<sup>-4</sup></i>
0.487	34.1	0.409	54.2
0.890	69.0	0.600	68.6
0.914	52.8	0.901	86.1
1.39	67.8	1.03	71.6
1.49	58.3	1.48	60.9
1.86	60.9	1.52	85.6
2.21	48.0	1.94	57.3
2.48	57.4	2.28	75.9
2.90	56.5	2.38	51.1
3.12	49.0	3.03	71.9
3.71	48.2	3.67	55.8
3.75	48.3	4.40	58.9
4.23	46.5		
4.55	46.6		
<i>T = 202 K</i>		<i>T=199K</i>	
0.423	32.8	0.353	62.4
0.483	88.8	0.675	142
0.794	69.3	0.721	106
1.01	109	1.07	92.2
1.41	120	1.47	80.4
1.58	83.9	1.48	108
2.04	79.6	1.90	74.9
2.40	102	2.35	106
2.60	56.2	3.34	91.9
3.24	20.6	4.13	65.9
<i>[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH]/10<sup>11</sup></i>	<i>γ/10<sup>-4</sup></i>		
<i>T = 196 K</i>			
0.228	117		
0.779	133		
1.31	129		
2.39	121		
2.58	128		

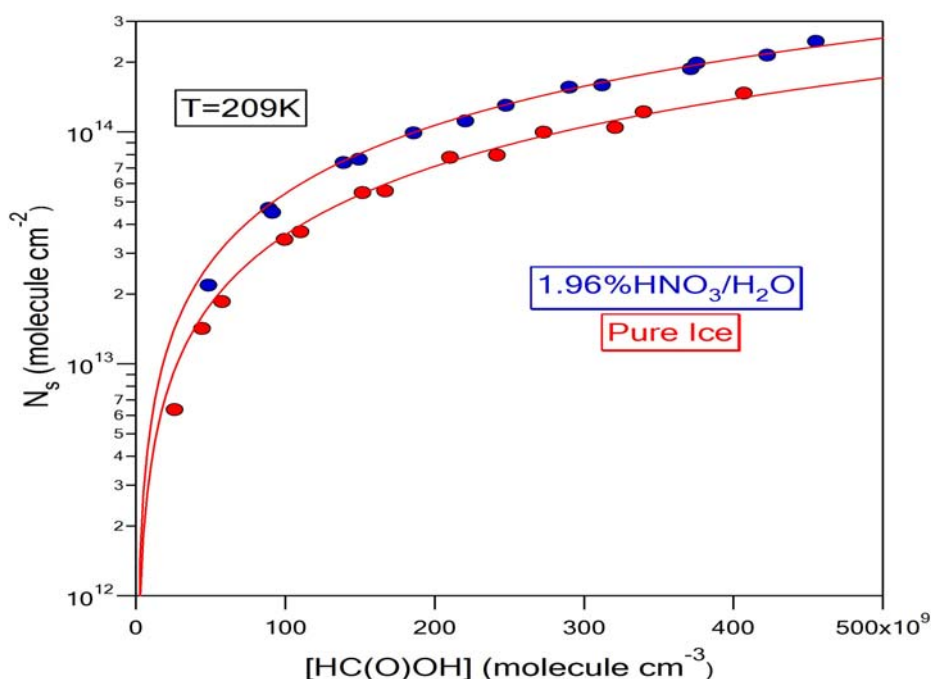
Πίνακας 10.5-B-2-2. Συγκεντρωτικά αναλυτικά αποτελέσματα των αρχικών συντελεστών προσρόφησης του CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (O)OH έπειτα από πειράματα σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.5-Γ-1 Σύγκριση Αποτελεσμάτων

Στο παρόν τμήμα της διατριβής μελετήθηκε ενδελεχώς η αλληλεπίδραση των μορίων προπανοϊκού οξέος με επιστρώματα καθαρού και εμπλουτισμένου με HNO<sub>3</sub> πάγου. Συγκεκριμένα, η μελέτη της προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος πραγματοποιήθηκε σε 2 διαφορετικά στέρεα υποστρώματα:

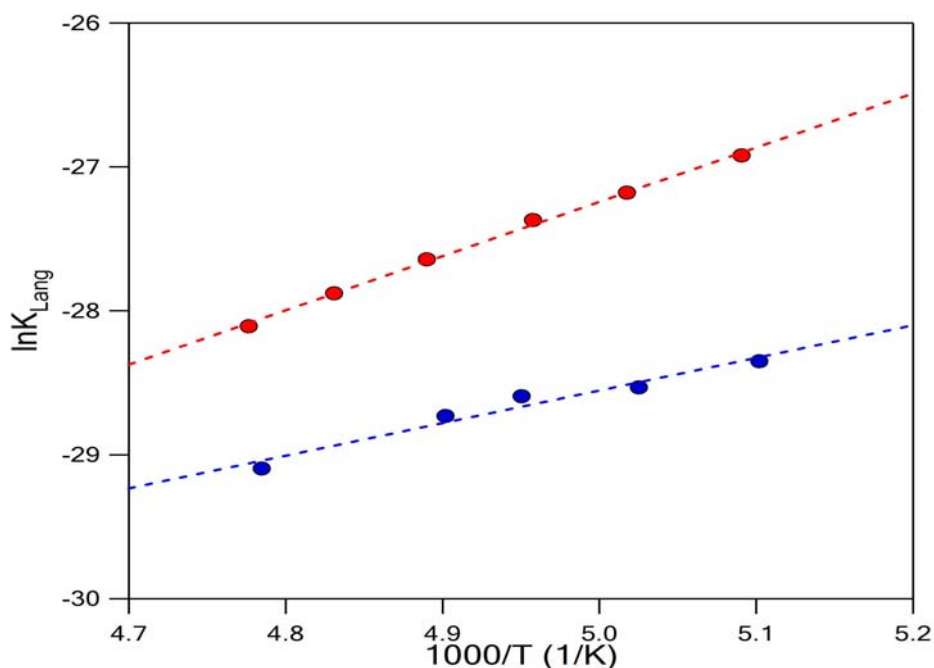
1. Καθαρή επιφάνεια πάγου
2. Επιφάνεια πάγου εμπλουτισμένη με νιτρικό οξύ, σε κατά βάρος αναλογία 1.96% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.

Επειτα από την διεξοδική μελέτη του φαινομένου παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του νιτρικού οξέος ενισχύει σημαντικά την αλληλεπίδραση των μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH με τα υποστρώματα πάγου. Συγκεκριμένα, στο εύρος των συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών που συντελέστηκαν τα πειράματα, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του HNO<sub>3</sub> προκαλεί ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων προπανοϊκού οξέος που συγκρατούνται από τα στέρεα υποστρώματα N<sub>s</sub>, σε σταθερή θερμοκρασία (Σχήμα 10.5-Γ-1) και του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προς προσρόφηση N<sub>max</sub> (πίνακας 10.5-Γ-1).



**Σχήμα 10.5-Γ-1.** Συγκριτικό διάγραμμα των ισοθέρμων προσρόφησης που προέκυψαν έπειτα από σειρά πειραμάτων προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος στις επιφάνειες του πάγου στην θερμοκρασία των 209K. 1) Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου 2) Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης προπανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των αποτελεσμάτων με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir.

Από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir εξήχθησαν οι σταθερές ισορροπίας  $K_{Lang}$ , στο σύνολο των θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Στο γράφημα που ακολουθεί προσομοιώνεται η εκθετική εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία (Γράφημα Vant't Hoff). Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων στα δυο διαφορετικά υποστρώματα δίνονται στο Πίνακα 10.5-Γ-1.



**Σχήμα 10.5-Γ-2.** Van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. 1) Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου 2) Οι μπλε κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης προπανοϊκού οξέος σε εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub> επιφάνειες. Οι διακεκομμένες συνεχείς γραμμές εκφράζουν την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{ \ln(K_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \}$ . Από την κλίση της ευθείας εξαγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας A.

Όπως φαίνεται στα δεδομένα του **Πίνακα 10.5-Γ-1**, η ενθαλπία προσρόφησης ακολουθεί σύγχρονη αύξηση με την περιεκτικότητα του υποστρώματος πάγου σε HNO<sub>3</sub>. Η παρατηρούμενη μείωση της  $\Delta H_{ads}$  με την προσθήκη HNO<sub>3</sub> βρίσκεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των ενθαλπιών προσρόφησης που προέκυψαν στο μεθανοϊκό οξύ, όπου η ενθαλπία προσρόφησης μειωνόταν ραγδαία.

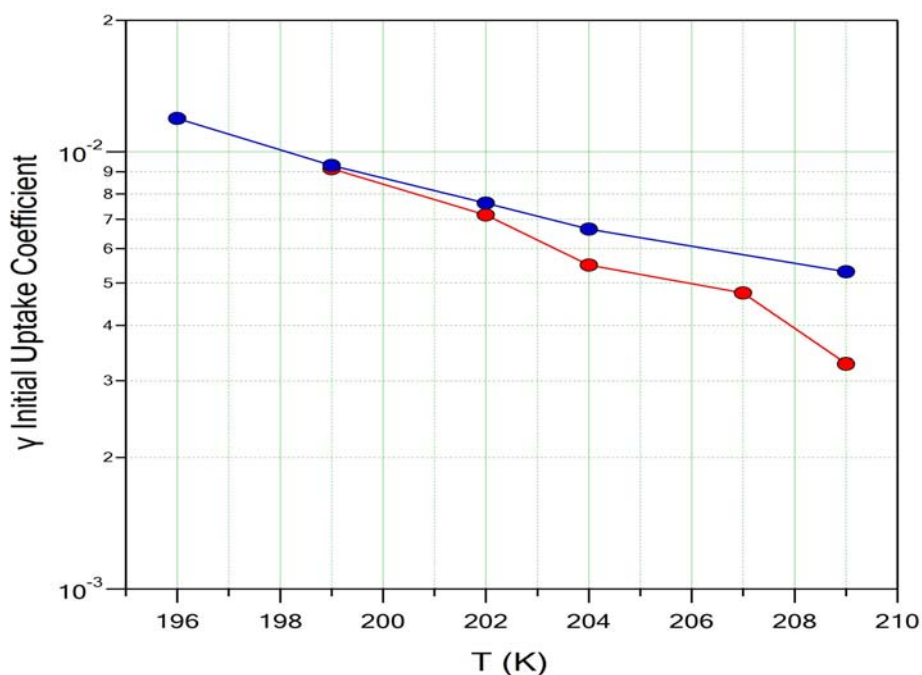
Θερμοκρασία (K)	$N_{max}$ (molecule cm <sup>-2</sup> )	$\Delta H_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Pure Ice	$(6.73 \pm 0.61) \times 10^{14}$	$-31.3 \pm 1.5$	$(9.59 \pm 0.18) \times 10^{-21}$
1.96% HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	$(24.4 \pm 5.6) \times 10^{14}$	$-18.84 \pm 2.17$	$(4.77 \pm 0.36) \times 10^{-18}$

**Πίνακας 10.5-Γ-1.** Πίνακας των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των ενθαλπιών προσρόφησης  $\Delta H_{ads}$  και του προεκθετικού παράγοντα A έπειτα από την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων με την εξίσωση Van't Hoff.

Συγκρίνοντας τους συντελεστές αρχικής κατακράτησης που προέκυψαν κατά την ετερογενή αλληλεπίδραση του CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH με τις επιφάνειες πάγου παρατηρείται αύξησή των τιμών τους παρουσία HNO<sub>3</sub>. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 10.5-Γ-3** το φαινόμενο γίνεται εντονότερο καθώς



η θερμοκρασία αυξάνει. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι, η τάση μείωσης των συντελεστών αρχικής κατακράτησης καθώς η επικάλυψη της επιφάνειας αυξάνει, παρατηρήθηκε μόνο στις επιφάνειες καθαρού πάγου και όχι στις αντίστοιχες εμπλουτισμένες με HNO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 10.5-Γ-3.** Συγκριτικό γράφημα εξάρτησης των αρχικών συντελεστών κατακράτησης από τη θερμοκρασία του υποστρώματος.. 1) οι κόκκινοι κύκλοι αποτελούν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης του προπανοϊκού οξέος σε καθαρή επιφάνεια παγούρια συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου <math>2 \times 10^{11}</math> molecule cm<sup>-3</sup>. 2) οι μπλε κύκλοι αποτελούν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης του προπανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες

### 10.5-Γ-3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στο συγκεκριμένο τμήμα της διατριβής μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των μορίων προπανοϊκού οξέος με επιφάνειες καθαρού πάγου συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος, της συγκέντρωσης αέριας φάσης του προπανοϊκού οξέος και του ποσοστού επικάλυψης του υποστρώματος. Επίσης, μετρήθηκε ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια και οι συντελεστές κατακράτησης σε εκτεταμένο εύρος συγκεντρώσεων. Επιπροσθέτως, με εφαρμογή δυο διαφορετικών μοντέλων περιγραφής της προσρόφησης, ισόθερμη Langmuir και μοντέλο ενδιάμεσης προσρόφησης, προσομοιώθηκαν ικανοποιητικότερα τα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ τα μοντέλα μεταξύ τους βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία. Η παρουσία του νιτρικού οξέος ως στοιχείο εμπλουτισμού των επιφανειών πάγου ενισχύει σημαντικά την προσρόφηση των μορίων του προπανοϊκού οξέος προσαυξάνοντας σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων του υποστρώματος.

### 10.6-A-1 Προσρόφηση Βουτανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Καθαρού Πάγου

Το σύνολο των πειραμάτων για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του βουτανοϊκού (βουτυρικού) οξέος με επιφάνειες πάγου σε θερμοκρασιακό εύρος 199 – 209 K, διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα (Knudsen) όγκου  $V = 535 \text{ cm}^3$  και χαρακτηριστική οπή διαφυγής προς το σύστημα ανάλυσης (υψηλό κενό)  $d = 2 \text{ mm}$ . Για τις συγκεκριμένες συνθήκες, η σταθερά διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα προσδιορίστηκε  $A_{\text{esc}} = 0.164 \text{ s}^{-1}$ . Στον πίνακα **10.5-A-1-1** παρατίθενται οι χαρακτηριστικές παράμετροι του συστήματος, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

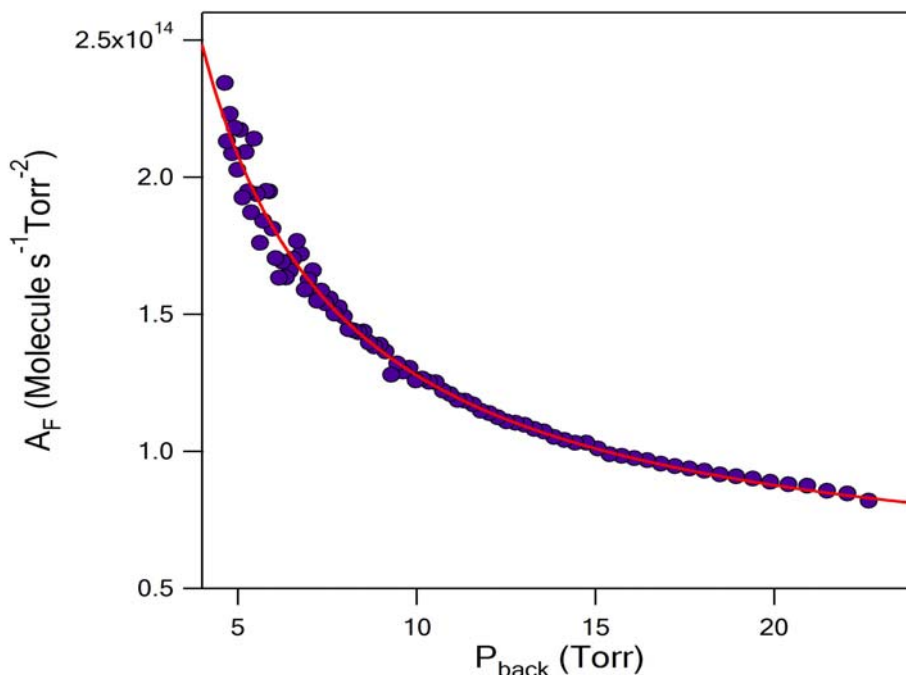
Παράμετροι Συστήματος	Τιμές
Όγκος αντιδραστήρα $V_R$	$(535 \pm 2.2) \text{ cm}^3$
Εμβαδόν μεταλλικής επιφάνειας $A_s$	$(12.56 \pm 0.06) \text{ cm}^2$
$k_{\text{esc}}^2 (\text{H}_2\text{O})$	$0.69 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{esc}}^2 (\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{OH})$	$0.32 \text{ s}^{-1}$
Ανίχνευση μάζας $\text{H}_2\text{O}$	$m/e = 18$
Ανίχνευση μάζας $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$	$m/e = 60$
Δυναμικό ιονισμού	$70 \text{ eV}$
Θερμοκρασία δημιουργίας επιφάνειας πάγου	$206 \text{ K}$
Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειραμάτων	$209, 207 \text{ K}, 204 \text{ K}, 199 \text{ K}$

**Πίνακας 10.6-A-1-1.** Χαρακτηριστικές παράμετροι της διάταξης του VLPR που εφαρμόστηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Το βουτανοϊκό οξύ προμηθεύτηκε από την εταιρεία Aldrich και η αναγραφόμενη καθαρότητας ήταν 99.5 %. Σε θερμοκρασία δωματίου πρόκειται για μία υγρή, άχρωμη ένωση με δυσάρεστη οσμή και μοριακό βάρος  $M.W. = 88$ . Το σημείο τήξης του είναι 265.1 K και τάση ατμών 0.49 mmHg στους 293 K. Η εμπειρική του ονομασία, βουτανοϊκό οξύ, προέρχεται από την Ελληνική λέξη βούτυρο, καθώς ευθύνεται για τη δυσάρεστη οσμή του όταν αυτό ταγγίζει. Ο μοριακός του τύπος είναι  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η ένωση του βουτανοϊκού οξέος μεταφέρεται σε κατάλληλα σχεδιασμένη φιάλη, που προσαρτείται σε οποιαδήποτε από τις τρεις γραμμές παροχής αερίων του συστήματος τροφοδοσίας της VLPR διάταξης. Ακολούθως, υποβάλλεται σε αλληπάλληλους κύκλους ψύξης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K, εμβάπτιση του φιαλιδίου σε υγρό άζωτο), εκκένωσης του φιαλιδίου μέσω προσαρτημένης βαλβίδας και επαναφοράς του σε θερμοκρασία δωματίου (ψύξη/εκκένωση/επαναφορά). Κατά τη διαδικασία αυτή, όλος ο αέρας που υπάρχει

στο φιαλίδιο (αέρια φάση), αλλά και ο μερικώς διαλυμένος στην υγρή φάση εκκενώνεται πλήρως. Το πέρας της διαδικασίας επέρχεται όταν το απότομο άνοιγμα της βαλβίδας κατόπιν εκκενώσεως δεν προκαλεί στιγμιαία αύξηση της πίεσης. Για την αποφυγή συστηματικών σφαλμάτων τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους δημιουργώντας 4 μίγματα διαφορετικής περιεκτικότητας, σε ειδικούς χώρους του συστήματος τροφοδοσίας. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 10.6-A-1-1) αναπαρίσταται ένα τυπικό πείραμα προσδιορισμού των παραμέτρων ροής του βουτανοϊκού οξέος.



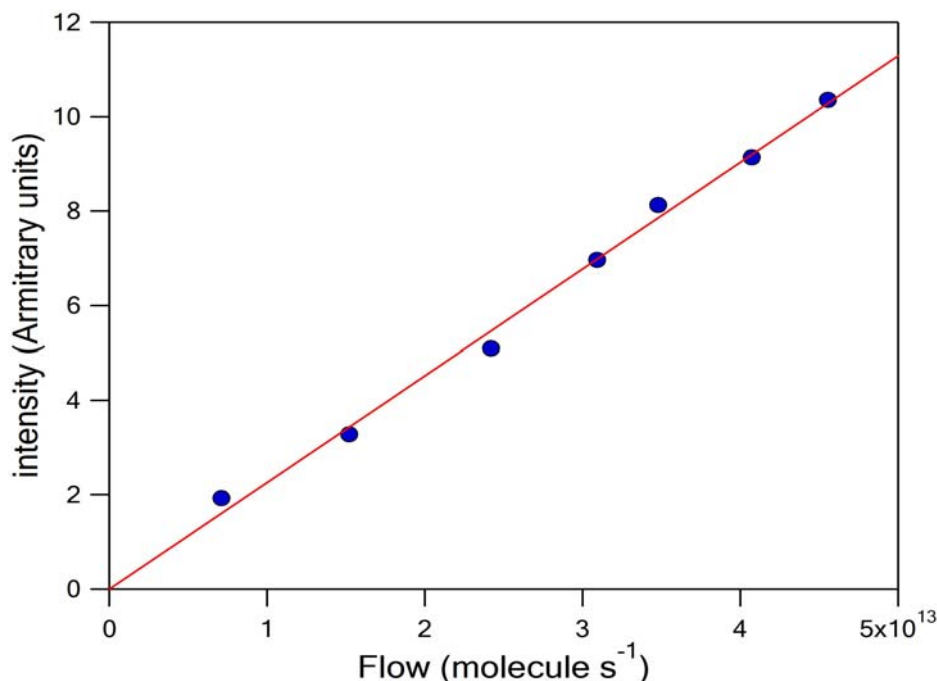
**Σχήμα 10.6-A-1-1.** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα  $A_F$  ( $F = A_F \times P^2$ ) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (μπλε κύκλοι) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης:  $dP/dt \propto A_F \times P^2$ , ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση:  $A_F = A + (B/P)$ . Οι τιμές των παραμέτρων  $A$  και  $B$  που προσδιορίστηκαν ήταν  $A = (4.75 \pm 0.14) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ ,  $B = (8.02 \pm 0.14) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ .

Οι παράμετροι ροής, που χρησιμοποιήθηκαν, προέκυψαν κατόπιν διεξαγωγής πληθώρας πειραμάτων. Αξίζει να επισημανθεί ότι η μεταβολή της περιεκτικότητας του μίγματος, θα επηρεάσει άμεσα τις ιδιότητες μεταφοράς του και κατά επέκταση τη ροή του. Συνεπώς, για κάθε διαφορετικό μίγμα που χρησιμοποιήθηκε στη σειρά πειραμάτων του βουτανοϊκού οξέος, οι σταθερές  $A$  και  $B$  προσδιορίστηκαν ανεξάρτητα.

**Ενδεικτικά, οι τιμές που μετρήθηκαν για μίγμα 0.534%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COHO}/\text{He}$  ήταν:  $A = (4.75 \pm 0.14) \times 10^{13} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ ,  $B = (8.02 \pm 0.14) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$**

Η μετατροπή της μετρούμενης έντασης σε ροή μορίων πραγματοποιείται έπειτα από πείραμα βαθμονόμησης έντασης-ροής. Επειδή η μητρική κορυφή του βουτανοϊκού είναι πολύ μικρή ( $m/e$ : 88,  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$ ), για τον προσδιορισμό της τρέχουσας συγκέντρωσης της

χρησιμοποιήθηκε η κορυφή με λόγο  $m/e$ : 60 που αντιστοιχεί στο θραύσμα  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$  και χαρακτηρίζεται από σημαντικά μεγαλύτερη ευαισθησία. Ακολούθως παρατίθεται, ενδεικτικά, χαρακτηριστικό πείραμα βαθμονόμησης έντασης - ροής ( $I_{60}$ ). Προκειμένου να ελέγχεται η επαναληψιμότητα αλλά και η καλή λειτουργία του φασματογράφου μαζών, το πείραμα βαθμονόμησης έντασης - ροής διεξάγεται σε καθημερινή βάση.

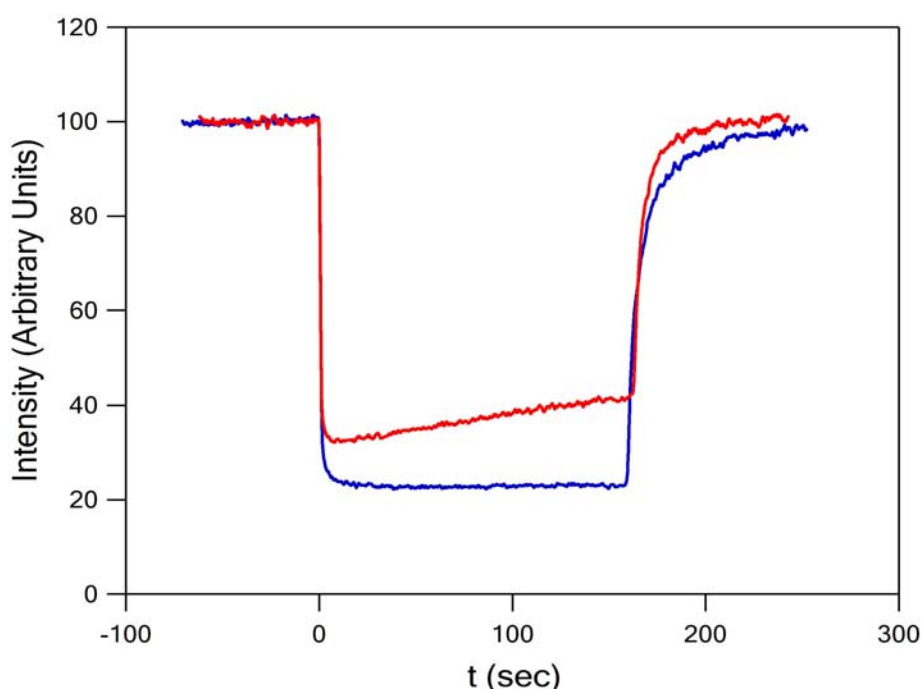


**Σχήμα 10.6-A-1-2.** Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  στην χαρακτηριστική κορυφή με  $m/z=60$ . Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 422 είχε ρυθμιστεί στα 70eV και η ένταση του ρεύματος στο 1A. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης  $I=am \times F$ . Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίζεται από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων η οποία καθορίζεται σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση  $F=A_F \times P$

### 10.6-A-2 Μέτρηση Αριθμού Προσροφημένων Μορίων ( $N_s$ )

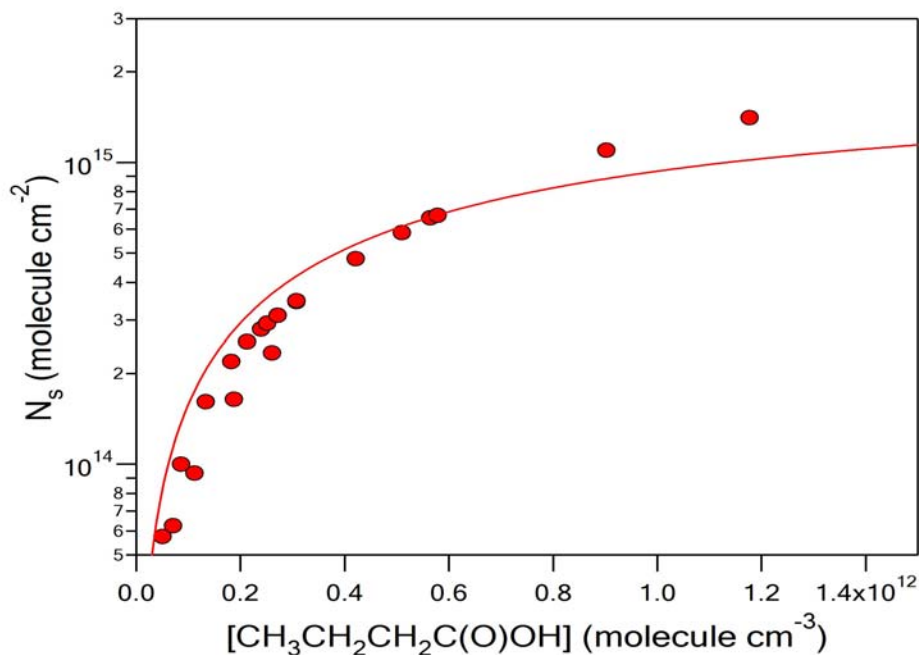
Η ετερογενής αλληλεπίδραση του βουτανοϊκού οξέος με επιφάνειες καθαρού πάγου μελετήθηκε για 4 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Για την ανάπτυξη των υποστρωμάτων, η κρυοστατούμενη χάλκινη επιφάνεια εκτέθηκε σε ατμούς νερού, για 20, περίπου, λεπτά. Με τη μέθοδο της σταδιακής εναπόθεσής τους είναι εφικτός ο σχηματισμός κατά το μάλλον ομαλών υποστρωμάτων, πάχους μερικών μικρομέτρων. Ο προσδιορισμός των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια των υποστρωμάτων ανά τετραγωνικό εκατοστό  $N_s$ , προσδιορίζεται από ένα τυπικό γράφημα ροής μορίων με το χρόνο, σε ένα πείραμα προσρόφησης, ολοκληρώνοντας σε κατάλληλο χρονικό παράθυρο. Στην προκειμένη περίπτωση τα χρονικά όρια ολοκλήρωσης για τη μέτρηση του αριθμού των μορίων που εισέρχονται στην στερεή φάση ήταν από τη στιγμή που η επιφάνεια εκτίθεται στο περιβάλλον αέριο ( $t = 0$  s), μέχρι τη χρονική στιγμή που το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι επανέρχεται σε δυναμική ισορροπία (στην συγκεκριμένη περίπτωση  $t = 100$  s). Στο γράφημα **10.6-A-2-1** αναπαριστώνται τυπικά πειράματα καταγραφής

της έντασης του μορίου συναρτήσει του χρόνου σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Στη θερμοκρασία των 207K, η αργή επάνοδος της μετρούμενης χαρακτηριστικής έντασης του προσροφούμενου μορίου καταδεικνύει ότι η μετακίνηση του συστήματος σε δυναμική ισορροπία είναι πολύ αργή διαδικασία. Η τάση αυτή επαναφοράς είναι χαρακτηριστική σε πειράματα όπου το προσροφηθέν μόριο διαχέεται στο εσωτερικό της επιφάνειας. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το φαινόμενο της διαστοιβαδικής διάχυσης του μορίου στην επιφάνεια πάγου είναι εντονότερο στη θερμοκρασία των 199K, όπου δεν παρατηρείται επάνοδος του σήματος της κορυφής του βουτανοϊκού οξέος που έχει επιλεγεί να μετράται. Η παρατήρηση αυτή δηλώνει την πλήρη διάχυση του βουτανοϊκού οξέος στην επιφάνεια του πάγου.

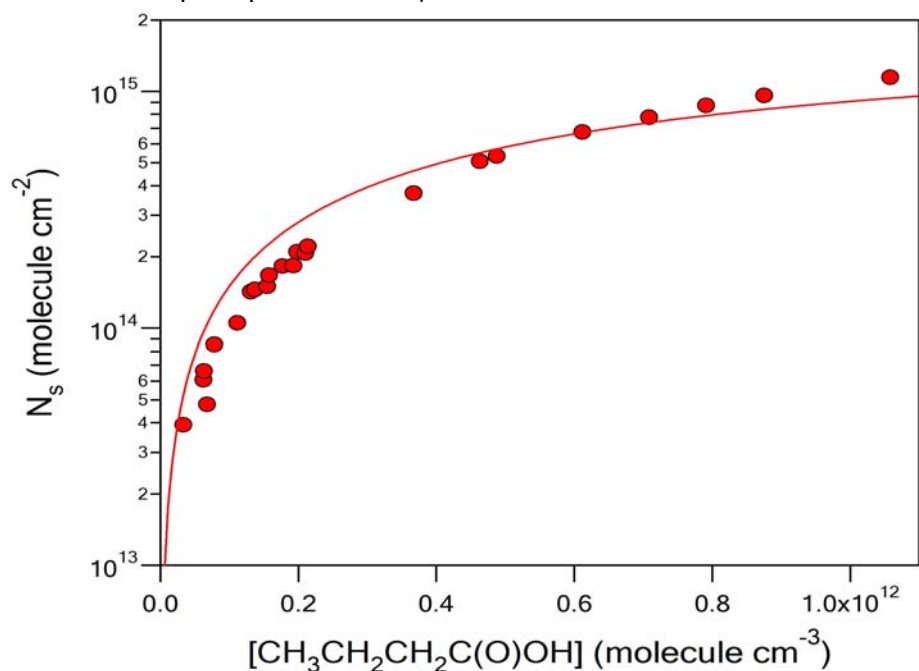


**Σχήμα 10.6-A-2-1.** Χαρακτηριστικά πειράματα προσρόφησης  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  σε καθαρές επιφάνειες πάγου. 1 Κόκκινη γραμμή πείραμα προσρόφησης βουτανοϊκού οξέος στους 207K 2 Κόκκινη γραμμή πείραμα προσρόφησης βουτανοϊκού οξέος στους 199K. Από το εμβυδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα τυπικό πείραμα εξάγεται ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ανά τετραγωνικό εκατοστό,  $N_s$ . Το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης ήταν  $\Delta t=100$  sec.

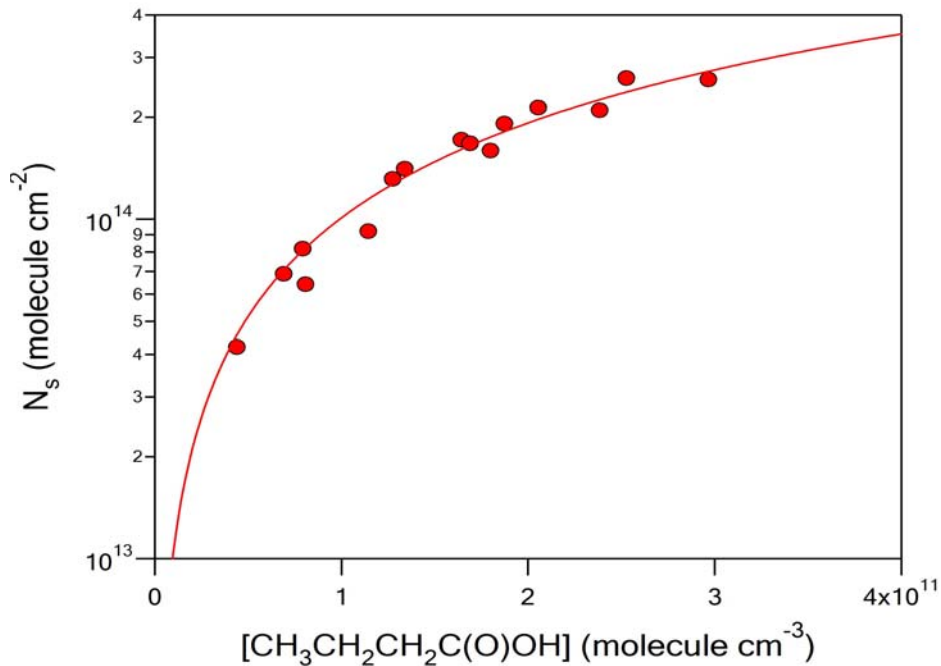
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης στις 4 θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων .



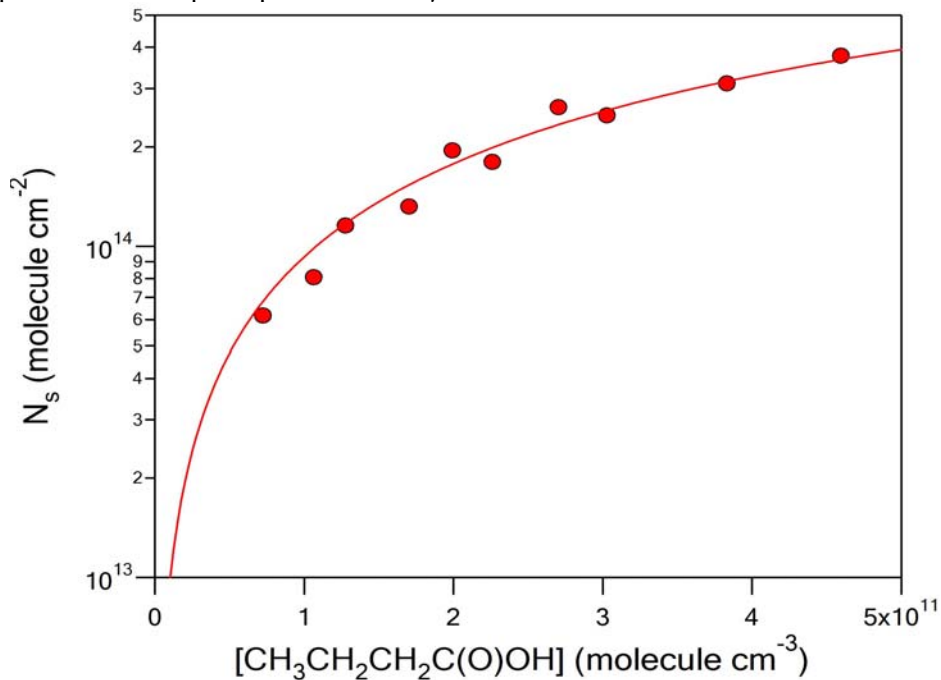
**Σχήμα 10.6-A-2-2.** Ισόθερμη προσρόφησης του βουτανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 199K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.6-A-2-3.** Ισόθερμη προσρόφησης του βουτανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 204K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



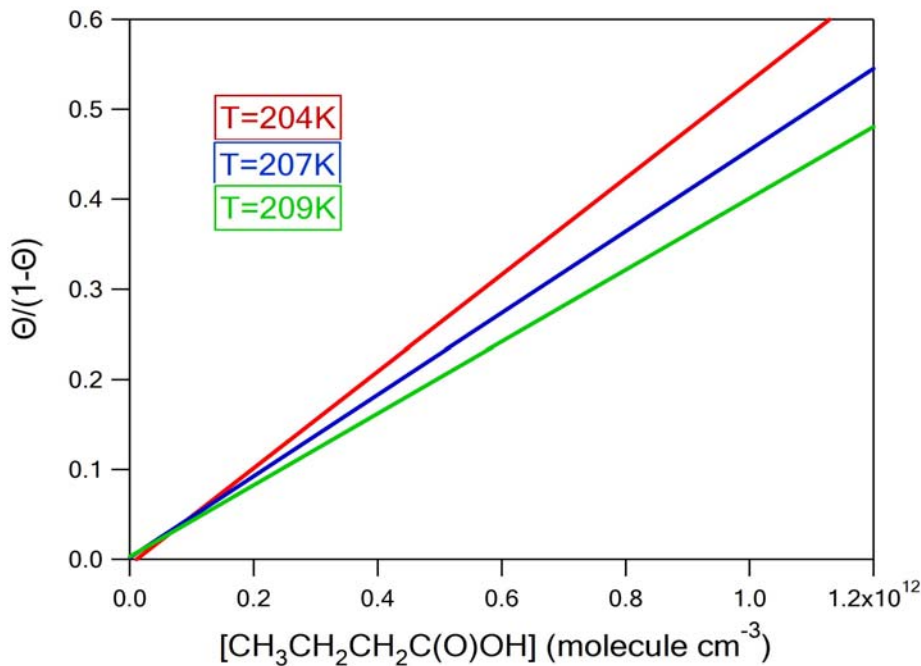
**Σχήμα 10.6-A-2-4.** Ισόθερμη προσρόφησης του βουτανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 207K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.



**Σχήμα 10.6-A-2-5.** Ισόθερμη προσρόφησης του βουτανοϊκού οξέος στην θερμοκρασία των 209K. Το κάθε σημείο αναπαριστά το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται σε ένα χαρακτηριστικό πείραμα ροής με το χρόνο. Αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου επιφέρει ως αποτέλεσμα τη σύγχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου.

Για την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, που προέκυψαν κατά την ετερογενή αλληλεπίδραση του βουτανοϊκού οξέος με επιφάνειες πάγου, χρησιμοποιήθηκε το θεωρητικό μοντέλο Langmuir [E.3.4-A.1.4]. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα τυχαία σφάλματα, η

ισόθερμη Langmuir εφαρμόστηκε στη θερμοκρασία των 199 K, όπου και διεξήχθησαν τα περισσότερα πειράματα, στη συγκεκριμένη περίπτωση. Με βάση το συγκεκριμένο μοντέλο, από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας,  $N_{max}$ , και από την τεταγμένη επί την αρχή, η σταθερά δυναμικής ισορροπίας Langmuir,  $K_{Lang}$ . Θεωρώντας ότι η τιμή του  $N_{max}$  παραμένει σταθερή και εφαρμόζοντας την εξίσωση [E.3.4-A.1.6] υπολογίζονται οι σταθερές ισορροπίας  $K_{Lang}$  για τις υπόλοιπες 3 θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία. (Σχήμα 10.6-A-2-6).



**Σχήμα 10.6-A-2-6.** Αναπαράσταση της εξάρτησης των γραμμικών προσαρμογών των διαγραμμάτων προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση  $\frac{\Theta}{1-\Theta} = K_{Lang}(T)[HC(O)OH]$ . Η τιμή του  $N_{max}$  διατηρήθηκε σταθερή για όλες της θερμοκρασίες θεωρώντας ότι παραμένει αμετάβλητη στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η σταθερά  $K_{Lang}$  εξάγεται από την κλίση της ευθείας. 1) Κόκκινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 204K 2) Μπλε συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 207K 3) Πράσινη συνεχής γραμμή: γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην θερμοκρασία των 209K.

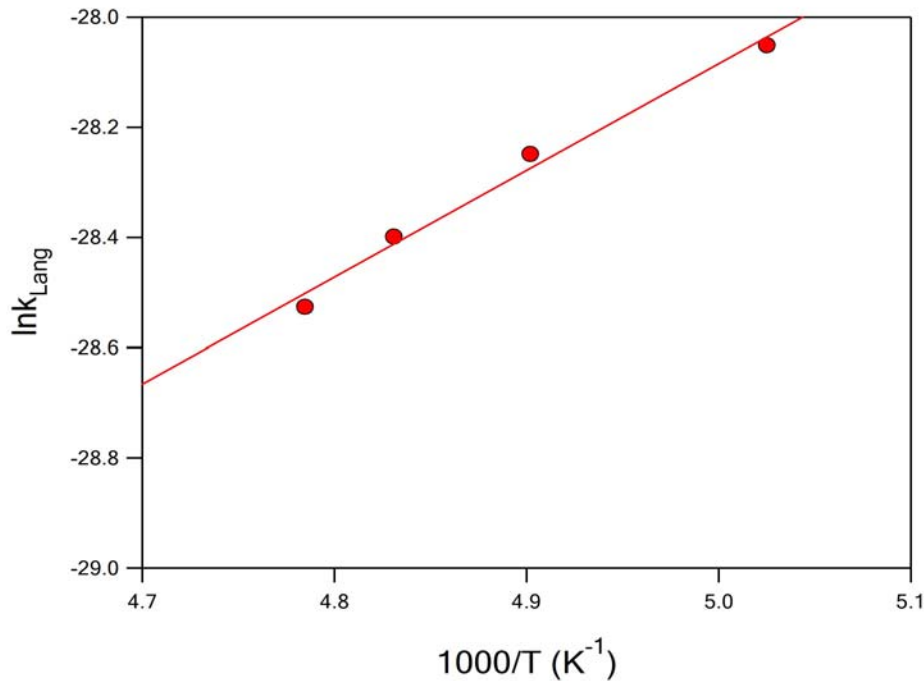
Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται συγκεντρωτικά, οι τιμές των σταθερών Langmuir έπειτα από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων



Θερμοκρασία (K)	$[C_3H_7C(O)OH] \times 10^{11}$ (molecule $cm^{-3}$ )	$N_{max} \times 10^{15}$ (molecule $cm^{-2}$ )	$K_{Lang} \times 10^{-13}$ ( $cm^3$ molecule $^{-1}$ )
199	0.504-11.8	(2.06±0.25)	(6.57±0.07)
204	0.333-10.8		(5.39±0.09)
207	0.439-1.80		(4.64±0.10)
209	0.725-4.59		(4.08±0.10)

**Πίνακας 10.6-A-2-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των σταθερών ισορροπίας  $K_{Lang}$  όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Το τελευταίο στάδιο ανάλυσης των δεδομένων, εφόσον προσδιοριστούν οι τιμές της σταθεράς  $K_{Lang}$  των αντιδράσεων για τις τέσσερις θερμοκρασίες, το αποτέλεσε η κατασκευή διαγράμματος του  $\ln K_{Lang}$  συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (Σχήμα 10.6-A-2-7) και ο προσδιορισμός των παραμέτρων  $\Delta H_{ads}$  και  $A$  από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων σε ένα τυπικό Van't Hoff διάγραμμα.



**Σχήμα 10.6-A-2-7.** Van 't Hoff διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της σταθεράς ισορροπίας  $K_{Lang}$  με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. 1) Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από πειράματα προσρόφησης του βουτανοϊκού οξέος σε καθαρές επιφάνειες πάγου Η διακεκομμένη συνεχής γραμμή εκφράζει την γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την έκφραση Van't Hoff  $\{ \ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \}$ . Από την κλίση της ευθείας εξαγεται η ενθαλπία προσρόφησης και από τη τεταγμένη επί την αρχή ο προεκθετικός παράγοντας  $A$ .

Η εξάρτηση της σταθεράς  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία προσδιορίστηκε ότι περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση:

$$K_{Lang} = (3.84 \pm 0.08) \times 10^{-17} \exp\left(-\frac{1938 \pm 160}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

Με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενθαλπία προσρόφησης να λαμβάνουν τιμές:

$$A=3.84 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ και } \Delta H_{\text{ads}} = (-16.1 \pm 1.3) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ της γραμμικής προσαρμογής των σημείων και εμπεριέχουν συστηματικά σφάλματα. Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις 4 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, που διεξήχθησαν τα πειράματα δίνονται στους ακόλουθους παρακάτω.

<i>T</i> = 209 K		<i>T</i> = 207 K	
$[C_3H_7C(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$	$[C_3H_7C(O)OH]/10^{11}$	$N_s/10^{13}$
0.725	6.18	0.439	4.21
1.06	8.06	0.690	6.89
1.28	11.6	0.792	8.18
1.70	13.2	0.808	6.42
1.99	19.5	1.14	9.21
2.26	18.0	1.27	13.1
2.70	26.4	1.34	14.1
3.03	24.9	1.64	17.2
		1.69	16.7
		1.80	15.9
<i>T</i> = 204 K		<i>T</i> = 199 K	
0.333	3.93	0.504	5.76
0.622	6.07	0.707	6.25
0.630	6.62	0.858	10.0
0.677	4.79	1.12	9.35
0.781	8.54	1.33	16.1
1.11	10.5	1.82	22.0
1.31	14.2	1.87	16.4
1.37	14.6	2.13	25.5
1.55	15.0	2.39	28.0
1.58	16.7	2.39	28.0
1.77	18.3	2.51	29.3
1.93	18.4	2.60	23.4
1.98	21.0	2.71	31.1
2.10	20.7	2.71	31.1
2.14	22.1	3.07	34.5
3.67	37.1	3.07	34.8
4.63	50.7	4.21	48.0
4.88	53.3	5.10	58.4
6.12	67.4	5.64	65.6
7.08	77.7	5.78	66.8
7.91	87.2	9.02	110
8.75	96.1	11.8	141
10.6	115		

**Πίνακας 10.6-A-2-2.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

### 10.6-B-1 Μέτρηση Αρχικών Συντελεστών Κατακράτησης (Initial Uptake Coefficients)

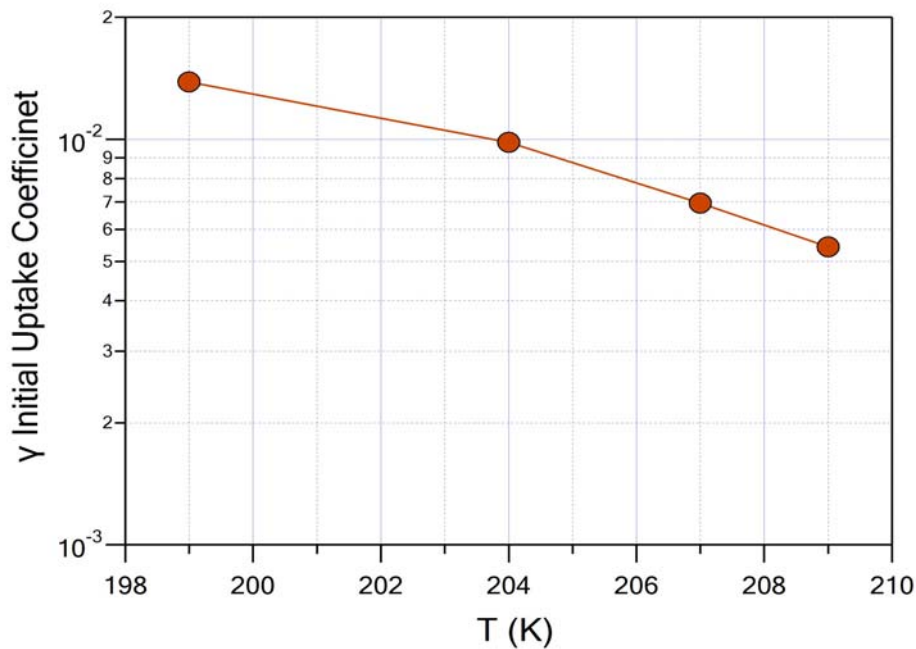
Για τον προσδιορισμό του συντελεστή κατακράτησης  $\gamma$  χρησιμοποιήθηκε η έκφραση 
$$\gamma^M = \frac{K_{up}^M}{\omega^M} = \frac{4V_R k_{esc}^M (I_0 - I_r)}{uA_s I_r}$$
, όπου  $I_0$  είναι μετρούμενη ένταση υπό συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και  $I_r$  η χαμηλότερη τιμή της έντασης που λαμβάνεται κατά την αρχική έκθεση της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο. Κατά το συγκεκριμένο διάστημα μπορεί ασφαλώς να θεωρηθεί ότι, υπό πρακτικά αμελητέα επικάλυψη της επιφάνειας, η προσρόφηση κυριαρχεί της εκρόφησης και συνεπώς σχετικά με τη διαφυγή των μορίων μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης  $\gamma$ . Παρά το μεγάλο αριθμό πειραμάτων που διεξήχθησαν, δεν υπήρξε ουδεμία συστηματική εξάρτηση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης από τη συγκέντρωση βουτανοϊκού οξέος στην αέρια φάση. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την αμελητέα μεταβολή της επικάλυψης της επιφάνειας σε τόσο μικρή χρονική έκθεση της, που καθιστά έγκυρη την αρχική μας θεώρηση. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι μόνο το 0.05% των διαθέσιμων θέσεων καταλαμβάνονται στο χρονικό παράθυρο στο οποίο εξάγονται οι αρχικοί συντελεστές κατακράτησης του μορίου.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του  $\gamma$  στο συνολικό εύρος των συγκεντρώσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα.

Θερμοκρασία (K)	$[C_3 H_7 C(O)OH] \times 10^{11}$ (molecule $cm^{-3}$ )	Αριθμός Μετρήσεων	$\gamma/10^{-4}$
199	0.504-14.9	24	138
204	0.333-10.6	23	98.2
207	0.439-2.97	15	69.6
209	0.725-4.59	10	54.3

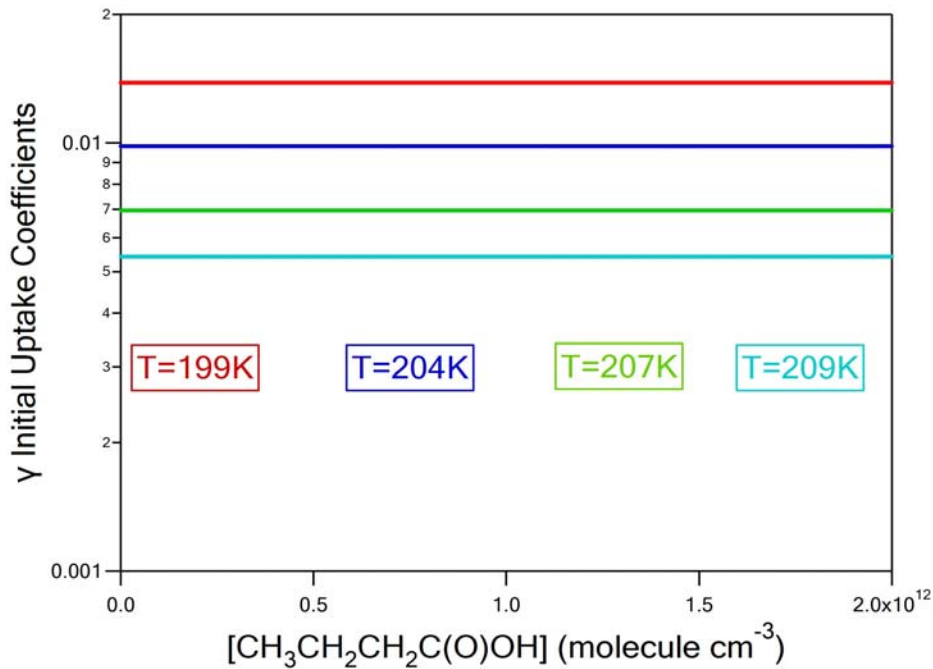
**Πίνακας 10.6-B-1-1.** Συγκεντρωτικός πίνακας των αρχικών συντελεστών κατακράτησης ( $\gamma$ ) στο εύρος το συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν η μελέτη του φαινομένου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα ανάδειξαν ότι οι αρχικοί συντελεστές κατακράτησης εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία του υποστρώματος.

Όπως παρατηρείται στον προηγούμενο πίνακα αλλά και στο σχήμα *Σχήμα 10.6-B-1-1*, η εξάρτηση του  $\gamma$  από τη θερμοκρασία του υποστρώματος είναι ιδιαίτερα έντονη, αφού η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά 10K επιφέρει υποτριπλασιασμό του συντελεστή κατακράτησης.



**Σχήμα 10.6-B-1-1.** Χαρακτηριστικό γράφημα εξάρτησης των συντελεστών αρχικής κατακράτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Το κάθε σημείο του διαγράμματος (κόκκινοι κύκλοι) αναπαριστά τη μέση τιμή 10-24 μετρήσεων.

Στο **Σχήμα 10.6-B-1-2** αναπαρίσταται η γραμμική προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης για τις 4 διαφορετικές θερμοκρασίες του υποστρώματος στις οποίες διεξήχθησαν πειράματα (**Πίνακας 10.6-B-1-1**).



**Σχήμα 10.6-B-1-2.** Αναπαράσταση της γραμμική προσαρμογή των συντελεστών κατακράτησης στις 4 διαφορετικές θερμοκρασίες του υποστρώματος σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 10-6-B-1-1. Για τη γραμμική προσαρμογή των σημείων εφαρμόστηκε η ευθεία της μορφής  $Y=B$  αφού οι τιμές των συντελεστών παραμένουν αμετάβλητες με την συγκέντρωση του υπερκείμενου αερίου.

Προσρόφηση Βουτανοϊκού Οξέος σε Επιφάνειες Πάγου

Ακολούθως παρατίθεται οι συγκεντρωτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

<i>T = 209 K</i>		<i>T = 207 K</i>	
$[C_3H_7C(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$	$[C_3H_7C(O)OH]/10^{11}$	$\gamma/10^{-4}$
0.725	72.6	0.439	69.8
1.06	29.7	0.690	89.3
1.28	81.5	0.792	109
1.70	40.8	0.808	38.3
1.99	71.8	1.14	40.9
2.26	44.4	1.27	93.3
2.70	60.1	1.34	72.6
3.03	50.5	1.64	91.9
3.83	47.4	1.69	67.2
4.59	43.9	1.80	51.3
		1.87	70.5
		2.05	83.9
		2.38	46.6
		2.53	74.4
		2.97	45.4
<i>T = 204 K</i>		<i>T=199K</i>	
0.333	394	0.504	119
0.622	78.8	0.858	128
0.630	101	1.33	188
0.677	21.9	1.82	172
0.781	127	2.13	161
1.11	67.5	2.39	136
1.31	124	2.51	159
1.37	105	2.71	115
1.55	67.1	3.07	103
1.58	93.0	3.07	106
1.77	81.6	4.21	109
1.93	57.0	5.10	115
1.98	86.4	5.64	124
2.10	67.7	5.78	121
2.14	84.1	9.02	190
3.67	71.4	11.8	166
4.63	104	14.9	148
4.88	87.3		
6.12	97.4		
7.08	87.7		
7.91	86.0		
8.75	88.5		
10.6	79.4		

Πίνακας 10.6-B-1-2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών κατακράτησης στην επιφάνεια του πάγου έπειτα από πειράματα σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

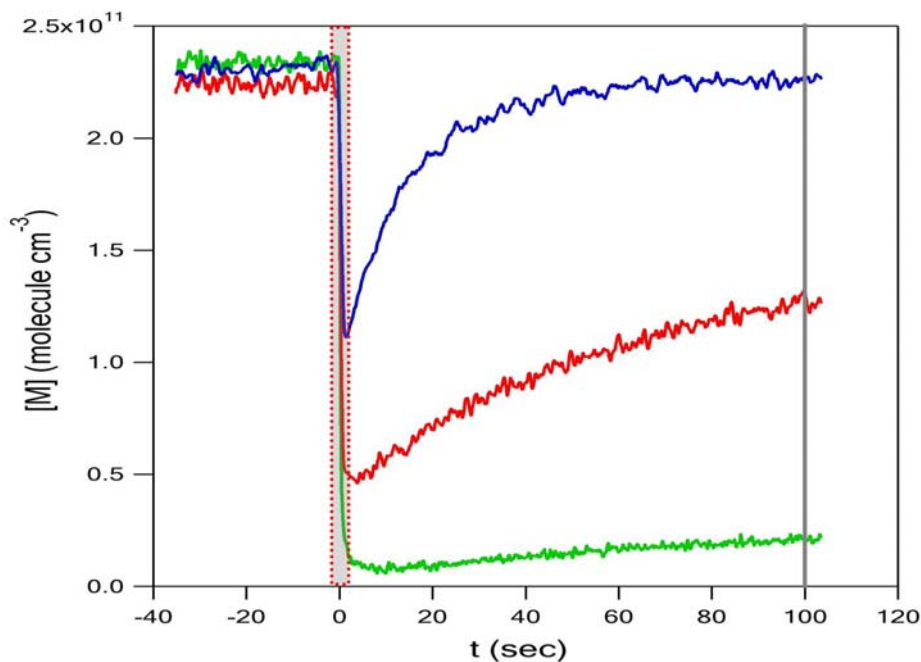
## 10.7 Συνολική Σύγκριση - Αποτίμηση Αποτελεσμάτων της Ετερογενούς Αλληλεπίδρασης Οργανικών Οξέων με Επιφάνειες Πάγου.

Προκειμένου να συγκεντρωθεί η πληροφορία που περιέχεται στο σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής και να αποτιμηθεί πληρέστερα και συνολικά, αφενός ο ρόλος των δομικών ιδιοτήτων των οργανικών οξέων στη δραστικότητα τους και αφετέρου η επίδρασή τους στο περιβάλλον απαιτείται η ενδελεχής και συνολική τους θεώρηση.

### 10.7-A Αλληλεπίδραση Οργανικών Οξέων με Επιφάνειες Καθαρού Πάγου.

#### *Εξάρτηση $N_s$ από την Ανθρακική Αλυσίδα του Οξέος*

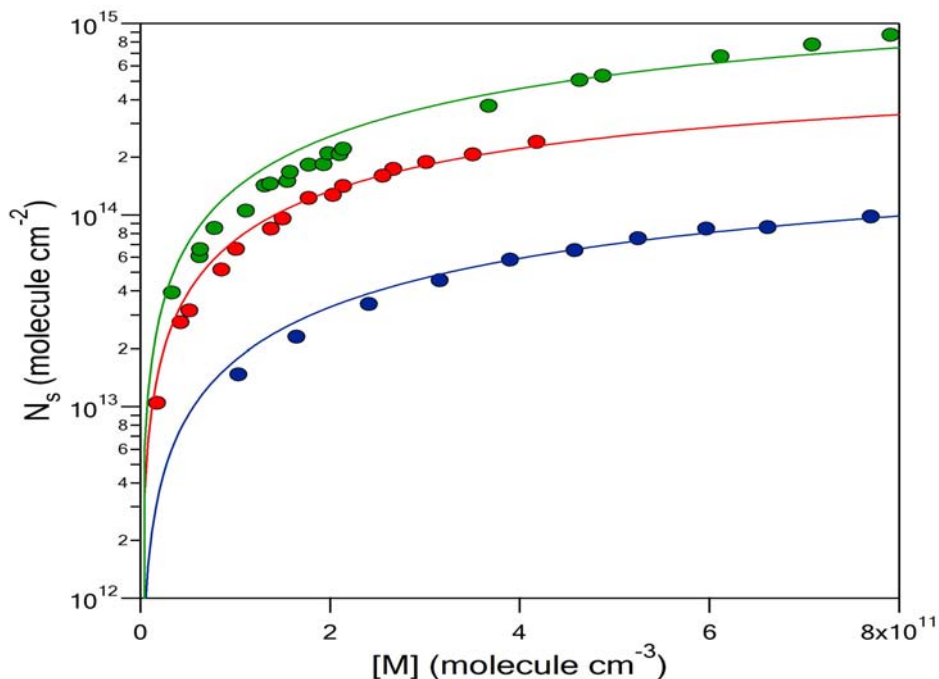
Η ικανότητα του κάθε οξέος να αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του πάγου καθορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες και εν γένει από τη χημική του «συγγένεια» με το υπόστρωμα. Μέσο προσδιορισμού της 'έντασης' της συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης αποτελεί ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται ανά τετραγωνικό εκατοστό στην εκάστοτε επιφάνεια,  $N_s$ . Συγκεκριμένα, το  $N_s$  συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα πρόσδεσης των μορίων με το υπόστρωμα. Συνεπώς, καθώς αυξάνει αυτός ο αριθμός, αυξάνεται επίσης η πιθανότητα προσρόφησης του μορίου στο υπόστρωμα. Η διαδικασία μέτρησης του αριθμού των μορίων που συγκρατούνται στη στερεή φάση ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφανείας  $N_s$ , έχει περιγραφεί εκτενώς στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων (παράγραφος 10.2-A-1). Στο γράφημα που ακολουθεί παρατίθενται τυπικά πειράματα προσρόφησης των οργανικών οξέων, που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, σε επιφάνειες πάγου σε θερμοκρασία  $T = 199\text{K}$ .



**Σχήμα 10.7-A-1.** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης των καρβοξυλικών οξέων:  $\text{HC(O)OH}$  (μπλε συνεχής γραμμή),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  (κόκκινη συνεχής γραμμή) και  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C(O)OH}$  (πράσινη συνεχής γραμμή), με το χρόνο, κατά την προσρόφσή τους σε επιφάνεια καθαρού πάγου, σε θερμοκρασία 199K. Ο προσδιορισμός του αριθμού των μορίων που συγκρατούνται στη στερεή φάση προκύπτει από την χρονική ολοκλήρωση της συγκέντρωσης των μορίων σε χρονικό παράθυρο 100 s, ενώ ο συντελεστής αρχικής κατακράτησης  $\gamma$  προσδιορίζεται από την αρχική πτώση της συγκέντρωσης αέριας φάσης κατά την έκθεσή τους στη επιφάνεια πάγου (γραμμοσκιασμένη περιοχή,  $t: 0 - 2$  s).

Όπως φαίνεται στο άνωθεν διάγραμμα, αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας, αυξάνει συγχρόνως ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στο υπόστρωμα πάγου, ανά μονάδα επιφάνειας και συνεπώς, η πιθανότητα προσρόφής τους. Το ενδεχόμενο, η παρατηρούμενη τάση να οφείλεται στη συμπύκνωση των μορίων με μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες, στις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα, διερευνήθηκε πραγματοποιώντας ανεξάρτητες μετρήσεις σε ταυτόσημες συνθήκες θερμοκρασιών και πιέσεων, απουσία υποστρώματος πάγου. Στα συγκεκριμένα πειράματα δεν παρατηρήθηκε καμία τάση προσρόφησης-συμπύκνωσης των μορίων. Συνεπώς, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται αμιγώς, για φαινόμενο προσρόφησης των μορίων στο υπόστρωμα πάγου και δεν σχετίζεται με φαινόμενα μετάπτωσης φάσεων. Η παρατηρούμενη αυξητική τάση της πιθανότητας προσρόφησης, η οποία καταδεικνύεται επίσης, από τις καμπύλες ισοθέρμων που προέκυψαν για τα τρία καρβοξυλικά οξέα (Σχήμα 10.7-A-1), μπορεί να αποδοθεί στην ισχυροποίηση της πόλωσης των μορίων, αφενός εξαιτίας της έλξης ηλεκτρονιακής πυκνότητας μέσω  $\sigma$ -δεσμών από την καρβοξυλομάδα, λόγω του ισχυρού επαγωγικού της φαινομένου ( $-I$ ) και αφετέρου λόγω της εντονότερης απόδοσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας, καθώς η ανθρακική αλυσίδα της αλκυλ-ομάδας αυξάνεται ( $+I$ ). Τα δύο αυτά συνδραστικά φαινόμενα, καθιστώντας την ενδομοριακή διπολική τάση εντονότερη, βοηθούν το σύστημα να

προσανατολιστεί καλύτερα μακρόθεν και συνεπώς να έχει την καταλληλότερη διευθέτηση, ώστε να προσδεθεί (να προσεγγίσει τη διαθέσιμη θέση με το σωστό προσανατολισμό). Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη ερμηνεία είναι συνεπής με τα πειραματικά αποτελέσματα, δεν υπάρχουν άμεσες πειραματικές αποδείξεις και συνεπώς δεν αποτελεί, παρά μία πρώτη ποιοτική ερμηνεία της παρατηρούμενης τάσης.



**Σχήμα 10.7-A-2.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της πιθανότητας πρόσδεσης των καρβοξυλικών οξέων:  $\text{HC(O)OH}$  (μπλε κύκλοι),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  (κόκκινοι κύκλοι) και  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C(O)OH}$  (πράσινοι κύκλοι) συναρτήσεως της αντίστοιχης συγκέντρωσής τους στην αέρια φάση, κατά την αλληλεπίδρασή τους με επιφάνειες καθαρού πάγου. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές των πειραματικών σημείων βάσει του μοντέλου Langmuir (ισόθερμες Langmuir), σε θερμοκρασία  $T = 204 \text{ K}$ .

### Εξάρτηση $N_{MAX}$ από την Ανθρακική Αλυσίδα του Οξέος

Παρά το γεγονός ότι δεν αποτελεί την πλέον προφανή συσχέτιση, ο μέγιστος αριθμός διαθέσιμων θέσεων πρόσδεσης  $N_{max}$  μίας στερεής επιφάνειας εμφανίζει έντονη εξάρτηση από το μέγεθος και τη χωροδιάταξη της ανθρακικής αλυσίδας του προσροφηθέντος καρβοξυλικού οξέος. Συγκεκριμένα, τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής κατέδειξαν ότι η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας επιφέρει σύγχρονη αύξηση στον προσδιοριζόμενο αριθμό διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του πάγου. Αναλυτικά, το σύνολο των αποτελεσμάτων για τα  $N_{max}$  του υποστρώματος καθαρού πάγου (σταθερού εμβαδού), κατά την ετερογενή του αλληλεπίδραση με τα καρβοξυλικά οξέα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή ( $\text{R-C(O)OH}$ , R: -H,  $-\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) παρατίθενται στον πίνακα 10.7-A-1. Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι ο αριθμός των **Ενεργών Θέσεων** ενός στερεού υποστρώματος εξαρτάται **αποκλειστικά** από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια, το πάχος και τη δομή της. Ωστόσο, οι **Διαθέσιμες Θέσεις** για προσρόφηση,  $N_{max}$ , καθορίζονται από τη φύση της αλληλεπίδρασης του μορίου με



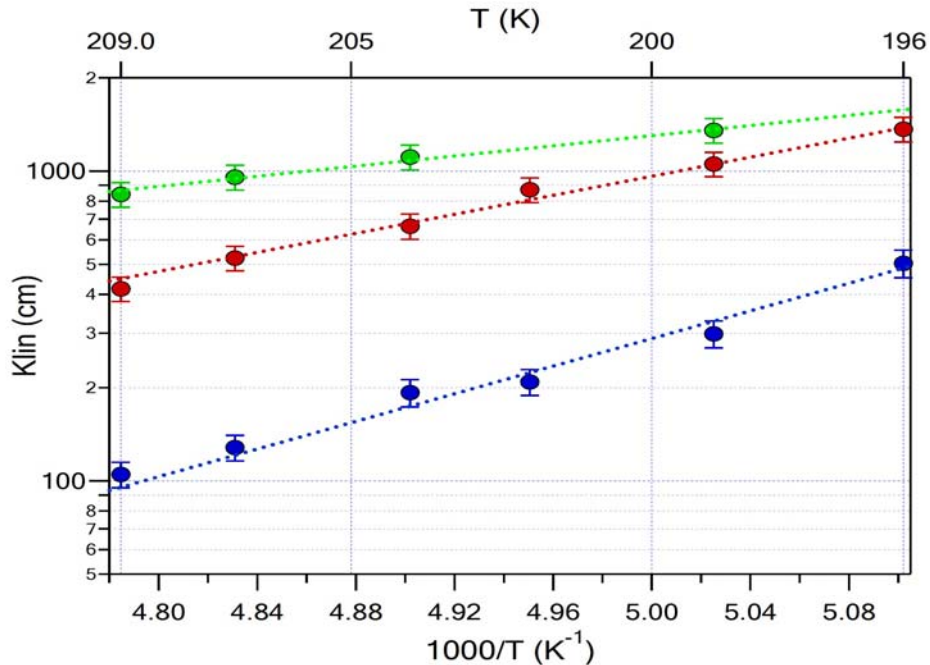
την επιφάνεια και αποτελούν ένα ποσοστό των **Ενεργών Θέσεων**. Συνεπώς, το  $N_{max}$  αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για την μονοσήμαντα ορισμένη ετερογενή αλληλεπίδραση συγκεκριμένου αερίου με επιφάνεια δεδομένου εμβαδού και καθορίζεται από την ικανότητα του ίδιου του μορίου να ενεργοποιεί τις θέσεις της επιφάνειας.

Η ποσοτικοποίηση και πρόβλεψη του συγκεκριμένου φαινομένου αποτελεί ένα εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα, καθόσον οι παράμετροι που υπεισέρχονται είναι πολλές και η ενδελεχής μελέτη τους προϋποθέτει την ανεξάρτητη διερεύνηση και δυναμική καταγραφή τους (χρονική εξέλιξη), σε μικροσκοπική κλίμακα. Ωστόσο, ποιοτικά, οι παράγοντες που αναμένεται να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο είναι α) ο προσανατολισμός και η διευθέτηση των προσροφούμενων μορίων, β) το μέγεθος και το είδος των μη αλληλεπιδρώντων με την επιφάνεια ανθρακικών ή μη αλυσίδων, γ) η ύπαρξη και η ισχύς των διπόλων, κυρίως στις ομάδες αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, δ) η ισχύς της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, ε) η ενδεχόμενη διάχυση στο εσωτερικό των επιφανειών και στ) η αλληλεπίδραση μεταξύ των προσδεδεμένων μορίων.

### **Εξάρτηση Προσρόφησης από την Θερμοκρασία Υποστρώματος**

Ένας επιπρόσθετος σημαντικότερος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η προσρόφηση ενός μορίου σε μία στερεή επιφάνεια, όπως αποδεικνύεται από τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας διατριβής, είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος. Η ποσοτικοποίηση της εξάρτησης της προσρόφησης από τη θερμοκρασία του υποστρώματος προϋποθέτει την ενδελεχή και διεξοδική μελέτη του φαινομένου. Η εξάρτηση της προσρόφησης από τη θερμοκρασία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για το μηχανισμό εξέλιξης του φαινομένου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αρκετές, πλην όμως σχετικά κοντινές θερμοκρασίες, προκειμένου να συναχθούν αξιόπιστα και συστηματικά συμπεράσματα για την επίδρασή της. Όπως αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα, η διακριτική ικανότητα παρατήρησης των φαινομένων ήταν εξαιρετική και οι διαφορές των θερμοκρασιών ικανές, ώστε να παρατηρηθούν συστηματικές μεταβολές στα κρίσιμα μετρούμενα μεγέθη. Για τον έλεγχο επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων διεξήχθησαν αλληπάλλληλα πειράματα με τυχαία επιλογή θερμοκρασιών, χωρίς να παρατηρηθούν αξιοσημείωτες τυχαίες ή συστηματικές αποκλίσεις. Για την περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων και την αποσαφήνιση των συντελούμενων διεργασιών, τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν ως στατιστικό δείγμα προσομοίωσης του θεωρητικού μοντέλου Langmuir. Η προσαρμογή τους με τις αντίστοιχες ισόθερμες ήταν ικανοποιητικότερη και οδήγησε στον προσδιορισμό της σταθεράς δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$ . Ωστόσο άμεση σύγκριση μεταξύ των σταθερών  $K_{Lang}$  δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί καθώς για την εξαγωγή τους χρησιμοποιείται διαφορετική τιμή  $N_{max}$  για το κάθε οργανικό οξύ. Για το λόγο αυτό εισάγεται μια

νέα σταθερά η  $K_{lin}$  ( $K_{Lang} \times N_{max}$ ). Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται το συγκεντρωτικό van't Hoff γράφημα του συνόλου των καρβοξυλικών οξέων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που εξήχθησαν παρατίθενται στους πίνακες 10.7-A-1 και 10.7-A-2.



**Σχημα 10.7-A-3.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της σταθεράς  $K_{Lang}$  των καρβοξυλικών οξέων:  $HC(O)OH$  (μπλε κύκλοι) και  $CH_3CH_2C(O)OH$  (κόκκινοι κύκλοι) και  $CH_3CH_2CH_2C(O)OH$  (πράσινοι κύκλοι), από τη θερμοκρασία σε επιφάνειες καθαρού πάγου. Οι διακεκομμένες συνεχείς γραμμές εκφράζουν τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων βάσει της έκφρασης Van't Hoff  $\{K_{Lang} = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right)\}$ . Τα απεικονιζόμενα

στο σχήμα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Οργανικό οξύ	$\Delta H_{ads}$ kJ mol <sup>-1</sup>	A (cm <sup>3</sup> molecule s <sup>-1</sup> )	$N_{max}$ (10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup> )
HC(O)OH	-39.6±3.5	4.433x10 <sup>-23</sup>	2.94±0.67
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH	-31.3±1.5	9.5954x10 <sup>-21</sup>	6.73±0.61
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH	-16.1±1.3	3.84x10 <sup>-17</sup>	20.6±2.5
$K_{Lang}$ (10 <sup>-13</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )			
T (K)	HC(O)OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH
196	(23.2±1.75)	(20.4±1.86)	-
199	(11.4±1.01)	(15.7±1.42)	(6.57±0.37)
202	(7.84±0.68)	(12.9±1.19)	-
204	(6.56±0.66)	(9.89±0.93)	(5.39±0.43)
207	(5.40±0.42)	(7.81±0.71)	(4.64±0.50)
209	(4.18±0.34)	(6.21±0.56)	(4.08±0.60)

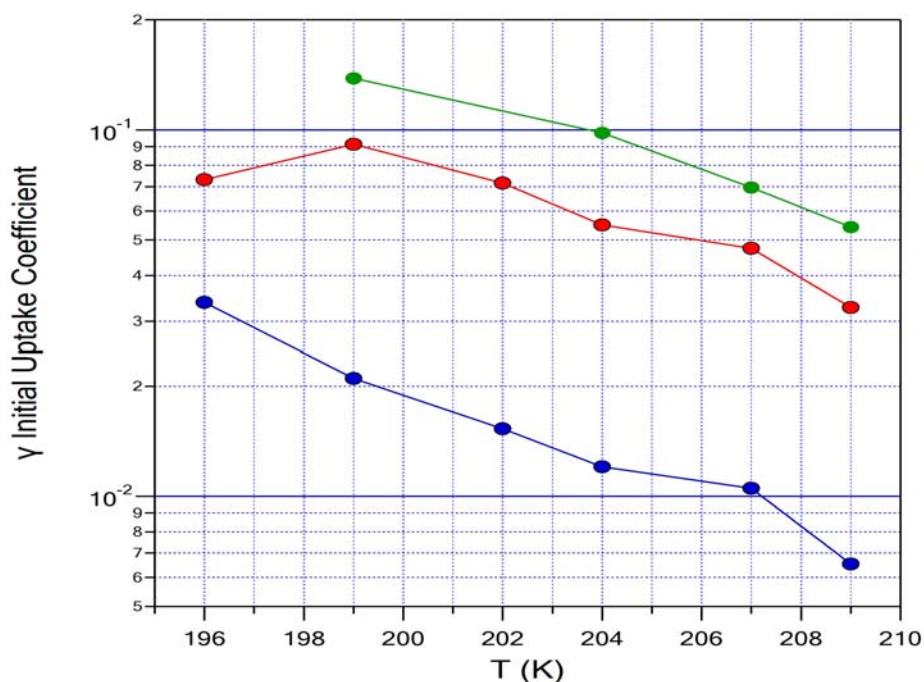
**Πίνακας 10.7-A-1.** Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων ενθαλπών προσρόφησης  $\Delta H_{ads}$ , προεκθετικών παραγόντων A και σταθερών δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$ , κατόπιν γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων βάσει της έκφρασης van't Hoff και με το μοντέλο ισόθερμης Langmuir.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η  $K_{Lin}$  αποτελεί μέτρο της ισχύος της ετερογενούς αλληλεπίδρασης και κατ' επέκταση της προσρόφησης των αερίων σε επιφάνειες. Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, την ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες πάγου την εμφανίζει το βουτανικό οξύ, σε όλες τις θερμοκρασίες υποστρώματος που διεξήχθησαν πειράματα. Η παρατηρούμενη τάση, σε συνδυασμό με την αυξημένη πιθανότητα πρόσδεσης του βουτανικού οξέος σε επιφάνεια πάγου και την όχι ασήμαντη ατμοσφαιρική αφθονία του, υποδεικνύει το ρόλο της ετερογενούς του χημείας στην ατμόσφαιρα δυνητικά σημαντικό και επιτάσσει τη συστηματικότερη και διεξοδικότερη μελέτη του. Αξίζει να σημειωθεί, ότι και σε αυτή την περίπτωση το φαινόμενο εξαρτάται από πολλές και ανταγωνιστικές παραμέτρους (εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες) και είναι εξαιρετικά δύσκολο, ιδιαίτερα σε μόρια με σχετική χημική συνάφεια, να προβλεφθεί η τάση τους, απουσία πειραματικών δεδομένων. Εντούτοις, εξαιτίας της κρισιμότητας που φέρεται να διαδραματίζουν οι ετερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα, η σύνθεση ενός μοντέλου συσχέτισης δομής-δραστικότητας θα αποτελούσε ένα εξαιρετικά εύχρηστο εργαλείο, για την ταχεία συμπερίληψη ετερογενών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν κρίσιμες οργανικές πητικές ενώσεις σε φωτοχημικά μοντέλα παγκόσμιας προσομοίωσης της ατμόσφαιρας και την έγκυρη αποτίμηση του ρόλου τους.

### ***Συντελεστές Αρχικής Κατακράτησης***

Οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης,  $\gamma$ , των καρβοξυλικών οξέων  $R-C(O)OH$  ( $R$ :  $-H$ ,  $-CH_2CH_3$  και  $-CH_2CH_2CH_3$ ) αποτελούν την αμιγώς κινητική ποσότητα που εξήχθη από την παρούσα μελέτη. Η φυσική τους σημασία εντοπίζεται στην ιδιότητά τους να αποτελούν μέτρο της ικανότητας του υποστρώματος να αλληλεπιδρά με το υπερκείμενο μόριο, σε μηδενικό ποσοστό επικάλυψής του. Δηλαδή, θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν, ως το μέτρο συγγένειας του υποστρώματος για το υπερκείμενο αέριο, καθόσον επηρεάζεται, πρακτικά, αμελητέα από παράγοντες όπως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσδεθέντων μορίων ή τις επαγόμενες της πρόσδεσης στερεοχημικές παρεμποδίσεις. Όπως φαίνεται στο σχήμα 10.7-A-1, ο προσδιορισμός του  $\gamma$  συντελείται στα 2 πρώτα δευτερόλεπτα του φαινομένου, όταν δηλαδή η επικάλυψη της επιφάνειας είναι σημαντικά μικρότερη από 1 %. Στο σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής (**παράγραφος 10.2-B-1**) παρατηρείται έντονη εξάρτηση του  $\gamma$  από τη θερμοκρασία. Επιπρόσθετα, για σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου παρατηρείται εξάρτηση του  $\gamma$ , τόσο από τη συγκέντρωση, όσο και από την επικάλυψη. Η παρατηρούμενη τάση αποδίδεται στο γεγονός, ότι αύξηση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου αερίου και κατ' επέκταση της επικάλυψης της επιφάνειας καθιστά σημαντικούς, παράγοντες που δεν σχετίζονται άμεσα με τη συνάφεια της επιφάνειας με την εν δυνάμει προσδεόμενη ένωση, όπως στερεοχημικές παρεμποδίσεις και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Αναμενόμενο αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση

του  $\gamma$ , όπως πειραματικά παρατηρείται και χαρακτηριστικά απεικονίζεται στα διαγράμματα *Σχήματα 10.2-B-2 και 10.5-A-4-1*. Αντιθέτως, κατά τη μετάβαση σε περιοχές χαμηλών συγκεντρώσεων του υπερκείμενου αερίου οι συγκεκριμένοι παράγοντες καθίστανται αμελητέοι και η μοναδική εξάρτηση που εμφανίζει το  $\gamma$  είναι από τη θερμοκρασία. Στο γράφημα που ακολουθεί αναπαριστάται η εξάρτηση των συντελεστών κατακράτησης από τη θερμοκρασία, για τα τρία καρβοξυλικά οξέα που μελετήθηκαν. Όπως αναμένεται, η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει μείωση των συντελεστών αρχικής κατακράτησης των οξέων στην επιφάνεια.



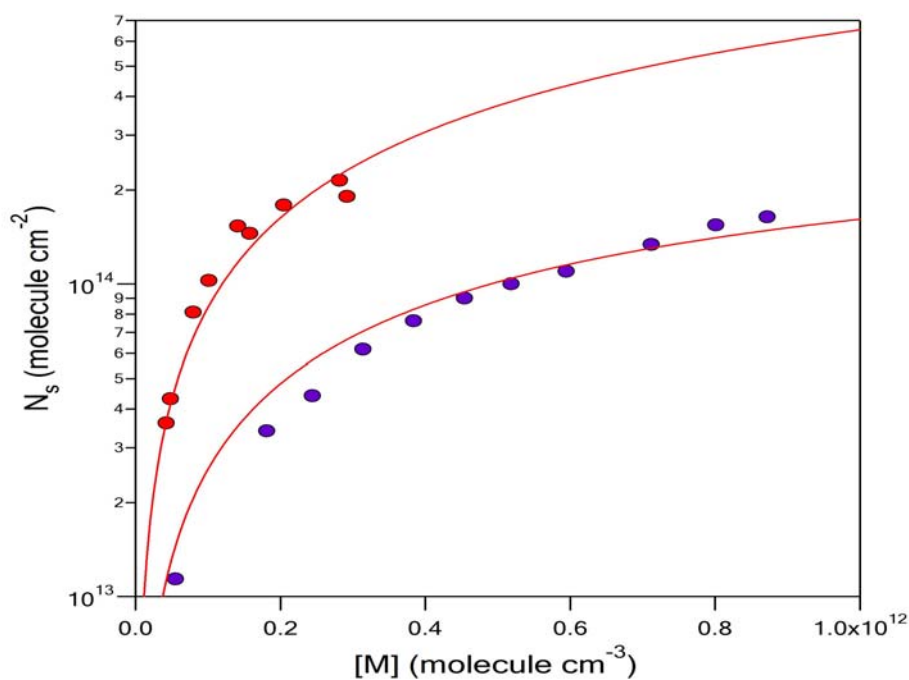
**Σχήμα 10.7-A-4.** Συγκριτικό γράφημα εξάρτησης των συντελεστών αρχικής κατακράτησης των καρβοξυλικών οξέων: α) HC(O)OH (μπλε κύκλοι), β) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH (κόκκινοι κύκλοι) και γ) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)OH (πράσινοι κύκλοι) από τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα αφορούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπερκείμενου αερίου και αμελητέα ποσοστά επικάλυψης της επιφάνειας.

Συνεπώς, συγκριτικά, παρατηρείται συστηματική αύξηση των  $\gamma$ , για όλες τις θερμοκρασίες υποστρώματος, αυξανομένης της ανθρακικής αλυσίδας. Το γεγονός αυτό προσαυξάνει σημαντικά το ρόλο καρβοξυλικών οξέων μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας (καρβοξυλικών τελομερών) και καθιστά αναγκαία τη μελέτη τους ακόμα και σε περιπτώσεις καρβοξυλικών τελομερών με σχετικά μικρές ατμοσφαιρικές αφθονίες.

## 10.7-B Αλληλεπίδραση Οργανικών Οξέων με Εμπλουτισμένες Επιφάνειες Πάγου

Η επίδραση του νιτρικού οξέος ως «πρόσμιξη» σε επιφάνειες πάγου διερευνήθηκε ενδελεχώς στα δυο εκ των τριών οξέων των οποίων ο ρόλος της ετερογενούς τους χημείας στην ατμόσφαιρα

μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή. Τα πειράματα προσρόφησης των μορίων μεθανοϊκού και προπανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες κατέδειξαν ότι η παρουσία του  $\text{HNO}_3$  ευνοεί τη διάχυση των προσδεθέντων μορίων στο εσωτερικό της επιφάνειας του πάγου και συνεπώς αλλάζει άρδην τη φύση της διεργασίας. Η διάχυση των οργανικών οξέων στα υποστρώματα πάγου έχει ως αποτέλεσμα τη διαρκή αναγέννηση των **Ενεργών Θέσεων** της επιφάνειας και συνεπώς τη ραγδαία αύξηση του αριθμού των μορίων που προσροφώνται στο υπόστρωμα ανά μονάδα επιφάνειας,  $N_s$  (**Σχήμα 10.7-B-1**). Βέβαια, η έννοια του  $N_s$  πλέον, αποκτά τελείως διαφορετικό χαρακτήρα, καθώς η διεργασία δεν συντελείται αποκλειστικά στην στοιβάδα 'έκθεσης-σθένους' της επιφάνειας, αλλά το φαινόμενο αποκτά ένα πολυστρωματικό χαρακτήρα, με τη διάχυση να καθορίζει το ρυθμό αναγέννησης των Διαθέσιμων Θέσεων και συνεπώς τη διαδικασία προσρόφησης των καρβοξυλικών οξέων καθεαυτή. Συγκεντρωτικά, τα  $N_{\max}$  που προσδιορίστηκαν στα συγκεκριμένα πειράματα παρατίθενται στον **Πίνακα 10.7-B-1**, ενώ το συγκριτικό διάγραμμα των ισοθέρων προσρόφησης του μεθανοϊκού και προπανοϊκού οξέος στις εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με κατά βάρος αναλογία 1.96%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ , στην αέρια φάση φαίνεται στο **Σχήμα 10.7-B-1**.

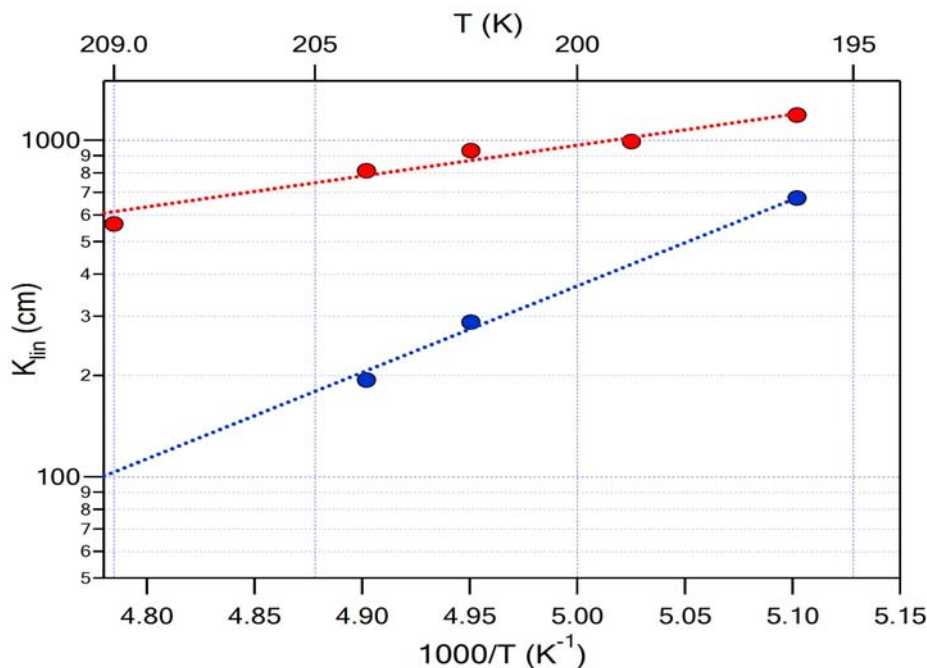


**Σχήμα 10.7-B-1.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της πιθανότητας πρόσδεσης των καρβοξυλικών οξέων:  $\text{HC(O)OH}$  (μπλε κύκλοι) και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$  (κόκκινοι κύκλοι) συναρτήσεως της αντίστοιχης συγκέντρωσής τους στην αέρια φάση, κατά την αλληλεπίδρασή τους με επιφάνειες εμπλουτισμένου πάγου με  $\text{HNO}_3$  σε κατά βάρος αναλογία 1.96%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές των πειραματικών σημείων βάσει του μοντέλου Langmuir (ισόθερμες Langmuir), σε θερμοκρασία  $T = 202 \text{ K}$ .

Σε πλήρη αντιστοιχία με τα πειράματα που διεξήχθησαν σε επιφάνειες καθαρού πάγου, τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης των οξέων στις εμπλουτισμένες με  $\text{HNO}_3$  επιφάνειες

αναλύθηκαν βάσει του θεωρητικού μοντέλου της ισόθερμης Langmuir. Η προσαρμογή των σημείων του διαγράμματος οδήγησε στον προσδιορισμό της σταθεράς δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$  για το θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Όπως αντανακλάται στο **Σχήμα 10.7-B-1** από τις διαφορές στην  $K_{Lang}$ , που ανέρχονται σε μία τάξη μεγέθους, το προπανοϊκό οξύ συνδέεται σημαντικά ισχυρότερα με το εμπλουτισμένο υπόστρωμα, συγκριτικά με το μεθανοϊκό. Η συγκεκριμένη παρατήρηση, μεμονωμένα, δηλώνει την εν δυνάμει σημαντικότητα των καρβοξυλικών οξέων σχετικά χαμηλής ατμοσφαιρικής αφθονίας και την ανάγκη αποτίμησης της δραστηριότητάς τους, προκειμένου να υπάρχει σαφής εικόνα του ρόλου της ετερογενούς τους δραστηριότητας στην ατμόσφαιρα και της επίδρασής τους στο Κλίμα. Συνολικά, ωστόσο, ο καίριας σημασίας ρόλος του  $HNO_3$  στην αποδοτικότητα των επιφανειών πάγων σαν δεξαμενές ιχνών αερίων ενδέχεται να δρομολογεί ραγδαίες εξελίξεις στη συνολική θεώρηση της ατμοσφαιρικής χημείας σε περιοχές που ενυπάρχουν δισυστατικά  $H_2O/HNO_3$  σωματίδια (Υψηλή Τροπόσφαιρα/Χαμηλή Στρατόσφαιρα).

Τέλος, κατασκευάστηκαν διαγράμματα προσδιορισμού της εξάρτησης της  $K_{Lang}$  από τη θερμοκρασία του υποστρώματος (van't Hoff). Σε πλήρη αντιστοιχία με τα πειράματα που διεξήχθησαν σε επιφάνειες καθαρού πάγου, από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, βάσει της έκφρασης van't Hoff, προέκυψαν κρίσιμες θερμοδυναμικές σταθερές που προϋποτίθενται για τη συνολική και διεξοδική διερεύνηση του μηχανισμού πρόσδεσης των ιχνών αερίων στις επιφάνειες. Τέλος, είναι χαρακτηριστικό ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μελέτης, το προπανοϊκό οξύ συνδέεται ισχυρότερα με την εμπλουτισμένη επιφάνεια, από ότι το μεθανοϊκό.



**Σχήμα 10.7-B-2.** Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της σταθεράς  $K_{Lang}$  των καρβοξυλικών οξέων:  $HC(O)OH$  (μπλε κύκλοι) και  $CH_3CH_2C(O)OH$  (κόκκινοι κύκλοι), από τη θερμοκρασία σε εμπλουτισμένες με  $HNO_3$  επιφάνειες πάγου, 1.96%  $HNO_3/H_2O$ . Οι διακεκομμένες συνεχείς γραμμές εκφράζουν τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων βάσει της έκφρασης Van't Hoff  $\{ K_{Lang} = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \}$ . Τα απεικονιζόμενα στο σχήμα σφάλματα (error bars) δίνονται σε όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Οργανικό οξύ	$\Delta H_{ads}$ kJ mol <sup>-1</sup>	A (cm <sup>3</sup> molecule s <sup>-1</sup> )	$N_{max}$ (10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-2</sup> )
HC(O)OH	-50.5±4.1	(5.94±0.54)×10 <sup>-26</sup>	3.93±0.034
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH	-18.84±2.17	(4.77±0.36)×10 <sup>-18</sup>	24.4±5.6

**Πίνακας 10.7-B-1.** Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων ενθαλπών προσρόφησης  $\Delta H_{ads}$  και προεκθετικού παράγοντα A, κατόπιν γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων βάσει της έκφρασης van't Hoff:  $\ln(k_{Lang}) = \ln A - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}$ .

T (K)	$K_{Lang}$ (10 <sup>-13</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> )	
	HC(O)OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OH
196	(17.1±0.17)	(4.87±0.14)
199	-	(4.06±0.06)
202	(7.33±0.26)	(3.82±0.01)
204	(4.93±0.26)	(3.33±0.06)
207	-	-
209	-	(2.31±0.03)

**Πίνακας 10.7-B-2.** Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων σταθερών δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$ , κατόπιν επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων με το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir, για όλες τις θερμοκρασίες υποστρωμάτων που διεξήχθησαν πειράματα.

## 10.7-Γ Επιπτώσεις στην Ατμόσφαιρα

Οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης ( $\gamma$ ) κατά την αλληλεπίδραση καρβοξυλικών οξέων με γενικό τύπο R-C(O)OH με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με ίχνη HNO<sub>3</sub> πάγου δύναται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής τους στην ατμόσφαιρα, θεωρώντας ως αποκλειστική δεξαμενή τους, την ετερογενή τους κατανάλωση. Συγκεκριμένα, ο χρόνος ζωής των οργανικών οξέων στην ατμόσφαιρα ( $\tau_{het}$ ), βάσει της ετερογενούς τους κατανάλωσης περιγράφεται από την έκφραση<sup>4</sup>:

$$k_{het} = \frac{\bar{\gamma} \bar{u} A}{4} \quad [E.10.7-Γ.1]$$

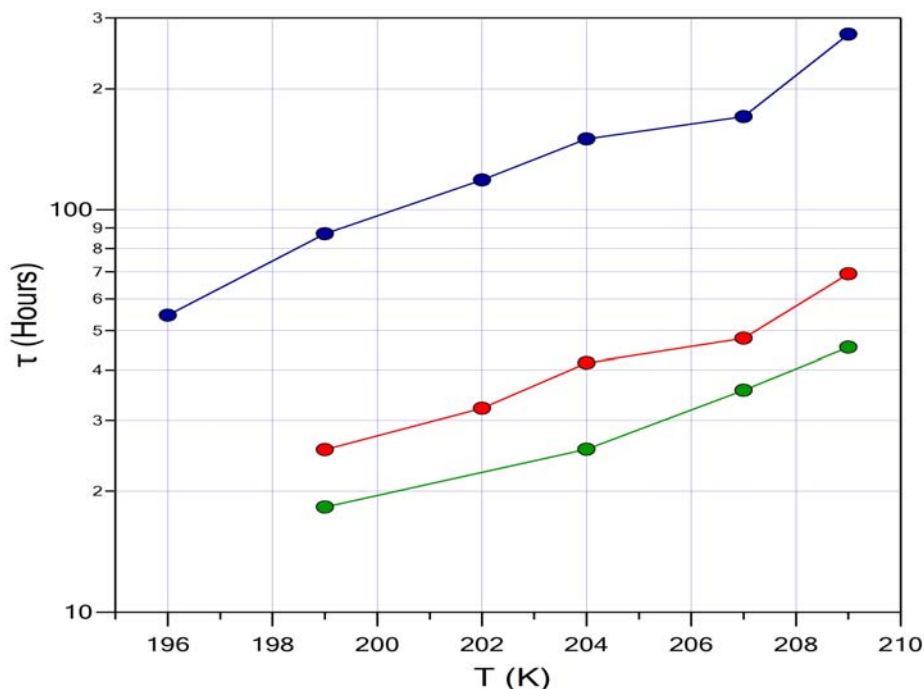
όπου  $k_{het}$  είναι ο ρυθμός ετερογενούς κατανάλωσης του αερίου κατά την αλληλεπίδρασή του με τη στερεή επιφάνεια,  $\bar{u}$  η μέση ταχύτητα των μορίων στις εκάστοτε θερμοκρασιακές συνθήκες και  $A$  η επιφανειακή πυκνότητα (SAD, Surface Area Density) της επιφάνειας πάγου. Ενδεικτικά, η επιφανειακή πυκνότητα των Cirrus Clouds κυμαίνεται από 20-20000  $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  ( $2 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ). Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιας ένωσης λόγω ετερογενούς κατανάλωσής του προκύπτει ως το αντίστροφο του  $k_{het}$  ( $1/k_{het}$ ). Όπως φαίνεται από την έκφραση E.10.1 οι κρίσιμες παράμετροι που καθορίζουν τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής,  $\tau_{het}$ , των οξέων στην ατμόσφαιρα είναι δύο:

- ✚ Οι τιμές των συντελεστών αρχικής κατακράτησης  $\gamma$  των οργανικών οξέων στις επιφάνειες καθαρού ή εμπλουτισμένου πάγου (όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές τους τόσο μικρότερος θα είναι ο χρόνος ζωής της ένωσης).
- ✚ Η επιφανειακή πυκνότητα των σύννεφων  $A$ .

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (**Σχήματα 10.7-Γ-1 και 10.7-Γ-2**) αναπαριστάται η εξάρτηση του χρόνου ζωής,  $\tau_{het}$ , των οργανικών οξέων σε αραιή επιφανειακή πυκνότητα σύννεφων  $2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$  και σε πυκνή αντίστοιχα της τάξης  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ , για τις διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος που διεξάχθηκαν πειράματα.

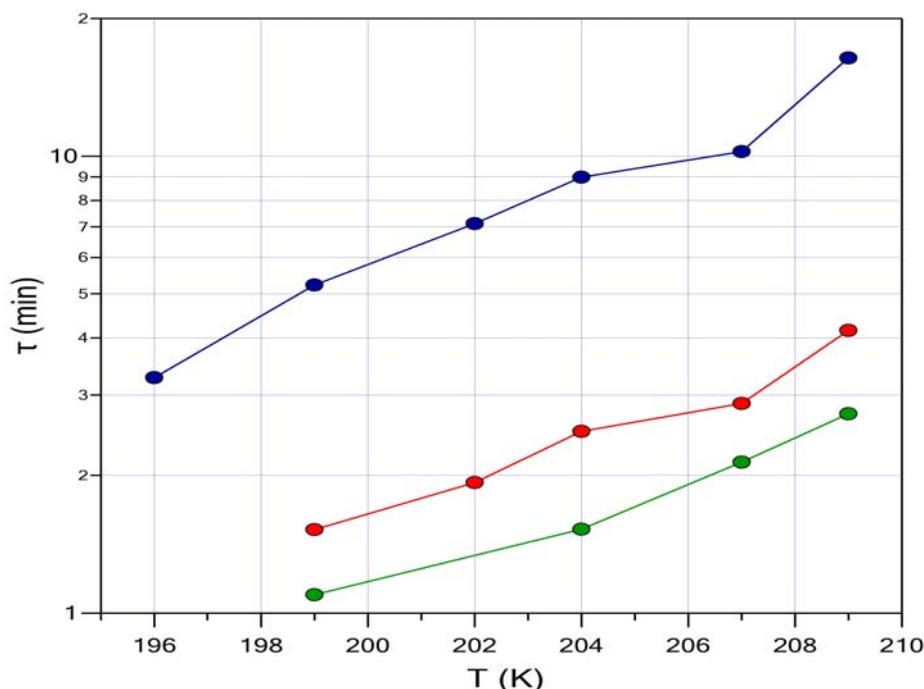
Όπως φαίνεται, στα διαγράμματα που ακολουθούν, ο χρόνος ζωής του βουτανοϊκού οξέος, το οποίο εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστών αρχικής κατακράτησης, είναι σαφώς μεγαλύτερος σε σχέση με τους αντίστοιχους του προπανοϊκού και του μεθανοϊκού οξέος.





**Σχήμα 10.7-Γ-1.** Συγκριτικό γράφημα προσδιορισμού του χρόνου ζωής των καρβοξυλικών οξέων: α) HC(O)OH (μπλε κύκλοι), β) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH (κόκκινοι κύκλοι) και γ) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)OH (πράσινοι κύκλοι) σε επιφάνειες σύννεφων (καθαρού πάγου) με επιφανειακή πυκνότητα  $A=2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ . Ο χρόνος ζωής των ενώσεων εξαιτίας της ετερογενούς κατανάλωσής τους περιγράφεται από την έκφραση  $\tau_{\text{het}} = 1/k_{\text{het}}$  όπου

$$k_{\text{het}} = \frac{\gamma \bar{u} A}{4}$$



**Σχήμα 10.7-Γ-2.** Συγκριτικό γράφημα προσδιορισμού του χρόνου ζωής των καρβοξυλικών οξέων: α) HC(O)OH (μπλε κύκλοι), β) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH (κόκκινοι κύκλοι) και γ) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)OH (πράσινοι κύκλοι) σε επιφάνειες σύννεφων (καθαρού πάγου) με επιφανειακή πυκνότητα  $A=2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ . Ο χρόνος ζωής των ενώσεων εξαιτίας της ετερογενούς κατανάλωσής τους περιγράφεται από την έκφραση  $\tau_{\text{het}}=1/k_{\text{het}}$  όπου

$$k_{\text{het}} = \frac{\gamma \bar{u} A}{4}$$

Χαρακτηριστικά, για επιφανειακή πυκνότητα σύννεφων  $A = 2 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ , ο χρόνος ζωής των καρβοξυλικών οξέων είναι σχετικά μεγάλος και κυμαίνονται από 15-28h στην περίπτωση του βουτανοϊκού οξέος, 25-69h στην περίπτωση του προπανοϊκού και 54-273h σε αυτήν του μεθανοϊκού. Δεδομένου του ότι ο χρόνος ζωής των Cirrus Clouds στην ανώτερη τροπόσφαιρα δεν υπερβαίνει τις 24 ώρες είναι απίθανη οιαδήποτε κατακράτηση καρβοξυλικών οξέων στην επιφάνειά τους, στην περίπτωση Αραιής Επιφανειακής Πυκνότητας.

Ωστόσο για πυκνές επιφάνειες,  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ , (Σχήμα 10.7-Γ-2) ο χρόνος ζωής των R-C(O)OH μειώνεται κατακόρυφα και περιορίζεται σε μερικά λεπτά. Υπό αυτές τις συνθήκες αναμένεται ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των ατμοσφαιρικών καρβοξυλικών οξέων να απομακρύνονται από την αέρια φάση μέσω κατακράτησής τους στις επιφάνειες των σύννεφων.

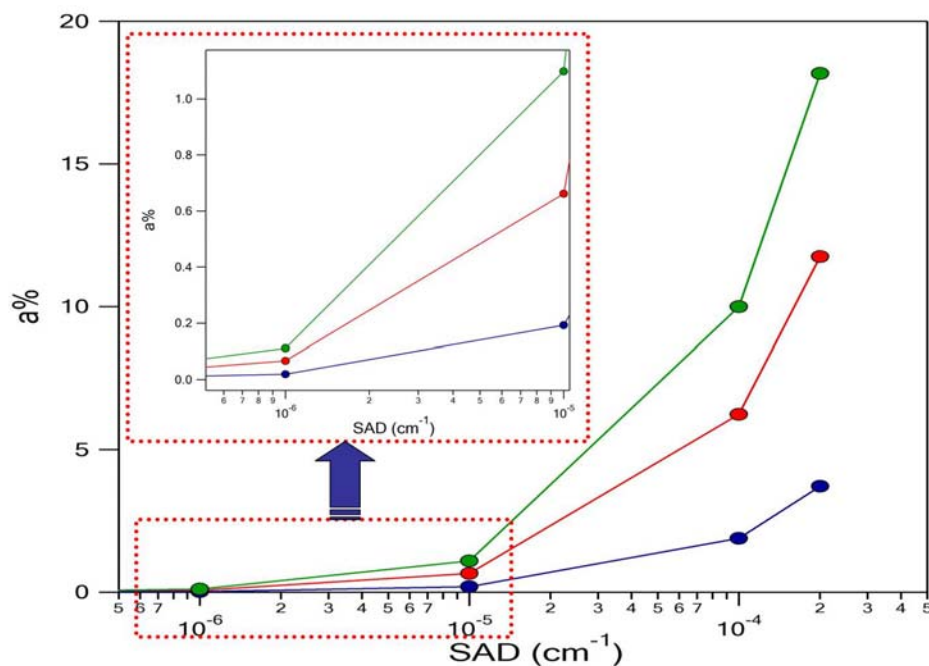
Επιπρόσθετα τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι ο χρόνος ζωής,  $t_{het}$ , των καρβοξυλικών οξέων δεν επηρεάζεται σημαντικά κατά την προσρόφησή τους σε εμπλουτισμένες επιφάνειες πάγου με «μικρή» κατά βάρος αναλογία <7.69% σε  $\text{HNO}_3$ . Ωστόσο, καθώς η κατά βάρος αναλογία του  $\text{HNO}_3$  αυξάνει, ο χρόνος ζωής,  $t_{het}$ , της ένωση μειώνεται δραματικά. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο χρόνος ζωής του HC(O)OH όταν αυτό προσροφάται σε εμπλουτισμένη επιφάνεια πάγου με κατά βάρους αναλογία 53.8% σε  $\text{HNO}_3$  και επιφανειακή πυκνότητα  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  είναι σημαντικά μικρότερος (15 s) συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο κατά την ετερογενή του κατανάλωση σε επιφάνειες καθαρού πάγου που είναι 36 φορές μεγαλύτερος (9 min)!!! Η μείωση γίνεται εντονότερη στις λιγότερες πυκνές επιφάνειες των σύννεφων, όπου ο χρόνος ζωής της ένωσης από 11 μέρες μειώνεται ~ 60 φορές (4.5 h). Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την σημαντικότητα που διαδραματίζει το  $\text{HNO}_3$  στην απόδοση επιφανειών πάγου ως δεξαμενές κρίσιμων ιχνών αερίων. Αξίζει να επισημανθεί ότι η παρούσα διατριβή διανοίγει έναν ορίζοντα για τη περαιτέρω μελέτη πολυσυστατικών μορφών πάγου και του ρόλου άλλων ανόργανων οξέων - προσμίξεων ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρας.

Παρά το γεγονός ότι ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των καρβοξυλικών οξέων λόγω ετερογενούς κατανάλωσής τους,  $t_{het}$ , παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διάρκεια δράσης τους στην ατμόσφαιρα, ωστόσο δεν επαρκεί για την πλήρη περιγραφή του ρόλου τους. Η συνολική του αποτίμηση προϋποθέτει την ακριβή γνώση του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση και του αντίστοιχου συνολικού, που βρίσκονται σε στερεή και αέρια φάση (Αριθμός μορίων RC(O)OH που προσροφώνται /συνολικός αριθμός μορίων RC(O)OH). Η συγκεκριμένη αναλογία εκφράζεται μέσω της σχέσης:<sup>5</sup>

$$a = \frac{K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A}{(K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A) + 1} \quad [10.7-Γ.2]$$

Η σχέση [10.7-Γ.2] χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων στη θερμοκρασία των 204 K. Στο γράφημα που ακολουθεί φαίνεται το κλάσμα του αριθμού των μορίων που αναμένεται να αλληλεπιδράσουν με την στερεή φάση προς τον συνολικό αριθμό αυτών που υπάρχουν συνολικά στην στερεή και αέρια φάση, για τα τρία διαφορετικά καρβοξυλικά οξέα που μελετήθηκαν.

Όπως παρατηρείται, η ετερογενής αλληλεπίδραση των καρβοξυλικών οξέων με επιφάνειες καθαρού πάγου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ΜΟΝΟ όταν οι επιφάνειες των σύννεφων εμφανίζουν μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα  $>1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Για τις δεδομένες συνθήκες, το κλάσμα των  $R-C(O)OH$  που αλληλεπιδρούν με την στερεή φάση στις συγκεκριμένες θερμοκρασιακές συνθήκες είναι:  $a = 18\%$  για το βουτανικό οξύ,  $a = 11\%$  για το προπανικό και  $a = 4\%$  για το μεθανικό. Αξίζει να επισημανθεί, ότι τα κλάσματα των σχετικά λιγότερο άφθονων καρβοξυλικών οξέων είναι μεγαλύτερα συγκριτικά με το  $HC(O)OH$ , που αποτελεί το δεύτερο αφθονότερο καρβοξυλικό οξύ, μετά το  $CH_3C(O)OH$ .

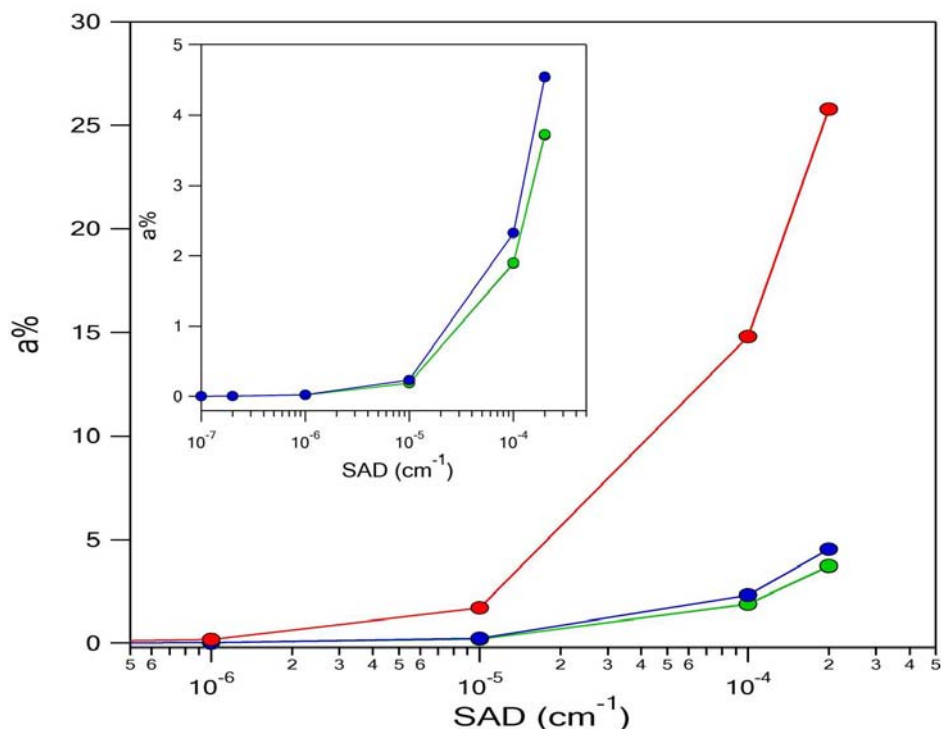


**Σχημα 10.7-Γ-3.** Συγκριτικό γράφημα προσδιορισμού του ποσοστού των μορίων  $R-C(O)OH$  (R: -H (μπλε κύκλοι),  $-CH_2CH_3$  (κόκκινοι κύκλοι) και  $-CH_2CH_2CH_3$  (πράσινοι κύκλοι) ) που αλληλεπιδρούν με την στερεή φάση, συνάρτηση της επιφανειακής πυκνότητας (SAD, Surface Area Density) των σύννεφων πάγου στην θερμοκρασία των 204K. Το κλάσμα των μορίων του εκάστοτε οργανικού οξέος που συγκρατείται στη στερεή φάση δίνεται από τη σχέση  $a = \frac{K_{Lang} N_{max} A}{(K_{Lang} N_{max} A) + 1}$ . Όπως παρατηρείται, η διαδικασία κατανάλωσης

των οξέων στη στερεή φάση είναι σημαντικοί, αποκλειστικά, για το προπανικό και βουτανικό οξύ, μόνο σε σύννεφα πάγου με υψηλή επιφανειακή πυκνότητα  $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ωστόσο όταν η αλληλεπίδραση των οργανικών οξέων δεν συντελείται σε επιφάνειες καθαρού πάγου αλλά σε επιφάνειες εμπλουτισμένες με  $HNO_3$ , το ποσοστό των μορίων που προσροφώνται στην στερεή φάση αυξάνεται δραστικά. Όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, που αναπαριστά το ποσοστό των μορίων  $HC(O)OH$  που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση, για τα 4 διαφορετικά υλοστρώματα της μελέτης, όταν η

περιεκτικότητα της επιφάνειας σε  $\text{HNO}_3$  γίνει 53.8%, το ποσοστό των μορίων που αλληλεπιδρούν με τη στερεή φάση αυξάνει ~6 φορές ανερχόμενο στο 25%. Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι η ετερογενής χημεία του μεθανοϊκού οξέος σε επιφάνειες καθαρού πάγου διαφαινόταν να είναι αμελητέα, το ακόλουθο διάγραμμα καταδεικνύει ότι η ύπαρξη δισοσταδικών μορφών πάγου ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) στην ατμόσφαιρα ενδέχεται να καθιστά την ετερογενή χημεία του, σημαντική δεξαμενή. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο χρόνος ζωής του  $\text{HC(O)OH}$  λόγω ετερογενούς κατανάλωσής του σε επιφάνειες καθαρού πάγου ένωσης από μερικές ημέρες μειώνεται σε μερικά δευτερόλεπτα αν η στερεή φάση εμπλουτιστεί με  $\text{HNO}_3$ .



**Σχημα 10.7-Γ-4.** Συγκριτικό γράφημα προσδιορισμού του ποσοστού των μορίων  $\text{HCOOH}$  που αλληλεπιδρούν με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου πάγου συναρτήσει της επιφανειακής πυκνότητας (SAD, Surface Area Density) των σύννεφων πάγου στην θερμοκρασία των 204K. Το κλάσμα των μορίων που συγκρατείται στη στερεή φάση δίνεται από τη σχέση  $a = \frac{K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A}{(K_{\text{Lang}} N_{\text{max}} A) + 1}$ . Η χρωματική

κωδικοποίηση αναπαριστά: α)  $\text{HC(O)OH}$  με επιφάνειες καθαρού πάγου (μαύροι κύκλοι - ταυτίζονται με πράσινους), β)  $\text{HC(O)OH}$  με επιφάνειες εμπλουτισμένου (κ.β. 1.96%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) πάγου (πράσινοι κύκλοι), γ)  $\text{HC(O)OH}$  με επιφάνειες εμπλουτισμένου (κ.β. 7.69%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) πάγου (μπλε κύκλοι) και δ)  $\text{HC(O)OH}$  με επιφάνειες εμπλουτισμένου (κ.β. 53.8%  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) πάγου (κόκκινοι κύκλοι).

## Βιβλιογραφία


---

<sup>1</sup> Atkins, Physical chemistry 4<sup>th</sup> edition


<sup>2</sup> J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 10275-10284

<sup>3</sup> P. von Hessberg, w N. Pouvesle, A. K. Winkler, z G. Schuster and J. N. Crowley\* Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10, 2345-2355 | 2345

<sup>4</sup> Tolbert et, all J.Phys.Chem.A, Vol.106, No. 42, 2002



*“Κεφάλαιο 11”*



## Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διεξοδική μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης σειράς καρβοξυλικών οξέων ( $R-C(O)OH$ ,  $R$ :  $-H$ ,  $-CH_2CH_3$  και  $-CH_2CH_2CH_3$ ) με επιφάνειες καθαρού και εμπλουτισμένου με νιτρικό οξύ πάγου. Οι συγκεκριμένες ενώσεις συγκαταλέγονται στη γενικότερη κατηγορία των Οξυγονούχων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOC) και συνιστούν το 25% των μη μεθανικών υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας. Επίσης, αποτελούν δομικό συστατικό της ομίχλης, των σύννεφων, των αερολυμάτων, του χιονιού και του πάγου. Εξαιτίας του μεγάλου φωτοχημικού χρόνου ζωής τους και της κολλώδους φύσης τους, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας. Κατά την προσρόφησή τους στις επιφάνειες σύννεφων και αερολυμάτων, συμμετέχουν σε σωρεία ετερογενών διεργασιών, των οποίων οι μηχανισμοί, κατά το παρόν, δεν έχουν αποσαφηνισθεί.

Στόχος της εργασίας ήταν η ποσοτικοποίηση κρίσιμων θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων, καθώς επίσης και χαρακτηριστικών σταθερών των προς μελέτη συστημάτων προκειμένου να διερευνηθεί διεξοδικά (ποιοτικά και ποσοτικά) η επίδραση της ετερογενούς χημείας που εκκινούν τα καρβοξυλικά οξέα στην Ανώτερη Τροπόσφαιρα/Χαμηλότερη Στρατόσφαιρα, στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι ο εμπλουτισμός των επιφανειών πάγου με  $HNO_3$  διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την έκταση και ένταση του φαινομένου, καθώς αλλάζει άρδην τη φύση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης των καρβοξυλικών οξέων με τις επιφάνειες πάγου. Συγκεκριμένα, αλλάζοντας τις δομικές ιδιότητες του πάγου ευνοεί τη διεϊόδυση των προσδεθέντων μορίων στο εσωτερικό της επιφάνειας και καθιστά τη διάχυση ως το καθορίζον φαινόμενο, τόσο για την κινητική, όσο και τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Όσον αφορά στη δραστηριότητα των καρβοξυλικών οξέων που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι για όλες τις συνθήκες πίεσης των υπερκείμενων αερίων και θερμοκρασιών των υποστρωμάτων πάγου, η αύξηση της ανθρακικής τους αλυσίδας επιφέρει σύγχρονη αύξηση στην πιθανότητα προσρόφησής τους,  $N_s$ , στις επιφάνειες. Η παρατηρούμενη τάση, ποιοτικά, μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση του διπόλου των μορίων αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας της αλκυλ- ομάδας, (συνεργατική δράση  $-I$  και  $+I$  φαινομένων  $-C(O)OH$  και  $-R$ , αντίστοιχα), η οποία ευνοεί την μακρόθεν αλληλεπίδραση των ιχνών αερίων με την επιφάνεια και συνεπώς τη βελτιστοποίηση του προσανατολισμού τους και της διευθέτησής τους στο χώρο, κατά την προσέγγισή τους στην επιφάνεια. Τέλος, διερευνήθηκε η εξάρτηση των Διαθέσιμων Θέσεων των επιφανειών πάγου,  $N_{max}$ , από το είδος του προσδεθέντος μορίου. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας αυξάνεται συγχρόνως η ικανότητα των καρβοξυλικών οξέων να ενεργοποιούν θέσεις του υποστρώματος (αύξηση του  $N_{max}$ ).

Επιπλέον, κατά την παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε η σχετική ισχύς της αλληλεπίδρασης των καρβοξυλικών οξέων με τις επιφάνειες πάγου. Μέτρο για τη συγκεκριμένη ιδιότητα αποτελεί η σταθερά δυναμικής ισορροπίας  $K_{Lang}$ . Για τον προσδιορισμό της  $K_{Lang}$  και της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία της επιφάνειας, τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης αναλύθηκαν βάσει του θεωρητικού μοντέλου ισόθερμων Langmuir, για τις θερμοκρασίες υποστρωμάτων που διεξήχθησαν τα πειράματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι την ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες πάγου που χρησιμοποιήθηκαν, την είχε το προπανοϊκό οξύ. Η παρατηρούμενη τάση, σε συνδυασμό με την όχι ασήμαντη ατμοσφαιρική του αφθονία, υποδεικνύει τη σημαντικότητα του ρόλου της ετερογενούς του χημείας στην ατμόσφαιρα και επιτάσσει τη συστηματικότερη και διεξοδικότερη μελέτη του.

Πέραν της πολυπαραμετρικά εξαρτώμενης τάσης πρόσδεσης των αέριων καρβοξυλικών οξέων σε επιφάνειες πάγου, ελέγχθηκε επίσης, η συνάφεια των υποστρωμάτων πάγου προς τα καρβοξυλικά οξέα, καθώς και ο μηχανισμός μέσω του οποίου συντελείται η αλληλεπίδραση. Για την εκτίμησή τους προσδιορίστηκαν οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης,  $\gamma$ , των καρβοξυλικών οξέων, οι οποίοι αποτελούν τη μοναδική αμιγώς κινητική ποσότητα που μετρήθηκε στην παρούσα διατριβή. Ο προσδιορισμός των  $\gamma$  έγινε για το σύνολο των θερμοκρασιών των επιφανειών και πιέσεων των υπερκείμενων αερίων, που διεξήχθησαν πειράματα. Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, τα  $\gamma$  είναι ανεξάρτητα της επικάλυψης για μικρές συγκεντρώσεις αερίων (εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία, καθώς οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσδεθέντων οξέων έχουν αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση), ενώ για σχετικά μεγάλες επικαλύψεις,  $\theta$ , οι συντελεστές αρχικής κατακράτησης μειώνονται συστηματικά, με εξαίρεση το βαυτανοϊκό οξύ, για το οποίο δεν παρατηρήθηκε ουδεμία συστηματική εξάρτηση. Τα συγκεκριμένα δεδομένα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για το μηχανισμό εξέλιξης του φαινομένου και συγκεκριμένα υπέδειξαν ότι η προσρόφηση του μεθανοϊκού και προπανοϊκού οξέος στις επιφάνειες πάγου πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού ενδιάμεσου.

Τέλος, προσδιορίστηκε το χρονικό παράθυρο δράσης των καρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα  $\tau_{het}$ , θεωρώντας ως μοναδική διεργασία κατανάλωσής τους την ετερογενή τους αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες των σύννεφων. Η συγκεκριμένη γνώση σε συνδυασμό με την αντίστοιχη του κλάσματος,  $a$ , δηλαδή του αριθμού των μορίων αέριας φάσης που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια προς τον συνολικό, που βρίσκονται σε στερεή και αέρια φάση (Αριθμός μορίων  $RC(O)OH$  που προσροφώνται /συνολικός αριθμός μορίων  $RC(O)OH$ ), το οποίο επίσης προσδιορίστηκε στην παρούσα διατριβή μπορεί να οδηγήσει στον πλήρη χαρακτηρισμό της σημαντικότητας της ετερογενούς κατανάλωσης των  $RC(O)OH$  στην Ατμόσφαιρα. Τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούσαν τα τρία οξέα της διατριβής ενδεικνύουν ότι στην



περίπτωση επιφανειών καθαρού πάγου μόνο η ετερογενής χημεία των μεγαλύτερων R-C(O)OH (R: -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> και -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) φέρεται να έχει σημασία, ενώ στην περίπτωση εμπλουτισμένων επιφανειών πάγου με HNO<sub>3</sub>, όπου τα φαινόμενα διάχυσης κυριαρχούν, η ετερογενής χημεία φαίνεται να διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο ανεξάρτητα από το είδος του οξέος.

Συμπερασματικά, από την παρούσα διατριβή προκύπτει ότι το HNO<sub>3</sub> και ενδεχομένως και άλλα σχετικά άφθονα στην ατμόσφαιρα ανόργανα οξέα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην έκταση και την ένταση των ετερογενών διεργασιών. Η συγκεκριμένη διαπίστωση είναι εξαιρετικά σημαντική, καθόσον ενδέχεται να δημιουργεί εναλλακτικούς τρόπους απομάκρυνσης σωρείας ατμοσφαιρικών ρυπαντών και να μειώνει αβεβαιότητες και αποκλίσεις μεταξύ μετρήσεων πεδίου και θεωρητικών μοντέλων. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι ο ρόλος των ετερογενών διεργασιών στην ατμόσφαιρα πρέπει να επαναθεωρηθεί, να ποσοτικοποιηθεί και ενδεχομένως να συμπεριληφθεί στα παγκόσμια φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας.